

采用盐湖提锂镁渣制备磷酸钾镁骨水泥

杜德堃¹, 余红发², 吴成友^{1,3}

(1. 青海大学 土木工程学院, 西宁 810016; 2. 南京航空航天大学 土木工程系, 南京 210016;
3. 青海省建筑节能材料与工程安全重点实验室, 西宁 810016)

摘要:针对我国碳酸锂生产过程中会产生大量难以利用的废弃镁渣这一问题,为实现资源的循环利用与绿色发展,实验采用青海盐湖卤水提锂副产品提锂镁渣(B-MgO)与磷酸二氢钾(KH_2PO_4)制备出用于骨粘接的磷酸钾镁水泥(magnesium potassium phosphate cement, MKPC)。采用 M/P(镁磷比)为 1.5, W/C(水灰比)为 0.18 的配合比;利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、等温量热仪、强度试验机等试验设备,研究了 MKPC 的凝结硬化性能、水化温升、水化产物组成与微观结构形貌;探讨了 MKPC 在模拟体液中抗压强度与抗折强度的发展规律。结果表明,利用盐湖提锂镁渣制备的 MKPC 骨水泥,凝结硬化时间明显延长,终凝时间达到 30 min 以上;早强特征明显且强度发展迅速,自然环境中 3 h 抗压强度达 33.5 MPa, 28 d 抗压强度最高可达 107.7 MPa, 通过线性拟合得出 MKPC 骨水泥在自然环境与模拟体液环境中的强度增长关系式;MKPC 骨水泥在模拟生理体液中的抗压和抗折强度约为自然环境中的 68.1%与 71.1%,满足强度要求;当掺加 1.5% 葡萄糖时,能够将基准 MKPC 骨水泥的绝热温升从 64.7℃降低到 42.0℃,满足骨水泥标准对放热温度不超过 50℃的要求。

关键词:磷酸钾镁骨水泥;盐湖提锂副产品;凝结硬化;强度;绝热温升

DOI:10.15938/j.jhust.2023.03.012

中图分类号: TU528.01 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2023)03-0098-09

Study on Preparation of Potassium Magnesium Phosphate Bone Cement with Lithium Magnesium Slag from Salt Lake

DU Dekun¹, YU Hongfa², WU Chengyou^{1,3}

(1. Civil Engineering Institute, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

3. Qinghai Provincial Key Laboratory of Building Energy-saving Materials and Engineering Safety, Xining 810016, China)

Abstract: In response to the problem that a large number of difficult to use waste magnesium slag will be generated during lithium carbonate production in China, to realize the recycling and green development of resources, experimental preparation of lithium magnesium phosphate cement (magnesium potassium phosphate cement, MKPC) for bone bonding was prepared by lithium halide extraction by-product from Qinghai Salt Lake with potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4). The fitting ratios of M/P (magnesium phosphorus ratio) 1.5, W/C (water ash ratio) 0.18 were used. The coagulation hardening properties, hydration temperature rise, composition of hydration products, and microstructure morphologies of MKPC were investigated by using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), isothermal calorimeter, and strength testing machine, as well as the following testing equipment. The development of compressive strength and fracture resistance of MKPC in simulated body fluid was explored. The results showed that mkpc bone cement prepared by using lithium magnesium slag extracted from salt lake had a significantly longer setting hardening time, and the final setting time reached more than 30 min. The early strong characteristics were obvious and the strength developed rapidly, up to 33.5 MPa compressive strength at 3 h and 107.7 MPa at 28 d in natural environment, through linear fitting of

收稿日期: 2022-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(21276264);青海省自然科学基金(2022-ZJ-707)。

作者简介: 杜德堃(1998—),男,硕士研究生;

吴成友(1986—),男,教授,博士研究生导师。

通信作者: 余红发(1964—),男,教授,博士研究生导师, E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn.

the strength data yielded the strength growth relationship between MKPC bone cement in natural environment and simulated body fluid environment. Compressive and fracture resistance strength of MKPC bone cement in simulated physiological body fluid is about 68.1% to 71.1% in natural environment, satisfying the strength requirement. When 1.5% glucose was incorporated, it was able to reduce the thermal insulation temperature rise of benchmark mkpc bone cement from 64.7 to 42.0°C, avoiding damage to bone tissue and meeting the requirements of bone cement standard for exothermic temperature not exceeding 50°C.

