



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107601902 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710854143.2

(22)申请日 2017.09.20

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路932号

(72)发明人 谭彦妮 刘咏 韦伟

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

代理人 魏龙霞

(51)Int.Cl.

C03C 10/02(2006.01)

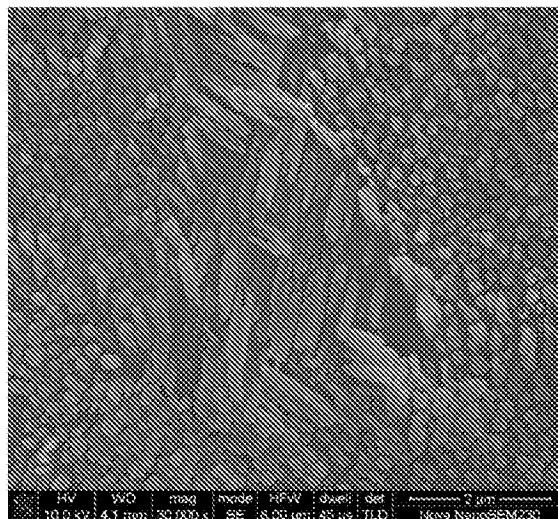
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种含铷的生物玻璃陶瓷及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含铷的生物玻璃陶瓷,包括玻璃相和羟基磷灰石晶体,其中,铷原子存在于玻璃相中。本发明的制备方法,包括以下步骤:(1)将原料SiO₂、B₂O₃、CaO、Ca(H₂PO₄)₂、RbCl、Na₂O、ZnO和MgO混合均匀后,熔融澄清;(2)将步骤(1)后得到的澄清熔体进行浇铸,去应力退火;(3)将步骤(2)后得到材料加热至630~880℃,并保温5~10h,最后随炉冷却,即得到所述含铷的生物玻璃陶瓷。本发明的生物玻璃陶瓷中含有人体所需的微量元素Rb,对细胞活性有提高作用,生物相容性好,并且Rb的含量可控,Rb的摩尔分数最高可达到20%。



1. 一种含铷的生物玻璃陶瓷,其特征在于,包括玻璃相和羟基磷灰石晶体,其中,铷原子存在于玻璃相中。

2. 如权利要求1所述的生物玻璃陶瓷,其特征在于,所述铷原子存在于玻璃相中,且不参与羟基磷灰石晶体的形成。

3. 如权利要求1所述的生物玻璃陶瓷,其特征在于,所述羟基磷灰石晶体的形貌为圆片状和/或短棒状,且均匀分布于玻璃相中。

4. 一种含铷的生物玻璃陶瓷的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将原料 SiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 RbCl 、 Na_2O 、 ZnO 和 MgO 混合均匀后,熔融澄清;

(2) 将步骤(1)后得到的澄清熔体进行浇铸,去应力退火;

(3) 将步骤(2)后得到的材料加热至 $630\sim 880^\circ\text{C}$,并保温 $5\sim 10\text{h}$,最后随炉冷却,即得到所述含铷的生物玻璃陶瓷。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述原料中各组分的质量含量分别为:

SiO_2 10~30%;

B_2O_3 5~30%;

CaO 12~32%;

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 14~51%;

RbCl 1~27%;

Na_2O 0.5~13.5%;

ZnO 0.5~15.5%;

MgO 0.5~11.5%。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,原料中Ca元素和P元素的摩尔比为 $(0.5\sim 2.0):1$;原料中 RbCl 占原料的总摩尔百分比为 $2\%\sim 20\%$ 。

7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,原料的混合过程在混料机上进行,混合的时间为 $16\sim 28\text{h}$;混合完成的物料转移至马弗炉中,以 $5\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $1150\sim 1450^\circ\text{C}$,保温 $2\sim 4\text{h}$,得到澄清的熔体。

8. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,将步骤(1)得到的澄清熔体倒入预热好的石墨模具中,然后立即放入预热好的马弗炉中,于 $530\sim 550^\circ\text{C}$ 保温 $1\sim 2\text{h}$ 去应力退火,最后随炉冷却;其中,所述预热好的石墨模具和预热好的马弗炉是指将石墨模具放入马弗炉中,升温至 $530\sim 550^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 2\text{h}$,完成石墨模具和马弗炉的预热。

9. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,加热时的升温速率为 $5\sim 25^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

一种含铷的生物玻璃陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物材料领域,涉及生物陶瓷的配方与制备,尤其涉及一种利用熔融法制备含有碱金属铷的生物玻璃陶瓷的方法。

背景技术

[0002] 玻璃陶瓷又称微晶玻璃,由玻璃相和晶相组成,具有机械强度高、热膨胀性能可调、耐热冲击、耐化学腐蚀、低介电损耗等优越性能,在机械、光电、化工、生物医药等领域有广泛的应用。生物玻璃陶瓷的主要优点是在玻璃中引入了钙、磷,通过热处理可以析出羟基磷灰石晶体,具有生物相容性和生物活性。羟基磷灰石(Hydroxyapatite,化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,缩写为HA),是自然骨和牙齿等生物硬组织的主要无机成分,是一种组织工程材料,具有生物活性,生物相容性,无毒,无排斥反应,有一定的机械强度,可与骨直接结合等特点。常用的制备玻璃陶瓷的方法有熔融法、烧结法和溶胶-凝胶法。

[0003] 铷(Rb)是化学周期表中的第四周期IA族主族元素,与锂、钠、钾、铯同属碱金属。铷广泛存在于自然界,并实际存在于所有生物体中,并且地壳丰度列第17位。目前铷主要应用在特种玻璃中,包括光纤通信系统以及夜视设备中,尤其是 Rb_2CO_3 可以降低导电能力提高玻璃的稳定性和耐用度。而Rb在医疗领域中的应用主要分为药物以及示踪剂,RbCl以及其他的一些铷盐可以在超离心分离病毒、DNA或RNA时作为密度梯度介质;一些铷盐可以用来制备镇定剂或者催眠剂,并且铷在生物体中有类似钾的功能性作用,应用于治疗人类抑郁症已有20年之久,毒性低且耐药性高;RbI有时也用来代替KI治疗甲状腺肿大;由于含砷的药物受到严格管理,一些铷盐已经开始被用来制备抗休克药物; ^{85}Rb 的同位素 ^{82}Rb 发生 β^+ 衰变过程中发出正电子,可以应用到Positron Emission Computed Tomography(正电子发射型计算机断层扫描)。

[0004] 到目前为止,关于Rb的生物医疗研究都偏向于对神经系统的研究,鲜有研究将Rb应用到生物陶瓷材料中,随着我国广东省天堂山发现一大型铷矿,加强Rb资源的深度开发利用已迫在眉睫。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种含铷的生物玻璃陶瓷及其制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0007] 一种含铷的生物玻璃陶瓷,包括玻璃相和羟基磷灰石晶体,其中,铷原子存在于玻璃相中。

[0008] 上述的生物玻璃陶瓷,优选的,所述铷原子存在于玻璃相中,且不参与羟基磷灰石晶体的形成。

[0009] 上述的生物玻璃陶瓷,优选的,所述羟基磷灰石晶体的形貌为圆片状和/或短棒状,且均匀分布于玻璃相中。

[0010] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的含铷的生物玻璃陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将原料 SiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 RbCl 、 Na_2O 、 ZnO 和 MgO 混合均匀后,熔融澄清;

[0012] (2) 将步骤(1)后得到的澄清熔体进行浇铸,去应力退火;

[0013] (3) 将步骤(2)后得到材料加热至 $630\sim 880^\circ\text{C}$,并保温 $5\sim 10\text{h}$,最后随炉冷却,即得到所述含铷的生物玻璃陶瓷。

[0014] 上述的制备方法,优选的,所述原料中各组分的质量含量分别为:

SiO_2	10~30%;
B_2O_3	5~30%;
CaO	12~32%;
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	14~51%;
[0015] RbCl	1~27%;
Na_2O	0.5~13.5%;
ZnO	0.5~15.5%;
MgO	0.5~11.5%。

