

文章编号: 1000-324X(2008)01-0145-05

硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石表面改性的研究

廖建国, 王学江, 左 奕, 张 利, 文季秋, 李玉宝

(四川大学 分析测试中心, 纳米生物材料研究中心, 成都 610064)

摘 要: 采用硅烷偶联剂 (KH-560) 对纳米羟基磷灰石 (n-HA) 表面进行处理, 并研究了 n-HA 与 KH-560 的界面作用. 傅立叶红外光谱 (FT-IR) 以及 X 光电子能谱 (XPS) 分析表明, 偶联剂在羟基磷灰石表面黏附, 其中硅羟基 (Si-OH) 与磷酸氢根 (HPO_4^{2-}) 基团之间脱水形成稳定的 Si-O-P 化学键, 此外, 硅羟基与 HA 表面 -OH 间亦脱水形成化学键合. 偶联处理的 HA 与聚碳酸酯 (PC) 复合后, 复合材料的力学强度与未经处理的相比有明显提高. 扫描电子显微镜 (SEM) 结果显示, 经处理后的 HA 微粒在 PC 中分散均匀, 两者间结合紧密, 表明无机有机复合材料间良好的界面作用是提高复合材料力学强度的重要途径.

关 键 词: 纳米羟基磷灰石; 硅烷偶联剂; 聚碳酸酯; 复合材料; 表面改性

中图分类号: R318 **文献标识码:** A

Surface Modification of Nano-Hydroxyapatite with Silane Agent

LIAO Jian-Guo, WANG Xue-Jiang, ZUO Yi, ZHANG Li, WEN Ji-Qiu, LI Yu-Bao

(Research Center for Nano-Biomaterials, Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Nano-hydroxyapatite (n-HA) was modified by using silane coupling reagent (KH-560), and the interfacial interactions between n-HA and KH-560 was also studied. Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and X-ray photoelectron spectra (XPS) analyses show that the silane coupling molecular binds strongly to n-HA surface. Chemical bonding (Si-O-P) is formed by the reaction between Si-OH and HPO_4^{2-} group, and a similar interface effect exists between Si-OH and the hydroxyl group of HA. Surface modification of HA particles can improve the mechanical strength of the n-HA/polycarbonate (n-HA/PC) composites dramatically. SEM observation shows that modified HA particles uniformly distribute in the PC matrix. The results indicate that the interfacial interaction between surface-modified inorganic particles and polymer matrix is crucial for the improvement of the mechanical strength of the composites.

Key words: nano-hydroxyapatite; silane-agent; polycarbonate; composites; surface modification

1 引言

人体硬组织 (骨和牙) 是一种天然的无机 - 有机纳米复合材料, 其无机矿物组成主要是纳米羟基磷灰石 (n-HA). 人工合成羟基磷灰石 (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 陶瓷具有优良的生物相容性和生物活性, 能够与骨形成直接的化学键合, 但 HA 陶瓷脆性大, 在医疗上主要用作非承重部位骨缺

损的修复^[1]. 为提高其韧性, n-HA/ 聚合物复合材料被广泛研究和应用^[2-5]. 研究发现, 将 HA 加入高聚物中, 一方面可改善 HA 的韧性, 另一方面也提高了聚合物的压缩强度和硬度, 从而使其能用于承重骨缺损的修复. 但 HA 与聚合物之间的界面性质不同, 二者间相容性差, 故 HA 在聚合物基质中难以分散均匀. 而研究报道, 在无机 - 有机复合材料中, 有机相和无机相之间的界面结合程度是决

收稿日期: 2007-02-06 收到修改稿日期: 2007-04-03

基金项目: 国家“973”中荷战略科学联盟计划项目 (2004CB720604)

作者简介: 廖建国 (1975-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李玉宝, 教授. E-mail: nic7504@scu.edu.cn

定复合材料力学性能的主要因素,良好的界面结合可赋予复合材料优良的力学性能^[6-8].采用具有双亲(亲水和疏水)基团的偶联剂在聚合物和HA之间形成联结可以改善复合材料中两相间的界面结合强度和分散性. Dupraz等^[9]曾用不同的硅烷偶联剂对HA进行表面改性,并与聚合物复合,研究了其生物相容性,认为稳定涂覆在HA表面的硅烷偶联剂是安全的,对周围组织无毒副作用.本工作将KH-560改性后的n-HA与双酚A型聚碳酸酯进行复合,对HA表面改性效果及其与聚碳酸酯复合后的力学性能进行了研究.