Keywords: potassium magnesium phosphate bone cement; salt lake lithium by-products; condensation hardening; strength; adiabatic temperature rise

0 引言

骨水泥是当前骨修复领域的重要医学生物材料之一,在磷酸钾镁骨水泥 MKPC 被发明之前,已经有许多材料被应用于骨修复。例如聚甲基丙烯酸甲酯骨水泥 (polymethyl-methacrylate, PMMA)、磷酸钙骨水泥 (calcium phosphate cement, CPC)、磷酸铵镁骨水泥 (magnesium ammonium phosphate cement, MAPC),但是这些骨水泥自身都存在较大缺陷。PMMA 存在生物相容性差,与自身骨无法紧密结合的问题^[1]且 PMMA 在反应过程中会大量放热,其内部温度高达 70~100°C,会造成周围骨组织坏死和细胞蛋白质的变性,故不宜用作骨修复;CPC 存在凝结硬化速度慢、自身力学性能差的问题^[2],仅可用于骨缺损的填充、修复及某些受力较小的非承重骨替换;MAPC 存在水化时会释放出有毒性的氨气的问题^[3]。因此,对现有骨修复材料进行改性以及开发新型骨修复材料,成为现有骨修复领域的研究热点。美国 Argonne 国家实验室采用磷酸二氢钾作为磷酸盐,制备出 MKPC,改善了磷酸二氢铵在反应中放出氨气的缺点;并成功的将其应用于放射性和有毒性废弃物的固化^[4]以及冻土地区与地热地区深层油井的固化^[5-6]。进入 21 世纪后,专家学者们发现,骨水泥在人体内表现出良好的生物相容性及骨诱导性^[7-10]。便对 MKPC 作为骨修复材料进行研究与应用。如 Seehra Ms S. S. 等^[6]采用死烧氧化镁和磷酸二氢氨作为原料,制备了磷酸镁粘合剂。刘昌胜等^[11-13]将 MKPC 作为骨粘结材料,对其粘结性能、生物相容性进行了大量的研究,证明了 MKPC 具有良好的粘结性能及生物相容性;张秉文等^[14-15]利用 Ames 试验、DNA 合成试验、微核试验和 MTT 试验对 MKPC 的生物安全性进行了进一步的研究,结果表明:MKPC 对细胞无毒性且具有良好的细胞相容性。Ding 等^[16]使用 SEM、TEM、XDR 和光学显微镜等仪器测试分析了磷酸钾镁水泥的反应产物和

胶结机理。综上所述, MKPC 具有快硬、早强、水化放热量少、与骨粘结性能好等优点;同时也存在生产成本高、自身降解机理不明确、体内实际功效有待进一步研究等问题。

人体硬组织修复与重建一直是现代医学力求解决的难题。我国每年新增骨缺损及骨损伤者近 500 万,因骨质疏松引起的各种骨折患者就达 200 万人以上,每年牙缺损及牙损伤者达 3~4 亿^[17-18]。由于我国缺乏重建手术和材料且对硬组织修复/替换材料的临床需求大,故我国 80% 以上的硬组织修复材料都需要进口,无法满足临床及其快速膨胀的需要。因此,我国自主研发适于硬组织修复的生物材料、解决临床治疗问题具有巨大的经济、社会效益和重大的科学意义。目前,受生产工艺和制约,青海盐湖卤水在提取 LiCO_3 过程中会产生大量含硼氧化镁^[19-21];由于实现硼镁分离困难,导致大量含硼氧化镁无法使用,堆积如山;严重影响了周边环境。本实验在课题组前期大量探索试验的基础上,以经过高温煅烧后的提锂副产品含硼氧化镁 (B-MgO) 为原料制备适用于骨修复的磷酸钾镁骨水泥,如能将二者结合利用;则既解决了我国用于骨修复材料不足的问题,同时也解决了盐湖提锂镁渣利用率低的问题,实现了资源的循环再利用;同时降低磷酸镁水泥生产成本,而且能够促进盐湖资源的循环生产和综合利用,促进盐湖地区的循环经济发展。

