

# 原位复合纳米羟基磷灰石/聚乙烯醇水凝胶 的制备及性能研究

牟元华<sup>1,2</sup>, 李玉宝<sup>1</sup>

(1. 四川大学 分析测试中心, 四川 成都 610064 2 重庆交通大学 理学院, 重庆 400074)

[摘要] 原位合成方法制备了  $n$ -HA/PVA 复合水凝胶. 通过调节聚乙烯醇、纳米羟基磷灰石和水的含量, 制备了不同配比的复合水凝胶. 用燃烧实验、TEM、IR 和 XRD 等对材料的组成和结构进行了表征, 并测定了水凝胶的力学性质. 结果表明, PVA 高分子空间三维结构对羟基磷灰石晶体的原位水热生长有一定影响, 复合水凝胶中  $n$ -HA 与 PVA 有一定键合, 两相分布均匀. 羟基磷灰石的含量对复合水凝胶的力学强度有很大影响.

[关键词] 纳米羟基磷灰石, 原位, 聚乙烯醇, 水凝胶

[中图分类号] R318.08 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2007)03-0048-04

## Compounding in Situ Method of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogel With Nano-Hydroxyapatite and Investigation on the Properties

Mu Yuanhua<sup>1,2</sup>, Li Yubao<sup>1</sup>

(1. Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064 China

2 College of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

**Abstract**  $n$ -HA/PVA composite hydrogel is prepared by in situ preparation. By controlling the content of PVA,  $n$ -HA and water, composite hydrogels with different proportion were prepared. TEM, IR, XRD and burning experiments were employed to characterize the structure, composition and mechanical properties of the material. The results indicated that the 3D structure of the PVA molecule affected the crystalline growth of hydroxyapatite, certain bonding existed between HA and PVA,  $n$ -HA was distributed in the PVA matrix uniformly, and the concentration of HA obviously affected the mechanical properties of the composite hydrogel.

**Key words** nano-hydroxyapatite, in situ, poly(vinyl alcohol), hydrogel

## 0 引言

聚乙烯醇(PVA)因具有韧性好、无毒、生物相容性好及易于加工等特点,在骨、软骨、人造皮肤、人工角膜、义眼台等方面有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>.羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)具有良好的生物活性,能够和骨体形成较强的键合<sup>[4]</sup>,PVA与HA复合后可在软骨连接部位产生生物活性,使骨细胞生长进入软骨底层.

目前报道的制备纳米羟基磷灰石复合材料的方法主要有共混法、电化学沉积法和共沉淀法等<sup>[5-6]</sup>.然而,制备高HA含量的复合材料仍存在纳米羟基磷灰石在有机高分子基质中分散性差的缺陷,复合材料的均匀性和界面结合仍有待于改善.共混的方法所得的复合水凝胶中,HA一般易团聚,影响了复合材料的均匀性和力学性能.近年来出现了原位合成技术,即在一定条件下,通过化学反应,在基体内原位生成一种或几种增强相,从而达到强化的目的.这种方法可得到增强颗粒尺寸细小、热力学性能稳定、界面无污染、结合强度高的复合材料,是一种有前途的颗粒增强复合材料制造工艺<sup>[7]</sup>.本文采用原位合成法,合成具有较好性能的  $n$ -HA/PVA 复合水凝胶.

收稿日期: 2007-07-04

基金项目: 国家“863”计划(2004AA302060)资助项目.

作者简介: 牟元华(1972-),博士研究生,主要从事生物无机化学方面的教学与研究. E-mail: myh25@163.com

1 实验部分

1.1 实验试剂

四水硝酸钙  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 重庆北碚化学试剂厂; 磷酸氢二铵  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 分析纯, 北京市红星化工厂; 聚乙烯醇 (PVA) 为 17-99 型, 即醇解度为 99.9%, 聚合度为 1700 重庆北碚化学试剂厂, 为乳白色颗粒; 氢氧化钠  $\text{NaOH}$ , 分析纯, 成都长联化工试剂有限公司。

1.2 复合材料的制备

(1) 常压下将适量聚乙烯醇溶于 90℃ 以上去离子水中配制成一定浓度的 PVA 水溶液, 加入一定量的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 使其完全溶解, 然后, 用分液漏斗逐滴加入  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液, 使  $n(\text{Ca}):n(\text{P}) = 1:67$ 。在反应过程中, 用质量分数为 20% 的  $\text{NaOH}$  使反应体系的 pH 值保持在 10 左右。反应完成后, 混合物静置陈化 24 h。

