

# 改性羟基磷灰石/聚羟基脂肪酸酯复合材料的制备及性能研究

马晓星<sup>1,2</sup>, 蒋爱云<sup>1</sup>

(1. 黄河科技学院, 河南 郑州 450063; 2. 郑州市纤维增强高分子基复合材料重点实验室, 河南 郑州 450063)

**摘要:** 研究通过湿化学法制备锶掺杂羟基磷灰石(Sr-HA), 将其与聚羟基脂肪酸酯(PHA)复合, 系统探究Sr-HA质量分数(0~20%)对复合材料微观结构、力学性能、热性能及生物活性的影响, 旨在开发适用于骨再生领域的生物复合材料。X射线衍射分析证实Sr成功取代Ca, 晶体结构完整, 质量分数不超过15%的Sr-HA可在PHA基体中均匀分散, 而高掺杂量会出现团聚现象。力学性能测试显示, 断裂强度在添加15% Sr-HA时达到峰值, 断裂伸长率先降后升, 冲击强度线性下降, 15% Sr-HA为强度和韧性平衡点。差示扫描量热分析结果表明, 熔融温度先升后降, 熔融峰从双峰向单峰转变, 体现异相成核效应。扫描电镜观察验证了分散-团聚演变, 与性能趋势耦合。生物活性评估显示, Sr-HA能够促进细胞增殖, 矿化强度随Sr-HA用量呈线性提升, 这归因于Sr的促成骨效应。该复合材料能实现多功能优化, 匹配骨组织模量, 提升骨诱导潜力。

**关键词:** 聚羟基脂肪酸酯; 锶掺杂羟基磷灰石; 力学性能; 结晶性能; 成骨性能

中图分类号: TQ323.4; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0117-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.022

## Preparation and Properties Study of Modified Hydroxyapatite/ Polyhydroxyalkanoate Composites

MA Xiaoxing<sup>1,2</sup>, JIANG Aiyun<sup>1</sup>

(1. Huanghe S & T University, Zhengzhou 450063, China; 2. Zhengzhou Key Laboratory of Fiber-Reinforced Polymer-Based Composite Materials, Zhengzhou 450063, China)

**Abstract:** The study prepared strontium-doped hydroxyapatite (Sr-HA) via a wet chemical method and compounded it with polyhydroxyalkanoates (PHA). It systematically investigated the effects of Sr-HA mass fraction (0~20%) on the microstructure, mechanical properties, thermal properties, and bioactivity of the composites, with the aim of developing bio-composites suitable for bone regeneration applications. X-ray diffraction analysis confirmed that Sr successfully replaced Ca and that the crystal structure remained intact. Sr-HA with a mass fraction of no more than 15% could be uniformly dispersed in the PHA matrix, while higher content led to agglomeration. Mechanical property test revealed that the tensile strength peaked at 15% Sr-HA, the elongation at break first decreased and then increased, and the impact strength decreased linearly, with 15% Sr-HA being the balance point between strength and toughness. Differential scanning calorimetry results indicated that the melting temperature first increased and then decreased, with the melting peak shifting from a double peak to a single peak, demonstrating a heterogeneous nucleation effect. Scanning electron microscopy observations verified the dispersion-agglomeration evolution, which was coupled with the property trends. Bioactivity assessment showed that Sr-HA could promote cell proliferation and that the mineralization strength increased linearly with the amount of Sr-HA used, attributed to the osteogenic effect of Sr. The composites achieved multifunctional optimization, matching the modulus of bone tissue and enhancing osteoinductive potential.

**Keywords:** PHA; Sr-HA; Mechanical properties; Crystallization properties; Osteogenic properties

收稿日期 Submitted date 2025-05-29; 修回日期 Revised date 2025-06-27; 录用日期 Accepted date 2025-07-30

基金项目: 湖南省聚酰胺新材料工程技术研究中心技术创新能力提升项目(2024ZYQ010); 河南省黄河科技学院教育部产学研合作协同育人项目(230724081407313)

联系人, maxiaoxing1981@163.com

引用本文: 马晓星, 蒋爱云. 改性羟基磷灰石/聚羟基脂肪酸酯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 117-122.

Citation: MA X X, JIANG A Y. Preparation and properties study of modified hydroxyapatite/polyhydroxyalkanoate composites[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 117-122.

聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一类由微生物发酵合成的天然聚酯类高分子材料。因其优异的生物降解性、良好的生物相容性以及与人骨组织接近的力学模量,PHA在生物医学领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。在骨修复领域,PHA可在体内逐步降解为羟基丁酸、羟基戊酸等天然代谢产物,从而有效规避传统不可降解聚合物(如聚乙烯)长期植入所引发的异物反应和二次手术风险。此外,PHA良好的热塑性和成型加工性使其能够通过3D打印技术制备出具有个性化孔隙结构的骨修复支架,精准匹配不同患者的骨缺损形态<sup>[5-6]</sup>。然而,纯PHA材料存在一些缺陷,例如机械强度偏低(拉伸强度通常低于35 MPa)、生物活性有限等,其表面的生物惰性难以有效诱导骨细胞的黏附、增殖与分化,这在一定程度上制约其在承重骨修复场景中的应用<sup>[7-9]</sup>。

为解决上述问题,研究人员研究了多种PHA改性策略。在物理共混改性中,将PHA与聚己内酯、 $\beta$ -磷酸三钙等材料复合,虽能提升力学性能,但因两相相容性差,易产生界面缺陷。表面涂层改性通过等离子体处理或涂覆胶原蛋白等生物活性分子来增强细胞亲和性,然而存在涂层易脱落、工艺复杂等问题<sup>[10-14]</sup>。因此,开发兼具机械强化与生物活性提升功能的新型PHA基复合体系,成为骨修复材料领域的研究重点。锶掺杂羟基磷灰石(Sr-HA)作为人体骨组织主要无机成分羟基磷灰石的改性产物,不仅保留了羟基磷灰石的骨传导性和生物相容性,还可通过Sr的缓释实现“促成骨-抑破骨”的双向调控,Sr能够激活Wnt/ $\beta$ -catenin信号通路,促进成骨细胞增殖,同时抑制破骨细胞活性因子的表达,从而显著提升骨再生效率<sup>[15-18]</sup>。此外,Sr-HA的晶体结构与骨矿盐高度相似,能够与PHA基体形成良好的界面作用,为复合材料的力学性能与生物活性的协同提升提供了可能<sup>[19-21]</sup>。

因此,本研究将Sr-HA作为功能填料引入PHA基体,通过调控Sr-HA的质量分数(0%、5%、10%、15%和20%),系统研究其对PHA/Sr-HA复合材料流变学、力学性能、微观结构及生物活性的影响,揭示“填料分散-界面作用-宏观性能”的构效关系,为骨修复用高性能PHA基复合材料的开发提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PHA,注塑级,深圳光华伟业股份有限公司;Sr-HA,实验室通过水热法制备(Sr掺杂摩尔比为10%);三氯甲烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙三醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;骨髓间充质干细胞(BMSCs),中国科学院细胞库;碱性磷酸酶(ALP)检测试剂盒,上海碧云天生物技术有限公司;低糖培养基(DMEM)、胎牛血清,美国Thermo Fisher Scientific有限公司。

### 1.2 仪器与设备

高速混合机,SYH-5L,南京优丰干燥设备有限公司;

双螺杆挤出机,SHJ-20,南京科亚化工装备有限公司;微型注塑机,ZJ15,宁波海天塑机集团有限公司;差示扫描量热仪,DSC 214 Polyma,德国NETZSCH公司;X射线衍射仪(XRD),D8 ADVANCE,德国Bruker公司;扫描电子显微镜(SEM),TM3030,日本Hitachi公司;万能材料试验机,CMT6104,深圳新三思材料检测有限公司;摆锤式冲击试验机,XJUD-5.5,承德市金建检测仪器有限公司;显微镜,CX43,日本Olympus公司。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 锶掺杂羟基磷灰石的制备

采用化学沉淀法<sup>[20]</sup>制备Sr摩尔分数为10%的Sr-HA,按 $n(\text{Ca}+\text{Sr})/n(\text{P})=167\%$ 、 $n(\text{Sr})/n(\text{Ca}+\text{Sr})=10\%$ 的比例,将硝酸钙、硝酸锶与磷酸氢二铵溶液混合,用氨水调pH值至10~11,并在30℃下反应,经陈化、离心、洗涤后,在80℃下干燥,再于900℃煅烧,最终得到10% Sr掺杂的HA粉末。

#### 1.3.2 PHA/Sr-HA复合材料的制备

将PHA颗粒置于65℃真空干燥箱中干燥20 h,去除水分以避免加工过程中产生气泡。Sr-HA与PHA按质量比为0:100、5:95、10:90、15:85、20:80分别称量物料,加入1~2滴丙三醇作为分散剂,采用高速混合机(转速为3 000 r/min)混合15 min,确保Sr-HA均匀预分散。将混合物料加入双螺杆挤出机进行熔融共混造粒,挤出机4段温度梯度设定为155、168、172、172℃,机头温度为155℃,螺杆转速为180 r/min。将所得复合粒料再次干燥后,通过微型注塑机成型为标准测试试样。注塑工艺参数如下:喷嘴温度为175℃,射胶压力为5 MPa,保压时间为2 s,冷却时间为10 s,成型试样尺寸分别为50 mm×6 mm×2 mm(拉伸测试)和85 mm×12 mm×4 mm(带2 mm V型缺口,冲击测试)。

