

Study on Preparation and Characterization of β -Cyclodextrin/Hydroxyapatite

Zhenzhen Cui, Aojia Zhou

College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai
Email: 13122829921@163.com, aojia_zhou@dhu.edu.cn

Received: Dec. 21st, 2015; accepted: Jan. 3rd, 2016; published: Jan. 11th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

β -cyclodextrin/hydroxyapatite was prepared by using calcium chloride (CaCl_2) and phosphate (H_3PO_4) as the resource of calcium and phosphorus, respectively. During the synthesis, NaOH was used as pH adjusting agent to control the pH of the solution. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the product. The effects of the concentration of β -cyclodextrin on the size, composition and morphology of the product were investigated. The results showed that β -cyclodextrin could significantly influence the composition and morphology of the product. With the increasing of β -cyclodextrin concentration, the structure of the product grew from the initial random aggregation to needle-like and rodlike structures. The reaction mechanism between β -CD and HAP was discussed on the basis of the special molecular structure of β -CD and its self-assemble property.

Keywords

Hydroxyapatite, β -Cyclodextrin, Rodlike Structures, Reaction Mechanism

β -环糊精/羟基磷灰石的制备与性能研究

崔真真, 周奥佳

东华大学化学化工与生物工程学院, 上海
Email: 13122829921@163.com, aojia_zhou@dhu.edu.cn

收稿日期: 2015年12月21日; 录用日期: 2016年1月3日; 发布日期: 2016年1月11日

文章引用: 崔真真, 周奥佳. β -环糊精/羟基磷灰石的制备与性能研究[J]. 化学工程与技术, 2016, 6(1): 1-6.
<http://dx.doi.org/10.12677/hjct.2016.61001>

摘要

本研究分别以 CaCl_2 和 H_3PO_4 为钙源和磷源, NaOH 为pH调节剂, 成功制备了 β -环糊精(β -CD)/羟基磷灰石(HAP)复合物。借助傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)和扫描电镜(SEM)对反应产物进行了表征, 研究 β -CD浓度对产物的组成、热稳定性、形貌等的影响。结果表明, β -CD可以影响产物组成和形貌, 随着 β -CD浓度的增大, 产物由最初的无规团聚逐渐变成针状、棒状结构。结合 β -CD的分子结构及其自组装性能, 对 β -CD与HAP的反应机理进行了初步探讨。

关键词

羟基磷灰石, β -环糊精, 棒状, 作用机理

1. 引言

羟基磷灰石(简称 HAP)是人体和动物骨骼中的主要无机成分, 是一种微溶于水的磷酸钙盐, 化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 有良好的生物相容性和生物活性, 能与骨形成很强的化学结合[1] [2], 是一种重要的生物医用材料[3] [4]。

制备 HAP 的方法有很多种, 比如共沉淀[5]、溶胶凝胶[6]、水热法[7]等。随着科技的发展, 人们发现较小尺寸的材料具有非常独特的物理和化学性质, 所以如何制备分散均匀、颗粒尺寸较小的 HAP 成为了人们的研究方向。从 20 世纪 30 年代对 β -环糊精(β -CD)的研究至今, 发现 β -CD 由于具有特殊的筒结构能形成包埋复合物, β -CD 能和许多无机、有机分子结合成主客体包合物, 并能改变被包含物的化学和物理性质。有文献[8] [9]报道在羟基磷灰石的形成过程中, 加入 β -CD, 利用大分子特殊的空间立体结构, 诱导 HAP 的生长, 使其具有特定的形貌, 如棒状、球状, 并且还能改善 HAP 的团聚现象。本文在制备 HAP 的过程中加入 β -CD, 分析讨论了两相间的作用机理, 探究讨论了 β -CD 浓度对产物的组成、形貌和热稳定性的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验药品

药品: β -环糊精(β -CD, 分析纯)、 CaCl_2 (分析纯)、 H_3PO_4 (分析纯)、 NaOH (分析纯)、无水乙醇(分析纯)。

2.2. 产物制备

按照 $\text{Ca/P} = 1.67$ 的比例配制 CaCl_2 和 H_3PO_4 水溶液; 用质量分数 5% 的 NaOH 溶液调节 H_3PO_4 水溶液的 pH 为 13; 将不同质量的 β -CD (质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 2%, 5%)加入到上述 H_3PO_4 溶液中, 搅拌溶解; 将 β -CD/ H_3PO_4 混合液转移至三口烧瓶中, 放于恒温磁力搅拌器中, 90°C 条件下剧烈搅拌, 用分液漏斗将 CaCl_2 溶液逐滴加入到上述混合液中, 搅拌反应 5 h。反应结束后抽滤, 水洗, 醇洗, 在 90°C 下烘干 24 h, 研磨。

