

# 珊瑚水热转换羟基磷灰石中的影响因素

徐 晔, 王大志\*, 汤洪高

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

王会信

(中国军事医学科学院基础医学研究所, 北京 100850)

**摘 要:** 分别在不同的反应温度、不同的 pH 值、加矿化剂与否的条件下, 将滨珊瑚水热转换为珊瑚羟基磷灰石。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分别对产物和中间产物的物相和微结构进行了分析。发现不同条件下存在有不同的反应路径。考察了反应温度、pH 值和矿化剂对珊瑚水热反应的影响。

**关键词:** 珊瑚羟基磷灰石; 水热交换; 矿化剂; pH 值

**中图分类号:** TQ174.759 **文献标识码:** A

## 1 前 言

羟基磷灰石具有良好的骨引导性和生物相容性, 可用于临床医学, 以作为人体硬组织等的修复替换材料<sup>[1,2]</sup>。但是化学合成的羟基磷灰石因其孔隙结构达不到骨内向生长的结构要求, 临床应用受到一定的限制。随着海洋资源的研究和开发, 海珊瑚具有与人体骨组织结构相类似的相互连通的孔隙结构被发现。Roy 首先将海珊瑚通过水热交换处理, 使珊瑚碳酸钙转变成珊瑚羟基磷灰石<sup>[3]</sup>。通过水热交换处理得到的珊瑚羟基磷灰石既具有羟基磷灰石良好的生物相容性, 又保持了珊瑚的原始孔隙结构。但是珊瑚水热转换羟基磷灰石的整个过程和其中反应的影响因素并不清楚。本文通过对水热反应条件的控制, 考察了反应温度、pH 值和矿化剂对珊瑚水热转换反应的影响。利用 XRD、SEM 等方法, 对不同条件下的反应产物进行分析, 为使用海珊瑚制备人工生物陶瓷羟基磷灰石的过程优化提供了依据。

## 2 实验方法

### 2.1 材料制备

珊瑚取自中国南海, 清洗, 烘干, 切割成形(10 × 10 × 5 mm)。将片状珊瑚与等质量的磷酸氢二铵放入高压釜内, 注入约 50 ml 蒸馏水。主要反应如下:

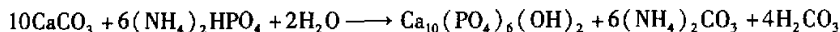


表 1 给出各样品的制备条件。

### 2.2 试样测试

样品的 X 射线衍射物相分析使用的是 D/MAX - γA 转靶 X 射线衍射仪, CuKα 辐射(石墨单色器结合脉冲高度分析器分光)。微结构分析采用的是 Hitachi x - 650 型扫描电子显微镜。

\* 通讯联系人, Email: dzwang@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000 - 09 - 20; 修回日期: 2001 - 01 - 10。

表1 各样品的制备条件  
Table 1 Preparation of the samples

Samples	Preparation
A	Hydrothermal exchange for 2days, 6days, 8days, 10days, 13days, 17days (pH = 8, 140°C)
B	Hydrothermal exchange for 4hours, 8hours, 24hours, 32hours, 48hours (pH = 8, 160°C)
C	Hydrothermal exchange for 2days, 6days, 8days, 10days with $KH_2PO_4$ (pH = 8, 140°C)
D	Hydrothermal exchange for 8hours, 16days, 24hours, 32hours (pH = 9, 160°C)