1 实验

1.1 实验原材料

1) 提锂镁渣,青海中信国安科技发展有限公司提供;化学成分及含量见表 1。

2) 磷酸二氢钾,化学式 KH_2PO_4 ,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司提供。

3) 葡萄糖,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司提供。

4) 固化液为去离子水,实验室自制。

表 1 提锂镁渣的化学成分及含量

Tab. 1 Chemical composition and content of lithium magnesium slag			
化学成分	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg(OH) ₂
质量分数/%	52.25	12.69	35.05

1.2 实验方法

1.2.1 制备 MKPC 骨水泥试件

将提锂镁渣置于箱式电阻炉中,在1 200℃下煅烧 3 h,升温速率 10℃/min,煅烧后的化学成分及质量分数见表 2;待提锂镁渣自然冷却后球磨 1 h,过 200 目筛,与 KH₂PO₄ 按质量比 1.5:1 充分混合后即得到 MKPC 干粉,其中葡萄糖掺量为 MKPC 干粉质量的 1.5%。按水灰比(W/C)为 0.18 计量相应质量的固化液倒入 MKPC 干粉中,充分搅拌后倒入尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm、20 mm×20 mm×

80 mm的模具中成型,1 h 后脱模。置于自然环境(20℃±2℃、相对湿度 50%)以及模拟体液(38℃±2℃)中养护至规定龄期。

表 2 煅烧后提锂镁渣的化学成分及含量

Tab. 2 Chemical composition and content of lithium magnesium slag after calcination			
化学成分	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg(OH) ₂
质量分数/%	86.69	13.31	0

1.2.2 配置模拟体液

模拟体液的离子浓度^[22-23]见表 3,模拟体液的化学试剂加入量^[22-23]见表 4。模拟体液(simulated body fluid, SBF)的配置方法^[22-23]为:向1 000 mL去离子水中依次加入表 4 中的化学试剂并用 1 mol/L 的盐酸调整 PH 值为 7.45±0.01,充分搅拌使试剂完全溶解。

表 3 每升模拟体液的离子浓度

Tab. 3 Ion concentrations per liter of simulated body fluids								
离子	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
模拟体液离子浓度/(mmol/L)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
人体血清/(mmol/L)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

表 4 每升模拟体液中的试剂加入量

Tab. 4 Reagents added per liter in simulated body fluids							
化学试剂	NaCl	NaHCO ₃	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	HCl
加入量	8.053 g	0.355 g	0.225 g	0.311 g	0.292 g	0.072 g	40 mL

1.2.3 性能测试方法

1)MKPC 骨水泥的凝结时间按照 GB/T1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测试。从 MKPC 干粉加入固化液时开始计时,每隔 30 s 测试一次,待接近初凝时,每隔 15 s 测试一次。因为 MKPC 骨水泥的初凝时间与终凝时间间隔较短,故本实验以 MKPC 骨水泥的初凝时间来代表凝结时间。

2)MKPC 骨水泥的抗压强度采用水泥胶砂抗折抗压试验机进行测定,加荷速度为 0.3 kN/s 每次取 6 个平行试样,最终结果取其平均值。

3)MKPC 骨水泥的抗折强度采用水泥胶砂抗折抗压试验机进行测定,加荷速度为 0.3 kN/s 每次取 3 个平行试样,最终结果取其平均值;抗折强度按式

(1)计算:

$$f_{ef}=\frac{1.5FL}{bh^2}$$

(1)

