

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0935-05

PMMA/HA-GF 复合材料^①

万涛, 闫玉华, 陈波, 陈晓明, 贾莉, 李世普

(武汉理工大学 生物材料与工程研究中心, 武汉 430073)

[摘要] 对玻璃纤维(GF)增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/羟基磷灰石(HA)复合材料的组成、成形条件和力学性能进行了研究。在 PMMA 中添加 5% (质量分数) HA 微粉的复合基体与增强材料 GF 复合, 70~100 °C 的固化和模压成形, 可得到密度为 1.48 g/cm³, 具有生物相容性好、力学强度高、性能稳定和成形简单等特点的复合材料, 在骨外科修复中具有很好的应用前景。

[关键词] PMMA; HA; 复合材料

[中图分类号] R 318.08

[文献标识码] A

生物医用复合材料是由 2 种或 2 种以上的不同材料复合而成的生物医用材料, 它主要用于人体组织的修复、替换和人工器官的制造^[1]。在骨外科修复临床应用中, 除金属材料、陶瓷材料、天然材料、自体骨等外^[2, 3], 采用较多的是高分子材料。最常见的有硅橡胶、有机玻璃(PMMA)、顺丁烯二酸改性甲基丙烯酸环氧树脂(EAM)等。用它们制作的修复材料, 具有成本低, 成形方便等特点, 但其力学强度不够, 抗冲击性能差, 不能很好地抵御二次伤害。目前, 研究多以医用高分子聚合物作为基体, 与碳纤维、玻璃纤维、晶须、尼龙等进行复合^[4~6], 使材料的力学性能得到改善和提高, 如在复合材料中添加羟基磷灰石微粉以提高材料的韧性^[7]。但作为植入材料往往因材料表面光滑、组织细胞不易附着生长, 常形成纤维囊包裹植片^[8]等缺陷。作者采用在医用高分子聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体中添加羟基磷灰石(HA)微粉的方法, 对其所形成的复合基体与玻璃纤维(GF)复合的成形条件、性能和显微结构等进行了研究和探讨。制备出生物相容性好、成形简单、韧性高的生物医用复合材料 PMMA/HA-GF, 为骨外科修复临床应用提供了一种新型的修复替代材料。

1 实验

1.1 PMMA 的聚合与相对分子质量的测定

在装有 5 mL 单体液态 MMA 的 5 支试管中,

分别加入 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 g MMA 粉, 经充分搅拌后, 于 70~75 °C 下烘制 1.5 h 进行预聚合, 然后升温至 100 °C, 保温约 1 h 固化形成 PMMA。

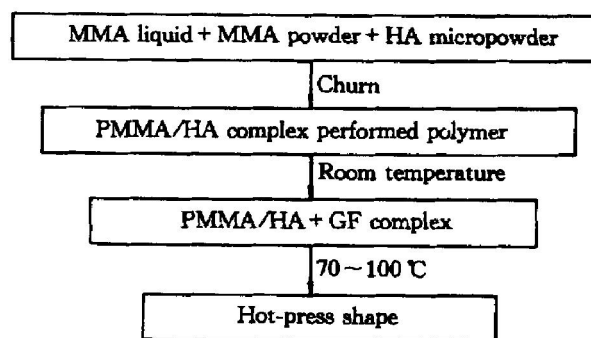
采用粘度法测定 PMMA 的相对分子质量 M_r 。取 0.1 g PMMA, 置于 25 mL 丙酮溶液中进行充分溶解, 在 25 °C 的温度下进行测定。相对分子质量的计算按下式进行^[9]:

$$M_r = \exp \frac{\ln \eta - \ln K}{\alpha} \quad (1)$$

其中 $K = 7.5 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.7$, η 为特性粘度。

1.2 复合材料的成形

聚甲基丙烯酸甲酯的合成采取本体聚合, 将 HA 微粉(经 75 μm 过筛)、MMA 液剂、MMA 粉剂, 按一定比例混合, 进行充分搅拌, 形成含 HA 的 PMMA 的复合预聚体, 然后用偶联剂处理玻璃纤维并与 PMMA/HA 进行复合, 制得 PMMA/HA-GF 复合材料, 其工艺路线如下:



① [基金项目] 湖北省科技攻关项目 (2001AA306B01)

[收稿日期] 2001-12-17; [修订日期] 2002-02-04

[作者简介] 万涛(1957-), 女, 副教授, 硕士。

1.3 复合材料的性能测试

1.3.1 抗弯强度

抗弯强度采用三点简支梁法进行测试。试样厚度小于 10 mm, 试样宽度为 (15 ± 0.5) mm, 试样长度不小于厚度的 20 倍, 测试时加载速度为 10 mm/min。

弯曲强度按下式计算:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2)$$

式中 σ_f 为弯曲强度, MPa; F 为最大载荷, N; L 为跨距, cm; b, h 分别为试样的宽度和厚度, cm。

1.3.2 冲击韧性

冲击韧性采用简支梁摆锤冲击法进行测试。试样宽度为 (10 ± 0.2) mm, 长为 (120 ± 1) mm, 厚度为原厚。

冲击韧性按下式计算:

$$\alpha_k = \frac{A}{bh} \quad (3)$$

式中 α_k 为冲击韧性, J/cm²; A 为冲断试样所耗的功, J; b, h 分别为试样断口处的宽度和厚度, cm。

1.3.3 密度的测定

采用排代法测定材料的密度。首先称出含 5% (质量分数) HA 的 PMMA/HA-GF 试样的质量, 然后放入水中称量, 计算出试样体积, 按其密度公式求出 PMMA/HA-GF 复合材料的密度为 1.48 g/cm³。

1.3.4 含胶量的测定

采用灼烧法测定复合材料的含胶量, 即将含 5% (质量分数) HA 的 PMMA/HA-GF 试样真空干燥后称量总质量, 放入经灼烧至质量恒定的坩锅中, 称量总质量。然后放入 300~350 °C 的高温炉中灼烧至质量恒定, 再称量总质量, 2 次总质量之差即为树脂的质量。本试样的含胶量为 54.2%。

1.3.5 吸水率的测定

将含 5% (质量分数) HA 的 PMMA/HA-GF 试样真空干燥后, 精确称量试样初始质量, 然后在室温状态下将试样浸泡于 pH 7.4 的磷酸盐缓冲液中, 每 24 h 取出, 擦干试样表面水分, 立即进行称量读取数据, 观察质量的变化。PMMA/HA-GF 复合材料的吸水率稳定在 2.5%。

2 结果与讨论

2.1 组分比对 PMMA 相对分子质量的影响

PMMA 的红外光谱图如图 1 所示。PMMA 采用本体聚合, 通过 MMA 的液态与粉态的用量比

例, 调节 PMMA 的相对分子质量, 根据式 (1) 算出试样的相对分子质量见表 1。

表 1 MMA 粉用量与 PMMA 相对分子质量的关系

Table 1 Relation of MMA pink use level and PMMA relative molecular mass

Sample No.	$m(\text{MMA powder})/g$ $v(\text{MMA liquid})/\text{mL}$	Relative molecular mass/ 10^4
1	0.5:5.0	Not solidified
2	1.0:5.0	25.96
3	2.0:5.0	56.13
4	3.0:5.0	42.46
5	5.0:5.0	42.03

表 1 中相对分子质量的变化表明, 当 MMA 粉的用量在 2.0 g 时出现最佳值。这种现象与 PMMA 的聚合机理有关。由于 PMMA 是自由基聚合, 因 MMA 粉中过氧化苯甲酰 (BPO) 在催化剂的作用下发生均裂, 形成带有单电子的自由基, 由自由基与 MMA 单体碰撞, 形成新的自由基, 使反应进一步进行, 而相对分子质量迅速升高, 在链引发、链增长、链终止 3 个阶段的聚合过程中, 平均聚合度与引发剂的用量存在如下关系:

$$X_n = \frac{k_p \cdot [M]^{1/2}}{(c/2 + d) \cdot 2(fk_d k_t)^{1/2} \cdot [I]^{1/2}} \quad (4)$$