2.3. 产物表征

采用 KBr 压片法使用 NLXUS-670 型傅里叶变换红外光谱仪对不同条件下制备的产物进行红外测试, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32, 波长范围 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 采用 TG209 T1 热重分析仪(德国 NETZSCH

公司)对产物进行 TG 测试, 升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 室温 -900°C , 氮气氛围, 参比物为 Al_2O_3 ; 采用 TM-1000 型扫描电子显微镜观察产物的表面形貌。

3. 实验结果与分析

3.1. β -CD 浓度对 β -CD/HAP 复合物组成的影响

由图 1 可以看出, 所有谱图在 563 cm^{-1} 、 604 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} 、 1035 cm^{-1} 、 1090 cm^{-1} 附近出现了 PO_4^{3-} 的振动吸收峰[10] [11]。曲线 a 在 3442.29 cm^{-1} 存在 -OH 伸缩振动吸收峰, 加入 β -CD 后, 样品的特征峰位置虽未发生明显变化, 但会随着 β -CD 浓度的增加而变宽变弱(曲线 b、c) [9]。曲线 b 和 c 在 2922 cm^{-1} 、 1384 cm^{-1} 、 692 cm^{-1} 出现了 $-\text{CH}_2-$ 的振动峰; 在 871 cm^{-1} 和 816 cm^{-1} 附近出现 C-H 键的面外弯曲振动峰; 同时在 2360 cm^{-1} 左右出现新峰, 这是 β -CD 分子 C_6 位上的 -OH 和 Ca^{2+} 作用, C_6 位上 C-H 键伸缩振动引起的[10]; β -CD 中的 -C-O- 的伸缩振动峰由于反应连接了 Ca^{2+} 而发生位移, 由 1230 cm^{-1} 移动到 1195 cm^{-1} 处[12]; 曲线 a 中 630 cm^{-1} 处出现的 -OH 的变形振动峰在曲线 b 和 c 中消失, 这是加入 β -CD 后, β -CD 的 -OH 和 Ca^{2+} 发生反应形成 HAP 的成核位点, 形成的狭小空间使得 -OH 振动受到空间阻碍的结果。曲线 a、b、c 在 $1399\sim 1461\text{ cm}^{-1}$ 出现较弱的 CO_3^{2-} 特征谱带, 是 CO_3^{2-} 进入磷灰石结构的重要标志, 说明合成的 HAP 部分 PO_4^{3-} 被少量的 CO_3^{2-} 取代, 这是由于在 HAP 的形成过程中空气中的二氧化碳进入 HAP 的晶格中引起的[11], 制备的产物可能存在碳酸盐的副产物。从红外谱图中分析可以看出, 当 β -CD 处于较高碱性条件下, C_6 位置上去质子化的 -OH 更易与 Ca^{2+} 结合, 成为 HAP 的成核中心[13]-[15], 形成 β -CD 和 HAP 的复合物。

3.2. β -CD 浓度对 β -CD/HAP 复合物热稳定性的影响

由图 2 可知, 不加 β -CD 的产物(曲线 a)在室温 -100°C 、 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 和 $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 有三次明显失重, 100°C 以下是产物吸附水蒸发引起的, $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 是产物失去结晶水的失重, $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的失重是 HAP 发生脱羟基作用失去晶格水分解成氧磷灰石所导致的[16]。图 2 中最终平衡时的产物(曲线 b 和 c)的失重率比未加 β -CD 的产物(曲线 a)分别高 0.6% 和 1%, 所以可以看出产物 b 和 c 中含有部分 β -CD。由图 3 可以看出随着 β -CD 浓度的增大, 产物(曲线 b 和 c)在 $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 由于 HAP 失去晶格水引起的失重率越来越小, 当加入的 β -CD 增大到 5% 时, 样品在 $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 由于 HAP 晶格分解导致的失重率为 0, 说明 β -CD 的加入可以提高羟基磷灰石的热稳定性。