### 1.4 性能测试与表征

力学性能测试:依据GB/T 1040.1—2018,采用万能材料试验机以5 mm/min的拉伸速率测试试样,每组测试5个平行样,取平均值,得到屈服强度、断裂强度及断裂伸长率数据;按照GB/T 1043.1—2008,采用摆锤式冲击试验机(冲击能量为2.75 J)测试缺口冲击强度,每组测试5个平行样,取平均值。

XRD测试:采用X射线衍射仪分析复合材料的晶体结构。Cu  $K_{\alpha}$  辐射( $\lambda=0.154$  nm),管压为40 kV,管流为40 mA,扫描范围为15°~85°,扫描速率为5(°)/min,步长为0.02°。通过特征峰位置与强度分析Sr-HA在PHA基体中的分散状态及晶体结构变化。

热性能测试:采用差示扫描量热仪分析复合材料的熔融行为。将复合材料切取为约5 mg的薄片试样,置于铝制坩埚中并加盖密封,以空铝坩埚作为参比,测试气氛为氮气(流速为50 mL/min)。升温程序:从室温开始,以10℃/min的速率升温至200℃并保持5 min,消除热历史。

随后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率降温至室温,再以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率第二次升温至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。记录第二次升温过程的 DSC 曲线,以曲线中熔融峰的顶点温度作为熔融温度( $t_m$ )。

**SEM 表征:**将复合材料试样置于液氮中冷冻 2 min 后进行横向脆断,取断面试样经喷金处理(喷金时间为 60 s,金层厚度为 5~10 nm),采用扫描电子显微镜在加速电压 15 kV 下观察断面微观形貌,分析 Sr-HA 的分散情况及两相界面结合状态。

**生物活性评价:**将复合材料试样经灭菌处理后,制备质量浓度为 20 g/L 的材料浸提液。取第 3 代 BMSCs 以  $2\times 10^4$  cells/mL 的密度接种于 96 孔板,分别加入浸提液培养 1、4、7 d。采用 CCK-8 法测定 450 nm 处吸光度(OD 值),评估细胞增殖能力。培养 7 d 后,采用倒置显微镜观察细胞形态与分布;在诱导成骨分化条件下(培养基中添加 10 mmol/L  $\beta$ -甘油磷酸、50 mg/L 抗坏血酸和 100 nmol/L 地塞米松)培养 7 d 和 14 d 后,固定细胞(4% 多聚甲醛, 15 min),用 2% Alizarin Red S(ARS)溶液染色 30 min。磷酸盐缓冲液(PBS)洗涤 3 次后,显微镜下拍照,使用 ImageJ 软件分析矿化结节面积百分比(相对于总面积)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PHA/Sr-HA 复合材料结晶性能分析

图 1 为 HA、Sr-HA 和 PHA/Sr-HA 复合材料的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,所有样品的 XRD 谱均显示出典型的羟基磷灰石晶体特征衍射峰,主要位于  $25.9^{\circ}$ (002)、 $31.8^{\circ}$ (211)、 $32.9^{\circ}$ (300)、 $39.8^{\circ}$ (310)、 $46.7^{\circ}$ (222)和  $49.5^{\circ}$ (213),这些峰的位置和强度与标准 HA 的 JCPDS 卡片(No.09-0432)高度一致,证实了样品中存在完整的 apatite 相结构。与纯 HA 相比,Sr-HA 的衍射峰位略向低  $2\theta$  角度偏移。这主要是由于  $\text{Sr}^{2+}$ (离子半径为 0.118 nm)部分取代了  $\text{Ca}^{2+}$ (离子半径为 0.100 nm),导致晶格参数 a 和 c 轴的膨胀,从而引起 Bragg 衍射角的减小。这种偏移在复合材料中同样存在,且随着 Sr-HA 掺杂量的增加,特征峰的强度逐渐增强,而峰宽无明显变化,表明 Sr-HA 在 PHA 基体中的晶体度保持较高,未发生明显的晶体缺陷或非晶化<sup>[22]</sup>。

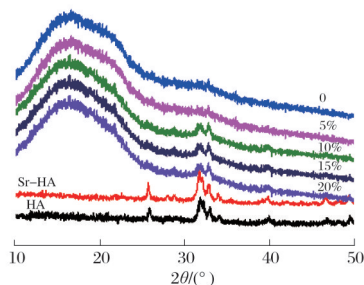


图 1 HA、Sr-HA 和 PHA/Sr-HA 复合材料的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of HA, Sr-HA and PHA/Sr-HA composites