式中 c, d 分别为偶合终止和歧化终止的份率; k_p 为引发速率常数; f 为引发效率; k_d, k_t 分别表示引发剂的分解速率和终止速率常数; $[I], [M]$ 分别表示引发剂和单体的浓度。

显然, 平均链长与 $[M]^{1/2}$ 成正比, 而与 $[I]^{1/2}$ 成反比。当引发剂的用量很小时, 引发剂要克服单体中杂质及阻聚剂的作用, 引发剂的有效率低, 于是出现了不能固化的现象。当引发剂的用量适当增加后, 克服了上述影响, 试样得以固化。所以在本试验中引发剂的用量是通过 MMA 粉的用量来控制的。根据 PMMA 在常温下的聚合时间、速度和复合成形的工艺要求, 选择 MMA 粉与 MMA 液的比为 15 最为合适。

2.2 聚合温度与时间的影响

从热力学上分析聚合物的聚合与解聚互为逆反应, 聚合物自由能 (ΔG)、焓 (ΔH) 和熵 (ΔS) 之间存在 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 的关系, 当 $\Delta G = 0$ 时聚合与解聚处于可逆平衡状态, 即 $\Delta H = T \Delta S$, 这时的温度就是极限温度 (T_c)。通常在常温下聚合物体系中的单体较少, 若温度超过 T_c , $T \Delta S$ 变得很大, $T \Delta S > \Delta H$, 聚合物便开始解聚, 放出单体。对于

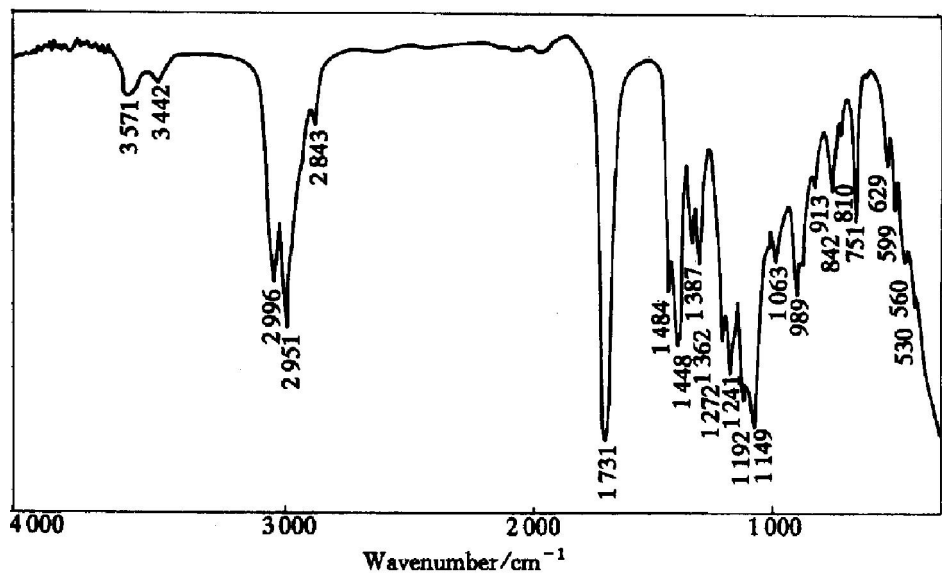


图 1 聚甲基丙烯酸甲酯的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of poly methacrylate acid