3.3. β -CD 浓度对 β -CD/HAP 复合物表面形貌的影响

由图 4 可以看出, 不加入 β -CD 时产物为无规团聚(a), 随着 β -CD 浓度的增加变成针状(b), 经历较团聚的短棒状(c, d), 再变成相对均一的棒状结构(e)。在不加入 β -CD 时, 直接为沉淀法生成 HAP, 得到的产物是无规团聚的; 0.5% 的 β -CD 影响下形成的为针状结构, β -CD 浓度为 1% 时针状和棒状结构同时存在; 当增加到 2% 时, 针状全部转为较不均匀的棒状结构; 当增加到 5% 时, 产物生长成均匀的棒状结构。这是由于碱性环境中 β -CD 分子上的 C_6 位置上的 -OH 首先结合 Ca^{2+} [13]-[15], 由于电荷的相互作用力, 周围聚集大量的 PO_4^{3-} 和 OH^- 离子, 使得 β -CD 分子的外壁的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 浓度达到局部饱和状态, HAP 成核并且生长。当 β -CD 浓度增大时, β -CD 分子在水溶液中可以通过分子之间的相互作用力在纵向上自组装成长链, 然后 HAP 沿着 β -CD 分子长链纵向生长[17], 有利于针状形成, 得到针状结构的产物; 当 β -CD 浓度继续增加时, 高浓度下的 β -CD 大分子通过 C_6 位置上螯合的 Ca^{2+} 在横向上也发生组装行为, Ca^{2+} 和相邻两条平行的 β -CD 大分子链上的 -OH 结合形成 HAP 的成核位点, 最终得到有规则棒状结构的 β -CD/HAP 复合物。

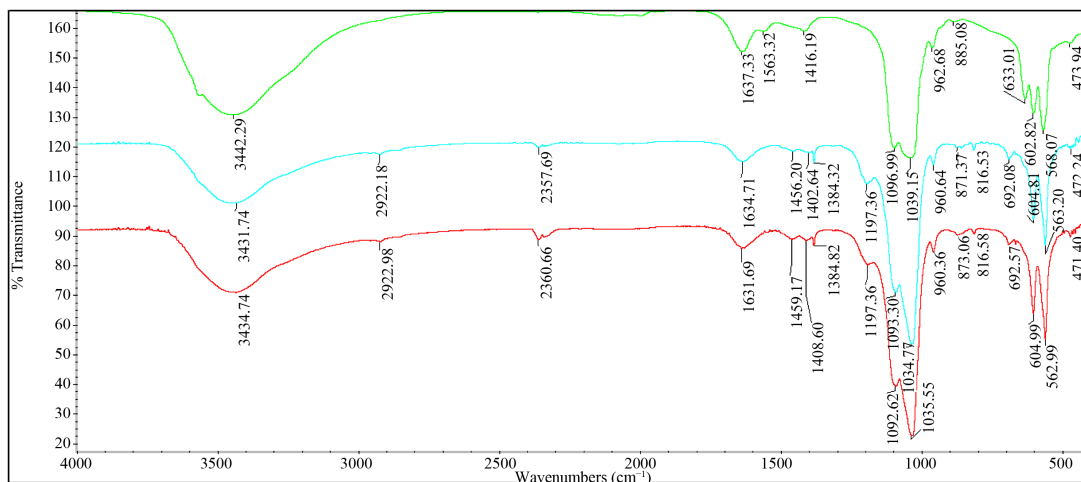


Figure 1. FT-IR spectra of the products with the existence of β -CD at different concentrations (From top to bottom: a: 0%, b: 1%, c: 5%)

图 1. 不同 β -CD 浓度条件下制得产物的 FT-IR 谱图(从上到下依次为 a: 0%, b: 1%, c: 5%)

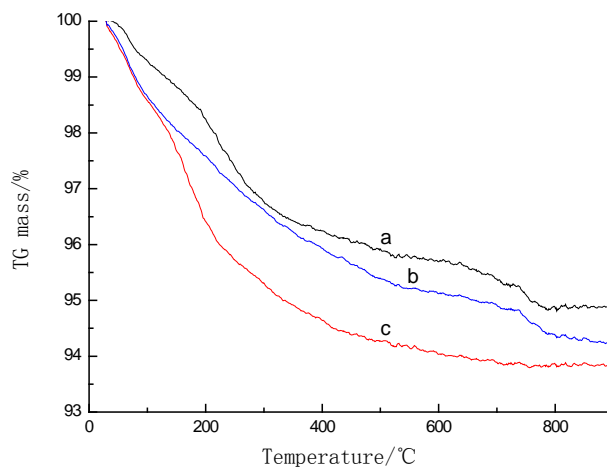


Figure 2. TG image of the products with the existence of β -CD at different concentrations (a: 0%, b: 1%, c: 5%)

图 2. 不同 β -CD 浓度条件下制得产物的 TG 图(a: 0%, b: 1%, c: 5%)

