

不同基板对羟基磷灰石生长的影响

陈珈璐^{1,2}, 戴国亮², 李维火¹

(1. 安徽工业大学材料学院, 安徽 马鞍山 243011;

2. 中国科学院力学研究所 中国科学院微重力重点实验室, 北京 100190)

摘要: 人体骨骼的主要成分是羟基磷灰石 (HAP)。本文通过共混制备聚二甲硅氧烷 (PDMS) / HAP 和 PDMS/生物玻璃复合材料作为生长基板, 模拟体液 (SBF) 做生长溶液, 研究了不同基板上 HAP 的生长。研究发现 HAP 晶体在 PDMS 复合材料上比在生物玻璃上生长更快, 尺寸更大。

关键词: 晶体生长; 羟基磷灰石; 基板; 模拟体液

引言

骨骼的矿化受到基板的调控, 人骨的主要成分是羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HAP)。HAP 具有良好的生物相容性和优异的机械性能, 并广泛地存在于人体的骨骼、牙齿中^[1], 是人体骨骼中含量最高的无机盐。在人体内, 骨骼的矿化是在成骨细胞等细胞及生物大分子的参与、调控下完成的^[2-3]。

HAP/高分子生物材料是一种具有良好生物相容性的生物活性材料, 广泛地应用于生物医学材料领域, 是生物材料研究的重点之一^[4-11]。HAP 的制备工艺包括固相反应法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、机械化学法、微乳液法, 等多种制备方法^[12-15]。为了能更加充分地研究 HAP 的矿化过程, 本文中采取了模拟体液法从而实现了 HAP 的晶体生长。

为此, 本研究工作采用了三种平板状 HAP 生长基板。三种基板分别是生物玻璃, 混合 HAP 纳米颗粒的聚二甲硅氧烷 (PDMS), 和 PDMS 与生物玻璃的复合材料。研究工作比较了不同基板上生长 HAP 晶体。

1 实验

1.1 试剂和仪器

实验所用的试剂均为分析纯, HCl 浓度为 35%, 实验所用水均为去离子水。HAP 纳米颗粒粒径为 100-150nm。使用的主要仪器有 D8 Advance X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司), FEI Sirion400NC 扫描电镜 (美国 FEI 公司)。

1.2 基板的制备

本实验中选用了三种不同的生长基板, 分别是 45S5 生物玻璃, PDMS/HAP 复合材料, PDMS/生物玻璃复合材料。制备复合材料过程中, 按照一定的质量比称量好 PDMS 和 HAP

纳米颗粒, 本实验中添加物含量都为 30% (质量百分比), 经过压片处理, 便可以得到共混较好的 PDMS/HAP 复合材料。用同样的方法可以制得 PDMS/生物玻璃复合材料。为了露出 HAP 生长所需的成核位点, 对制备的复合材料表面进行破坏, 剪成 1 cm² 左右的小片状, 便可以用来进行 HAP 晶体生长实验。

1.3 HAP 的生长

HAP 的生长在 SBF 中进行。按照文献 [16] 配制 SBF, 为了保证 HAP 的生长, 实验中配制了 1.5 倍的 SBF 溶液 (1.5 × SBF)。将配制好的 SBF 恒温在与人体相同的 37 ± 0.5 °C 左右, 再把 1 cm² 左右的生长基板浸入其中。用 Tris 和 1.0M-HCl 调节模拟体液的 pH 在 7.40 ± 0.05 之间, 基板分别在静止的 SBF 中生长 1、3、5 天后取出, 然后用去离子水清洗两遍, 自然干燥。

1.4 HAP 晶体尺寸统计方法

对实验中所得的 SEM 图片通过 Image J 软件进行处理, Image J 软件可以大致测出 HAP 多孔表面的孔的面积及周长, 根据其构成孔的边的数目可以求出每个边的长度。由于单个的误差量比较大, 所以在 SEM 图中选择一个较大的区域进行大量的统计以减少误差。

2 结果与讨论

PDMS/HAP, PDMS/生物玻璃, 纯生物玻璃为基板生长的样品, 经过 XRD 分析后发现, 各主要衍射峰与 HAP 的标准图谱 (JCPDS #9-432) 基本一致, 并未发现其他物质的衍射峰, 表明本文各种条件下生长出的样品均为 HAP。

通过实验发现, 采用本实验方法生长 HAP 时, HAP 晶体

生长 5 天后基本停止生长。生长不同时间后三种不同的基板上生长的 HAP 形貌如图 1 所示。可以看出, HAP 层的形貌主要呈现出团簇状, 仔细观察可以发现, 这种团簇状晶体表面布满小孔, 每个小孔均由数个纳米量级的 HAP 晶体相互围绕而形成。从生长一天后的情况来看, 采用 PDMS/HAP 和 PDMS/生物玻璃作为基板时 HAP 生长速度明显快于采用生物玻璃作为基板的情况。

