

棕榈酸导向制备层状介观羟基磷灰石的研究*

赵大洲

(陕西学前师范学院 化学与化工系, 西安 710100)

摘要: 选用对人体无毒副作用的有机脂肪酸作为导向剂来制备层状的羟基磷灰石成为目前的研究热点。通过棕榈酸作为导向剂,在醇/水混合溶剂中制备了层状介观羟基磷灰石(LMHAs),样品利用X-射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征。结果表明,LMHAs具有有序的层状介观结构,层间距约为4.4 nm,在生物医学领域有着潜在的应用价值。

关键词: 层状;介观结构;羟基磷灰石;棕榈酸

中图分类号: O611.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2016)04-0135-05

羟基磷灰石(HA),作为骨骼与牙齿的重要组成部分广泛的应用于生物医学领域^[1-3]。介观羟基磷灰石因其可控的纳米结构,使之成为近几年研究者们关注的焦点。例如,利用不同浓度的聚醚 F127(EO₉₉PO₆₅EO₉₉)合成具有孔尺寸为5.8 nm和2.53 nm两类介观尺寸的羟基磷灰石^[4];以阳离子表面活性剂CTAB导向合成介观结构的羟基磷灰石^[5];Ye课题组选用表面活性剂P123、聚氧乙烯(20)-山梨聚糖-单硬脂酸脂(Tween-60)为结构导向剂,制备出介观结构的中空羟基磷灰石粒子^[6]。

不同形态和结构的介观羟基磷灰石有着不同的应用前景。其中,层状介观羟基磷灰石的合成受到广泛关注^[7-8]。可调节的纳米级层间距这一性质为层状介观羟基磷灰石功能化自组装提供了必要的条件,使其在催化氧化、水质净化检测、气体传感监测以及靶向给药和药物控释方面有着潜在的应用价值^[9-14]。研究者们尝试通过阴离子表面活性剂烷基磷酸与无机钙源反应生成烷基磷酸钙层状相,与羟基磷酸钙矿质相的协调自组装制备层状介观羟基磷灰石^[15]。以表面活性剂十二烷基磷酸酯(MAP)为结构导向模板剂,合成出层间距为3.6 nm的层状介观羟基磷灰石^[16-17]。在醇/水体系下,以十二烷基磺酸钠(SDS)、十六烷基硫醇和N-十二酰基-L-谷氨酸为结构导向剂合成高度有序的介观层状羟基磷灰石,并且进一步研究了形成层状介观结构的影响因素^[18-20]。目前,以脂肪酸为结构导向剂合成层状介观羟基磷灰石的报道很少。棕榈酸是一种饱和的高级脂肪酸,从棕榈树提取而来,通常以甘油酯的形式存在于动植物油脂中,工业上用其制作蜡烛、肥皂、润滑剂、洗涤剂^[21-25]。本文通过采用棕榈酸作为导向剂,在醇/水混合溶剂中制备了层状介观羟基磷灰石(LMHAs)。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

硝酸钙(Ca(NO₃)₂·4H₂O,天津市光复精细化工研究所);磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄,北京化工厂);棕榈酸(C₁₅H₃₁COOH,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(NaOH,北京化工厂);无水乙醇(C₂H₅OH,北京化工厂);二次蒸馏水(自制)。以上所有化学药品都是分析级且没做进一步纯化处理。

小角扫描采用D8 FOCUS粉末X-射线衍射仪(德国Bruker AXS公司;Cu-K α 辐射线, $\lambda=1.540\ 5\ \text{\AA}$),测试电压为40 kV,扫描电流40 mA,扫描速度1°/min;广角扫描采用SHIMADZU XRD-6000型X-射线衍射仪(Cu-K α , $\lambda=1.541\ 8\ \text{\AA}$),管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速度6°/min; Nicolet Impact-410 FTIR红外光谱仪, KBr

* 收稿日期:2015-10-26 修回日期:2016-05-14 网络出版时间:2016-07-07 16:35

资助项目:陕西省教育厅科研基金(No. 15JK1184);陕西学前师范学院教学改革研究项目(No. 14JG013Y);陕西学前师范学院博士研究生科研基金(No. 2014DS006)