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 反应温度的影响

图1给出140°C下A组各水热反应阶段产物的XRD衍射图。反应2天后,出现晶化较好

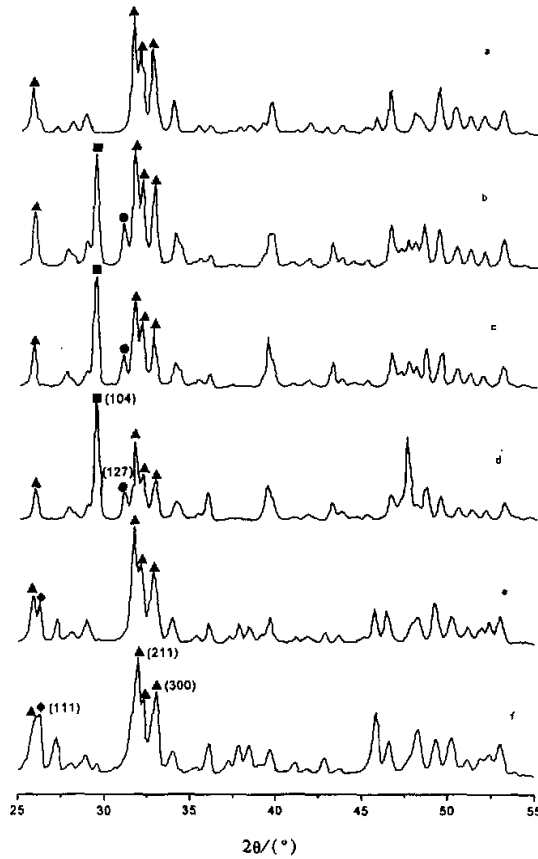


图1 在140°C下反应得到的珊瑚羟基磷灰石的XRD衍射图

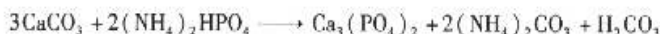
▲ 羟基磷灰石; ◆ 文石; ■ 方解石; ● β-TCP。

a. 2days, b. 6days, c. 8days, d. 10days, e. 13days, f. 17days

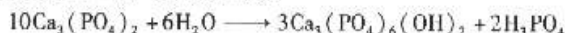
Fig. 1 XRD patterns of coralline hydroxyapatite produced at 140°C

▲ Hydroxyapatite; ◆ Aragonite; ■ Calcite; ● β-TCP

的羟基磷灰石的衍射峰。同时还有碳酸钙文石相的存在。随着反应时间的延长,羟基磷灰石逐渐增多,文石相逐渐减少。8天后,文石的衍射峰消失,出现了碳酸钙方解石相的衍射峰。同时在 $31.1^\circ$ 、 $34.1^\circ$ 、 $27.8^\circ(2\theta)$ ,  $d$ 值分别为0.288、0.256、0.321 nm处发现新的衍射峰(图1c),说明有磷酸三钙( $\beta$ -TCP)生成。这表明水热反应中存在生成 $\beta$ -TCP的另一反应。反应方程为:



上述结果表明在水热交换反应初期,一方面发生文石向羟基磷灰石的转变,另一方面由于方解石在热力学上比文石相更稳定,致使文石相向方解石相转变<sup>[4]</sup>。在反应初期,文石向羟基磷灰石的转变速度要比文石向方解石的转变速度快,所以主要产物是羟基磷灰石。但是随着反应时间的延长,文石向方解石的转变占了主导地位,所以在XRD衍射图上出现了方解石相。由于方解石和 $\beta$ -TCP在结构上的相似使得方解石又向 $\beta$ -TCP转变。17天后,得到的产物是纯的羟基磷灰石(图1f)。反应方程为:



这是因为羟基磷灰石比 $\beta$ -TCP在热力学上稳定,所以 $\beta$ -TCP逐渐转变为羟基磷灰石<sup>[5]</sup>。

在 $160^\circ\text{C}$ 反应温度下B组各水热反应阶段产物的XRD衍射图分析表明,反应过程中没有方解石的出现,而是文石直接转化为了羟基磷灰石。48 h后珊瑚就已经完全转变为羟基磷灰石。可见反应温度越高,文石向羟基磷灰石转变的速度越快,同时抑制了文石向方解石的转变。

### 3.2 矿化剂的影响

在 $140^\circ\text{C}$ 下加入少量矿化剂 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的C组各水热反应阶段产物的XRD衍射图分析表明:加入矿化剂的水热反应过程中并没有发生从文石向方解石的转变,也没有出现 $\beta$ -TCP的衍射峰。文石直接转变成了羟基磷灰石。表明矿化剂 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 促进了文石向羟基磷灰石的直接转变,同时抑制了文石向方解石的转变,整个反应速率加快。

