

磷酸钙骨水泥的水化反应、凝结时间及抗压强度

沈 卫 刘昌胜 顾燕芳

(华东理工大学技术化学物理研究所)

摘 要 研究了磷酸钙骨水泥(CPC)水化反应动力学及凝结时间和抗压强度的变化规律。结果表明,水化反应前期动力学由磷酸钙盐原料的表面溶解控制,4h后由水分子通过产物层的扩散控制。根据凝结过程中浆体流变特性的变化,提出了CPC凝结过程的物理本质,并提出了凝结时间的一个简化模型,指出了调节凝结时间的一些途径。研究了水化反应过程中抗压强度的变化规律及其与水化反应动力学、浆体微结构演变的关系,指出提高CPC材料抗压强度的关键在于对浆体微结构的控制。

关键词 磷酸钙骨水泥,水化反应,凝结时间,抗压强度

近年来,一种新型的人工骨材料磷酸钙骨水泥(简称CPC)引起了各国研究者的关注^[1,2]。CPC与水调和后能在环境温度下自行固化成含微孔的羟基磷灰石(简称OHAP,是人体骨的主要无机成分)移植体,它不仅具有极高的生物相容性,而且在手术过程中可以随意塑型,克服了生物陶瓷材料的外形适应性问题,在手术过程中可以减轻病人的痛苦和外科医生的手术负担,因此与传统的人工骨材料相比,CPC具有很大的先进性。

凝结时间和强度是CPC材料最重要的两个物理性能^[2]。凝结时间可衡量手术操作可行性,对其要求根据不同手术而定;强度决定其应用范围,目前CPC材料强度较低,只能用于非负载骨的修复^[3]。自从80年代中期Brown和Chow^[4]发明了CPC材料以来,美国、日本、西欧投入大量的人力物力对其制备工艺进行了研究^[1,3,5]。但目前对CPC凝结时间和抗压强度的控制仍缺乏理论根据,存在一定盲目性。本工作试图从CPC凝结过程的物理本质出发,提出凝结时间的一个简化模型,探讨影响凝结时间的因素及规律,从而为凝结时间的控制提供一定依据。同时,通过研究CPC水化过程中反应转化率、浆体微观结构、抗压强度的变化规律,探寻强度演变的根本原因,以指出提高CPC抗压强度的途径。

1 实 验

1.1 CPC粉末的制备

自制磷酸四钙TTCP和无水磷酸氢钙DCPA,将其按等摩尔比混合均匀,即为CPC粉末。

1.2 检测抗压强度试样的制备

CPC粉末($SSA_{DCPA} = 6.90\text{m}^2/\text{g}$, $SSA_{TTCP} = 0.73\text{m}^2/\text{g}$)和固化液(添加含两个羧酸根基团

1996年10月8日收到。国家自然科学基金资助项目,编号:59302013和上海市科技启明星计划资助项目, 编号:94QE14003。

通讯联系人:刘昌胜,男,31岁,博士,副教授(第一作者);沈卫,女,28岁,硕士,讲师,华东理工大学技术化学物理研究所,上海 200237。

的物质)按液固质量分数比 $L/P=0.25$ 混合均匀,将浆体装入不锈钢模具($\phi 6\text{mm} \times 12\text{mm}$),于 37°C , 100% 湿度环境中固化,一定时间后测试抗压强度。将压碎的样品浸入丙酮中,进行冷冻干燥,使水化反应停止,然后进行XRD和SEM测试。

1.3 测试

1.3.1 浆体流变特性 采用 Rheometrics RFS-I 型流变仪,用动态法测试。CPC 粉末含 3% (质量分数)OHAP 品种, $SSA_{\text{DCPA}} = 6.90\text{m}^2/\text{g}$, $SSA_{\text{TCP}} = 0.73\text{m}^2/\text{g}$;固化液为生理盐水: $L/P=0.44$ 。

1.3.2 凝结时间 用无锡建筑材料仪器机械厂的水泥稠度及凝结时间测定仪测试。试样置于 37°C , 100% 湿度环境中,自加水时起,至试针沉入浆体不超过 1mm 时,所需时间为凝结时间。

1.3.3 抗压强度 用 AG-2000A 型岛津万能材料试验机测试。试样尺寸为 $\phi 6\text{mm} \times 12\text{mm}$,施加荷载速度为 $1\text{mm}/\text{min}$,每组数据至少来自 5 个平行实验。