[0016] 上述的制备方法,优选的,原料中Ca元素和P元素的摩尔比为 $(0.5\sim 2.0):1$;原料中 RbCl 占原料的总摩尔百分比为 $2\%\sim 20\%$ 。

[0017] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,原料的混合过程在混料机上进行,混合的时间为 $16\sim 28\text{h}$;混合完成的物料转移至马弗炉中,以 $5\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $1150\sim 1450^\circ\text{C}$,保温 $2\sim 4\text{h}$,得到澄清的熔体。

[0018] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,将步骤(1)得到的澄清熔体倒入预热好的石墨模具中,然后立即放入预热好的马弗炉中,于 $530\sim 550^\circ\text{C}$ 保温 $1\sim 2\text{h}$ 去应力退火,最后随炉冷却;其中,所述预热好的石墨模具和预热好的马弗炉是指将石墨模具放入马弗炉中,升温至 $530\sim 550^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 2\text{h}$,完成石墨模具和马弗炉的预热。

[0019] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(3)中,加热时的升温速率为 $5\sim 25^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0020] 本发明将Rb原子引入生物玻璃陶瓷中,发现引入Rb元素之后,生物玻璃陶瓷的细胞活性有所提高,材料的显微硬度降低。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0022] (1) 本发明首次将Rb应用在生物玻璃陶瓷中,使得生物玻璃陶瓷含有人体所需的微量元素Rb,对细胞活性有提高作用,生物相容性好,并且Rb的含量可控,Rb的摩尔分数最高可达到 20% 。

[0023] (2) 本发明的生物玻璃陶瓷配方体系中包含有一些低熔点的物质,包括 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 ZnO ,可以在原料熔融时起到共晶效应,进而降低熔点,使得原料在 1300°C 即可熔融,并且无需二次熔融即可确保玻璃成分均匀;该制备方法过程中形核和长大过程合二为一,时间缩短,成本降低。

[0024] (3) 本发明的制备方法在传统的熔融法中增加了去应力退火,可以有效消除玻璃

陶瓷从高温冷却到室温时产生的内应力,避免裂纹的产生,提高了制品的性能。

[0025] (4) 本发明的羟基磷灰石玻璃陶瓷具有较高的力学性能,因为羟基磷灰石的晶体非常小(圆片状或/和短棒状,无论直径还是长度均小于 $1\mu\text{m}$),可以起到细晶强化的作用,从而提高玻璃陶瓷的力学性能。

附图说明

[0026] 图1为本发明对比例、实施例1-3的生物玻璃陶在形核长大后的X射线衍射分析谱图。

[0027] 图2为本发明实施例3的生物玻璃陶瓷在形核长大后的扫描电镜图。

[0028] 图3为本发明对比例、实施例1-3的生物玻璃陶瓷XPS(X射线光电子能谱分析)图。

[0029] 图4为本发明对比例、实施例1-3的生物玻璃陶瓷细胞培养活性图。

具体实施方式

[0030] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本文发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0031] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0032] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0033] 对比例:

[0034] 本对比例制备含有纳米HA晶体的生物玻璃陶瓷方法,包括以下步骤:

[0035] (1) 按照各原料组分质量分数分别为 SiO_2 :17.6%、 B_2O_3 :16.9%、 CaO :21.2%、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:29.6%、 Na_2O :4.9%、 ZnO :4.9%、 MgO :4.9%的量将各原料放入混料机中,混料18h;

[0036] (2) 将步骤(1)混合后的混合料倒入刚玉坩埚中,放入马弗炉中,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1320°C ,保温2.5h,得到澄清熔体;

[0037] (3) 将石墨模具放入马弗炉中,升温至 530°C ,保温1h,进行预热;

[0038] (4) 将步骤(2)中的澄清熔体快速倒入步骤(3)中预热完毕的石墨模具中,然后立即放入预热好的马弗炉中,于 550°C 保温2h去应力退火,然后随炉冷却;