作者简介:赵大洲,讲师,博士,研究方向为功能无机化合物的合成与表征,E-mail: dazhou550597667@163.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160707.1635.066.html>

压片,室温下测量范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;采用 XL30 ESEM FEG 型扫描电子显微镜对产品进行观察,配置 Oxford LINK EDS 能谱分析计;透射电子显微镜采用 HITACHI H-8100 型透射电子显微镜进行实验,加速电压为 200 kV。

1.2 样品制备

样品的制备均在醇水混合液(无水乙醇与水体积比为 1:1)中进行。

首先,取 4.8 g 棕榈酸和 5.9 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 依次加入到 30 mL 的醇水混合液中,搅拌均匀,形成溶液 A。取 1.9 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 加入到 30 mL 醇水混合液中,搅拌均匀,形成溶液 B。取 8 g NaOH 固体溶解于 100 mL 醇水混合液中,搅拌均匀,形成溶液 C。

然后,将溶液 B 加入到溶液 A 中持续搅拌 1 h 后,继续加入 20 mL 溶液 C,所得混合溶液在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 持续搅拌 4 h,得到浆状悬浊液。

最后将浆状悬浊液的 pH 值调节为 10,并将其转入到 100 mL 的聚四氟乙烯不锈钢反应釜中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 d。再经冷却、过滤、蒸馏水及无水乙醇多次洗涤、室温干燥,得到样品层状介观羟基磷灰石(LMHAs)。

1.3 LMHAs 的结构、组分及形貌表征

1.3.1 X-射线粉末衍射谱图分析 图 1 是 LMHAs 的小角 X-射线衍射谱图,从图中可以看到在 $2\theta = 2.01^\circ, 3.98^\circ, 5.99^\circ, 7.96^\circ, 9.91^\circ$ 处出现衍射峰,分别标记为 (001), (002), (003), (004) 和 (005),这说明 LMHAs 是长程有序的层状介观结构。相应的小角衍射峰 ($2\theta < 10^\circ$) 数据见表 1,依据布拉格方程: $2d \sin \theta = \lambda$ (其中 $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$, d 是层间距, θ 是布拉格角, h, k, l 为晶面参数),计算出 LMHAs 的周期性层间距是 44.1 \AA 。

为了研究棕榈酸在形成层状介观结构所起到的导向作用,我们制备出未加棕榈酸的样品 HA_0 (方法同 1.2)。图 2 是 LMHAs 的广角 X-射线衍射谱图,与 HA_0 (图 2 插图)相比较,衍射峰位基本一致(“▼”号标出),同时在 $2\theta = 20.8^\circ, 22.5^\circ, 23.2^\circ$ 处出现了衍射峰(“◆”号标出),归属于棕榈酸钙的衍射峰(JCPDS 05-0012),由 ICP 分析得到的 Ca 和 P 的摩尔比为 1.71,这些数据比较接近且仅稍稍高于羟基磷灰石的 Ca 和 P 的摩尔比为 1.67,暗示着棕榈酸钙的量很少。 HA_0 的广角 X-射线衍射谱图和羟基磷灰石的标准数据(JCPDS 09-0432)相吻合(图 2),同时 HA_0 的小角衍射区域并未出现任何峰。上述实验结果表明棕榈酸作为导向剂在形成层状介观结构中起着重要的作用。依据 Scherrer 公式: $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (D 为晶粒尺寸; K 为常数; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角),其中, $K = 0.89, \lambda = 0.15405\text{ nm}$,半高宽 $\beta = 1.83$ (弧度制下 $\beta = 0.032$), $2\theta = 32.2^\circ$,计算得出 $D = 4.46\text{ nm}$,与小角 XRD 计算的结果基本一致。

1.3.2 红外光谱分析 图 3 是 LMHAs 的红外光谱图。从图中可以明显地观察到在 $3\,150\sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 处出现羟基的弯曲振动峰和在 $1\,032\text{ cm}^{-1}, 950\text{ cm}^{-1}$ 和 565 cm^{-1} 处出现 PO_4^{3-} 的吸附带,是羟基磷灰石的典型谱峰。在 $2\,950$