1.3.4 试样组成及转化率 用 D/MAX-rB, Rigaku Co. 的 X 射线衍射仪测试。定量分析用 NaCl 晶体作内标,取 $2\theta = 45.4^\circ$ 的峰作基准峰,取产物羟基磷灰石 $2\theta = 25.9^\circ$ 的峰作测试峰。

1.3.5 微观结构 采用 Cambridge, S-250MK II 型扫描电子显微镜测试。

2 实验结果

2.1 水化反应动力学

用 XRD 定量分析方法研究了 CPC 的水化反应动力学,结果如图 1 所示。可见,随着水化过程的进行,产物 OHAP 逐渐增加;前期反应速度很快,4h 后速度逐渐变慢。

参考传统硅酸盐水泥,其水化反应有 3 种动力学控制机理,分别对应于 3 个过程函数^[6]

$$\text{产物的成核生长控制} \quad G_N = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = K_N t \quad (1)$$

$$\text{原料粉末表面溶解控制} \quad G_I = r_0[1 - (1-\alpha)^{1/3}] = K_I t \quad (2)$$

$$\text{水分子通过水化产物层的扩散控制} \quad G_D = r_0^2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = K_D t \quad (3)$$

其中 G_N , G_I , G_D 为反应完全函数; K_N , K_I , K_D 为反应速度常数; α 为转化率; t 为反应时间; r_0 为原料颗粒初始半径。

将图 1 的实验数据分别代入以上函数计算 K_N , K_I , K_D ,结果见下表。反应前期的常数 K_I 和反应后期的常数 K_D 重复性均很好。将通过实验数据计算得到的常数 K_I (前期), K_D (后期)分别代入(2), (3)两个模型,其动力学曲线如图 2 所示。可见,采用前期表面溶解控制-后期扩散控制结合的模型很好地反映了 CPC 水化反应动力学。

根据实验数据计算的 K_N , K_I , K_D

K_N , K_I , K_D calculated in terms of experimental data

Time/h	Extent of reaction/%	K_N	K_I	K_D
0.5	15.0	1.0914	$0.1054r_0$	$0.0056r_0^2$
1.0	30.0	0.7092	$0.1120r_0$	$0.01257r_0^2$
2.0	50.0	0.4425	$0.1031r_0$	$0.02128r_0^2$
4.0	68.5	0.2623	$0.0799r_0$	$0.02553r_0^2$
12.0	91.0	0.1117	$0.04599r_0$	$0.02538r_0^2$
24.0	99.0	0.0693	$0.0327r_0$	$0.02565r_0^2$

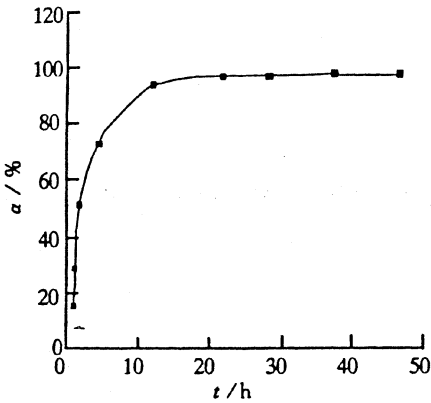


图 1 CPC 浆体转化率与反应时间的关系
Fig.1 Extent of hydration reaction of CPC as a function of time

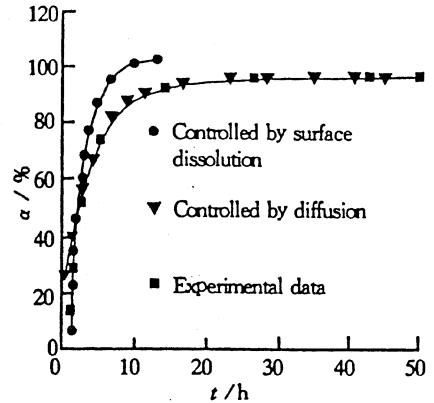


图 2 CPC 水化反应动力学模型与实验数据的比较
Fig.2 Comparison of hydrating kinetic model of CPC with experimental data

2.2 凝结时间

2.2.1 CPC 凝结过程中浆体流变特性的变化及凝结过程的物理本质 用动态法研究了 CPC 浆体在凝结过程中的粘弹性变化过程,图 3 是动态时间谱。由此可见,随着水化过程进行,弹性储存模量 G' 增加,粘性耗散模量 G'' 减小。这表明新拌 CPC 浆体颗粒间的作用力较弱(如 Van der Waals' 力),易被外力克服而使体系的各单元移动进入新位置,因而表现出较强的粘性。随着水化过程进行,颗粒间作用力增强,外力很难克服这种力而使单元移动进入新位置,只能使其发生形变,因而弹性增大。这表明化学键力在颗粒的连接中渐渐占主导。这是由于早期水化产物为互相缠结的针状物,表观密度很低,水化产物体积的增加导致颗粒互相搭接,从而产生化学键力连接。