PMMA, 在标准大气压下 $T_c=437\text{ K}$, 超过此温度将会发生明显的解聚, 解聚出来的 MMA 单体呈气态, 并滞留在材料中形成许多气孔, 使材料的力学性能下降。实际上, 当温度达到 $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 体系中单体的浓度高达 0.5 mol/L , 因此聚合时温度不宜超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[10]。另外, 材料在聚合过程中当引发剂引发时, 产物的平均聚合度一般随温度的升高而降低。参照公式(4), 令 $k'=k_p/(k_dk_t)^{1/2}$, 该值是表征动力学链长、聚合度的综合常数, 将基元反应的 Arrhenius 方程, 则得 $k'=A'\exp(-E'/RT)$, 对于聚合反应 E' 为负值, 从而, 式中的指数为正值, 这表明温度升高, k' 值或聚合度降低。因此, 要提高产物相对分子质量, 温度不宜过高。但温度的升高, 聚合速率将提高, 这样可缩短聚合时间。在本试验的制作过程中, 聚合温度超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 试样中有大量的气泡产生。因此, 确定聚合温度在 $70\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 聚合时间约为 $1.5\sim 3.0\text{ h}$ 。

2.3 HA 对复合材料性能的影响

在玻璃纤维增强的同等条件下, 分别添加质量分数为 0, 5%, 10%, 15% HA 微粉(经 $75\text{ }\mu\text{m}$ 过筛)于 PMMA 预聚体中, 所制得的复合材料, 其力学性能见表 2。

PMMA 基体属脆性材料, 在多项复合体系中是连续相, 玻璃纤维(厚度为 0.2 mm 的玻璃纤维网)主要承担载荷, 在 PMMA/GF 复合材料中, 添加 HA 微粉, 由于 HA 微粉的活性表面能吸附大分子链, 使 1 个粒子表面上可以有几条大分子链通过, 形成物理交联点, 在受到力的作用时能均匀分

布负荷的作用, 使应力分散, 而不致迅速破坏整体。但是, 由于 HA 微粉的加入通常对材料的界面起到反作用, 并且微粉填料与基体间的界面面积与 HA 微粉添加量呈正比, 加之弯曲应力的效应, 使材料弯曲强度降低^[11]。如表 2 中未添加 HA 微粉的试样 A, 其弯曲强度高于其他试样。另外, 由于 HA 微粉均匀分布于基体, 使分子链之间的间隔增大, 减少局部结晶能力, 分子转动更容易, 材料可以承受更大的形变, 使复合材料断裂消耗的能量将进一步增加。表 2 中试样 B 的冲击韧性是试样 A 的 1 倍多, 远远高于试样 A。尽管试样 B 的抗弯强度有所下降, 但降低程度很小, 基本不影响使用, 而冲击韧性的明显提高具有更重要的现实意义。

表 2 HA 含量对材料力学性能的影响

Table 2 Influence of HA content on Mechanical properties of material

Sample No.	HA content/ %	Bending strength/ MPa	Impact toughness/ ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A	0	258	3.23
B	5	236	7.07
C	10	228	5.58
D	15	227	5.12
E	5	204	4.89

图 2 所示为 HA 含量对聚合体相对分子质量的影响。显然从图 2 的变化趋势可知, HA 微粉的添加量并非是越多越好, 随着 HA 用量的增大, 对于基体的聚合性能产生一定的影响, 并引起相对分子质量的下降, 使聚合物链长变短, 分子链之间的缠结能力下降, 其整体强度随之下降, 如随着 HA 比

例的增加, 强度变化为:

试样 B > 试样 C > 试样 D。

所以, 选择 HA 微粉为 5% 的用量制作复合材料, 其综合力学性能最好。

2.4 偶联剂对界面的影响

在 PMMA/HA-GF 多项复合材料中, 它们之间的相界面结合至关重要, 它直接影响着材料的性能。因此, 在多项复合体中若没有良好的界面结合, 纤维受力易形成部分松弛, 造成应力集中, 材料的强度性能下降^[11]。在选择相同相对分子质量 PMMA 预聚体和添加 5% HA 微粉, 对玻璃纤维进行处理的对照实验中(表 2 中的试样 B 和试样 E)可知, 试样 B 中的 GF 经偶联剂处理后, 加强了复合基体与玻璃纤维界面之间的紧密粘接, 使玻璃纤维在脱出的过程中要消耗更多的功, 即使不能脱出也可限制其断点的位置, 使该点断裂将消耗更多的能量, 因而表现出冲击韧性增强。