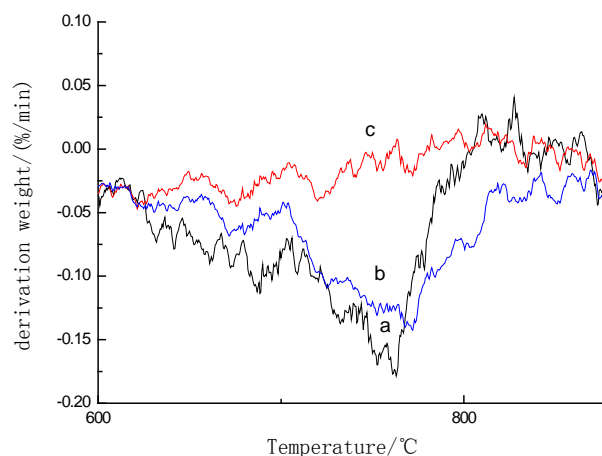


Figure 3. DTG image of the products with the existence of β -CD at different concentrations (a: 0%, b: 1%, c: 5%)

图 3. 不同 β -CD 浓度条件下制得产物的 DTG 图(a: 0%, b: 1%, c: 5%)

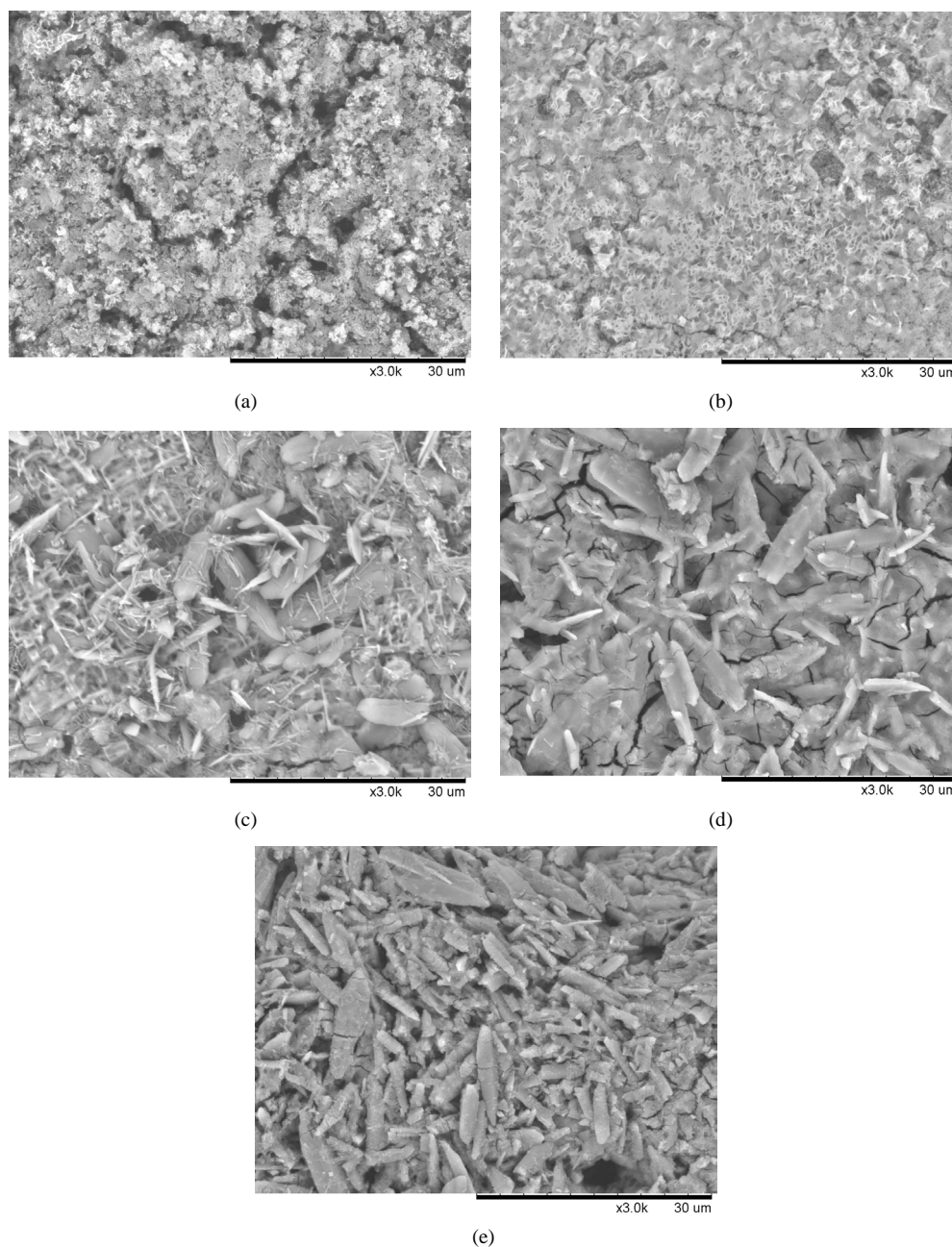


Figure 4. SEM image of the products with the existence of β -CD at different concentrations (a: 0, b: 0.5%, c: 1%, d: 2%, e: 5%)