浆体流变特性的变化规律表明 CPC 凝结过程的物理本质在于:水化产物体积的增大导致各颗粒间距离缩短,直到颗粒间通过产物搭接产生结晶并接或通过其它方式产生牢固的化学键力连接。当浆体的塑性流动受化学键力的限制而终止时,浆体就失去流动性,这就谓之凝结。

2.2.2 CPC 凝结时间的一个简化模型 根据 CPC 凝结过程的物理本质,其凝结时间取决于使固体颗粒间距缩短至产生化学键力连接时所需水化产物的总量与产物成核生长速率的相对比值

$$\text{凝结时间 } t_s(\text{min}) = \frac{\text{颗粒间产生化学键力连接所需水化产物的总量 } W(\text{g})}{\text{产物成核生长速率 } R(\text{g/min})} \quad (4)$$

假设:(1) 有 n 个原料粒子,且尺寸均匀,半径均为 r (cm);(2) 原料颗粒初始间距均为 d (cm),产生化学键力连接时颗粒间距为 d' (cm);(3) 凝结时所有颗粒都与其它颗粒以化学键力连接;(4) 产物表观密度为 ρ (g/cm³)。图 4 是凝结过程模型的示意图,则

$$W = n \cdot V \cdot \rho \quad (5)$$

其中 V 是产生凝结时每个原料颗粒外所需的产物体积。产物表观密度低于原料密度,且 d 很小,产生凝结时原料颗粒粒径的减小可忽略,则

$$V = 4\pi r^2 \cdot \frac{d - d'}{2} \quad (6)$$

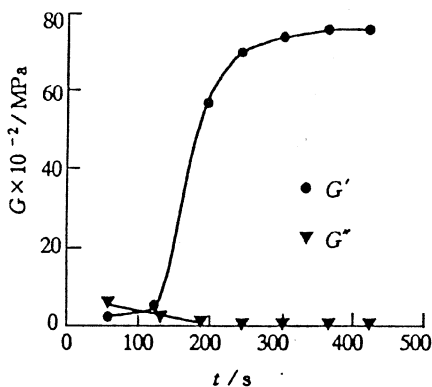


图 3 CPC 浆体的动态时间谱

Fig. 3 Dynamic time sweep curves of CPC paste
Strain = 5%; $\omega = 50 \text{ rad/s}$; $T = 37^\circ\text{C}$

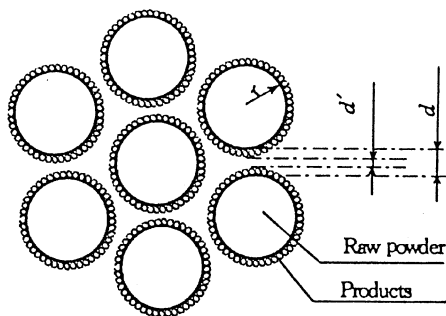


图 4 CPC 凝结过程模型的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of setting model of CPC

原料颗粒初始间距 d 可用下式表示^[7]

$$d = 2 \cdot \frac{L/P - 0.12}{\rho_L \cdot SSA} \quad (7)$$

其中 L/P 为初始液固体积比; SSA 为初始比表面积 (cm^2/g); ρ_L 为固化液密度 (g/cm^3); 又因为原料颗粒个数 n 与其粒径的 3 次方成反比, 而颗粒比表面积与粒径成反比

$$n = \frac{k_1}{r^3} \quad (8)$$

$$SSA = \frac{k_2}{r} \quad (9)$$

因此, 凝结时间为

$$t_s = \frac{W}{R} = \frac{k_3}{R} \cdot \left[k_4 \cdot (L/P - 0.12) - \frac{d'}{r} \right] \quad (10)$$