2 材料与方法

PC110,台湾奇美公司; KH-560(γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷),南京曙光化工厂; n-HA浆料,本实验室按文献^[10]自制(晶粒大上为 $\phi(15\sim 20)\text{nm}\times h(80\sim 120)\text{nm}$).

将适量KH-560在搅拌下溶于pH值为3.5~4.5的乙酸溶液中,将n-HA浆料加入其中,于80°C下搅拌1h,过滤除去溶剂,80°C真空干燥12h,研磨后用沸水反复洗涤,干燥,研磨,过200目标标准筛.

将偶联处理后的HA粉末按一定比例与PC混合,100°C真空烘干8h,然后用双螺杆挤出机(TSSJ-25型同向双螺杆塑料挤出机,化工部晨光化工研究院)挤出造粒,在精密注射成型机(K-TEC40,德国Ferromatic Milacron)上注射成型.

3 表征

用Nicolet 170SX型傅立叶红外光谱仪(FT-IR, Spectrum One, 美国)对样品组分进行检测,用KRATOS, XSAM800型XPS测试仪(英国)对样品中的元素状态进行分析,并用JSM-5900L扫描电子显微镜(日本Jeol)对样品进行形貌观察.此外,用万能材料试验机(AUFOGRAPH, 日本Shimadzu)对复合材料进行力学性能测试,其中,拉伸强度按GB/T1040-92进行测量,抗压强度按GB/T1041-92进行测量,弯曲强度按GB/T1042-92进行测量.

4 结果与讨论

4.1 IR分析

从图1可以看出,表面偶联处理后n-HA位于630、3571 cm^{-1} 处的-OH吸收峰变弱,位于470、564、604 cm^{-1} 处的 PO_4^{3-} 特征峰无明显变化,

960 cm^{-1} 处的峰形成一个肩峰,1037、1092 cm^{-1} 处的峰宽化.处理后的n-HA在3045、2936、2875、2759和1341 cm^{-1} 以及1254、907、852、792、759和691 cm^{-1} 处出现新峰,均为KH-560的特征峰.处理后n-HA中原有的 HPO_4^{2-} (872 cm^{-1})特征峰消失,可能是KH-560水解后在 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 与 HPO_4^{2-} 之间发生了相互作用,形成了 $-\text{Si}-\text{O}-\text{P}-$ 化学键,从而导致该峰消失.

4.2 XPS能谱分析

材料表面经处理后,其表面某些原子的结合能会发生变化,可据此推断材料表面的处理效果.图2显示,KH-560处理前n-HA含有Ca、O、P、C元素,C峰主要来自于n-HA中的 CO_3^{2-} 基团.偶联后n-HA中的Ca、O、P峰的相对强度均有下降,但C峰却增强,同时出现较弱的Si峰,表明KH-560硅烷偶联剂已经成功接枝在n-HA表面.这是因为,当n-HA表面接枝了硅烷偶联剂后,其表面Ca、O、P原子数减少,相对峰强也随之下降;而硅烷中含有碳链,故碳原子数增加,从而引起C峰增强.此外,Si峰的出现也证明n-HA表面有含硅基团.由于n-HA中的氧元素明显呈现出不对称性,故对其进行拟合分析.

图3(a)表明,n-HA中的氧存在三种不同的化学状态,531.68eV处代表 PO_4^{3-} 中的氧元素,高结合能533.20eV处则对应 OH^- 中的氧元素^[11],531.42eV处的O对应于 CO_3^{2-} 中的C=O.高结合能峰(533.20eV)与低结合能峰(531.42, 531.68eV)的面积之比为1.0:10.9,比n-HA中的羟基氧与磷酸根氧的理论比值(1:12)低.结合图1,可以确定这主要是由n-HA晶体中的 CO_3^{2-} 和 HPO_4^{2-} 引起的.图3(b)是偶联改性后n-HA中O元素的拟合结果,可以看出O元素的结合能发生了变化,图中位于531.43eV的主峰对应 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 中的O元素,与图3(a)中的O元素峰相比发生了化学位移.530.57eV处O低结合能的出现表明改性后n-HA中O元素周围电子密度升高,也即有电负性低于C或P的元素或原子团取代O-C、O-P中的C、P($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰).高结合能533.05eV处的峰对应于-OH中的O,与图3(a)相比也发生了化学位移.而位于532.20eV的峰为新形成的化学键 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 中的氧峰(虽然P和H的电负性相同,但是由于P核外电子数多,实际上在P存在时O原子密度要大于 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 的,所以可能出现新的低能谱峰),O元素的两高结合能(533.03; 532.20eV)峰面积与两低结合能(530.57; 531.43eV)峰面积的比为1.0:2.3,高于上述1.0:10.9,

