

硅酸三钙水化过程中合成 掺杂硅的球形球霏石

李文惠, 张 垠*, 王定改, 徐哲哲, 艾佳楠

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究了一种在 Ca_3SiO_5 水泥中直接合成掺杂硅的球形球霏石的新型环境友好型的方法。该方法为合成用于骨组织修复的生物材料提供了新的思路。球霏石具有高比表面积、高分散性、高溶解度、高比重, 因而成为一种重要的生物材料, 同时硅元素可以促进骨组织的形成。通过在 Ca_3SiO_5 水泥水化过程中引入 CO_2 合成球霏石可以同时消除 Ca_3SiO_5 水泥水化过程中产生的不利物质 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

关键词: 生物医学应用; 溶胶-凝胶过程; 球霏石; 烧结; 粉体技术

中图分类号: TQ172.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0068-03

Synthesis of silicon-doped spherical vaterite through hydration of tricalcium silicate

LI Wen-hui, ZHANG Yin*, WANG Ding-gai, XU Zhe-zhe, AI Jia-nan

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

Abstract: A novel, environmentally friendly method is developed to directly synthesize silicon-doped spherical vaterite from Ca_3SiO_5 cement, offering a promising approach for synthesizing biomaterials for hard tissue repair. Vaterite is an important biomedical material due to its high specific surface area, high solubility, high dispersibility, and low specific gravity, while silicon can further promote bone formation. By introducing CO_2 into the hydration process of Ca_3SiO_5 , the adverse effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the cement can be eliminated. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy measurements are performed to confirm the presence and the structure of vaterite.

Key words: biomedical applications; sol-gel process; vaterite; sintering; powder technology

在过去 40 年中,临床上用作骨水泥的必须材料是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),然而这种材料会释放出甲基丙烯酸甲酯单体,导致修复部位周围细胞的坏死,而且,PMMA 不可以通过化学键直接和骨组织键合^[1]。磷酸钙骨水泥的化学组成类似于人体骨骼的无机成分,具有良好的生物相容性,但由于其固化后力学强度低,多孔结构不够,降解速度和新骨生长不匹配,研究表明,其在临床应用领域具有一定的局限性^[2]。近年来,硅酸三钙(Ca_3SiO_5 , C_3S)水泥作为一种可注射骨替代材料受到了越来越多的关注,研究表明, Ca_3SiO_5 具有良好的可注射性以及适度的体外生物降解性^[3]。

硅酸三钙(Ca_3SiO_5)是波特兰水泥的主要组成部分^[4],在室温/体温下可以和水溶液形成可注射性泥浆^[5]。然而在硅酸三钙水化过程中会产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的化学稳定性以及强度非常弱,易溶解于软水中且极易受到酸或者硫酸的侵蚀。另外,在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下,水泥的 pH 可以高达 12.5,这将会阻止骨组织的生长。

球霏石由于其高比表面积、高分散性、高溶解度、高比重成为实用医学应用领域具有广阔前景的材料^[6]。球霏石生物微球复合材料可以在体内模型中增强骨基质的形成。当种植于人类的骨髓基质干细胞中时,对骨移植会产生促进作用^[7]。同时少量的硅元素可以促进 I 型胶原蛋白的合成以及在类人体成骨细胞中促进成骨细胞的分化^[8]。同时促进骨形成^[9]。

为了消除 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 笔者将 CO_2 引入到 Ca_3SiO_5 水泥水化过程中,该方法可以直接将对水泥有害的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为掺杂硅的球霏石。同时,利用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)以及 X-射线能量色散谱(EDS)对掺杂硅的球霏石的结构和化学组成以及形成机制进行分析。

1 材料和方法

试剂级的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别作为 SiO_2 和 CaO 的前驱物; 2 mol/L 的

HNO_3 作催化剂;无水乙醇为溶剂。实验中 CaO/SiO_2 的摩尔比为 3:1,且 $\text{TEOS}:2 \text{ mol/L } \text{HNO}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔比为 1:10:10。在 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 中加入 2 mol/L 的 HNO_3 进行水解,搅拌 1 h 后,再加入溶剂无水乙醇搅拌 1 h,最后,将所需量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到上述混合溶液中,继续搅拌 1 h。得到的溶胶放在聚四氟乙烯烧杯中,密封并于 60°C 的干燥箱中陈化 2 d。陈化后的溶胶于 120°C 干燥箱中蒸发后得到干凝胶,干凝胶在高温炉中于 1450°C 煅烧 8 h^[10],然后随炉冷却至室温得到粉体。烧结的粉体加入一定比例的乙醇,在行星式球磨机中球磨 12 h,然后在 60°C 干燥箱里干燥,过筛 200 目后得到备用粉体。