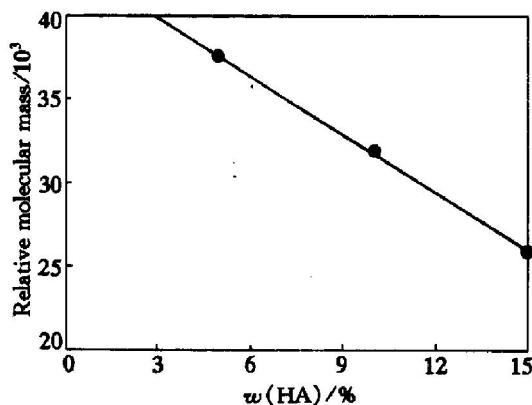


图 2 HA 含量对聚合物相对分子质量的影响

Fig. 2 Influence of HA content on polymer relative molecular mass

图 3 所示为试样 B 和 E 断裂破坏的 SEM 断口形貌。可见, 在试样 B(GF 经偶联处理)中, 复合基体与纤维粘接良好, 仅有少量的纤维脱出, 纤维断点被基体限制于试样断口处; 而试样 E(GF 未经偶联处理)中, 纤维周边复合基体少, 纤维与基体之间有较大的空隙, 纤维大量脱出, 则断点处于纤维的缺陷处, 致使材料的强度降低。

3 结论

在医用高分子聚甲基丙烯酸甲酯基体(PMMA)中添加 5% 羟基磷灰石(HA)微粉组成复合基

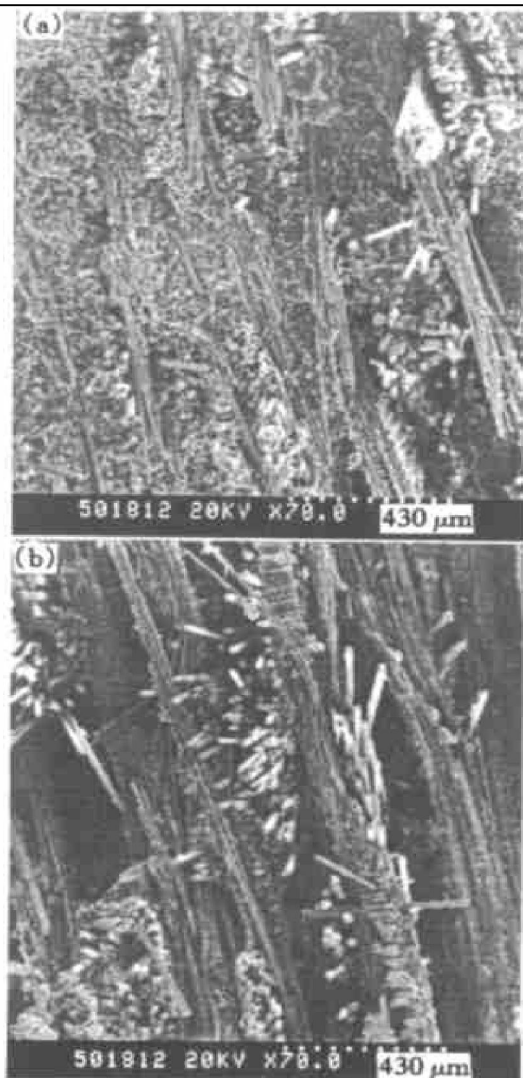


图 3 试样断裂破坏的 SEM 断口形貌

Fig. 3 SEM images of crack failure

(a) —Sample B; (b) —Sample E

体与玻璃纤维(GF)复合材料, 在室温条件下 PMMA/HA 预聚体的聚合速度适合于成形, 并且所成形的复合材料综合力学性能最佳。在多项材料复合中, 通过对 GF 表面进行偶联处理, 可加强不同材料间界面的粘接, 使复合材料的冲击韧性提高, 且吸水率低性能稳定。PMMA/HA-GF 复合材料具有良好的生物相容性、力学强度、成形加工简单, 在一定温度下, 可根据临床需要随意裁剪加工。是骨外科修复临床应用一种新型的骨替代或修补材料。