说明 n-HA 表面的活性基团与偶联剂分子间发生了相互作用, 从而使拟合峰的面积比率及峰的位置发生了变化.

图 4 显示经 KH-560 处理前后 n-HA 的 P(2p)

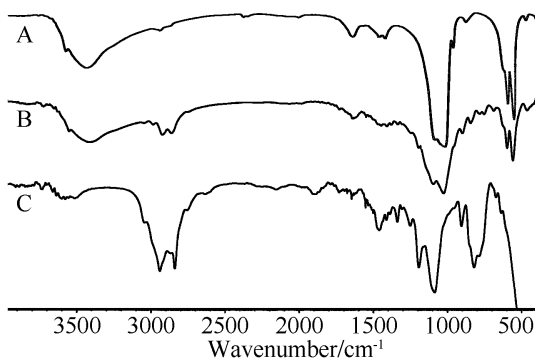


图 1 n-HA 偶联前后的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of HA before and after modification

(A) HA before modification; (B) HA modified with KH-560 and (C) KH-560

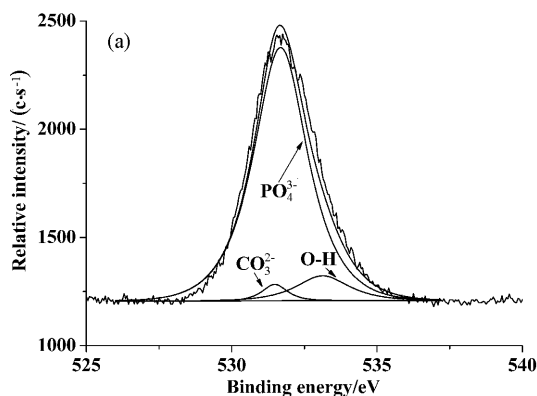


图 3 n-HA 表面改性前后 O(1s) 及拟合 XPS 能谱图

Fig. 3 XPS O(1s) element fitting spectra of n-HA before and after modification

(a) Before surface modification; (b) After surface modification

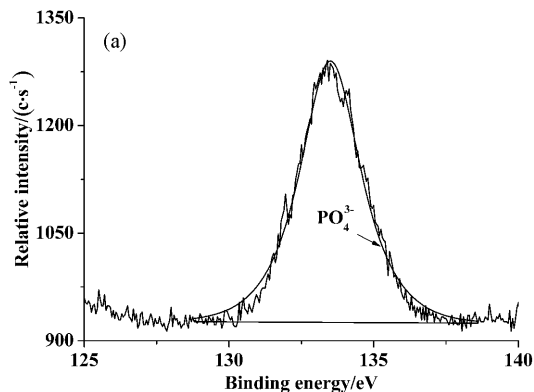


图 4 n-HA 表面经 KH-560 处理前后 P(2p) 试验与拟合 XPS 能谱图

Fig. 4 XPS P(2p) element fitting spectra of n-HA before and after modification

(a) Before surface modification; (b) After surface modification

XPS 能谱图. 从图 4(a) 中可以看到, n-HA 的 P 元素以 PO_4^{3-} 形式存在, 其结合能为 133.50 eV; 图 4(b) 中 P(2p) 能谱可分解成两个谱峰, 中心位置分别为 132.79、133.87 eV, 两个谱峰间的位移为 1.07 eV.

