

文章编号:1673-9981(2009)02-0112-04

生物活性玻璃中硼元素对其模拟矿化能力的影响

高春霞, 李亚东, 王锡刚

(苏州大学材料工程学院无机非金属材料工程系, 江苏 苏州 215021)

摘要:采用X射线衍射、傅立叶红外及扫描电子显微镜技术对生物活性玻璃(0B和1B)中硼元素对其模拟矿化能力的影响规律进行了研究。结果表明:在37℃下,经浓度为0.25 mol/L K_2HPO_4 溶液浸泡10 d后,在两种生物活性玻璃表面形成了碳酸羟基磷灰石,其呈多孔网片状结构,并交叉堆积排列;1B玻璃生物矿化速率较快,所形成的碳酸羟基磷灰石的结构更加完整、堆积更为密集。B元素的加入有利于羟基磷灰石晶体的形核和长大。

关键词:硼硅酸盐玻璃; 微观结构; 形貌; 碳酸羟基磷灰石; 矿化机理
中图分类号: TB34; TG171 **文献标识码:** A

20世纪70年代, Hench教授发现,通过熔融法制备的45S5玻璃在模拟体液(SBF)中浸泡一段时间后,在其表面能够生成(类)骨的碳酸羟基磷灰石(HCA),它在体内可与自然骨组织形成键结合而生长在一起,故称这类玻璃为“生物活性玻璃”^[1-2]。此后,又有多种生物活性玻璃被开发研制出来,如西德Bromerx等人在生物活性玻璃成分的基础上,减少钾、钠含量,增加钙、磷含量,合成了塞拉维托玻璃^[4];日本京都大学的小久保正等人在研制出的A-W微晶玻璃中添加少量的 Al_2O_3 及 B_2O_3 ,研制成BGC人工骨^[3-4]。本世纪初, Richard发现^[5],采用适量 B_2O_3 取代部分 SiO_2 后得到硼硅酸盐玻璃,它在37℃的稀 K_2HPO_4 溶液中浸泡一段时间后可发生矿化反应,生成碳酸羟基磷灰石,而且其生成速率比硅酸盐45S5玻璃快得多, B_2O_3 的引入有助于玻璃活性的提高。所以,硼硅酸盐玻璃作为生物医用材料的应用前景被越来越多的学者所关注。

研究表明^[3,5],以45S5玻璃为基础,用 B_2O_3 取代部分 SiO_2 后会明显影响羟基磷灰石晶体的形成速率,但更深入的研究尚不多见,对B元素在生物玻璃矿化过程中所起的作用尚不明确。为此,本文对45S5硅酸盐玻璃(0B)和硼硅酸盐玻璃(1B)进行了

生物矿化模拟实验,通过对反应产物的晶体结构、形貌特征及主要基团进行分析研究,进一步探讨了硼硅酸盐生物玻璃在稀 K_2HPO_4 溶液中的矿化机理及B元素对矿化产物晶体结构、微观形貌的影响规律,并对两种生物活性玻璃的矿化能力进行了评估。

1 实验部分

1.1 玻璃的制备

选用 SiO_2 、 H_3BO_3 、 $CaCO_3$ 、 Na_2CO_3 和 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 等分析纯试剂作为原料,采用熔融法制备了0B和1B生物活性玻璃。两种玻璃的组成成分列于表1。

表1 0B和1B生物活性玻璃的组分
Table 1 Component of 0B and 1B bioactive glasses

试样	w/%				
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	P_2O_5
0B	45.0	—	24.5	24.5	6.0
1B	29.3	17.0	24.0	23.9	5.8

收稿日期:2008-08-04

作者简介:高春霞(1982-),女,江苏盐城人,硕士研究生。

首先根据表1中各氧化物的组分配比,准确称取各种原料,经混合均匀后装入铂金坩锅中进行熔制,玻璃熔制温度为1200~1500℃,熔制保温时间为2 h.然后用钢板冷压法快速将熔化好的玻璃液淬冷成碎片,再将冷却后的玻璃碎片进行粉碎,并在玛瑙研钵中研磨成粉末,最后用不锈钢筛网过筛,获得颗粒直径为231~356 μm的玻璃粉末.