为进一步分析, 我们选取 HAP 生长第三天的扫描电镜观

察结果 (即图 1 (b), (e) 和 (h)) 用 Image J 软件进行了处理, 所得结果如图 2 所示。可以看出, 对于小于 100nm 的 HAP 晶体, 生物玻璃基板上这部分的比例最大, 而 PDMS/HAP 和 PDMS/生物玻璃比例则基本相同; 但对于 HAP 晶体尺寸大于 100nm 的情况, 则刚好相反, 生物玻璃基板上, 大尺寸 HAP 的比例较其他两种基板要明显小。这说明了在 PDMS/HAP 和 PDMS/生物玻璃基板上, HAP 晶体的生长速度明显快于在纯生物玻璃上生长。

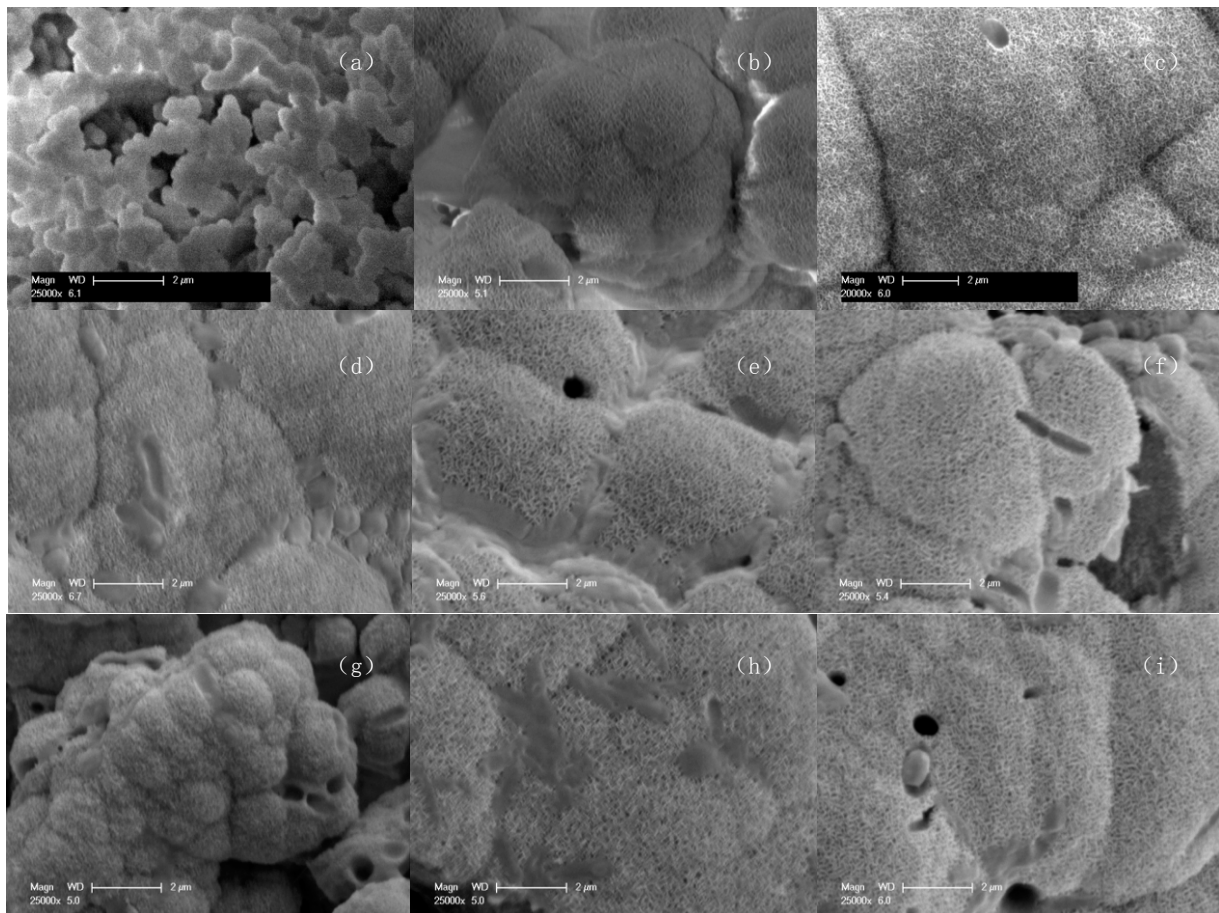


图 1 不同基板上的不同天数的羟基磷灰石的生长情况

Fig. 1 SEM images of HAP on different substrates with different days

(a) (b) (c) 分别为生物玻璃上 HAP 生长 1 天, 3 天, 5 天; (d) (e) (f) 分别为 PDMS/HAP 上 HAP 生长 1 天, 3 天, 5 天;
(g) (h) (i) 分别为 PDMS/生物玻璃上 HAP 生长 1 天, 3 天, 5 天