此外,在所有复合材料的 XRD 谱图中,未观察到额外的新衍射峰或杂峰,这说明 Sr-HA 与 PHA 之间未发生化学反应或二次相生成。PHA 作为生物可降解聚合物基

体,通常呈无定形或低结晶态,在  $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$  的  $2\theta$  范围内无尖锐衍射峰,因此复合材料的 XRD 谱主要反映 Sr-HA 填料的晶体结构特征。此外,20% Sr-HA 组的特征峰强度未随掺杂量成比例增加,证实高掺杂量下 Sr-HA 存在团聚现象,团聚颗粒的有序排列程度低于分散颗粒,导致晶体衍射信号增强幅度减缓,证实 Sr-HA 质量分数不超过 15% 时,可在 PHA 基体中均匀分散。

### 2.2 PHA/Sr-HA 复合材料力学性能分析

图 2 为 PHA/Sr-HA 复合材料的应力-应变曲线、断裂强度和断裂伸长率。从图 2a 可以看出,所有样品均表现出典型的聚合物复合材料力学行为,初始阶段呈线性弹性响应,随后进入屈服平台区,并最终发生断裂。PHA (0 Sr-HA) 样品的应力-应变曲线显示出较低的初始模量和较高的断裂应变,最大应力约为 25 MPa,应变超过 200%,表明其具有良好的韧性和延展性。随着 Sr-HA 掺杂量的增加,应力-应变曲线的斜率(即弹性模量)逐渐增大,最大应力值也相应提升,如 15% Sr-HA 样品的曲线显示出更高的峰值应力(约 32.05 MPa)和更陡的弹性区,表明 Sr-HA 作为无机填料增强了复合材料的刚性和承载能力。然而,当 Sr-HA 质量分数进一步增加至 20% 时,曲线的屈服平台区缩短,断裂应变显著降低。这可能归因于高填料掺杂量导致的界面应力集中和填料团聚,削弱了材料的塑性变形能力。从图 2b 可以看出,断裂强度随 Sr-HA 掺杂量的增加呈先升后降的规律。在 Sr-HA 质量分数 0~15% 范围内,断裂强度从 22.97 MPa 线性上升至峰值 32.05 MPa。这得益于 Sr-HA 纳米颗粒的均匀分散和与 PHA 基体的良好界面结合,通过负载转移机制有效提升了材料的抗拉强度。Sr-HA 质量分数超过 15% 后,断裂强度开始下降,当 Sr-HA 质量分数为 20% 时,降至 27.52 MPa。这一转折点表明,过高的 Sr-HA 掺杂量可能引发颗粒团聚,形成应力集中点,从而降低整体力学性能。从图 2c 可以看出,断裂伸长率呈现先降后升的趋势。在 Sr-HA 质量分数较低(0~15%)时,断裂伸长率从初始值逐渐下降,原因可能是 Sr-HA 的引入限制了 PHA 链段的移动性。在 Sr-HA 质量分数为 15% 时达到最低值后,随着低 Sr-HA 质量分数进一步增加,断裂伸长率开始回升。这种趋势与应力-应变曲线的观察一致,反映了填料增强效应的双重性,即适量 Sr-HA 可能增加刚性而牺牲韧性,但过量则通过填料间的相互作用形成互锁结构,提升了材料的延展性。力学性能的结果表明,Sr-HA 质量分数为 15% 时,复合材料实现强度和韧性最佳平衡。

图 3 为 PHA/Sr-HA 复合材料的冲击强度。从图 3 可以看出,PHA(0 Sr-HA)的冲击强度为  $10.13\text{ kJ}/\text{m}^2$ ,呈现良好的抗冲击韧性。随着 Sr-HA 掺杂量的增加,冲击强度呈近线性下降趋势,在 Sr-HA 质量分数 5% 时降至  $8.38\text{ kJ}/\text{m}^2$ ,10%、15% 和 20% 时分别降至 7.63、6.88、6.93  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ,整体下

降幅度约30%。这种连续下降表明Sr-HA作为刚性填料的引入逐渐削弱了复合材料的能量吸收能力。结合前述断裂强度和断裂伸长率的分析,这种冲击强度的变化规律进一步揭示了掺杂Sr-HA的力学调控机制。断裂强度在15% Sr-HA处达到峰值(32.05 MPa),而断裂伸长率在该点附近降至最低后回升,说明了Sr-HA掺杂量对静态拉伸

性能的双重影响。低至中等掺杂量增强刚性,高掺杂量通过互锁结构恢复部分韧性。然而,冲击强度的下降趋势表明,在动态加载条件下,Sr-HA颗粒可能更易诱发微裂纹扩展和界面脱黏,导致能量耗散效率降低,这与文献中报道的陶瓷/聚合物复合材料行为一致,其中无机填料在提升模量的同时会牺牲冲击韧性<sup>[23-24]</sup>。