(2) 把静置的混合物在水浴锅中加热浓缩, 使混合物达到所需浓度后, 冷却, 充分搅拌均匀, 脱泡后, 将复合溶液倒入模具中, 冷冻成型, 冷冻温度为 -25℃, 时间为 8 h。然后, 将试样于室温下放置 3 h 融化。上述冷冻、融化过程可反复进行多次。经冷冻—融化成型后得到白色 n-HA/PVA 复合水凝胶, 通过调节聚乙烯醇、纳米羟基磷灰石和水的含量, 制备了不同配比的复合水凝胶材料。

2 实验结果及讨论

2.1 燃烧实验结果分析

随机称取 5 组干燥后的复合水凝胶样品, 每个 10 g 左右, 分别放在马弗炉中 900℃ 高温烧 8 h 充分除去有机成分, 将剩余白色固体称重。燃烧实验结果如表 1 所示, 说明在复合材料的不同部位 n-HA 晶体所占比例并无显著差异, 表明 n-HA 晶体在材料中的整体分布是均匀的, 没有发生相分离。

表 1 燃烧实验结果

Table 1 The result of burning test

样品	n-HA 的质量分数 /%						平均值
1	32.5	32.4	32.8	32.5	32.7	32.6	±0.2
2	49.8	50.2	49.7	49.6	50.1	49.9	±0.3
3	66.5	66.8	66.7	66.8	66.9	66.7	±0.2

2.2 透射电子显微镜结果分析

图 1 显示 n-HA 颗粒在水凝胶中呈短棒状, 图 1 中 (a) 为 n-HA 和聚乙烯醇的质量比为 1:2 时 n-HA 的形貌, 平均尺寸约 24.5 nm × 95.2 nm, 纵横比约为 3.9。图 1 中 (b) 为溶液中生成的羟基磷灰石和聚乙烯醇的质量比为 1:3 时 n-HA 的形貌, 平均尺寸约 30.2 nm × 91.5 nm, 纵横比约为 3.0。原位合成中, 聚乙烯醇高分子的三维空间给羟基磷灰石形成了一个有限的生长空间, 可调控 HA 的大小, 并且阻止粒子团聚<sup>[8]</sup>, 它限制了羟基磷灰石沿 C 轴生长。

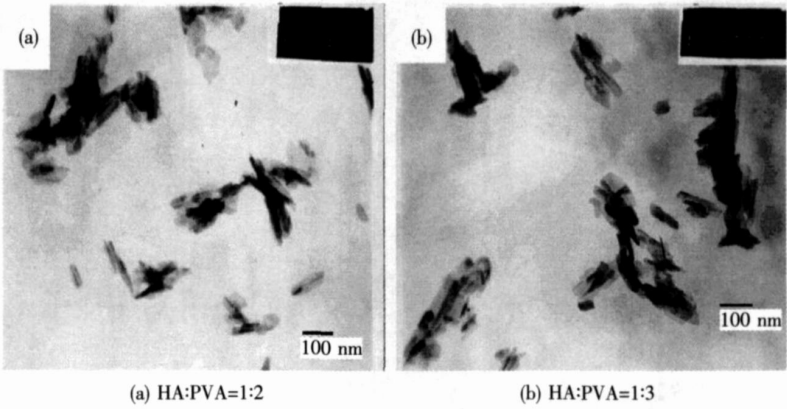


图 1 n-HA 的 TEM 照片  
Fig.1 TEM photographs of n-HA

2.3 红外光谱和 X 射线衍射结果分析

图 2 为水凝胶的红外光谱图。(a) 显示了 n-HA 相关的谱峰: 3571  $\text{cm}^{-1}$  和 633  $\text{cm}^{-1}$  是一 OH 的特征峰,

3 442  $\text{cm}^{-1}$  及 1 638  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2\text{O}$  的特征峰, 1 384  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征峰, 875  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{HPO}_4^{2-}$  的特征峰, 其余为  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征峰. 由 (b) 可见, 纯 PVA 水凝胶在 3 430  $\text{cm}^{-1}$  和 1 097  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别由  $-\text{OH}$  和  $-\text{CO}-$  基团伸缩振动引起, 当形成复合物时, 这 2 个峰的位置明显向低频方向迁移, 分别为 3 387  $\text{cm}^{-1}$  和 1 094  $\text{cm}^{-1}$ , 这是由于复合水凝胶中作为分散相的 HA 和连续相 PVA 基体存在较强的相互作用, HA 分子和 PVA 分子上羟基之间的氢键作用, 使羟基的振动转变能降低, 振动频率下降所致. PVA 晶带吸收峰 (1 144  $\text{cm}^{-1}$ ) 消失, 说明  $n$ -HA 的羟基与 PVA 羟基间存在相互作用, 影响 PVA 分子间的氢键键合, 复合过程对 PVA 的结晶度影响很大, 破坏了 PVA 分子的规整排布.