[0039] (5) 将步骤(4)中的样品取出,放入舟皿中,用 Al_2O_3 粉末覆盖压坯并且填满舟皿,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 740°C ,保温6h,随炉冷却,即得到不含Rb的生物玻璃陶瓷。

[0040] 实施例1:

[0041] 一种本发明的含铷的生物玻璃陶瓷,包括玻璃相和羟基磷灰石晶体,铷原子存在于玻璃相中,不参与羟基磷灰石晶体的形成;羟基磷灰石晶体的形貌为圆片状和短棒状,且均匀分布于玻璃相中。

[0042] 本实施例的含铷的生物玻璃陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 按照各原料组分质量分数分别为 SiO_2 :16.7%、 B_2O_3 :16.0%、 CaO :20.0%、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:28.3%、 RbCl :4.9%、 Na_2O :4.7%、 ZnO :4.7%、 MgO :4.7%,将各原料放入混料机

中,混料24h;其中,RbCl占原料的总摩尔百分比为3%;

[0044] (2) 将步骤(1)混合后的各原料倒入刚玉坩埚中,放入马弗炉中,以10°C/min升温至1300°C,保温2.5h,得到澄清熔体;

[0045] (3) 将石墨模具放入马弗炉中,升温至540°C,保温1h,进行预热;

[0046] (4) 将步骤(2)中的澄清熔体快速倒入步骤(3)中预热完毕的石墨模具中浇铸,然后立即放入预热好的马弗炉中,于550°C保温1.5h进行去应力退火,然后随炉冷却;

[0047] (5) 将步骤(4)中的样品取出,放入舟皿中,用Al₂O₃粉末覆盖压坯并且填满舟皿,以10°C/min的升温速度升温至750°C,保温6h,形核、长大,随炉冷却,即得到铷摩尔含量为3%的生物玻璃陶瓷。

[0048] 实施例2:

[0049] 一种本发明的含铷的生物玻璃陶瓷,包括玻璃相和羟基磷灰石晶体,铷原子存在于玻璃相中,不参与羟基磷灰石晶体的形成;羟基磷灰石晶体的形貌为圆片状和短棒状,且羟基磷灰石晶体均匀分布于玻璃相中。

[0050] 本实施例的含铷的生物玻璃陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1) 按照各原料组分质量分数分别为SiO₂:15.8%、B₂O₃:15.2%、CaO:19.0%、Ca(H₂PO₄)₂:27.0%、RbCl:9.8%、Na₂O:4.4%、ZnO:4.4%、MgO:4.4%的量,将各原料放入混料机中,混料24h;其中,RbCl占原料的总摩尔百分比为6%;

[0052] (2) 将步骤(1)混合后的各原料倒入刚玉坩埚中,放入马弗炉中,以10°C/min升温至1300°C,保温2h,得到澄清熔体;

[0053] (3) 将石墨模具放入马弗炉中,升温至540°C,保温1h,进行预热;

[0054] (4) 将步骤(2)中的澄清熔体快速倒入步骤(3)中预热完毕的石墨模具中,然后立即放入预热好的马弗炉中,于550°C保温1.5h进行去应力退火,然后随炉冷却;

[0055] (5) 将步骤(4)中的样品取出,放入舟皿中,用Al₂O₃粉末覆盖压坯并且填满舟皿,以10°C/min的升温速度升温至750°C,保温7h,随炉冷却,即得到Rb摩尔含量为6%的HA玻璃陶瓷。

[0056] 实施例3:

[0057] 一种本发明的含铷的生物玻璃陶瓷,包括玻璃相和羟基磷灰石晶体,铷原子存在于玻璃相中,不参与羟基磷灰石晶体的形成;羟基磷灰石晶体的形貌为圆片状和短棒状,且均匀分布于玻璃相中,如图2所示,可以看到有圆片状和短棒状的羟基磷灰石晶体,无论直径还是长度均小于1μm。

[0058] 本实施例的含铷的生物玻璃陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0059] (1) 按照各原料组分质量分数分别为SiO₂:14.7%、B₂O₃:14.1%、CaO:17.9%、Ca(H₂PO₄)₂:25.1%、RbCl:15.9%、Na₂O:4.1%、ZnO:4.1%、MgO:4.1%的量,将各原料放入混料机中,混料24h;其中,RbCl占原料的总摩尔百分比为10%;