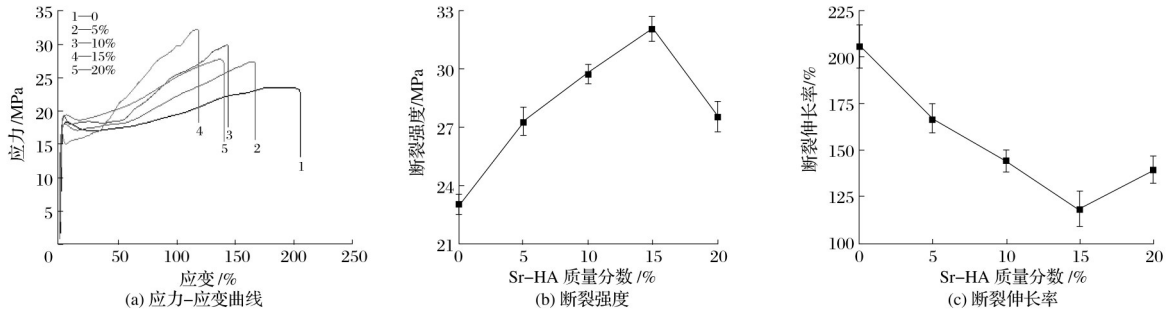


图2 PHA/Sr-HA复合材料的应力-应变曲线、断裂强度和断裂伸长率  
Fig.2 Stress-strain curves, breaking strength and elongation at break of PHA/Sr-HA composites

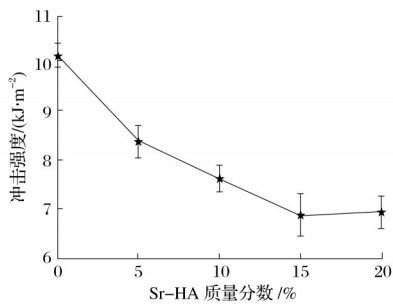


图3 PHA/Sr-HA复合材料的冲击强度  
Fig.3 Impact strength of PHA/Sr-HA composites

### 2.3 PHA/Sr-HA复合材料热性能分析

图4为PHA/Sr-HA复合材料的DSC曲线和 $t_m$ 。从图4a可以看出,所有样品的DSC曲线在80~180℃温度范围内均呈现出吸热峰,对应于PHA基体的熔融过程。具体而言,低质量分数组(0、5%和10% Sr-HA)的熔融峰表现为双峰结构,表明存在两种不同的晶体形态或晶体尺寸分布,可能源于PHA基体的不均匀结晶行为。PHA(0 Sr-HA)的双峰位于约159℃附近,峰形较宽,表明其结晶度较低且熔融范围广。随着Sr-HA质量分数增加至10%,双峰的位置略微向高温方向偏移,峰强度逐渐增强,而峰宽有所缩小,这表明Sr-HA作为成核剂在一定程度上促进了PHA的结晶行为,提高了 $t_m$ ,但仍保留了双峰特征。然而,当Sr-HA质量分数增加至15%和20%时,熔融峰转变为单峰结构,峰位进一步偏移至162.86℃(15% Sr-HA)和161.29℃(20% Sr-HA),峰形趋于平缓且更对称,反映出高Sr-HA掺杂量增强了结晶的均匀性,可能通过异相成核抑制了多晶型共存。

研究进一步量化了 $t_m$ (主峰)随Sr-HA掺杂量的变化趋势。从图4b可以看出, $t_m$ 呈先升后降的规律,在Sr-HA质量分数0~15%范围内, $t_m$ 从159.08℃线性上升至峰值

162.86℃。这得益于Sr-HA纳米颗粒的异相成核作用,降低了PHA结晶的活化能,促进了更完美的晶体形成,并逐渐从双峰向单峰过渡。Sr-HA质量分数超过15%后, $t_m$ 开始下降,Sr-HA质量分数为20%时降至约161.29℃。这一转折点表明,过高的Sr-HA掺杂量可能导致颗粒团聚,阻碍PHA分子链的运动和重排,从而降低整体热稳定性,尽管单峰结构仍维持。结果表明,15% Sr-HA为热性能优化的最佳掺杂量,此时 $t_m$ 达到最大值,并实现了从双峰到单峰的转变,体现了Sr-HA的异相成核效应。