当 CPC 的凝结仅由颗粒间的结晶并接引起时, 即 d' 为 0 时, 凝结时间为

$$t_s = k_5 \cdot \frac{L/P - 0.12}{R} \quad (11)$$

(8)~(11) 式中 k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 均为常数。

式(10), (11) 表明: 减小液固比、增大产物成核生长速率、增加产生化学键力连接时颗粒间距均可缩短 CPC 浆体的凝结时间。

2.2.3 制备条件对 CPC 凝结时间的影响

图 5, 图 6, 图 7 分别是液固质量分数比 $(L/P)_w$, DCPA 原料比表面积以及固化液中添加含两个羧酸根基团的物质对凝结时间的

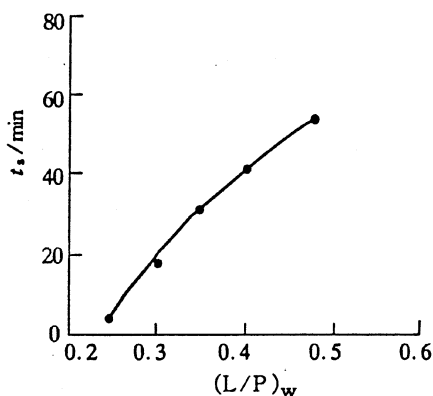


图 5 液固比对 CPC 浆体凝结时间的影响

Fig. 5 Influence of liquid* to powder ratio on setting time of CPC

$SSA_{DCPA} = 6.90 \text{ m}^2/\text{g}$; $SSA_{TRCP} = 0.73 \text{ m}^2/\text{g}$;

* Substance containing carboxyl group is added to liquid phase

影响。液固比越大, 液体含量越高, 凝结时间越长。这证实了式(10)所示的液固比对凝结时间

的影响规律. 增大 DCPA 的比表面积使凝结时间缩短, 因为 CPC 早期水化反应的成核生长速率由原料的表面溶解控制, 增加原料比表面积可提高产物成核生长速率, 根据式(11), 这将缩短 CPC 的凝结时间. 固化液中添加含两个羧酸根基团的物质使凝结时间缩短, 由于羧酸根基团能与磷酸钙盐中的钙离子形成配位键, 因此, 当颗粒间距还未缩短至产生结晶并接的程度时, 即可通过这类添加物使磷酸钙盐颗粒通过配位键互相连接, 使产生化学键力连接时固体颗粒的间距 d' 从 0 增大到一定距离, 减小了产生化学键力连接时所需水化产物的总量, 从而使凝结时间缩短.

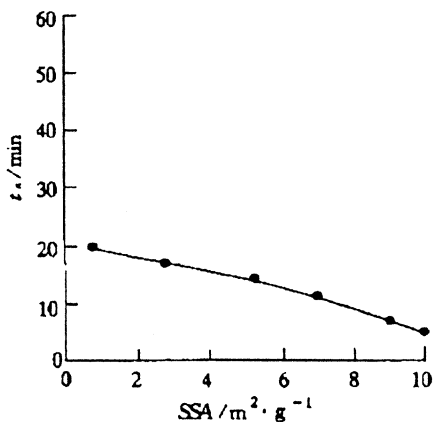


图 6 DCPA 比表面积对 CPC 浆体凝结时间的影响
Fig. 6 Influence of specific surface area of DCPA on setting time of CPC

SSA_{DCPA} = 0.73 m²/g; (L/P)_w = 0.25; Distilled water as liquid phase

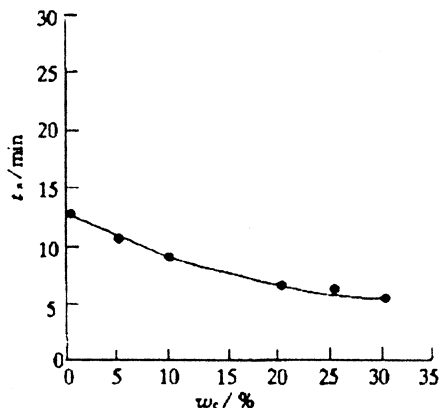


图 7 固化液中添加含羧酸根基团的物质对凝结时间的影响

Fig. 7 Influence of chemical substance containing carboxyl group in liquid phase on setting time of CPC

SSA_{DCPA} = 6.90 m²/g; SSA_{TRCP} = 0.73 m²/g; (L/P)_w = 0.25; Distilled water as liquid phase