1.2 生物矿化实验

称取上述两种玻璃粉末各1 g,将它们分别浸入0.1 L的 K_2HPO_4 溶液中进行生物矿化模拟实验, K_2HPO_4 溶液的浓度为0.25 mol/L,用浓度为0.1 mol/L的HCl溶液调整 K_2HPO_4 溶液的pH值,使其最终的pH=7.0.生物矿化模拟实验的温度为(37±1)℃,反应时间10 d,待反应结束后将玻璃粉末取出,经去离子水洗涤三次后放入(90±1)℃的恒温箱内干燥12 h,供生物矿化能力分析评估时使用.大量实验证明^[6-7],可以用玻璃在稀 K_2HPO_4 溶液中浸泡时的矿化能力来评价生物活性玻璃的体外生物活性.

1.3 仪器

采用KBr压片技术制备分析样品,样品质量为0.01 g.采用荷兰产X/Pert-Pro MPD型X射线衍射仪对矿化产物的晶体结构进行分析,选用Cu靶,辐射波长 $\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm,扫描范围为10°~70°,步长为0.05°;用ProStar LC240型富利叶红外谱仪进行红外分光光度分析,分析的波数范围为400~4000 cm^{-1} ;用S-4700型扫描电镜对矿化产物的形貌进行SEM观察.

2 结果与讨论

2.1 矿化产物的晶体结构及矿化能力

图1为0B和1B两种玻璃矿化前后及标准羟基磷灰石(HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)的XRD谱.从图1可以看出,矿化后两种玻璃的XRD谱与矿化前的相比均有显著变化,而且矿化后二者的衍射峰强度、峰形也有差异;与标准羟基磷灰石的XRD图谱相比,它们的衍射峰强度较低,峰形较宽.这表明两种玻璃均发生了明显的矿化反应,形成了羟基磷灰石晶体,但在相同条件下,两种玻璃的矿化能力有一定的差别.

从矿化反应10 d的0B玻璃的XRD谱中的衍射峰强度来看,其衍射峰强度均较低,峰形不完整且明显宽化,这说明羟基磷灰石晶体发育不完全.这主要是因为0B玻璃中 SiO_2 含量较高,在玻璃中存在大量的由—Si—O—Si—四面体构成的完整网络,且网络的结构较稳定致密、结合强度较高,使0B玻璃在 K_2HPO_4 溶液中水解及离子交换的速度较低,反应较慢,致使在0B玻璃表面形成的 SiO_2 凝胶层较薄.所以, Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 离子在 SiO_2 凝胶层中的扩散速度较低,羟基磷灰石晶体在 SiO_2 凝胶中不易形核且长大进程缓慢.相比之下,矿化反应10 d的1B玻璃的XRD谱的衍射峰强度均较高,峰形也比较完整,这说明1B玻璃矿化产物的生成量较多且晶体发育较完整.当0B玻璃中的 SiO_2 被部分 B_2O_3 取代后,即在1B玻璃中由—Si—O—Si—四面体构成的网络完整性变差,并部分被—B—O—B—四面体或三角体构成的网络取代.由于—B—O—B—形成的网络结合强度较弱,在水解过程中极易遭到破坏,从而使得玻璃中的 Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 等离子极易溶出和扩散.在相同条件下,玻璃中B含量越高,其矿化过程中的失重就越大,失重速度也越快^[5].由于玻璃矿化过程中的失重是离子溶出和羟基磷灰石晶体形核长大过程的结果,因此,玻璃的失重大小从一个侧面反映了羟基磷灰石晶体的形成速率及程度.所以,玻璃中B元素的加入有利于羟基磷灰石晶体的形核和长大.

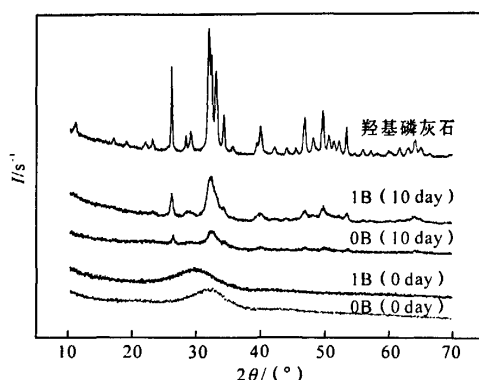


图1 0B和1B生物活性玻璃矿化前后的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of 0B and 1B bioactive glasses before and after reacted

2.2 矿化产物的红外吸收

图2为0B和1B玻璃矿化前后的FTIR谱及标准羟基磷灰石的FTIR谱.从图2可见,在矿化前0B玻璃的FTIR谱中,在 926 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由Si—O—Si伸缩振动所致.该峰位置移动主要