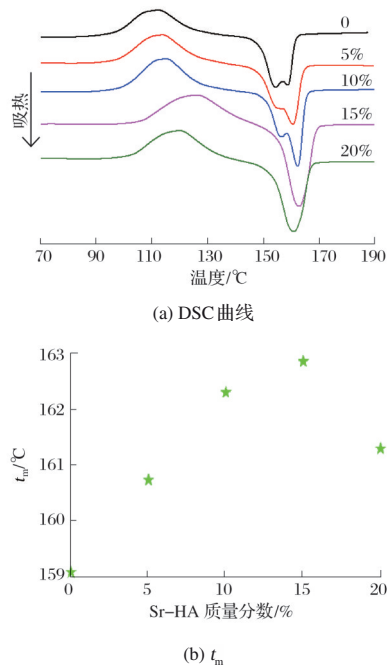


图4 PHA/Sr-HA复合材料的DSC曲线和 $t_m$   
Fig.4 DSC curves and  $t_m$  of PHA/Sr-HA composites

### 2.4 PHA/Sr-HA复合材料微观结构分析

图5为PHA/Sr-HA复合材料的SEM照片,用于揭示

Sr-HA 用量对复合材料微观形貌的影响。从图 5 可以看出, PHA(0 Sr-HA) 样品表面呈典型的聚合物基体特征, 相对平滑的波浪状结构, 伴随少量微孔或褶皱, 表明其无定形或低结晶态的微观形态。随着 Sr-HA 质量分数增加至 5%~15%, Sr-HA 纳米颗粒在 PHA 基体中均匀分散, 表面粗糙度显著增加, 颗粒与基体界面紧密结合, 无明显空隙或脱黏现象, 这反映了低至中等 Sr-HA 掺杂量下的良好相容性, 促进了负载转移和界面增强。然而, 当 Sr-HA 质量分数进一步提高至 20% 时, 颗粒开始出现局部聚集, 形成小簇状结构(直径约 1~2  $\mu\text{m}$ ), 表面形貌趋于不均匀, 基体间隙略微增大, 整体微观结构从均匀复合向相分离方向演变。这种形貌变化与 XRD 结果一致, 后者显示高掺杂量下晶体峰强度增强但可能伴随缺陷引入。结合前述力学性能分析, 这种微观形貌的调控直接解释了性能趋势。在 Sr-HA 质量分数为 5%~10% 时, 均匀分散的颗粒提升了断裂强度, 通过有效界面结合实现了负载转移机制; 同时, 断裂伸长率的下降趋势(15% 最低) 可能源于颗粒对 PHA 链段移动的限制, 导致塑性降低。然而, 高掺杂量(Sr-HA 质量分数 15%~20%) 的团聚诱发了应力集中点, 造成断裂强度和冲击强度的下降以及断裂伸长率的回升。这些结果证实了 SEM 形貌与动态/静态力学行为的耦合, 均匀分散优化强度, 团聚则会放大脆性风险。

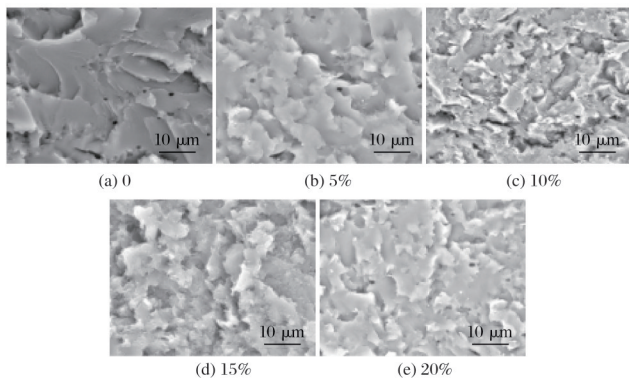


图 5 PHA/Sr-HA 复合材料的 SEM 照片(4 000 $\times$ )

Fig.5 SEM images of PHA/Sr-HA composites (4 000 $\times$ )

## 2.5 PHA/Sr-HA 复合材料生物活性分析

图 6 为 PHA/Sr-HA 复合材料的 OD 值, 以评估复合材料的生物相容性和促骨细胞增殖潜力。从图 6 可以看出, 所有样品在培养初期(1 d) OD 值较低(约 0.2~0.3), 差异不显著, 表明细胞初始附着阶段相似。随着培养时间的延长, OD 值呈时间依赖性增加, 反映了细胞的正常增殖动态。具体而言, 在 4 d 时, OD 值从 0.65(0 Sr-HA) 上升至 0.85(15% Sr-HA), 显示出 Sr-HA 的初步促进作用。在 7 d 时, OD 值进一步提升, 质量分数为 10% 和 15% Sr-HA 样品的 OD 值达到峰值, 较 PHA(0 Sr-HA) 的 1.00 增长约 50%~60%。这种趋势表明 Sr-HA 的掺杂显著增强了复合材料的生物活性, 尤其在高掺杂量下表现突出。这种调控规律主要归因于  $\text{Sr}^{2+}$  的生物学作用。Sr 可激活钙感蛋白受