式中: f_{ef} 为抗折强度,MPa; F 为抗折时的破坏荷载,N; L 为两支点间的距离,mm; b 为试件截面宽度,mm; h 为试件截面高度,mm。

4)微观形貌分析采用高分辨率台式扫描电镜进行测试,加速电压 15 kV,最大分辨率 1 μm,最大倍率10 000倍。

5)MKPC 骨水泥的物相组成采用原位高低温 X 射线矿物物相分析仪进行测试,仪器参数为:CuKα 辐射,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描范围 5°~70°,扫描速度 0.095°/s。采用 Jade6.0 软件对 MKPC 骨水泥的化学成分及含量分析。

6)MKPC 骨水泥的水化温度追踪使用高精度数显温度计进行测定。具体操作为:在 20℃ 温度下,取 50 g MKPC 干粉及相应质量的固化液(溶有葡萄糖),倒入 MKPC 干粉中(测量此时的温度并记录为初始温度),立即放入绝热容器中并充分搅拌(搅拌过程中记录温度的变化),随后每隔 30 s 记录一次温度变化,待温度回归至初始温度时,实验结束。

2 结果与讨论

2.1 磷酸钾镁骨水泥的凝结性能

表 5 为自然环境下不同葡萄糖掺量的 MKPC 骨水泥凝结时间。由于 MKPC 骨水泥凝结时间较短,不利于实际操作,需掺入缓凝剂来延长凝结时间,本文经前期探索实验认为,葡萄糖对降低 MKPC 的最高放热温度有明显效果且是生物体内新陈代谢不可或缺的营养物质;因此,将葡萄糖作为缓凝剂掺入,对生物体不会造成不利影响。同时葡萄糖的最佳占掺量为 1.5%,过多的掺入葡萄糖会降低骨水泥的早期强度。

由表 5 可知,在不掺入葡萄糖时,MKPC 骨水泥 10 min 即凝结,当葡萄糖掺量为 1.5%,凝结时间在 30 min 左右,符合相关标准中对于骨水泥凝结时间不得少于 15 min 的要求^[24-26]。

表 5 不同葡萄糖掺量的 MKPC 凝结时间

Tab. 5 Setting time of MKPC bone cement with different glucose content

葡萄糖掺量/%	0	1.5
凝结时间/min	10.5	29.5

2.2 磷酸钾镁骨水泥在自然环境和模拟体液中的抗压强度发展规律

MKPC 骨水泥在自然环境与模拟体液中养护时的抗压强度见图 1。由图可见,在自然环境中养护时,MKPC 骨水泥早期抗压强度增长较快,后期抗压强度持续增长但趋势放缓。实验结果表明,自然环境中 3 h 抗压强度即达到 28 d 抗压强度的 31.1%,强度为 33.5 MPa;1 d 抗压强度达到 28 d 抗压强度的 51.5%,强度为 55.5 MPa;28 d 抗压强度达到 107.7 MPa。

模拟体液环境对 MKPC 骨水泥的抗压强度有较大影响,早期强度和后期强度相较于自然环境养护均有下降,但后期强度未出现倒缩现象。3 h 抗压

强度仅为同龄期自然环境中的 54.3%,强度为 18.2 MPa;28 d 抗压强度也仅为同龄期自然环境的 71.9%,强度为 77.4 MPa。其主要原因在于:MKPC 骨水泥内部存有少量未溶解的磷酸盐,遇水后溶解,在局部形成酸性环境。而水化产物 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ 在酸性环境下的溶解度增大,从而使试件内部孔隙率增大,最终导致抗压强度下降。