2.3 抗压强度

2.3.1 水化反应过程中抗压强度的变化 CPC 水化反应过程中浆体抗压强度的变化规律

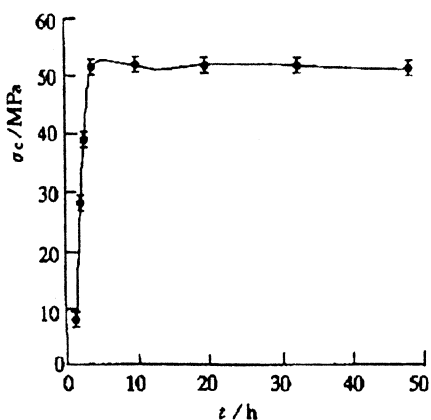


图 8 CPC 浆体抗压强度随时间的变化规律

Fig. 8 Compressive strength of CPC paste as a function of time

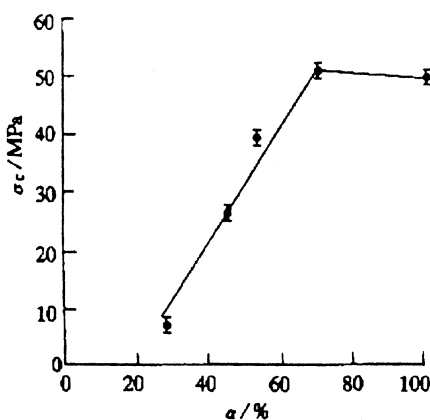


图 9 CPC 浆体抗压强度与其转化率的关系

Fig. 9 Compressive strength of CPC paste as a function of extent of hydration reaction

图 8 所示; 图 9 是抗压强度与水化反应转化率的关系, 可见前 4h 内, 即当水化反应动力学表面溶解控制时, 抗压强度急剧增大, 与水化反应的转化率几乎成线性关系; 4h 后, 当水化反应动力学转变为由水分子通过产物层的扩散控制时, 抗压强度几乎不变, 甚至略微降低.

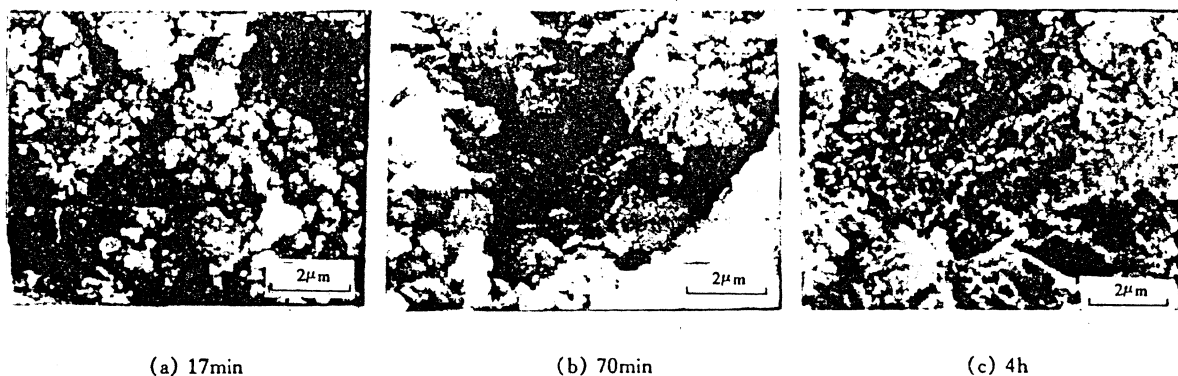


图 10 不同水化反应阶段 CPC 浆体微结构的扫描电镜照片

Fig. 10 SEM photomicrographs of the CPC paste

2.3.2 水化反应过程中浆体微观结构的变化及其对抗压强度的影响 材料的强度取决于其微观结构。用扫描电镜研究了 CPC 水化过程中浆体微结构的演变,如图 10 所示。前 4h 内,体系中针状物逐渐增多,微细孔随之增多,而大孔逐渐减小和减少,固体颗粒由初始的分散状态逐渐转变为互相搭接;4h 后,浆体微结构不再有明显的改变。

研究发现有两种形貌的 OHAP 产物。前 4h 内,当水化反应动力学由原料颗粒表面溶解控制时,通过溶解-再沉淀过程在初始充水空间淀积出针状 OHAP 产物,使浆体微结构不断演变。由于较大尺寸的孔主要由初始充水空间的残留部位形成,而针状 OHAP 伴生着大量的微细孔,其表观密度远低于原料密度,因此产物体积远大于原料减小的体积,这部分多余的体积占据初始充水空间,使大孔减小和减少。同时,产物体积的增大导致颗粒间距缩短,直至互相搭接而产生结晶并接,结晶并接点的增多使颗粒间结合强度提高。在水化反应后期,一些粒度大而未反应完的原料被前期水化产物包围,只能通过水分子向内扩散使反应继续进行,产物淀积在初始形成的产物“壳”内,因此这种密集的产物在外观上保持了原料的形状,既没有细化体系的孔隙,也没有增加结晶并接点的数目。