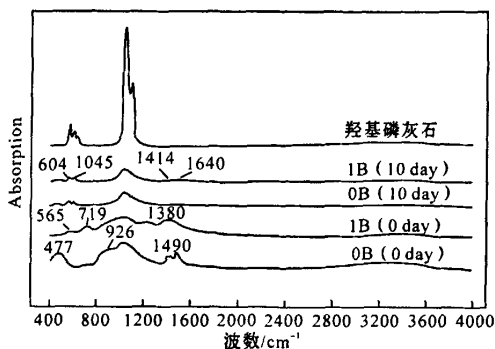


图2 0B和1B生物活性玻璃矿化前后的FTIR谱

Fig. 2 FTIR patterns of 0B and 1B bioactive glasses before and after reacted solution

是由Si—O—Si键角变化大小决定,并且随 SiO_4^{4-} 离子聚合度的降低,该峰向低波数移动^[8].另外,在 477 cm^{-1} 处是Si—O—Si弯曲振动峰.由于矿化前0B玻璃中 P_2O_5 含量相对于其它组分较低,加之P—O振动峰处于 $910\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 范围,与处于 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范围的Si—O伸缩振动峰有一定重合^[9],所以反

映不出该振动峰.从反应前0B及1B玻璃的谱带峰形来看,峰形都较弥散,说明它们是非晶态,具有无定形结构特征.经矿化10 d后,从0B及1B玻璃的FTIR谱中可以看出,在 604 及 557 cm^{-1} 处有两个强度较高、较尖锐的双吸收峰,此成对出现的双吸收峰是结晶态的P—O弯曲振动所致,它与 1045 cm^{-1} 处由P—O伸缩振动所致的高强度吸收峰共同作为结晶态羟基磷灰石(HA)形成的特征峰^[11].这表明,在两种玻璃表面都生成了HA晶体.此外,在 1414 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处还发现有较弱的吸收谱线,这可能是由 CO_3^{2-} 中的C—O振动引起的.出现这一吸收峰可能是因为空气中的 CO_2 进入溶液中,并在羟基磷灰石晶体形成过程中取代了部分 PO_4^{3-} 基团,生成碳酸羟基磷灰石(HCA)的结果^[10].由图2还可知,反应10 d后0B玻璃在 480 cm^{-1} 处的Si—O弯曲振动吸收峰依然存在,这说明0B玻璃中的—Si—O—Si—网络较为稳定^[12].从0B和1B玻璃的FTIR谱对比可以看出,1B玻璃的P—O特征峰较之0B玻璃的强一些.这也进一步说明,1B玻璃中B元素有助于羟基磷灰石晶体的形成.

2.3 矿化产物的微观形貌

图3为0B和1B玻璃矿化后产物形貌的SEM照片.从图3可以看到,两个样品表面都已被多孔的HCA层所覆盖,矿化产物呈片状,并交叉堆积排列呈多孔网状结构,1B玻璃表面堆积的矿化产物比0B玻璃表面的更为密集.