[0060] (2) 将步骤(1)混合后的各原料倒入刚玉坩埚中,放入马弗炉中,以10°C/min升温至1300°C,保温2h,得到澄清熔体;

[0061] (3) 将石墨模具放入马弗炉中,升温至550°C,保温1h,进行预热;

[0062] (4) 将步骤(2)中的澄清熔体快速倒入步骤(3)中预热完毕的石墨模具中,然后立即放入马弗炉中,于550°C保温1h进行去应力退火,然后随炉冷却;

[0063] (5) 将步骤(4)中的样品取出,放入舟皿中,用 Al_2O_3 粉末覆盖压坯并且填满舟皿,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 760°C ,保温7h,随炉冷却,即得到铷摩尔含量为10%的生物玻璃陶瓷。

[0064] 对比例、实施例1-3制备的生物玻璃陶瓷的X射线图如图1所示,其中,未添加铷时形成了少量白磷钙石,添加铷之后只形成了羟基磷灰石晶体;对比例、实施例1-3中生物玻璃陶瓷XPS如图3所示,对比例中未添加Rb元素,所以没有Rb的峰,其他三个实施例中都有Rb的峰;对比例、实施例1-3的生物玻璃陶瓷细胞(骨髓间充质干细胞bone mesenchymal stem cells, BMSCs)培养结果如图4,发现添加Rb之后,24h之内对细胞活性影响不大,但是在72h之后发现,添加Rb的生物玻璃陶瓷的细胞活性明显高于未添加Rb的生物玻璃陶瓷,并且随着Rb的含量增加,细胞的活性也呈现增大趋势,说明含Rb的生物玻璃陶瓷具有更小的细胞毒性和更好的生物相容性。

[0065] 对比例、实施例1-3的生物玻璃陶瓷的物理性能如表1所示,发现添加Rb之后显微硬度呈现下降趋势。

[0066] 表1 对比例和实施例1-3的生物玻璃陶瓷物理性能

对比例和实施例 1-3 的生物玻璃陶瓷物理性能		
	密度/ g/cm^3	显微硬度/300g
[0067] 对比例	2.91	599.6
实施例 1	2.89	595.8
实施例 2	2.90	588.3
实施例 3	2.93	575.4