图2 a是滨珊瑚的扫描电镜照片。滨珊瑚具有相互连通的孔结构,有利于体液的循环和

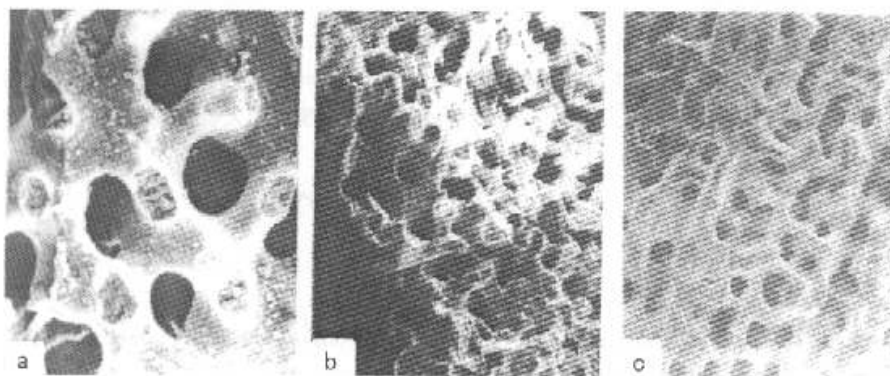


图2 不同样品的扫描电镜照片

- (a) 滨珊瑚, (b)  $140^\circ\text{C}$ 下未加矿化剂完全反应得到的珊瑚羟基磷灰石,  
(c)  $140^\circ\text{C}$ 下加入矿化剂 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 完全反应得到的珊瑚羟基磷灰石。

Fig. 2 SEM photographs of different samples

- (a) Porites, (b) completely exchanged coralline hydroxyapatite without mineralizer at  $140^\circ\text{C}$ ,  
(c) completely exchanged coralline hydroxyapatite with mineralizer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  at  $140^\circ\text{C}$ .

骨组织的附着。图2 b和c分别是140℃下没加矿化剂的A组中和加入矿化剂的C组中已完全交换的产物羟基磷灰石的电镜照片。可以看到,两者都保持了多孔的相互连通的结构,孔径略有增加。在没有加入矿化剂的一组中,孔随着反应的进行逐渐塌陷。但是在加入矿化剂的一组中,孔的变形则很小。这说明矿化剂 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 使得相互连通的孔隙结构保持的更好。

### 3.3 pH值的影响

160℃下用氨水将溶液调至 $\text{pH}=9$ (未加氨水之前的磷酸氢二铵水溶液 $\text{pH}=8$ )的D组中各水热反应阶段产物的XRD衍射图表明:反应过程中总是文石相、方解石相、 $\beta$ -TCP和羟基磷灰石(HA)并存,且反应进行缓慢。这是因为 $\text{H}^+$ 浓度的降低使得文石中 $\text{CO}_3^{2-}$ 的解离和被 $\text{PO}_4^{3-}$ 与 $\text{OH}^-$ 置换变得困难,从而阻止了反应的向右进行。这样就有一部分文石得以向方解石转变。实验结果说明碱性较强的环境不利于珊瑚羟基磷灰石的生成。

## 4 结 论

140℃下珊瑚水热转换羟基磷灰石的反应中发生了文石向方解石、方解石向 $\beta$ -TCP、 $\beta$ -TCP向羟基磷灰石的转变和文石直接转变为羟基磷灰石的两支反应。反应温度的升高加快了文石转变为羟基磷灰石的反应,同时抑制了文石向方解石的转变。140℃下在加矿化剂 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 的水热交换反应中只有文石直接向羟基磷灰石的转变,说明矿化剂 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 同样可以加速文石向羟基磷灰石的转变,并更好的保持了滨珊瑚的相互连通的原始孔隙结构。同时实验结果说明碱性较强的环境不利于珊瑚水热交换反应的进行。

### 参 考 文 献

- [1] Groot K. *Biomaterials*, 1980, 1: 47
- [2] Jarcho M. *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 1981, 157: 259
- [3] Roy D M, Linnehan S K. *Nature*, 1974, 246: 220
- [4] Lippmann F. *Sedimentary Carbonate Minerals*, New York, Springer - Verlag Berlin, 1973: 97.
- [5] Brown W E, Chow L C. *Cements Research Progress*, Westerville, American Ceramic Society, 1986:352

## Study on the Hydrothermal Reaction of Exchange of Porites Into Hydroxyapatite

Xu Ye, Wang Dazhi\*, Tang Honggao

(*Department of Materials Science and Engineering University of  
Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Wang Huixin

(*Basic Medical Institute of Military Medical Science Sinca, Beijing 100850*)

**Abstract** Porous coralline hydroxyapatite (CHA) was produced by hydrothermal conversion of Porites skeleton (aragonite) at different temperatures and pH, with and without mineralizer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  respectively. X-ray Diffraction Analysis (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were employed to characterize the phase composition and structure of products prepared under different conditions. The influences of temperature, pH and mineralizer on the hydrothermal exchange of porites into coralline hydroxyapatite were investigated.

**Key words** Coralline hydroxyapatite, Hydrothermal conversion, Mineralizer, pH

\* To whom correspondence should be addressed. Email: dzwang@ustc.edu.cn