

有机酸代替无机酸制备溶胶凝胶生物玻璃的研究

洪重荣, 张 垠*, 王定改, 邹 雯

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:在溶胶凝胶过程中利用不同催化剂制备溶胶凝胶生物玻璃(BG),并对生物玻璃粉进行XRD、N₂吸附脱附技术、TEM、FT-IR分析和体外模拟试验。结果表明,醋酸催化剂有利于制备大比表面积、孔体积和孔径分布相对均匀的生物玻璃,具有较好的体外生物活性。

关键词:有机酸;无机酸;溶胶凝胶生物

中图分类号:TQ171.74

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0067-03

Preparation of sol-gel bioactive glass by organic acid instead of inorganic acid

HONG Zhong-rong, ZHANG Yin*, WANG Ding-gai, ZOU Wen

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In the sol-gel process, sol-gel bioactive glass (BG) has been synthesized by using different catalysts. The bioactive glass has been characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption techniques, FT-IR, SEM and *in vitro* tests. The results indicate that using acetic acid as catalyst is in favor of preparing the bioactive glass with high surface area, high pore volume and relatively homogeneous sized mesopore distribution. The obtained bioactive glass exhibits good *in vitro* bioactivity.

Key words: organic acid; inorganic acid; mesoporous bioactive glass

自从 Hench 等^[1]利用熔融法合成 Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ 生物玻璃后,生物玻璃受到很大关注,因为生物玻璃在生理溶液或植入人体内能形成具有生物活性的羟基磷灰石(HCA)^[2-3],从而与活体骨结合^[4-5]。HCA的形成速度决定了生物玻璃的体外生物活性,因此,研究大多集中在通过形成新型结构来提高生物活性。

通过溶胶凝胶方法制备的生物玻璃(BG)的结构和性能取决于H₂O/TEOS摩尔比、溶液的pH、溶液的催化剂源及其加入量、合成温度等工艺条件^[6-8]。催化剂源(无机或有机酸)在溶胶凝胶过程中起着重要的作用,他可以强烈影响溶胶粒子的水解反应和形态。大多数研究报告使用无机酸作为溶胶凝胶过程的水解催化剂如盐酸和硝酸,这可能导致设备的腐蚀或有毒成分。生物有机酸如醋酸、苹果酸和柠檬酸广泛存在于植物和动物中,并有特殊的结构,能影响溶胶凝胶生物材料的结构、组成和形态。如在溶胶凝胶法制备TiO₂时,使用醋酸代替盐酸能够更好地控制水解反应且减少TiO₂颗粒大小^[9]。

笔者通过溶胶凝胶法使用盐酸、醋酸和柠檬酸作催化剂来制备生物玻璃,分别标记为HBG、ABG和CBG,进而研究不同催化剂对生物玻璃的表面形态、结构以及生物活性的影响。

1 实验

1.1 生物玻璃的制备

生物玻璃的制备方法可参考文献[10]。将25 mL的TEOS加入到1 mol 盐酸(醋酸和柠檬酸)和蒸馏水的混合液中,搅拌30 min后,加入2.55 mL的TEP,搅拌20 min后向溶液加入15.9 g Ca(NO₃)₂·4H₂O,混合液搅拌3 h后,将溶胶转移到聚四氟瓶中,并在60℃的烘箱中陈化3 d,接着在120℃干燥2 d,最后于700℃煅烧2 h制得溶胶凝胶生物玻璃。

1.2 表征

使用多点BET N₂吸附方法在77.3 K评估样品的比表面积、孔体积和孔径。对解吸等温线通过BJH方法计算孔径大小和孔径分布。使用TEM观察样品的微观结构。

收稿日期:2014-01-09

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:洪重荣(1988-),男,硕士研究生,研究方向为无机非金属材料,229690083@qq.com;张垠(1966-),男,博士,副教授,主要从事生物材料研究,通讯联系人,zhang.512@mail.com。

1.3 体外试验

将生物玻璃粉浸泡在模拟体液 (SBF) 中,其体外生物活性正如 kokubo 等所述^[11]; SBF 溶液的组成和离子浓度类似于人体血浆,150 mg 样品浸泡在 100 mL 的 SBF 中,在 37℃ 浸泡 12 h 后,经过滤后用丙酮和蒸馏水清洗,在室温下干燥,用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析样品表面。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图