材料的强度是指材料产生裂缝并延伸至临界裂缝尺寸的负荷。CPC 这样的多孔材料受荷时首先在颗粒结合处产生微裂缝,然后微裂缝与孔隙并接而使裂缝迅速生长,因此其强度取决于颗粒间的结合强度和孔隙特征。由于材料的破裂由最早达到临界尺寸的裂缝引起,因此影响材料强度的主要是大孔,小孔则无不利影响。水化反应早期针状 OHAP 产物使大孔的尺寸和数量减小,颗粒间结合强度提高,抗压强度随之急剧增大;而反应后期,皱状密集的 OHAP 产物对浆体的大孔和结晶并接点的数目无明显影响,同时由于产物和原料间密度及晶型的差异,原料在前期产物的“壳”内转变成产物的过程产生结晶压力,对强度造成一定的损害,因此,水化后期抗压强度非但不随转化率的增加而提高,反而略微下降。

综上所述,提高 CPC 抗压强度的途径在于:选择合适的制备条件,控制浆体微结构的初始特征及演变过程,使其向有利于提高强度的方向变化;减小大孔的尺寸和数量,提高颗粒结合强度。

3 结 论

(1) 水化前期反应动力学由原料表面溶解控制,4h 后由水分子通过产物层的扩散控制。

(2) 凝结时间的一个简化模型表达式为

$$t_s = \frac{W}{R} = \frac{k_3}{R} \cdot \left[k_4 \cdot (L/P - 0.12) - \frac{d'}{r} \right]$$

减小液固比、提高成核生长速率、增加产生化学键力连接时颗粒间距均可缩短凝结时间。

(3) 当水化反应动力学由颗粒表面溶解控制时, 针状 OHAP 产物使抗压强度急剧增大; 当水化反应动力学由扩散控制时, 产生皱状密集的 OHAP, 抗压强度不再随转化率的增加而提高。提高 CPC 抗压强度的关键在于对浆体微结构的控制。

参考文献

- 1 Brown W E, Chow L C. A new calcium phosphate, water-setting cement. In: Brown P W ed. Cements Research Progress. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1986:351
- 2 Chow L C. Development of self-setting calcium phosphate cement. 日本セラミックス協会學術論文誌, 1991;99(10):954
- 3 Friedman C D, Costantino P D, Jones K, et al. Hydroxyapatite Cement. Arch Otolaryngol Head Neck Surg, 1991;117:385
- 4 Brown W E, Chow L C. Respiratory cement pastes. C 09 K3/00. US Pat 4518430. 1985-3-21
- 5 Hideki Monma. Hydraulic properties of the tricalcium phosphate - dicalcium phosphate mixture. Nippon - Seramikkusu - Kyokai - Gakujutsu - Ronbunshi, 1988;96(8):878
- 6 Barnes P. 水泥的结构和性能. 吴兆琦, 汪瑞芬译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1991:253
- 7 Heimuth R A. 新拌水泥浆体的结构和流变学. 见: 第七届国际水泥化学会议论文选集(中译本), 巴黎, 1980, 北京: 中国建筑工业出版社, 1985:487

HYDRATION REACTION, SETTING TIME AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CALCIUM PHOSPHATE CEMENT

Shen Wei Liu Changsheng Gu Yanfang

(Technological Chemistry and Physics Institute, East China University of Science and Technology)

ABSTRACT Dynamics of hydration reaction, setting time and compressive strength of calcium phosphate cement are studied. At the initial stage of hydration reaction, the dynamics is controlled by the surface solution of raw powders; after 4h, the dynamics is controlled by diffusion of water through the initial products. The physical nature of setting process is put forward according to the rheological characteristic of the pastes, and a simple model about setting time of CPC is proposed, which points out some ways to adjust the setting time. The relation of the compressive strength, the dynamics of hydration reaction and the microstructure is discussed. The results show that controlling the microstructure of the paste is crucial for increasing the compressive strength of CPC.

KEY WORDS calcium phosphate cement, hydration reaction, setting time, compressive strength

Received: October 8, 1996.

Correspondent: Liu Changsheng, Technological Chemistry and Physics Institute, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237.