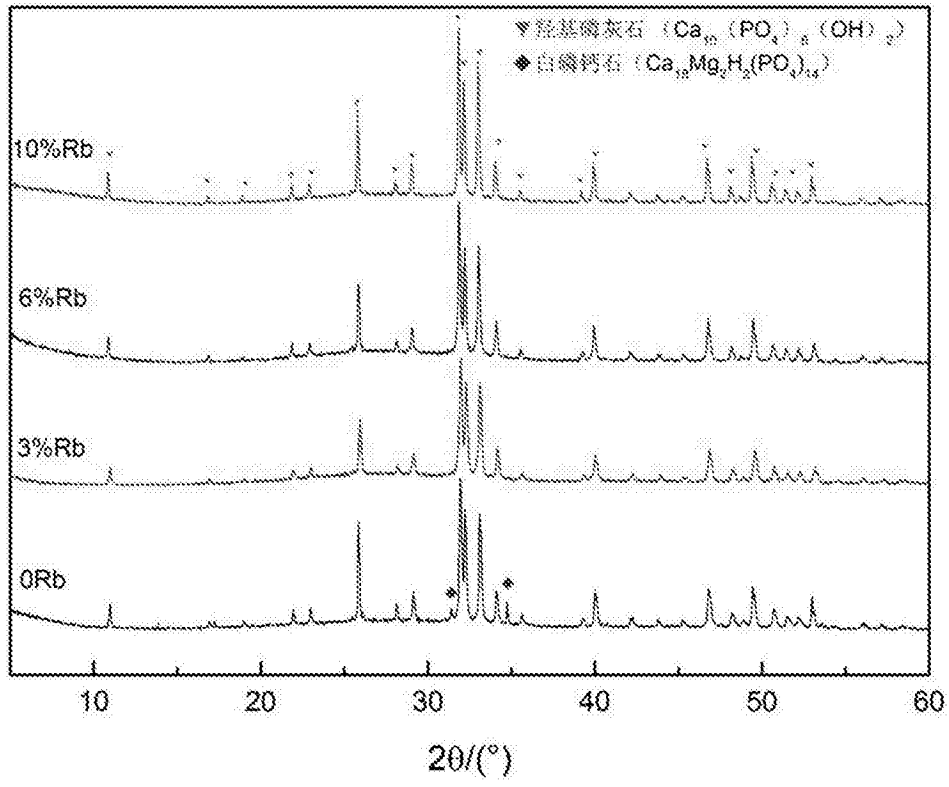


图1

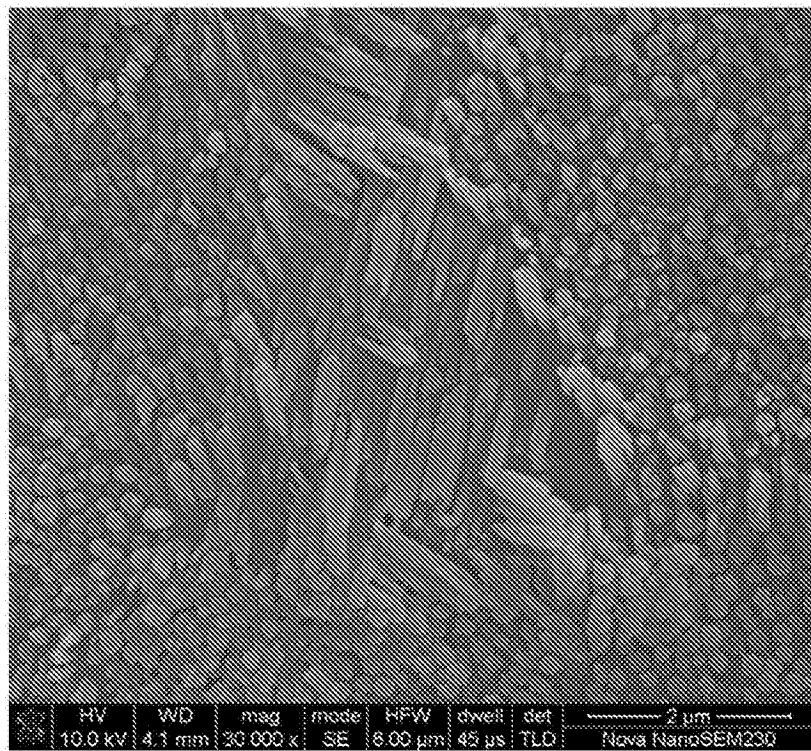


图2