体(CaSR), 促进成骨细胞增殖和分化, 同时抑制破骨细胞活性, 有利于骨再生<sup>[25]</sup>。

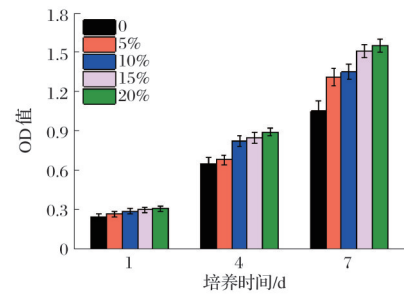


图 6 PHA/Sr-HA 复合材料的 OD 值

Fig.6 OD values of PHA/Sr-HA composites

表 1 为 PHA/Sr-HA 复合材料与 BMSCs 共培养 7 d 和 14 d 后的茜素红染色定量结果。该结果可直观反映复合材料对 BMSCs 矿化分化的诱导能力。从表 1 可以看出, 所有实验组的矿化强度均随培养时间延长呈显著上升趋势, 且在相同培养周期内, 矿化强度随 Sr-HA 掺杂量的增加呈线性正相关特征。培养 7 d 时, 矿化强度从 PHA 组的 2.13 逐步提升至 20% Sr-HA 组的 4.13; 培养 14 d 后, 各组矿化强度进一步增至 10.19(0 Sr-HA)~21.37(20% Sr-HA)。这充分证明 Sr-HA 的引入可有效增强复合材料的骨诱导矿化能力。这一剂量依赖性增强效应的核心机制在于  $\text{Sr}^{2+}$  能够通过激活 CaSR 与 Wnt/ $\beta$ -catenin 信号通路, 上调碱性磷酸酶(ALP)、骨钙素(OCN)等成骨相关蛋白的表达, 进而加速细胞外基质的钙盐沉积; 同时该效应与前期细胞增殖实验中 OD 峰值(10%~15% Sr-HA 组)、扫描电子显微镜观察到的 Sr-HA 均匀分散状态(10%~15% Sr-HA 组)形成协同, 均匀分散的 Sr-HA 颗粒为 BMSCs 提供了理想的拓扑结构支撑, 进一步促进矿化过程。

表 1 PHA/Sr-HA 复合材料与 BMSCs 共培养 7 d 和 14 d 后的茜素红染色定量结果

Tab.1 Quantitative results of alizarin red staining after co-culture of PHA/Sr-HA composites with BMSCs

$W_{\text{Sr-HA}}$	矿化结节面积百分比	
	7 d	14 d
0	2.13 $\pm$ 0.32	10.19 $\pm$ 0.96
5	2.53 $\pm$ 0.26	12.51 $\pm$ 0.87
10	3.09 $\pm$ 0.22	15.06 $\pm$ 0.78
15	3.58 $\pm$ 0.31	17.59 $\pm$ 0.66
20	4.13 $\pm$ 0.39	21.37 $\pm$ 0.96

## 3 结论

本研究成功制备了 Sr-HA/PHA 复合材料, 并通过多尺度分析揭示了 Sr-HA 掺杂量对材料性能的调控规律, 结论如下: XRD 和 SEM 测试证实 10%~15% Sr-HA 在 PHA 基体中均匀分散, 可提升界面相容性, 而 20% 高掺杂量诱发团

聚,导致晶体信号减弱和缺陷增加;力学性能测试以15% Sr-HA 为最佳质量分数,可实现断裂强度峰值与韧性平衡;DSC测试结果表明 $t_m$ 先升后降,Sr-HA 质量分数为15%时达162.86 °C,并从双峰向单峰转变,体现异相成核效应;生物活性评估显示,10%~15% Sr-HA 促进细胞增殖,矿化强度线性提升,该现象主要是因为Sr激活了CaSR与Wnt/ $\beta$ -catenin信号通路。综上所述,该复合材料在Sr-HA 质量分数为10%~15%条件下实现多功能优化,匹配骨组织模量,提升骨诱导潜力。