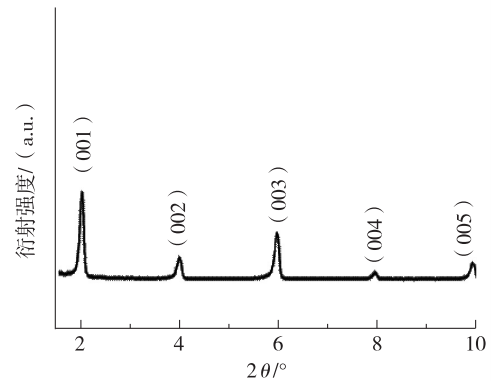


图 1 LMHAs 的小角 X-射线衍射图

Fig. 1 The small X-ray diffraction patterns of LMHAs

表 1 LMHAs 的小角 X-射线衍射数据

Tab. 1 Small-angle X-ray diffraction data of LMHAs

样本	$2\theta / ^\circ$	hkl	n	$d / \text{\AA}$	$nd / \text{\AA}$
LMHAs	2.01	001	1	44.1	44.1
	3.98	002	2	22.1	44.2
	5.99	003	3	14.8	44.4
	7.96	004	4	11.1	44.4
	9.91	005	5	8.9	44.5

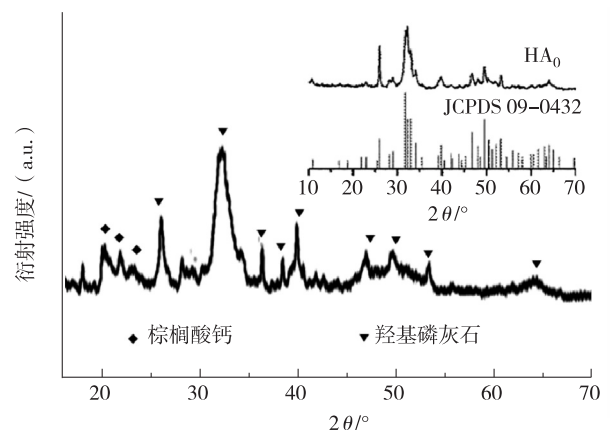


图 2 LMHAs 的广角 X-射线衍射图。插图: HA_0 的广角 X-射线衍射图和 HA 的广角 X-射线衍射标准谱图(JCPDS 09-0432)

Fig. 2 Wide-angle X-ray diffraction patterns of LMHAs. Inset: Wide-angle X-ray diffraction patterns of HA_0 and the standard data for HA (JCPDS 09-0432)

cm^{-1} 和 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处出现 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动峰以及在 $1\,581\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,542\text{ cm}^{-1}$ 处出现 COO^- 的伸缩振动峰, 说明棕榈酸的烷基链在层间是有规则的伸展构象^[26]。表 2 是 LMHAs 的红外光谱谱带归属表。