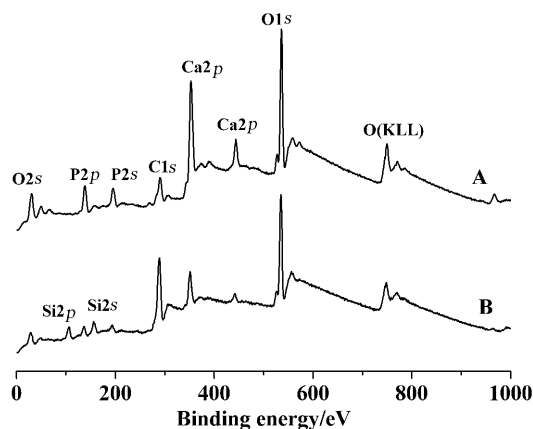
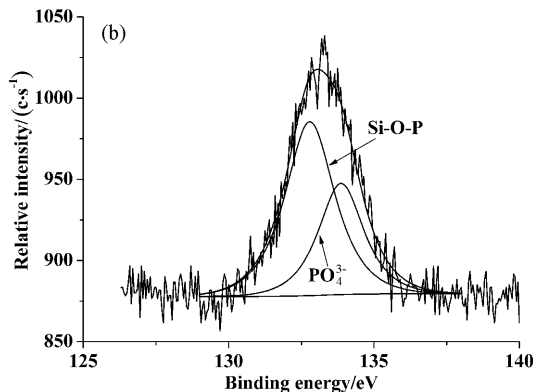
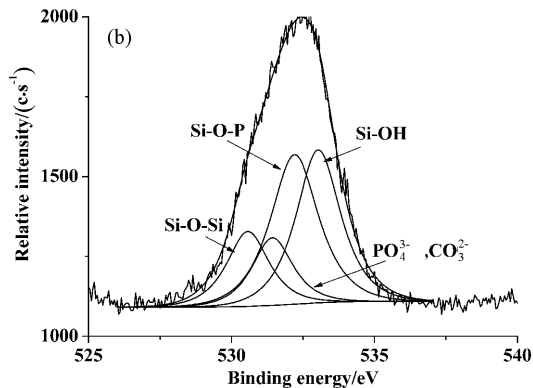


图 2 n-HA 表面经 KH-560 处理前后的全扫描 XPS 能谱图

Fig. 2 XPS spectra of n-HA before and after modification

(A) Before modification; (B) Modified with KH-560

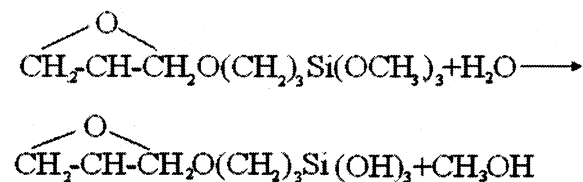


新出现低 $P(2p)$ 结合能 (132.79eV) 谱峰, 表明改性后 P 元素周围出现较高的电子密度, 可能有电负性低于 H 元素或原子团取代 $P-O-H$ 中的 H . 结合图 3(b) 中新出现的 O 的谱峰, 可以认为 KH-560 水解后的 $Si-OH$ 在 $n-HA$ 表面形成了 $Si-O-P$, 由于 Si 的电负性低于 H 元素, Si 取代 H 后 P 周围电子云密度升高, 这就是 $P(2p)$ 电子结合能降低和新的氧元素谱峰出现的原因.

图 5 为 $Si(2p)$ XPS 能谱图, 可以看出, 经 KH-560 处理后的 $n-HA$ 经沸水反复洗涤, $Si(2p)$ XPS 谱能解叠成四个谱峰. 从 KH-560 的结构看, Si 元素只有一种化学状态, 即 $-C-Si-O-C$, 但 KH-560 一旦水解即形成 $-C-Si-O-H$ 、 $-C-Si-O-Si$. 如果 $-C-Si-O-H$ 在 $n-HA$ 表面形成化学键 $-C-Si-O-P$, 就可解释图 5 中 $Si(2p)$ 解叠成四个谱峰的原因. 根据 Pouling 电负性原理^[12], 其中 $C(2.5) > H(2.1) = P(2.1) > Si(1.8)$, Si 在不同化学环境中外层电子云密度为: $-C-Si-O-C < -C-Si-O-H < -C-Si-O-P < -C-Si-O-Si$. 所以当 KH-560 与 $n-HA$ 发生化学作用时, $Si(2p)$ 电子结合能也会相应往低值方向发生位移, 如图 5 所示. 此外, 虽然 P 和 H 的电负性相同, 但 P 核外电子数目多, 所以 $-C-Si-O-P$ 键中 Si 的外层电子云密度要大于 $-C-Si-O-H$ 键中 Si 外层电子云密度, 所以偶联后存在 $-C-Si-O-P$ 键合.