图 3 为水凝胶的 X 射线衍射图谱. (a)、(b) 曲线分别是纯 HA 粉体和室温干燥的纯 PVA 水凝胶试样的 XRD 图谱. 图谱 (a) 在  $2\theta$  为 25. 86°、31. 78°、32. 22°、32. 94° 处的尖锐峰是 HA 的特征峰; 图谱 (b) 是于室温干燥的纯 PVA 水凝胶试样的 XRD 图谱, PVA 为部分结晶聚合物, 其主链构型为伸直链, 属斜方晶系, 在  $2\theta = 15^\circ \sim 30^\circ$  范围内出现 3 个结晶峰, 即  $2\theta \approx 19. 24^\circ$  的 (101) 晶面衍射峰,  $2\theta \approx 19. 78^\circ$  的 (101) 晶面衍射峰,  $2\theta \approx 24. 29^\circ$  的 (200) 晶面衍射峰<sup>[9]</sup>. 由图可见, 叠加衍射峰, 与纯 PVA 相比, 该峰向低衍射角方向移动, 晶面间距增大, 结晶度降低. 表明 HA 的加入使 PVA 结晶结构发生了变化,  $n$ -HA 晶体分布在 PVA 分子链间, 其“空间位阻效应”破坏了 PVA 分子链规整的排列方式.

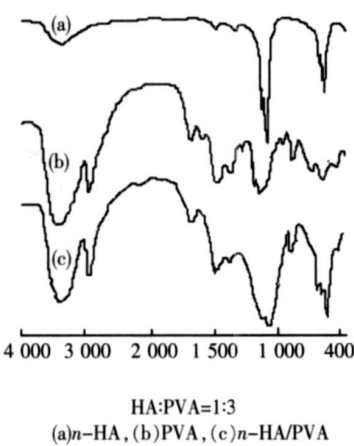


图 2 水凝胶的红外光谱图  
Fig.2 IR spectra of hydrogel

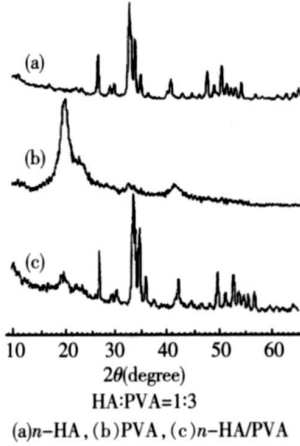


图 3 水凝胶的 X 射线衍射图谱  
Fig.3 XRD patterns of hydrogel

2. 4 力学强度分析

从图 4 中可以看出, 随着羟基磷灰石的增加, 抗拉强度先增加 (质量分数分别为 5% 和 10% ), 后降低 (质量分数为 20% ), 抗压强度则随羟基磷灰石的增加一直呈上升趋势.

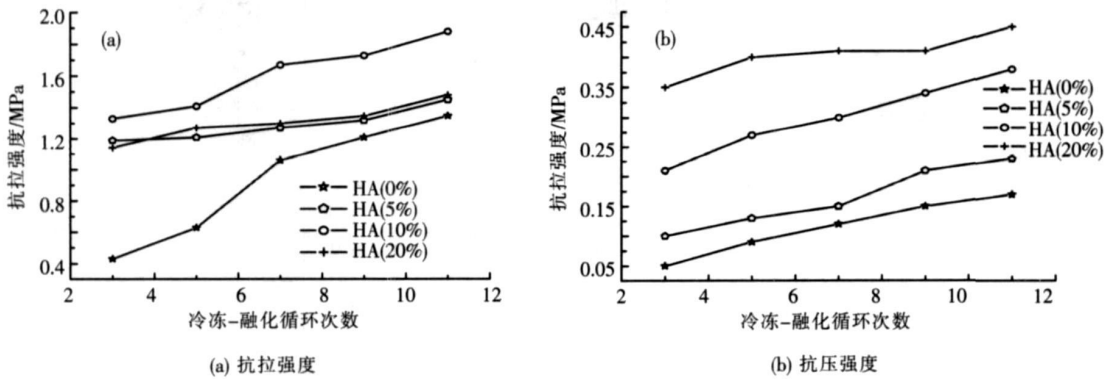


图 4  $n$ -HA 含量对复合材料力学性能的影响  
Fig.4 The effects of  $n$ -HA content on the mechanical properties