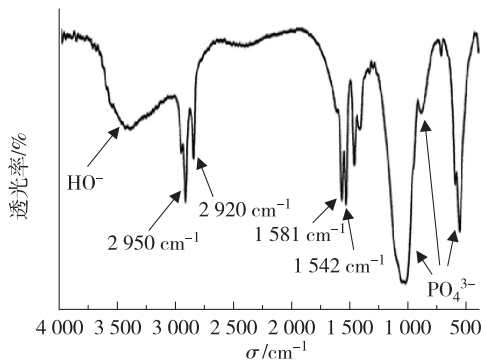


图 3 LMHAs 的红外光谱图

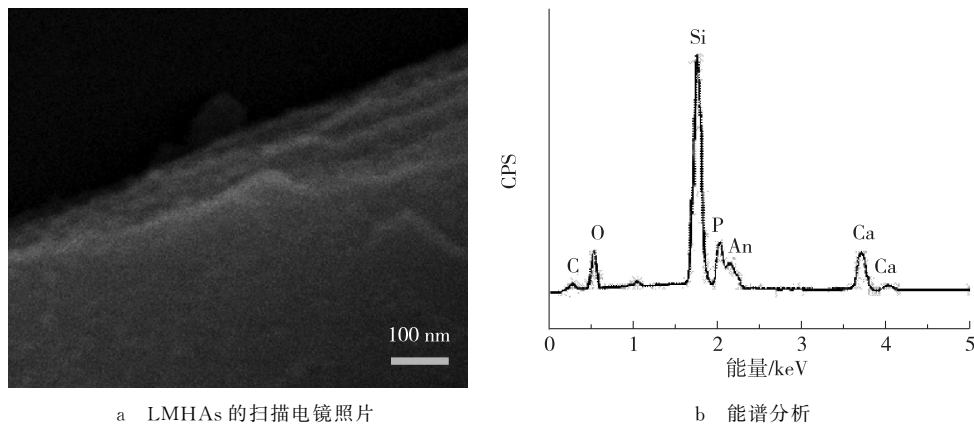
Fig. 3 FTIR spectra of LMHAs

表 2 LMHAs 的红外光谱谱带归属表

Tab. 2 Tabulated IR spectrum of LMHAs

波数/ cm^{-1}	归属基团	所属物质
3 150~3 650	$\nu_s(\text{OH})$	羟基磷灰石
1 032	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	
950	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	
565	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	
2 950	$\nu_s(\text{CH}_3)$	棕榈酸
2 920	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	
1 581	$\nu_{as}(\text{COO})$	
1 542	$\nu_{as}(\text{COO})$	

1.3.3 SEM 分析 图 4 是 LMHAs 的扫描电镜照片, 从图 4a 中可以清晰地看见 LMHAs 为层层叠加的薄片。图 4b 是相应的能谱分析, 从能谱图上看到存在 Ca, P, C, O 等元素(图中 Si 的信号来源于石英玻璃基底), 即证明了棕榈酸和 HA 两相是共生的。



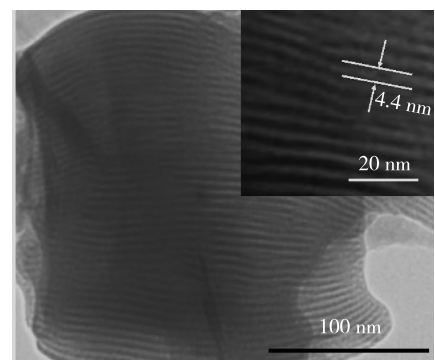
a LMHAs 的扫描电镜照片

b 能谱分析

图 4 LMHAs 的扫描电镜照片(a)和能谱分析(b)

Fig. 4 SEM (a) and EDS (b) specturm of LMHAs

1.3.4 TEM 分析 图 5 是 LMHAs 的透射电镜照片。从图中能清楚地观察到样品呈现层状结构, 与 SEM 给出的信息基本吻合, 从黑白相间的条纹状结构进一步说明了 LMHAs 是棕榈酸层(白色区域)与 HA 层(黑色区域)层层交替的层状结构。从插图中计算出样品的周期性层间距约为 4.4 nm , 这个结果与 XRD 分析得到的值基本吻合。



注: 插图为 LMHAs 的高分辨透射电镜照片

图 5 LMHAs 的透射电镜照片

Fig. 5 TEM image of LMHAs. Inset

1.4 LMHAs 的形成机制

LMHAs 的制备属于表面活性剂与无机分子二维有序双相排列, 采用的是协同模板法, 其可能的形成机理如图 6 所示。

为了更好地了解其形成过程, 对不同阶段的反应产物进行了 XRD 分析。首先, 反应的最初阶段, 阴性的棕榈酸与 Ca^{2+} 通过静电作用结合在一起, 然后加入 PO_4^{3-} 与 OH^- 后形成无机物磷酸三钙, 由小角 XRD 谱图(图 7a)可得知无机物磷酸三钙为层状介观结构, 而广角 XRD 谱图(图 7a)与磷酸三钙的标准数据(JCPDS 09-0169), 衍射峰位基本一致(“★”号标出)。因此, 可以推测棕榈酸与磷酸三钙可能按照阴离子电荷密度和形态需求自发的发生重组^[27], 得到了层状介观结构的磷酸