4.3 偶联剂作用机理

偶联剂 KH-560 在酸性水溶液中主要发生如下反应:



得到的水解产物可以与 $n-HA$ 表面的活性基团反应, 一定温度下可在 $n-HA$ 表面形成稳定的有机硅烷膜层, 膜层的外侧是疏水的有机基团.

由于 $n-HA$ 浆料具有较大的比表面积, 在溶液中表面存在许多悬空键, 因此其表面存在大量的活性中心, 这些活性中心可与偶联剂反应. $n-HA$ 与偶联剂的界面结合方式可能有 2 种^[11,13-15], 第一种是 $n-HA$ 晶体上 $-OH$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 基团与硅羟基上的羟基直接形成强的化学键 (如图 6(a) 所示); 另一种可能是硅烷偶联剂水解后与 $n-HA$ 表面的 $-OH$ 、 HPO_4^{2-} 形成氢键 (图 6(b)). 但推测可能以第一种结合方式为主.

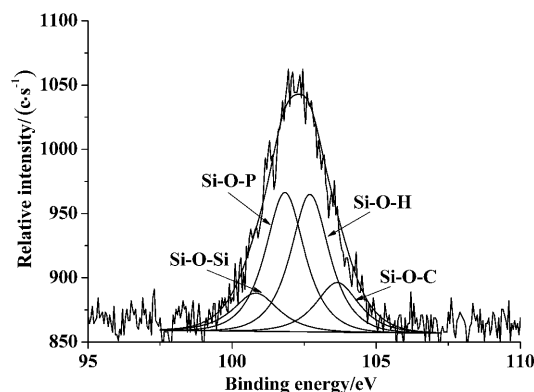


图 5 $n-HA$ 表面经改性后 $Si(2p)$ 试验与拟合 XPS 能谱图

Fig. 5 XPS $Si(2p)$ element fitting spectra of $n-HA$ after modification

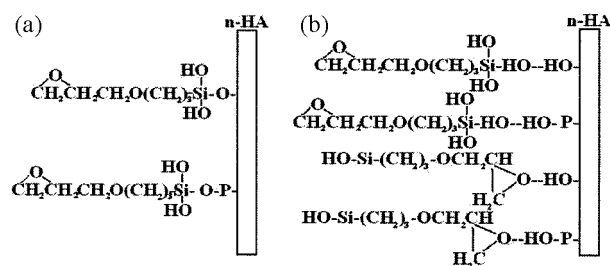


图 6 $n-HA$ 与 KH-560 之间的界面作用

Fig. 6 Interfacial mechanism between $n-HA$ and KH-560

(a) Chemical bond; (b) Hydrogen bond

4.4 力学性能

HA/PC 复合材料的力学性能见表 1. 可以看出, 复合后材料的拉伸强度有一定下降, 但其压缩强度和弯曲强度皆上升, 而且经 KH-560 偶联后的复合材料上升明显, 表明偶联剂在一定程度上可以改善 HA 和聚合物基质之间的界面结合强度, 提高其力学性能. 但复合材料两相间的界面结合力仍低于聚合物基体本身. 其原因是聚合物基体之间是以化学键结合, 而复合材料中 HA 的表面虽经处理, 但是偶联剂的有机分子端是以相似相容原理插入高分子链间, 形成的化学键相对较弱, 所以

表 1 HA/PC 复合材料的力学强度

Table 1 Mechanical properties of HA/PC composites

Sample	PC/HA	Tensile strength	Bending strength	Compressive strength
		/MPa	/MPa	/MPa
PC	100	56.8	86.1	66.1
PC/HA	90/10	46.6	86.2	69.4
PC/HA-KH-560	90/10	48.6	95.9	74.6

其界面结合力低于聚合物基体间的结合力, 从而导致拉伸强度下降. 但基于 HA 加入后对高聚物基体的弥散增强效果以及改性 HA 与 PC 间形成的化学键合, 故其弯曲强度和压缩强度均提高.