用盐酸作催化剂合成生物玻璃粉的广角 XRD 图如图 1 所示。从图 1 可以看出,并无尖锐峰,表明在 700℃ 煅烧所获得的粉体为无定形。

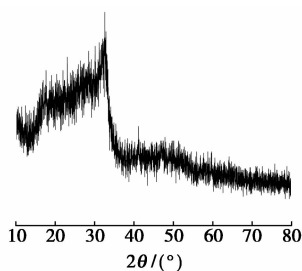


图 1 HBG 的广角 XRD 图

2.2 N₂ 吸附脱附分析

HBG、ABG 和 CBG 的 N₂ 吸附/脱附等温线及孔径分布曲线如图 2 所示,3 种粉体的比表面积、孔体积和孔径如表 1 所示。从图 2(a) 可以看出,所有样品都是 IV 型等温线,为典型的介孔结构^[12]。结合 H1 型磁滞回线,表明圆柱形孔道具有孔径分布窄的

特点。从图 2(b) 可以看出,ABG 和 CBG 具有较窄的孔径分布,表明这 2 种粉体的孔径分布较均匀^[13]。通过 BET 曲线的线性部分计算,HBG、ABG 和 CBG 的比表面积分别为 206.3、213.6 m²/g 和 141.5 m²/g,其中 ABG 具有更高的比表面积。

表 1 3 种粉体的比表面积、孔体积和平均半径

材料	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔半径/ nm
HBG	206.3	0.45	8.5
ABG	213.6	0.41	7.4
CBG	141.5	0.22	6.2

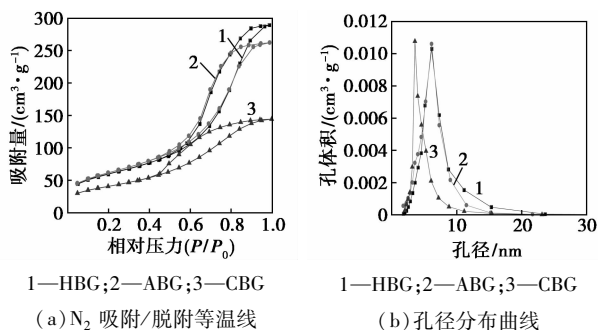


图 2 HBG、ABG 和 CBG 的 N₂ 吸附/脱附等温线及孔径分布曲线

2.3 TEM 分析

HBG 和 ABG 的 TEM 图如图 3 所示。HBG 呈现出凝聚形态,如图 2(a) 所示;MBG 呈现出介孔形态,如图 2(b);与 HBG 相比,MBG 表现出更均匀的孔径分布。

(上接第 66 页)

[5] 杜昕昕,王善慧,王耀兵.一种吸油泡沫材料的吸油性及吸油机理探讨[J].环境科学与管理,2012,37(5):115-119.

[6] Zhou M H, Cho W J. High oil-absorptive composites based on 4-tert-butylstyrene-EPDM-divinylbenzene graft polymer[J]. Polymer International, 2001, 50(11):1193-1200.

[7] Ding L, Li Y, Jia D. β -Cyclodextrin-based oil-absorbents: Preparation, high oil absorbency and reusability[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4):1990-1996.

[8] Yuan X P, Chung T C. Mike. Novel solution to oil spill recovery: Using thermodegradable polyolefin oil superabsorbent polymer (Oil-SAP)[J]. Energy & Fuels, 2013, 26(8):4896-4902.

[9] Lin Chitsan, Hong Yu-jue, Hu Allen H. Using a composite material containing waste tire powder and polypropylene fiber cut end to recover spilled oil[J]. Waste Management, 2010, 30(2):263-

267.

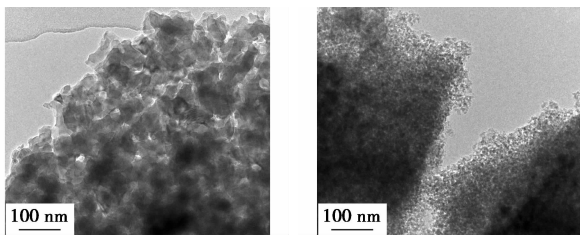
[10] Fuchs E, Reinartz K S. Optimisation of the production of foamed rubber goods with a lab scale method[J]. Cellular Polymers, 2000, 19(3):205-221.

[11] Noordermeer J W M. Recent advances in sponge technology of EPDM-rubber in automotive weatherstrips: A review[J]. Cellular Polymers, 1997, 16(5):331-348.

[12] 吴波,周美华.高吸油性树脂[J].现代塑料加工应用,2006,18(2):62-64.

[13] 王洁,商平.有机膨润土改性高吸油树脂的制备与性能研究[J].中国塑料,2009,23(11):48-52.