### 参考文献

- [1] 吴杰,王仕杰,刘之辉.可降解材料聚羟基脂肪酸酯的研究进展[J].塑料科技,2025,53(8):207-211.
- [2] 石立旺,张楠,周同,等.聚羟基脂肪酸酯的制备及应用研究进展[J].精细与专用化学品,2025,33(8):42-50.
- [3] 田强运,裴树昆,马晓军,等.生物降解包装材料聚羟基脂肪酸酯的工艺研究进展[J].包装工程,2023,44(7):63-75.
- [4] 李家伟,张克宏,李文慧,等.聚羟基脂肪酸酯/茶粉复合材料的制备与性能研究[J].中国塑料,2023,37(6):10-15.
- [5] 邬建飞,王丙龙,刘宇,等.功能化聚羟基脂肪酸酯微球的制备及其抗菌、促成骨分化功能评价[J].中国修复重建外科杂志,2023,37(8):929-936.
- [6] 魏岱旭,谭友果.聚羟基脂肪酸酯医用器件在骨科领域应用的研究进展[J].中国修复重建外科杂志,2023,37(8):909-917.
- [7] CI H, JIE J J, ZHANG G, et al. Injectable polyhydroxyalkanoate-nanoclay microcarriers loaded with r-BMSCs enhance the repair of cranial defects in rats[J]. International Journal of Nanomedicine, 2024, 19: 13839-13855.
- [8] LUO Q L, ZOU F M, YANG D J, et al. The production and characterization of an aminolyzed polyhydroxyalkanoate membrane and its cytocompatibility with osteoblasts[J]. Molecules, 2025, 30(4): 950.
- [9] LI J, ZHANG X, ZHANG P. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) as biomaterials for the regeneration of bone tissue[M]. Singapore: Springer Nature Singapore, 2025.
- [10] 吴静,黄嘉园,蓝峻峰,等.可生物降解的纳米CaCO<sub>3</sub>/BF/PHA/PE复合材料的制备及性能[J].塑料科技,2024,52(7):121-124.
- [11] 相恒学,曾佳,陈姿晔,等.聚羟基脂肪酸酯(PHAs)的结晶行为与力学性能调控[J].中国材料进展,2019,38(5):450-456.
- [12] 吕名秀,韩仁旺,海红森,等.PHA/粉煤灰复合材料的制备与性能分析[J].塑料科技,2018,46(10):26-30.
- [13] 曹宏伟,杜琳娟,郭洛伽,等.硅橡胶增韧改性PHA复合材料的力学性能和结晶性能研究[J].塑料科技,2017,45(11):32-35.
- [14] 杨慎宇,苗秋菊.聚羟基脂肪酸酯/掺铈硫酸钙复合材料的制备及性能研究[J].塑料科技,2023,51(6):24-28.
- [15] 齐美丽,梅凤策,黄浩,等.一步法合成铈离子掺杂羟基磷灰石多孔微球[J].材料导报,2020,34(增刊1):63-65.
- [16] 高建勇,田刚,朱强,等.铈掺杂改性羟基磷灰石的生物学性能研究[J].第二军医大学学报,2016,37(2):138-144.
- [17] 蒋飞,王德平,王会,等.铈掺杂磷灰石微球的制备及释药性能分析[J].稀有金属材料与工程,2014(增刊1):50-53.
- [18] 于佳,俞建长,付燕秋,等.铈掺杂棒状纳米羟基磷灰石的合成与表征[J].福州大学学报(自然科学版),2010,38(6):907-911.
- [19] RAN L, LIU L S, GAO J J, et al. Strontium-doped hydroxyapatite and its role in osteogenesis and angiogenesis[J]. The International Journal of Developmental Biology, 2023, 67(4): 137-146.
- [20] ZHUANG Y, LIU A Q, JIANG S J, et al. Promoting vascularized bone regeneration via strontium-incorporated hydroxyapatite bioceramic[J]. Materials & Design, 2023, 234: 112313.
- [21] LI J, ZHANG C M, LI J Y, et al. Strontium-incorporated hydroxyapatite nanocomposites promoting bone formation and angiogenesis by modulating M2 macrophage polarization in the bone microenvironment[J]. Regenerative Biomaterials, 2025, DOI: 10.1093/rb/rbaf066.
- [22] YANG S Y, WANG L, FENG S B, et al. Enhanced bone formation by strontium modified calcium sulfate hemihydrate in ovariectomized rat critical-size calvarial defects[J]. Biomedical Materials, 2017, 12(3): 035004.
- [23] 杨接来,徐俊,谷辉杰,等.3D打印聚乳酸/纳米级 $\beta$ -磷酸钙可吸收山羊颈椎融合器的生物相容性及生物力学评价[J].中国临床医学,2017,24(4):525-530.
- [24] 李春玲,海士坤,杜琳琳,等.PLA/磷酸三钙复合材料的力学性能和流变性能研究[J].塑料科技,2016,44(3):66-69.
- [25] JEYAKUMAR G F S, VELSWAMY P, GUNASEKARAN D, et al. Injectable hybrid hydrogel-mediated calcium-sensing receptor (CaSR) activation for enhanced osteogenesis and bone remodeling[J]. Biomaterials Science, 2025, 13(17): 4770-4785.