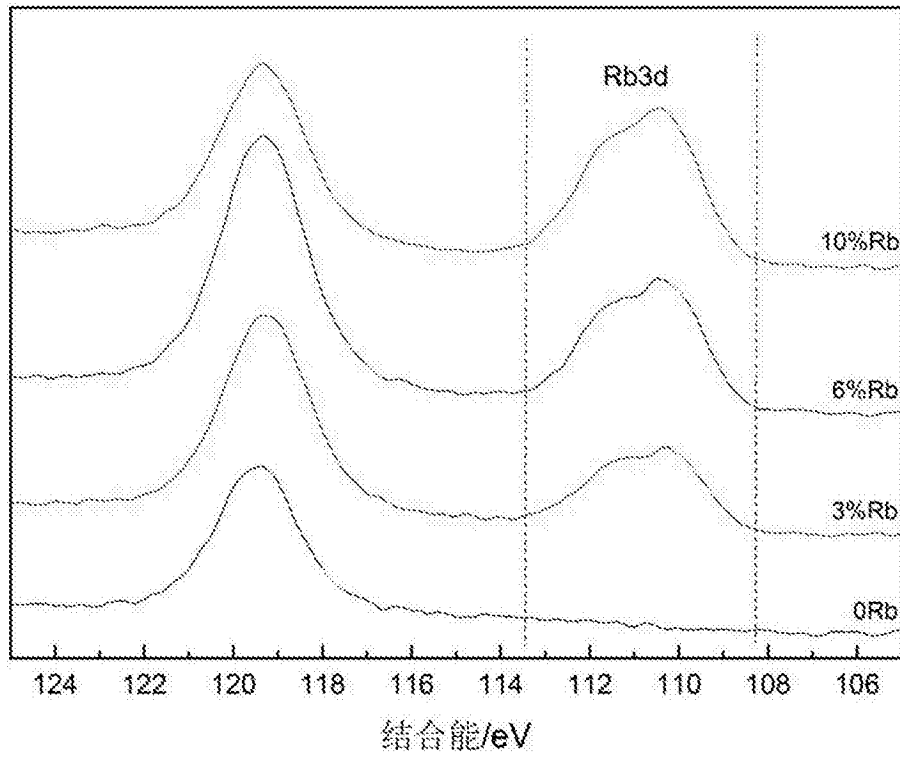


图3

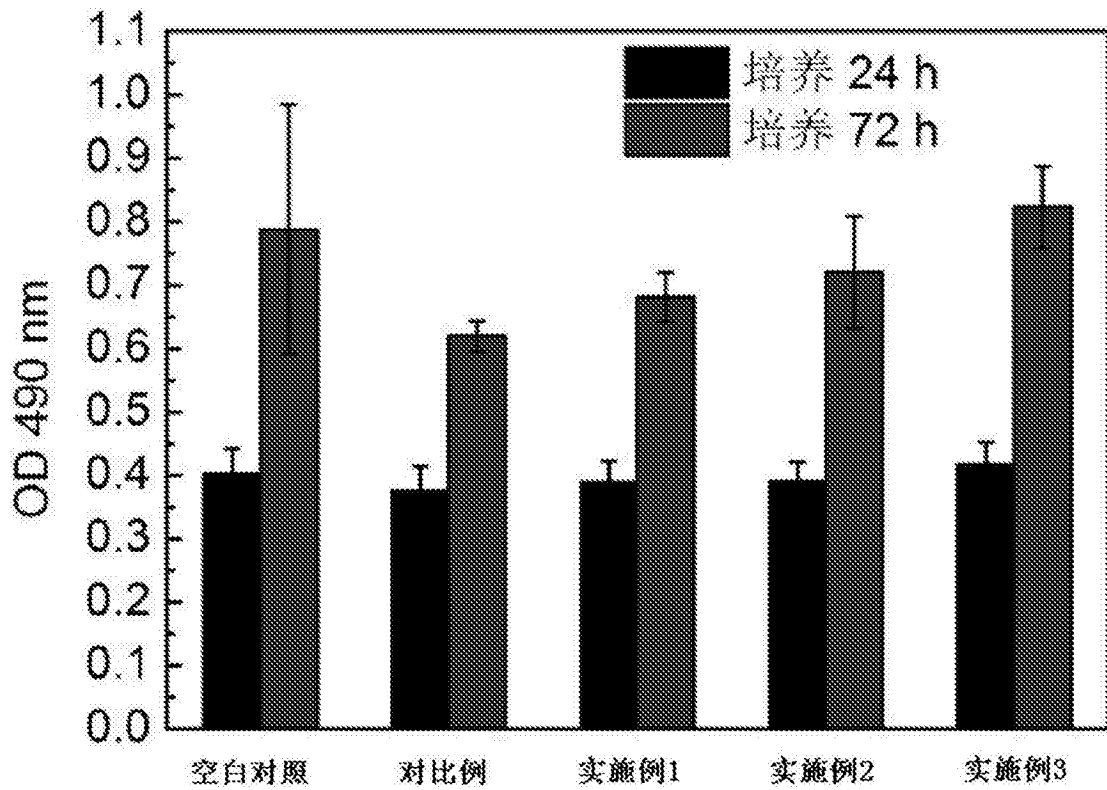


图4