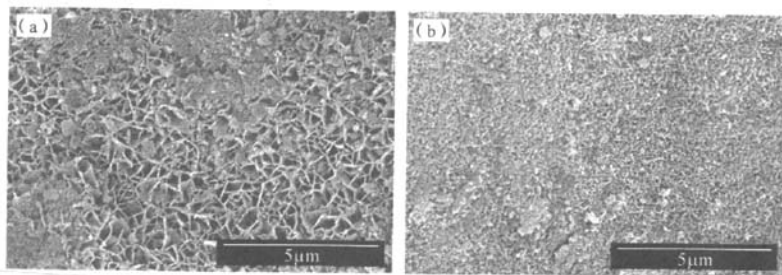


图3 0B和1B生物活性玻璃矿化产物微观形貌的SEM照片

(a)0B;(b)1B

Fig. 3 SEM images of 0B(a)and 1B(b)bioactive glasses after reacted

如前所述,Si是以—Si—O—Si—四面体的形式存在于玻璃中,而B是以—B—O—B—四面体或三面体形式存在.—B—O—B—三面的存在使得1B

玻璃中出现层状结构,层与层之间以弱的分子键相连接,从而使其化学稳定性降低^[13].所以,含B的1B玻璃在同样条件下矿化速度较0B玻璃快.1B玻

璃在 K_2HPO_4 溶液中浸泡时,由于—B—O—B—形成的网络结合强度较弱,从而使得玻璃中的 Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 等离子极易溶出和扩散。同时,在水解时 1B 玻璃中的—Si—O—Si—网络容易遭到破坏,所形成的 SiO_2 凝胶层缺陷较多,有利于羟基磷灰石晶体在 SiO_2 凝胶层中形核和长大,使得 1B 玻璃的矿化速率明显比 0B 玻璃的快,所形成的碳酸羟基磷灰石堆积更为密集。由此可见,0B 和 1B 两种硼含量不同的生物活性玻璃,在 K_2HPO_4 溶液中浸泡 10 d 后,所生成的碳酸羟基磷灰石微观形貌的变化与 XRD 和 FTIR 谱显示的变化规律基本吻合。

3 结 论

在温度 37℃ 条件下,经浓度为 0.25 mol/L 的 K_2HPO_4 溶液浸泡 10 d 后,硅酸盐玻璃(0B)和硼硅酸盐玻璃(1B)的表面均发生矿化反应,形成碳酸羟基磷灰石(HCA)。生物矿化获得的碳酸羟基磷灰石呈片状交叉堆积排列并呈多孔网状结构,其微观形貌主要与硼含量有关。在相同条件下,含硼的硅酸盐玻璃生物矿化速率较快,所形成的碳酸羟基磷灰石结构更加完整、堆积更为密集。结合 XRD 和 FTIR 谱分析可知,生物活性玻璃的矿化能力与硼元素有较大关系,硼的加入有利于羟基磷灰石晶体的形核和长大。

参考文献:

[1] LARRY L H. Bioceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(7):1705-1727.

- [2] LARRY L H. Bioceramics: from concept to clinic[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(7):1487-1510.
- [3] 蔡玉荣,武军,周廉. 生物玻璃材料研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16 (12):40-42.
- [4] 周智华,阮建明. 生物玻璃及其复合材料的研究进展[J]. 化学通报, 2005(11):1-6.
- [5] RICHARD M N C. Bioactive behavior of a borate glass [D]. Missouri: University of Missouri-Rolla, 2001.
- [6] 宁佳,王德平,黄文岳. 硼硅酸盐生物玻璃的制备及其体外生物活性和降解性[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34 (11): 1327-1329.
- [7] LI Y D, RAHAMAN M N, BALBS, et al. Conversion of bioactive borosilicate glass to multilayered hydroxyapatite in dilute phosphate solution[J]. Am Ceram Soc, 2007, 90 (12):3804-3810.
- [8] DUCHEYNE P. Material characteristics versus in vivo behavior[J]. J Biomed Mater Res, 1987, 21:219.
- [9] CHEN Q Z, THOMPSON I D, BOCCACCINI A R. 45S5 bioglass (R)-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27(11): 2414-2425.
- [10] 王德平,黄文岳. 玻璃基生物医用材料的研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(5):36-38.
- [11] LARRY L H, PASCHALL H A. Direct chemical bonding between bioactive glass-ceramic materials and bone [J]. J Biomed Mater Res Symp, 1973 (4):25-27.
- [12] KOKUBO T, LTO S, HUANG Z T, et al. Ca-P-rich layer formed on high strength bioactive glass-ceramic A-W[J]. Biomed Mater Res, 1990, 24:331-333.
- [13] 王德平,黄文岳. 一种新型的骨组织工程用支架材料的制备与性能表征[J]. 功能材料, 2007, 38(2):302-304.

Influence of boron element in bioactive glasses on its simulation mineralization ability

GAO Chun-xia, LI Ya-dong, WANG Xi-gang

(Department of Inorganic and Nonmetallic Material Engineering, School of Materials Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The influence rule of boron element in the bioactive glasses(0B and 1B) on its simulation mineralization ability was investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the surfaces of two kinds of bioactive glasses have been converted to carbonated hydroxyapatite (HCA) crystals after immersed in 0.25M K_2HPO_4 solution at 37℃ for 10 days which assumes the flake-like shape, and the overlapping arrangement assumes the porous network structure. Under the same conditions, the mineralization rate of the 1B bioactive glass is faster, and the HCA crystals precipitated on its surface are more complete and stacked in more dense structure. The addition of boron element is help to the nucleation and growth of the HCA crystals.

Key words: borosilicate glass; microstructure; morphology; carbonated hydroxyapatite crystal; mineralization mechanism