用固化液(蒸馏水)混合所制备的粉体,粉体和固化液按照一定的液固比(2 mL/g)制备成均匀的水泥,混合好的水泥样品在圆柱形不锈钢模具中($\Phi 6 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$)成型,在单轴压力机 0.7 MPa 下压制 1 min,制备出的水泥样品在相对湿度为 100%、 37°C 的恒温恒湿培养箱中养护 5 h^[11]。然后往上述水泥中以 2 000 mL/min 的速率通入 CO_2 气体,通入时间为 90 min。得到的泥浆在 110°C 下干燥^[12]。为简洁起见,实验中,以 V5 表示按上述方法制备的球霏石,V50 则表示按同样方法制备但未通入 CO_2 的样品。

用 X 射线衍射仪器(XRD,Geigerflex 型,日本)测定粉体的物相。管电流为 20 mA,管电压为 40 kV,步长为 $5^\circ/\text{min}$,用单色 $\text{CuK}\alpha$ 射线作衍射测试样品。扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,测试范围为 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$,所有样品进行喷金处理,利用配备有 EDS 的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜分析样品的化学组成、微观结构。利用美国 Nicolet 公司生产的 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进

一步确定样品的化学组成及结构。

2 结果和讨论

V5 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, $2\theta = 24.8^\circ, 27.08^\circ, 32.7^\circ, 43.8^\circ$ 及 50.07° 出现的特征峰分别对应于球霏石晶体的(110)、(112)、(114)、(300)、(118)晶面,表明反应确实生成了球霏石^[13]。

利用 FT-IR 进一步分析球霏石的结构,如图 2 所示。从图 2 可以看出,744.4、874.2、1 084.4 cm^{-1} 和 1 465.7 cm^{-1} 处出现的振动带主要归结于球霏石 C—O 键的弯曲伸缩振动^[14]。

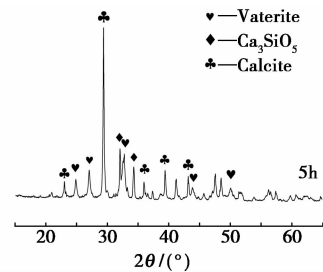


图 1 样品 V5 的 XRD 图谱

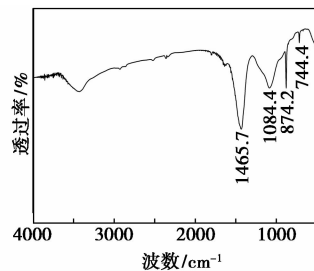


图 2 Ca_3SiO_5 骨水泥水化后的 V5 红外谱图

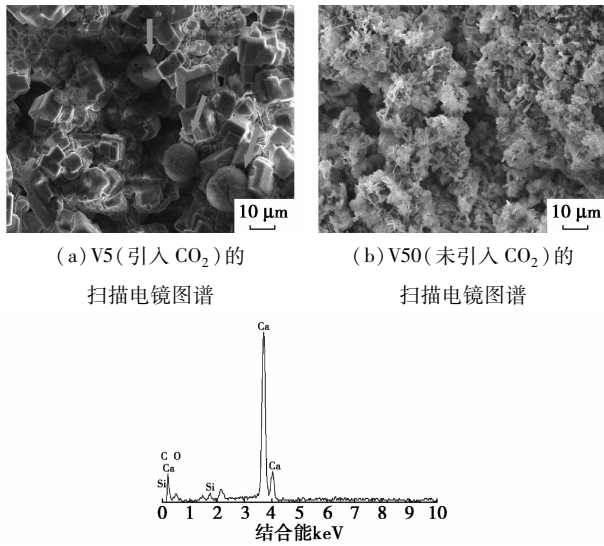
样品的扫描电镜图如图 3 所示。从图 3(a) 可以看到很多球形的粒子分布在 V5 的表面。从图 3(b) 可以看出,V50 的表面没有发现球形粒子。为

(上接第 67 页)

- [5] 李正雄. 2-氯-5-三氟甲基吡啶合成及应用研究[J]. 精细与专用化学品, 2004, (7): 16-19.
- [6] Takao A, Kanichi F, Junichi K, et al. Process for producing 2-chloro-5-trichloromethyl pyridine: US, 7502279A [P]. 1980-12-23.
- [7] Ryuzo N, Kanichi F, Isao Y, et al. Process for producing pyridine derivatives having a trifluoromethyl group at beta-position thereof: US, 12475780A [P]. 1981-09-08.
- [8] 魏礼超, 李学武, 王通善, 等. 2-氯-5-三氟甲基吡啶和 2-氯-3-三氟甲基吡啶的合成方法: CN, 201210395552. 8 [P]. 2013-

01-16.