4.5 复合材料断面的 SEM 观察

图 7 是复合材料弯曲断裂后的断面 SEM 照片. 可以看出, 表面改性前的 HA 在 PC 基体中分布不均匀, 磷灰石发生团聚, 断裂主要呈脆性断裂, 断裂面上可见断裂时磷灰石留下的孔洞, 说明未经表面处理的羟基磷灰石和聚合物之间界面结合较差. 表面处理后的 n-HA 在 PC 基质中分布均匀, 其颗粒与聚合物基质间界面模糊, 断裂主要呈韧性断裂, 表明经过 KH-560 处理后的羟基磷灰石与聚合物间界面结合良好.

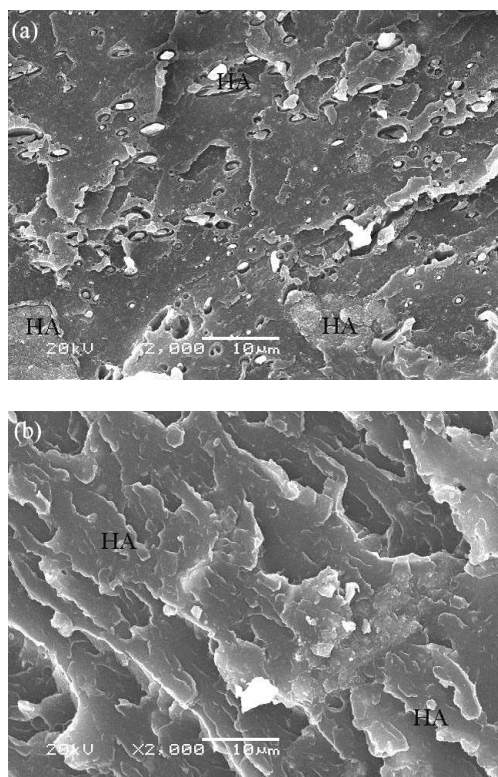


图 7 n-HA/PC(10/90) 复合材料的断裂面 SEM 照片
Fig. 7 Fracture surfaces of the n-HA / PC(10/90) composites

(a) Before modification; (b) After modification

5 结论

通过对 n-HA 和 KH-560 界面作用的分析, 发现 KH-560 的亲水端能与 n-HA 表面发生化学作用, 形成稳定的化学键, 偶联剂的疏水端紧密覆盖在 n-HA 表面, 减少了团聚. 表面改性后的 n-HA 与 PC 界面结合良好, 从而使 HA/PC 复合材料的力学性能提高, 表明 n-HA 表面的偶联改性是提高 HA/聚合物复合材料界面结合性能的有效手段.

参考文献

- [1] Hulbert S F, Bokros J C, Hench L L, *et al.* Ceramics in clinical applications. past, present and future, in High Tech Ceramics, ed. by P. Vincenzini, Italy: Milan Press, 1986. 189-213.
- [2] Verheyen CCPM, de Wijn J R, van Blitterswijk C A, *et al.* *J. Biomed. Mater. Res.*, 1993, **27** (4): 433-444.
- [3] Ylinen P. *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, 1994, **5** (9): 522-528.
- [4] 严勇刚, 李玉宝, 张利, 等. 复合材料学报, 2004, **21** (2): 147-152.
- [5] 张利, 李玉宝, 周钢, 等 (ZHANG Li, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1197-1202.
- [6] Liu Q, de Wijn J R, Bakker D, *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, 1996, **7** (9): 551-557.
- [7] Deb S, Wang M, Tanner K E, *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, 1996, **7** (3): 191-193.
- [8] 全大萍, 廖凯荣, 卢泽俭, 等. 复合材料学报, 2001, **18** (2): 22-26.
- [9] Dupraz A M P, Meer S A T V d, de Wijn J R, *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, 1996, **7** (12): 731-738.
- [10] 王学江, 汪建新, 李玉宝, 等. 高技术通讯, 2000, **10** (11): 92-94.
- [11] Wang X J, Li Y B, Wei J, *et al.* *Biomaterials*, 2002, **23** (24): 4787-4791.
- [12] 大连理工大学无机化学教研室编. 无机化学, 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 4.
- [13] 王秀华, 翁履谦, 王玲, 等. 有机硅材料, 2004, **18** (3): 30-33.
- [14] 沈玺, 高雅男, 徐政. 上海生物医学工程, 2006, **26** (1): 14-17.
- [15] 姚超, 高国生, 林西平, 等 (YAO Cao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 315-321.