[14] Chu Ying, Pan Qinmin. Three-Dimensionally macroporous Fe/C nanocomposites as highly Selective oil-absorption materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(5):2420-2425. ■



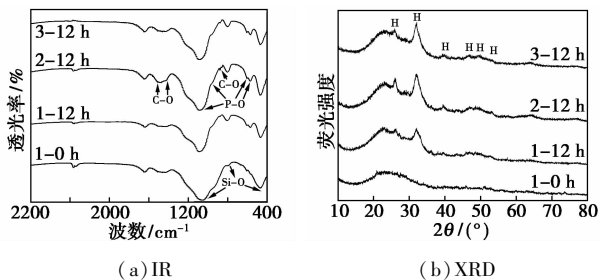
(a) HBG

(b) ABG

图3 HBG和ABG的TEM图

2.4 体外试验

将3种粉体在SBF中浸泡12 h并研究其生物活性,对浸泡后的粉体进行XRD和IR分析,如图4所示。浸泡之前,在 $1\ 050$ 、 $780\ \text{cm}^{-1}$ 和 $478\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收带为Si—O—Si键;在浸泡12 h后,HBG在 566 、 $601\ \text{cm}^{-1}$ 和 $967\ \text{cm}^{-1}$ 处显示较弱的P—O振动带,表明存在弱结晶CaP富层。而ABG和CBG在 967 、 $601\ \text{cm}^{-1}$ 和 $566\ \text{cm}^{-1}$ 处呈现出较强的磷酸基团吸收峰,结合在 $1\ 490$ 、 $1\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 和 $874\ \text{cm}^{-1}$ 处的碳酸盐吸收峰,表明形成了HCA晶体^[14]。通过XRD分析也证明了3种样品在SBF浸泡之后形成了结晶羟基磷灰石层。浸泡之前,样品仅在 23° 附近观察到1个较小的宽峰,表明所制备的样品几乎是玻璃相。3个样品在SBF浸泡12 h后都生成了羟基磷灰石,在浸泡12 h后,HBG、ABG和CBG在 26 、 32 、 39 、 47 、 49 、 53° 处出现新的可见峰,对应于羟基磷灰石的(002)、(211)、(310)、(222)、(213)面和(004)面。此外,与HBG相比,ABG和CBG在相同的浸泡时间呈现出较尖锐的峰,表明在ABG和CBG表面沉积的HA晶体尺寸较大,根据IR和XRD可知,与HBG相比,ABG提高了其表面上HCA层的形成速率。



(a) IR

(b) XRD

图4 HBG、ABG和CBG粉体在SBF浸泡前后的XRD图和IR图

3 结果

有机酸代替无机酸制得的生物玻璃粉体具有更快的HA生长速度。醋酸不仅起到催化剂作用,还

起到辅助作用。使用醋酸作催化剂合成出的生物玻璃粉体具有更大的比表面积和均匀的孔径分布,从而显示出更快的HA生长速度,具有更好的生物活性。

参考文献

- [1] Hench L L, Splinter R J, Allen W C, *et al.* Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1971, 5(6): 117-141.
- [2] Heughebaert M, LeGeros R Z, Gineste M, *et al.* Physicochemical characterization of deposits associated with HA ceramics implanted in nonosseous sites[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1988, 22(S14): 257-268.
- [3] Ducheyne P, Ei-Ghannam A, Shapiro I. Effect of bioactive glass templates on osteoblast proliferation and in vitro synthesis of bone-like tissue[J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 1994, 56(2): 162-167.
- [4] Hench L L, Polak J M. Third-generation biomedical materials[J]. *Science Signaling*, 2002, 295(5557): 1014.
- [5] Yamagishi K, Onuma K, Suzuki T, *et al.* Materials chemistry: A synthetic enamel for rapid tooth repair[J]. *Nature*, 2005, 433(7028): 819-819.
- [6] Hench L L, West J K. The sol-gel process[J]. *Chemical Reviews*, 1990, 90(1): 33-72.
- [7] Sakhivel S, Hidalgo M C, Bahnemann D W, *et al.* A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1): 31-40.
- [8] Sequeira S, Evtuguin D V, Portugal I, *et al.* Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, 27(1): 172-179.
- [9] Tang G, Zhang R, Yan Y, *et al.* Preparation of porous anatase titania film[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(12): 1857-1860.
- [10] Chen X, Lei B, Wang Y, *et al.* Morphological control and *in vitro* bioactivity of nanoscale bioactive glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(13): 791-796.
- [11] Kokubo T, Kim H M, Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(13): 2161-2175.
- [12] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169-3183.
- [13] Newalkar B L, Komarneni S. Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave-hydrothermal conditions; Effect of salt addition[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4573-4579.
- [14] Nottingher I, Jones J R, Verrier S, *et al.* Application of FTIR and Raman spectroscopy to characterisation of bioactive materials and living cells[J]. *Spectroscopy: An International Journal*, 2003, 17(2): 275-288. ■