三钙($\text{LMCa}_3(\text{PO}_4)_2$)。最后,水热处理后, $\text{LMCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 转化为棕榈酸层与 HA 层交替排列的层状结构(LMHAs),其实验结果由小角和广角 XRD 谱图(图 7b)分析可以得知。

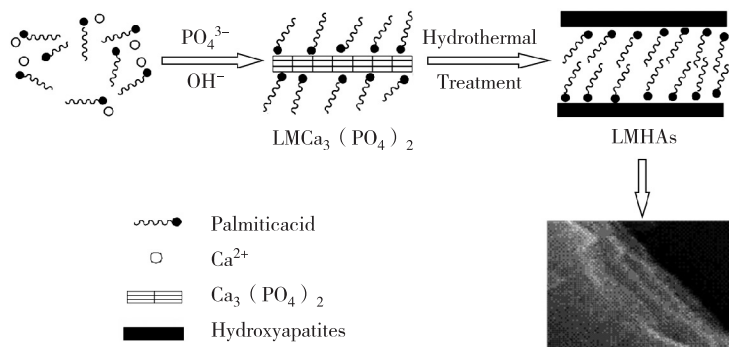


图 6 LMHAs 的形成机理

Fig. 6 Schematic illustration of a possible formation mechanism for LMHAs

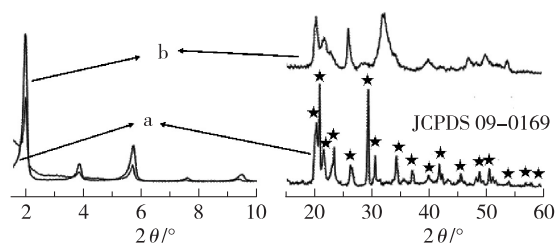


图 7 $\text{LMCa}_3(\text{PO}_4)_2$ (a) 和 LMHAs(b) 的 X-射线衍射图

Fig. 7 The low-angle and wide-angle X-ray diffraction pattern of $\text{LMCa}_3(\text{PO}_4)_2$ (a) and LMHAs(b)

2 结论

本文采用分子自组装的方法,以棕榈酸做结构导向剂,在 EtOH/ H_2O 体系中制备了有序的层状介观羟基磷灰石(LMHAs),层间距约为 4.4 nm,使其在催化、吸附以及药物装载与传输方面有着更广阔的应用。

参考文献:

- [1] LeGeros R Z. Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite[J]. Nature, 1965, 206: 403-404.
- [2] Thompson JB, Kindt J H, Drake B, et al. Bone indentation recovery time correlates with bond reforming time[J]. Nature, 2001, 414: 773-776.
- [3] Ozin G A, Coombs N, Davies J E, et al. Bone mimetics: a composite of hydroxyapatite and Calciumdodecylphosphate lamellar phase[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7: 1601-1607.
- [4] Zhao Y F, Ma J. Triblock co-polymer templating synthesis of mesostructured hydroxyapatite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 87(2): 110-117.
- [5] Yao J, Tjandra W, Chen Y Z, et al. Hydroxyapatite nanostructure material derived using cationic surfactant as template[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13: 3053-3057.
- [6] Ye F, Guo H F, Zhang H J, et al. Polymeric micelle-templated synthesis of hydroxyapatite hollow nanoparticles for a drug delivery system[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6: 2212-2218.
- [7] Li Y B, Tjandra W, Tam K C. Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(9): 2318-2326.
- [8] Wang H L, Zhai L F, Li Y H, et al. Preparation of irregular mesoporous hydroxyapatite[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(6): 1607-1614.
- [9] Xiang X, Hima H I, Wang H, et al. Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 1173-1182.
- [10] Thyveetil M A, Coveney P V, Greenwell H C, et al. Computer simulation study of the structural stability and materials properties of DNA-intercalated layered double hydroxides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 4742-4756.
- [11] Chuang Y H, Tzou Y M, Wang M K, et al. Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 3813-3819.
- [12] Begu S, Aubert P A, Pollex R, et al. New layered double hydroxides/phospholipid bilayer hybrid materia with strong potential for sustained drug delivery system[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 2679-2687.
- [13] Yang P P, Quan Z W, Li C X, et al. Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drugcarrier[J]. Biomaterials, 2008, 29: 4341-4347.
- [14] Zhang C M, Li C X, Lin J, et al. Self-activated luminescent and mesoporous strontium hydroxyapatite nanorods for drug delivery[J]. Biomaterials, 2010, 31: 3374-3383.
- [15] Soten I, Ozin G A. Porous hydroxyapatite-dodecylphosphate composite film on titania as a bone analogue[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9: 703-710.
- [16] Zhang S H, Wang Y J, Wei K, et al. Template-assisted synthesis of lamellar mesostructured hydroxyapatites[J].