[REFERENCES]

- [1] 《材料科学技术百科全书》编辑委员会. 材料科学技术百科全书[M]. 北京: 中国大百科全书出版社. 1995. 924-925.
Materials Science and Technology Encyclopedia Editing

- Committee. Materials Science and Technology Encyclopedia [M]. Beijing: China Big Encyclopedia Press, 1995. 924– 925.
- [2] Aoki H. Science and Medical Application of Hydroxyapatite [M]. Japan: Japanese Association of Apatite Science, 1991. 28– 150.
- [3] Ioku K, Yana K, Gisawa, Nakamasaki, et al. Preparation and characterization of porous apatite ceramics coated with β -tricalcium phosphate [J]. Biomedical Materials and Engineering, 1994, 3(3): 137– 145.
- [4] 巫 辉, 赵建国. 人工颅骨与人体颅骨的基本力学性能[J]. 材料科学进展, 1991, 5(5): 455– 459.
- WU Hui, ZHAO Jian-guo. The mechanical properties of skull and artificial skull [J]. Materials Science Progress, 1991, 5(3): 455– 459.
- [5] 冯新德. 生物材料与医用高分子[J]. 化学通报, 1994 (9): 8–10.
- FEN Xin-de. Biomedical and polymer for medical use [J]. Huaxue Tongbao, 1994(9): 8– 10.
- [6] 王兆铭, 周守理. 镍钛形状记忆合金铜钉用于硅橡胶涤纶丝网颅骨修补[J]. 中国修复重建外科杂志, 1998, 12(6): 347– 349.
- WANG Zhao-ming, ZHOU Shou-li. Ni-Ti shape memory alloy cramp used in repair of skull defect [J]. Chinese J Reparative and Reconstructive Surgery, 1998, 12(6): 347– 349.
- [7] 王学江, 李玉宝. 羟基磷灰石纳米针晶与聚酰胺仿生复合生物材料研究[J]. 高技术通讯, 2001, 11(5): 1– 5.
- WANG Xue-jiang, LI Yu-bao. Study on bionic composite of nano-HA needle like crystals and polyamide [J]. High Technology Letters, 2001, 11(5): 1– 5.
- [8] 高立达, 何能前, 廖文满. 丙烯酸酯类人工颅骨的研制和应用[J]. 四川医学, 1982, 3(1): 32– 33.
- GAO Li-da, HE Neng-qian, LIAO Wen-man. Study and application on artificial skull of acrylic ester [J]. Sichuan Physic, 1982, 3(1): 32– 33.
- [9] 金日光. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 256– 261.
- JING Ri-guang. High Polymer Physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 256– 261.
- [10] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 40– 79.
- PAN Zhu-ren. High Polymer Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 40– 79.
- [11] 周祖福. 复合材料学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997. 174– 176.
- ZHOU Zhu-fu. Composite Material [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1997. 174– 176.

Composite material for PMMA/HA-GF

WAN Tao, YAN Yu-hua, CHEN Bo, CHEN Xiao-ming, JIA Li, LI Shi-pu
(Biomedical Materials and Engineering Center,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430073, China)

[Abstract] The composition, forming condition and mechanical properties of the glass fiber reinforced poly methacrylic acid / hydroxyapatite biomedical composite material were studied. Poly methacrylic acid with 5% hydroxyapatite powder (mass fraction) was composited with glass fiber as reinforcer, after solidify and molding at 70~ 100 °C, the biomedical composite material with density of 1.48 g/cm³, fine biocompatibility, simple process and high impact toughness could be obtained, which provides good application prospect in bone surgery renovation.

[Key words] PMMA; HA; composite material

(编辑 陈爱华)