一般而言, 复合材料中无机填料的粒径越小, 材料的性能就越好. 因为粒子越小, 表面积越大, 表面能越高, 因而活性较高, 可以与基体发生更多的物理化学作用, 从而提高粒子与基体之间的结合能力, 使材料力学性能提高<sup>[10]</sup>. 复合水凝胶 HA 的质量分数在 10% 以下时, 因纳米颗粒增强、增韧作用, 抗拉强度和抗

压强度都随 HA 含量的增加而增加. 当 HA 的质量分数达到 20% 时, 不可避免的团聚现象使之形成较大相畴的聚集体, 反而成为材料破坏的薄弱环节, 形成应力集中区. 在该区域附近, 材料所受的实际应力可能超过表观平均应力的几十倍甚至上百倍. 当应力到达一定值时, 就会引发出微裂纹, 成为材料最终断裂的起源, 造成材料弹性和韧性降低. 本文羟基磷灰石含量范围内的增强功能使复合水凝胶的抗压强度一直上升.

### 3 结论

(1) 通过原位合成的方法, 生成的纳米羟基磷灰石以短棒状存在于复合水凝胶中, 随着聚乙烯醇的增加, 纳米羟基磷灰石的纵横比减小.

(2) 从红外光谱和 X 射线衍射结果可知: 纳米羟基磷灰石与聚乙烯醇有一定的化学键合, 有利于两相的均匀分布.

(3)  $n$ -HA/PVA 复合水凝胶的力学测试表明, 当生成的纳米羟基磷灰石质量分数在 10% 以下时, 抗拉强度随羟基磷灰石的增加而增大, 但当达到 20% 时, 抗拉强度明显下降, 而抗压强度随羟基磷灰石的增加而上升, 说明羟基磷灰石的含量对复合水凝胶的力学强度有很大影响.

### [参考文献] (References)

- [1] Stamm J A, Williams S, Kund N, et al. Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(8): 799-806
- [2] 姚晓明, 邓兴伟, 李玉宝, 等. 多孔纳米羟基磷灰石-聚乙烯醇水凝胶人工角膜的实验研究 [J]. *中国实用眼科杂志*, 2004, 22(8): 667-669.  
Yao Xiaoming, Deng Hongwei, Li Yubao, et al. The experimental study of NAH-PAH keratoprosthesis [J]. *Chin J Pract Ophthalmol*, 2004, 22(8): 667-669. (in Chinese)
- [3] 许凤兰, 李玉宝, 姚晓明, 等. 纳米羟基磷灰石/聚乙烯醇复合人工角膜材料 [J]. *复合材料学报*, 2005, 22(1): 27-31  
Xu Fenglan, Li Yubao, Yao Xiaoming, et al. Nano-hydroxyapatite/polyvinyl alcohol composite for keratoprosthesis [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(1): 27-31. (in Chinese)
- [4] Vaz C M, Reis R L, Cunha A M. Use of coupling agents to enhance the interfacial interactions in starch EVOH-hydroxylapatite composites [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(2): 629-635
- [5] Du C, Cui F Z, Feng Q L, et al. Tissue response to nano-hydroxyapatite/collagen composite implants in marrow cavity [J]. *J Biomed Mater Res*, 1998, 42: 540-548
- [6] Masanori K, Soichiro I, Shizuko I, et al. Self-organization mechanism in a bone-like hydroxyapatite/collagen nanocomposite synthesized in vitro and its biological reaction in vivo [J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 1705-1711
- [7] 李奎, 汤爱涛. 金属基复合材料原位反应合成技术现状与展望 [J]. *重庆大学学报*, 2002, 25(9): 155-160  
Li Kui, Tang Aiao. Present statue and future of the in-situ reaction synthesis technology for metal matrix composites fabricated [J]. *Journal of Chongqing University*, 2002, 25(9): 155-160. (in Chinese)
- [8] Lin H, Kikuma M, Hanabusa K, et al. Preparation and adsorption properties of poly( $n$ -vinylformamide/acrylonitrile) chelating fiber for heavy metal ions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(8): 1239-1247
- [9] Lyoo W S, Chvalun S, Ghim H D, et al. Small angle and wide angle X-ray analyses of syndiotactic poly(vinylalcohol) microfibers [J]. *Macromolecular*, 2001, 34: 2615-2623
- [10] 鲍洪杰, 何继敏. 聚丙烯改性技术的发展 [J]. *塑料科技*, 2000, 12(6): 45-47.  
Bao Hongjie, He Jinmin. Study on ktemodel modification technique of PP [J]. *Plastics Sci and Technology*, 2000, 12(6): 45-47. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]