- Materials Letters, 2007, 61(6): 1341-1345.
- [17] 王迎军, 刘小健, 张淑花等. 层状纳米羟基磷灰石的制备及影响因素[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1200-1204.
Wang Y J, Liu X J, Zhang S H, et al. Preparation and influence factors of layered nano-hydroxyapatite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1200-1204.
- [18] Liu C, Ji X J, Cheng G X. Template synthesis and characterization of highly ordered lamellar hydroxyapatite[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 6840-6843.
- [19] Nobuaki I, Hideki H, Tatsuo K. Templating route for mesostructured calcium phosphates with carboxylic acid and amine-type surfactants [J]. Langmuir, 2008, 24: 13113-13120.
- [20] 刘超. 模板法制备长程有序层状羟基磷灰石及其海藻酸盐复合微球的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004: 49-75.
Liu C. Study on the long range ordered lamellar hydroxyapatite via templates and composite microspheres based on alginate[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004: 49-75.
- [21] 付路军, 董发勤, 杨玉山, 等. 二元脂肪酸/SiO₂复合相变储能材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(4): 1-4.
Fu L J, Dong F Q, Yang Y S, et al. Preparation and characterization of diatomic fatty acids/SiO₂ composite phase-change energy storage materials[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(4): 1-4.
- [22] 刘勇, 吾满江·艾力, 夏木西卡玛尔, 等. 黑曲霉脂肪酶的耦合固定化及特性[J]. 分子催化, 2006, 20(3): 260-265.
Liu Y, Wu M J, Ai L, Xamxi K, et al. Co-immobilization of lipase from aspergillus niger and its characters [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2006, 20(3): 260-265.
- [23] Foresti M L, Errazu A, Ferreira M L. Effect of several reaction parameters in the solvent-free ethyloleate synthesis using Candida rugosalipase immobilised on polypropylene [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 25(1): 69-77.
- [24] Zaks A, Klibanov A M. Enzymatic catalysis in nonaqueous solvents[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1988, 263: 3194-3201.
- [25] 刘长波, 高瑞昶. L-抗坏血酸棕榈酸酯的合成研究进展[J]. 中国油脂, 2003, 28(10): 46-49.
Liu C B, Gao R C. Advances in research on synthesis of L-ascorbyl palmitate [J]. China Oils and Fats, 2003, 28(10): 46-49.
- [26] Lagaly G. Kink-block and gauche-block structures of bimolecular films[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1976, 15: 575-586.
- [27] Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays[J]. Chemistry of Materials, 1994, 6: 1176-1191.

Research on Preparation of Lamellar Mesostructured Hydroxyapatites (LMHAs) by the Guidance of Palmitic Acid

ZHAO Dazhou

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China)

Abstract: Recently, the preparation of lamellar hydroxyapatites with innocuous fatty acid as directing agent has become a research hotspot. In this paper, lamellar mesostructured hydroxyapatites (LMHAs) by the guidance of palmitic acid were prepared in alcohol/water mixed solvent. The characterizations of product by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) indicate that LMHAs is ordered lamellar mesostructure with the interlayer spacing of around 4.4 nm. It shows that LMHAs has potential applications in biomedicine.

Key words: lamellar; mesostructure; hydroxyapatites; palmitic acid

(责任编辑 许 甲)