- [9] 刘海岛, 尹秋响. 熔融结晶及其耦合技术研究的进展[J]. 化学工业与工程, 2004, (5): 367-371.
- [10] Wynn N P. Separate organics by melt crystallization [J]. Chemical Engineering Progress, 1992, 88(3): 52-60.
- [11] Micovic J, Beierling T, Lutze P, et al. Design of hybrid distillation/melt crystallisation processes for separation of close boiling mixtures [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, 67: 16-24.
- [12] 付高辉. 熔融结晶分离对间硝基氯苯的研究[D]. 天津: 天津大学, 2005. ■

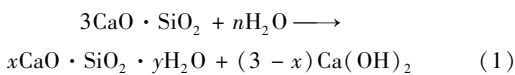


(a) V5(引入 CO₂) 的扫描电镜图谱
(b) V50(未引入 CO₂) 的扫描电镜图谱
(c) 球形粒子的 EDS 谱图(箭头所示)

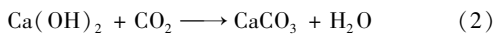
图 3 通入 CO₂ 前后的扫描电镜图谱以及 V5 的能谱图

了进一步确认球形粒子的组成,使用 EDS 对球形粒子进行了进一步的分析。从图 3(c) 可以看出,样品中含有 Ca、C、O、Si。Ca、C、O 的出现更加确定了这种球形粒子是由球霏石组成的。而硅的出现则是由于 TEOS 中硅的残留。这意味着球霏石是掺杂了硅元素的。

球霏石的形成可以用以下机理进行解释,当 Ca₃SiO₅ 和水混合时,Ca₃SiO₅ 水化过程按照以下反应式进行^[5]:



球霏石是碳酸钙的一种晶型^[15],当引入 CO₂ 到 Ca₃SiO₅ 水泥的水化过程中,将会生成 Ca(OH)₂, Ca(OH)₂ 将会与引入的 CO₂ 继续反应,最终生成了球霏石。反应式如下:



3 结论

通过一种新型环境友好型的方法成功地合成出了球霏石,SEM 和 EDS 的分析结果表明,合成出的球霏石是球形的并且掺杂了硅。这种混合骨水泥在骨组织工程领域展示出了广阔的前景。未来将致力于提高球霏石的转化率,发展硅掺杂的球霏石混合骨水泥的体外测试。

参考文献

[1] Shie M Y, Chen D C H, Wang C Y, *et al.* Immersion behavior of ge-

- latin-containing calcium phosphate cement[J]. *Acta Biomaterialia*, 2008, 3:646-655.
- [2] Zhao W, Wang J, Zhai W, *et al.* The self-setting properties and in vitro bioactivity of tricalcium silicate[J]. *Biomaterials*, 2005, 31: 6113-6121.
- [3] Huan Z, Chang J, Study on physicochemical properties and in vitro bioactivity of tricalcium silicate-calcium carbonate composite bone cement[J]. *Materials in Medicine*, 2008, 8:2913-2918.
- [4] Liu W, Chang J, Yue Z. Physicochemical properties and biocompatibility of tricalcium and dicalcium silicate composite cements after hydration[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 3:560-565.
- [5] Liu W, Chang J. In vitro evaluation of gentamicin release from a bioactive tricalcium silicate bone cement[J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, 8:2486-2492.
- [6] Chen Y, Ji X, Wang X. Facile synthesis and characterization of hydrophobic vaterite CaCO₃ with novel spike-like morphology via a solution route[J]. *Materials Letters*, 2010, 20:2184-2187.
- [7] Fu L H, Dong Y Y, Ma M G, *et al.* Why to synthesize vaterite polymorph of calcium carbonate on the cellulose matrix via sonochemistry process? [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20: 1188-1193.
- [8] Ding S J, Shie M Y, Wang C Y, Novel fast-setting calcium silicate bone cements with high bioactivity and enhanced osteogenesis in vitro[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 8:1183-1190.
- [9] Takeuchi N, Machigashira M, Yamashita D, *et al.* Cellular compatibility of a gamma-irradiated modified siloxane-poly (lactic acid)-calcium carbonate hybrid membrane for guided bone regeneration [J]. *Dental Materials Journal*, 2011, 5:730-738.
- [10] Zhao W, Chang J. Sol-gel synthesis and in vitro bioactivity of tricalcium silicate powders [J]. *Materials Letters*, 2004, 19: 2350-2353.
- [11] Liu W, Chang J, Yue Z. Physicochemical properties and biocompatibility of tricalcium and dicalcium silicate composite cements after hydration[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 3:560-565.
- [12] Okita T, et al. A. Hotta T Wa. Electrospun microfiber meshes of silicon-doped vaterite/poly (lactic acid) hybrid for guided bone regeneration[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 4:1248-1257.
- [13] Zhao D, Jiang J, Xu J, *et al.* Synthesis of template-free hollow vaterite CaCO₃ microspheres in the H₂O/EG system[J]. *Materials Letters*, 2013, 104:28-30.
- [14] Chu D H, Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, *et al.* CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system [J]. *RSC Advances*, 2013, 44:21722-21729.
- [15] Qiao L, Feng Q L, Liu Y. A novel bio-vaterite in freshwater pearls with high thermal stability and low dissolubility[J]. *Materials Letters*, 2008, 12:1793-1796. ■