(a) (b) (c) are the images of HAP grown on bioglass for 1 day, 3days and 5days; (d) (e) (f) are the images of HAP grown on PDMS/HAP for 1 day, 3days and 5days; (g) (h) (i) are the images of HAP grown on PDMS/bioglass for 1 day, 3days and 5days;

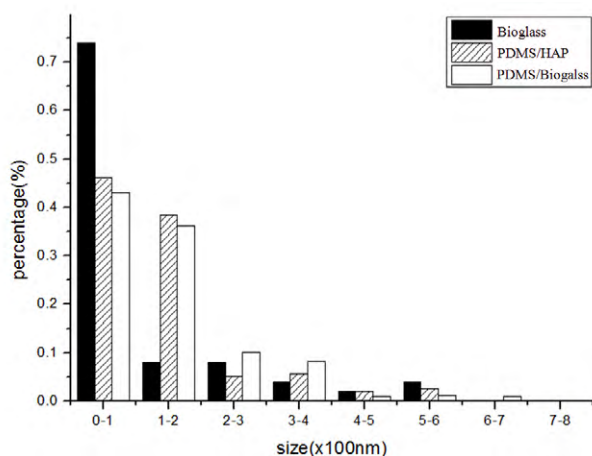


图2 不同基板生长三天的HAP晶体尺寸统计图

Fig.2 Size of HAP grown on different substrates for 3 days

3 结论

通过 SBF 中不同基板生长 HAP 晶体实验,可以得出作为三种基板的 HAP 晶体生长速度大小顺序依次为 PDMS/HAP, PDMS/生物玻璃, 纯生物玻璃。且在 PDMS/HAP 和 PDMS/生物玻璃基板上生长的 HAP 晶体尺寸明显大于纯生物玻璃上的 HAP 晶体。

参考文献

- [1] 邹超, 翁文剑, 李延报, 等. 湿化学法制备磷酸钙/胶原复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(3): 287-290.
- [2] Stayton P. S, Drobny G. P, Shaw W. J, et al. Molecular recognition at the protein-hydroxyapatite interface[J]. Critical Reviews in Oral Biology And Medicine, 2003, 14(5): 370-376.
- [3] Mann S. Biomaterialization: Principles and concepts in bioinorganic materials chemistry [M]. London: Oxford University Press, 2001: 6-23.
- [4] 郭子建, 孙为银. 生物无机化学[M]. 科学出版社, 2006.
- [5] 沈卫, 顾燕芳, 刘昌胜, 等. 羟基磷灰石的表面特性[J]. 硅酸盐通报, 1996(1): 45-58.
- [6] Walsh D, Kingston J L, Heywood B R, et al. Influence of monosaccharides and related molecules on the morphology of hydroxyapatite [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 133(1-2): 1-12.
- [7] Gao M, Wang Y, Guo C, et al. Preparation of ultrahigh-aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers in reverse micelles under hydrothermal conditions [J]. Langmuir, 2004, 20(11): 4784-4786.
- [8] Mann S, Ozin G A. Synthesis of inorganic materials with complex form[J]. Nature, 1996, 382(6859): 313-318.
- [9] 张俊, 王德平, 姚爱华, 等. 纳米羟基磷灰石对 Ni²⁺ 的吸附性能及机理研究[J]. 无机材料学报, 2009, 24(2): 269-274.
- [10] Matsumoto T, Okazaki M, Inoue M, et al. Crystallinity and solubility characteristics of hydroxyapatite adsorbed amino acid[J]. Biomaterials, 2002, 23(10): 2241-2247.
- [11] Lu H B, Ma C L, Cui H, et al. Controlled crystallization of calcium phosphate under stearic acid monolayers[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 155(1-2): 120-125.
- [12] Young R A, Holcomb D W. Variability of hydroxyapatite preparations[J]. Calcified Tissue International, 1982, 34: S17-S32.
- [13] Bose S, Saha S K. Synthesis of hydroxyapatite nanopowders via sucrose templated sol-gel method [J]. Journal of The American Ceramic Society, 2003, 86(6): 1055-1057.
- [14] Liu H S, Chin T S, Lai L S, et al. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method [J]. Ceramics International, 1997, 23(1): 19-25.
- [15] Bernard L, Freche M, Lacout J L, et al. Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature-influence of purity of the raw material [J]. Powder Technology, 1999, 103(1): 19-25.
- [16] Oyane A, Kim H M, Furuya T, et al. Preparation and assessment of revised simulated body fluids [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2002, 65A(2): 188-195.