图 2 为 MKPC 骨水泥在自然环境与模拟体液中抗压强度之间的关系。两者之间的线性关系如式(2)所示:

$$f_{cu,s} = 0.681\,13f_{cu,n} \tag{2}$$

式中: $f_{cu,s}$ 为模拟体液养护的抗压强度,MPa; $f_{cu,n}$ 为自然环境养护的抗压强度,MPa。在样本数 $n = 7$ 且 99.9% 置信水平时,相关系数 $r = 0.990\,89$,大于临界相关系数(0.951^[27]),这表明式(2)极其显著,即该线性拟合公式可用于实际计算。因此,MKPC 骨水泥在模拟体液中养护时各龄期抗压强度约为自然环境养护的 68.1%。

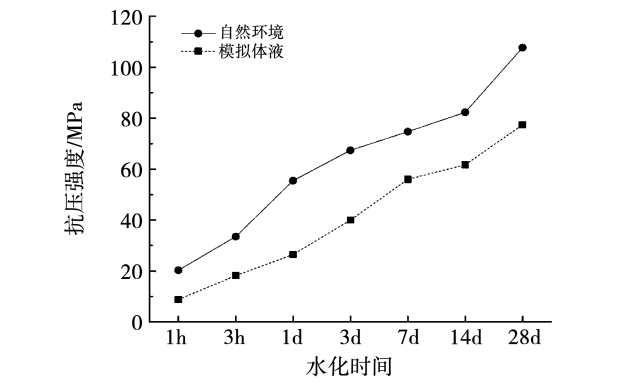


图 1 不同环境中 MKPC 抗压强度
Fig. 1 MKPC compressive strength in different environments

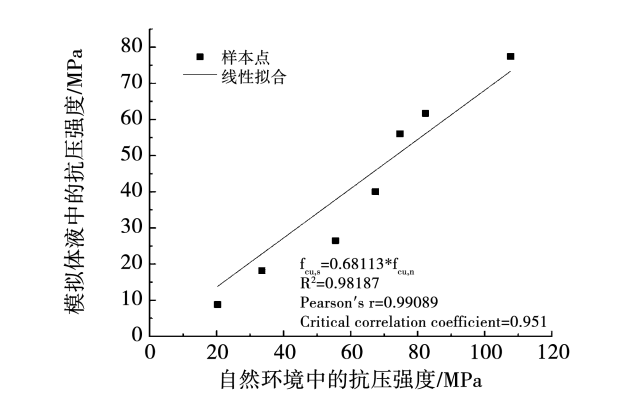


图 2 不同环境中抗压强度之间的关系
Fig. 2 The relationship between compressive strength in different environments

2.3 磷酸钾镁骨水泥在自然环境和模拟体液中的抗折强度发展规律

MKPC 骨水泥在自然环境与模拟体液中养护时的抗折强度见图 3。由图可见,在自然环境中养护的 MKPC 骨水泥,早期抗折强度较高且增长迅速,后期抗折强度持续增长且无倒缩现象。3 h 抗折强度即达到 28 d 抗折强度的 34%,强度为 13.3 MPa;养护至 7 d 后抗折强度的增幅逐渐放缓,7 d 强度为 30.7 MPa,达到 28 d 强度的 78.5%;28 d 抗折强度为 39.1 MPa。

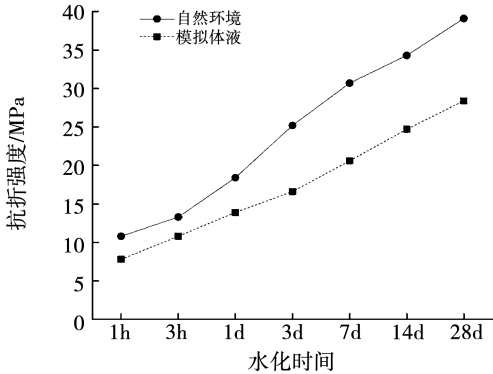


图 3 不同环境中 MKPC 抗折强度

Fig. 3 MKPC flexural strength in different environment

MKPC 骨水泥在模拟体液环境中养护时,早期抗折强度与后期抗折强度均有下降。但其早期强度仍然较高,3 h 抗折强度即达到 28 d 抗折强度的 37.5%,强度为 10.8 MPa;养护至 3 d 后,MKPC 骨水泥抗折强度的增速明显放缓,但仍在逐渐增长;28 d 抗折强度为 28.4 MPa。