图 4. 不同 β -CD 浓度条件下制得产物的 SEM 图(a: 0, b: 0.5%, c: 1%, d: 2%, e: 5%)

4. 结论

有机基质可以对 HAP 的形成有一定的控制作用, 通过加入 β -CD 可以控制 HAP 晶体的生长过程, 得到不同形貌的产物。通过红外测试、扫描电镜等测试结果可以说明 β -CD 在碱性条件下 C₆ 位置上的 -OH 首先结合 Ca²⁺, 形成 HAP 的成核位点, 然后 HAP 沿着 β -CD 自组装的分子长链继续生长, 随着 β -CD 浓度的增大, 制备的产物逐渐由无规团聚变成针状、棒状结构, 所以 β -CD 分子的特殊结构和浓度对 HAP 的形成有一定的诱导作用。当加入 5% 的 β -CD 后, 制得产物的热稳定性得到了一定的提高。

参考文献 (References)

- [1] Fathi, M.H. and Hanfi, A. (2007) Evaluation and Characterization of Nanostructure Hydroxyapatite Powder Prepared by Simple Sol-Gel Method. *Materials Letters*, **61**, 3978-3983. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.028>
- [2] 王宏伟, 贾延辉. 纳米羟基磷灰石的制备方法及应用[J]. 承德医学院学报, 2008, 25(3): 304-305.
- [3] 赵珊, 李延报, 李东旭. 功能性羟基磷灰石生物复合材料的研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2010, 24(8): 69-72.
- [4] 陈佳正, 等. 骨组织材料制备研究[J]. 西南民族大学学报, 2010, 36(5): 787-790.
- [5] 石和彬, 钟宏, 刘羽, 等. 共沉淀法制备纳米羟基磷灰石[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(8): 16-20.
- [6] 袁媛, 刘昌胜. 溶胶凝胶法制备纳米羟基磷灰石[J]. 中国医学科学院学报, 2002, 24(2): 129-133.
- [7] 李亚东. 水热法制备羟基磷灰石研究进展[J]. 中国口腔种植学杂志, 2002, 7(4): 189-192.
- [8] 朱丹琛, 肖秀峰, 等. 以环糊精为模板水热合成羟基磷灰石[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(1): 214-220.
- [9] 邱超凡, 肖秀峰, 等. β -环糊精为模板控制合成球状羟基磷灰石[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(6): 1390-1402.
- [10] Martínez-Pérez, C.A. and García-Montelongo, J. (2012) Preparation of Hydroxyapatite Nanoparticles Facilitated by the Presence of β -Cyclodextrin. *Journal of Alloys and Compounds*, , 432-436.
- [11] Son, K.D. and Kim, Y.-J. (2013) Morphological Structure and Characteristics of Hydroxyapatite/ β -Cyclodextrin Composite Nanoparticles Synthesized at Different Conditions. *Materials Science and Engineering: C*, **33**, 499-506. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.020>
- [12] Yang, L., Zhang, X.Y., Liao, Z.J., Guo, Y.M., Hu, Z.G. and Cao, Y. (2003) Interfacial Molecular Recognition between Polysaccharides and Calciumcarbonate during Crystallization. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **97**, 377-383. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00311-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00311-8)
- [13] Jaiswal, S., Duffy, B., Jaiswal, A.K., Stobie, N. and McHale, P. (2010) Enhancement of the Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles Using β -Cyclodextrin as a Capping Agent. *International Journal of Antimicrobial Agents*, **36**, 280-283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2010.05.006>
- [14] 薛青芳. β -环糊精/纳米银的制备及对粘胶非织造布的抗菌整理[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉纺织大学, 2013: 26-28.
- [15] Cobos Cruz, L.A., Martinez Perez, C.A., Monreal Romero, H.A. and García Casillas, P.E. (2008) Synthesis of Magnetite Nanoparticles- β -Cyclodextrin Complex. *Journal of Alloys and Compounds*, **466**, 330-334. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.081>
- [16] Wang, T., Dorner-Reisel, A. and Müller, E. (2004) Thermogravimetric and Thermokinetic Investigation of the Dehydroxylation of a Hydroxyapatite Powder. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 693-698. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00248-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00248-6)
- [17] 孙晓红, 郑春明. β -环糊精作为超分子壳制备 BaTiO₃ 纳米晶体[J]. 无机化学学报, 2008, 24(1): 93-97.