图 4 为 MKPC 骨水泥在自然环境与模拟体液中抗折强度之间的关系。两者之间的线性关系如式(3)所示:

$$f_{ef,s} = 0.7105 f_{ef,n} \tag{3}$$

式中: $f_{ef,s}$ 为模拟体液养护的抗折强度,MPa; $f_{ef,n}$ 为自然环境养护的抗折强度,MPa。在样本数 $n = 7$ 且 99.9% 置信水平时,相关系数 $r = 0.99876$,大于临界相关系数(0.951^[27]),可见式(3)也极其显著,即该线性拟合公式可用于实际计算。因此,MKPC 骨水泥在模拟体液中各龄期抗折强度约为自然环境养护的 71.1%。

图 5 为 MKPC 骨水泥的抗压强度与抗折强度之间的关系。两者之间的线性关系如式(4)所示:

$$f_{ef} = 0.38392 f_{cu} \tag{4}$$

式中: f_{ef} 为 MKPC 骨水泥的抗折强度,MPa; f_{cu} 为 MK-PC 骨水泥的抗压强度,MPa。在样本数 $n = 14$ 且 99.9% 置信水平时,相关系数 $r = 0.98963$,大于临界相关系数(0.741897^[27]),这表明式(4)极其显著,即该线性拟合公式可用于实际计算。由图可见,MKPC 骨水泥的抗折强度与抗压强度之间的关系与养护环境无关,其抗折强度约为抗压强度的 38.4%,表明这种强度关系属于材料的固有属性。

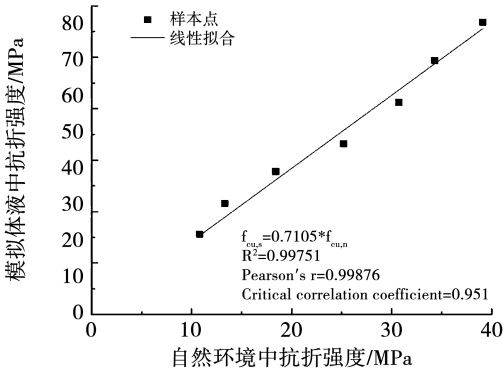


图 4 不同环境中抗折强度之间的关系

Fig. 4 The Relationship between flexural strength in different environments

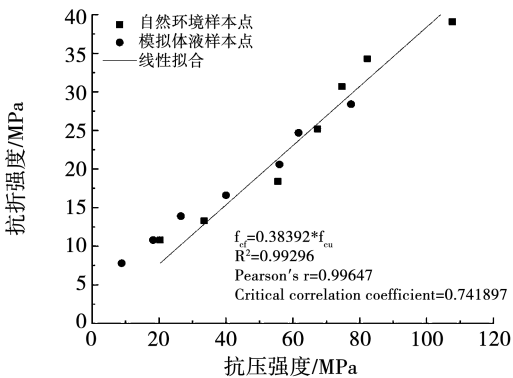


图 5 MKPC 骨水泥抗压强度与抗折强度之间的关系

Fig. 5 Relationship between compressive strength and flexural strength of MKPC bone cement

2.4 XRD 物相组成分析

由图 6、图 7 可见,随养护龄期的增长,原料 MgO 衍射峰的位置并没有发生变化,但是衍射峰高度在不断降低,说明 MgO 不断被消耗;而水化产物 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ 衍射峰的高度在不断增加且衍射峰愈发尖锐,这说明在 28d 养护过程中 MgO 不断与 KH_2PO_4 和水反应生成水化产物 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ 正是 MKPC 骨水泥的强度项,其含量的不断增长导致了养护过程中强度不断增加。

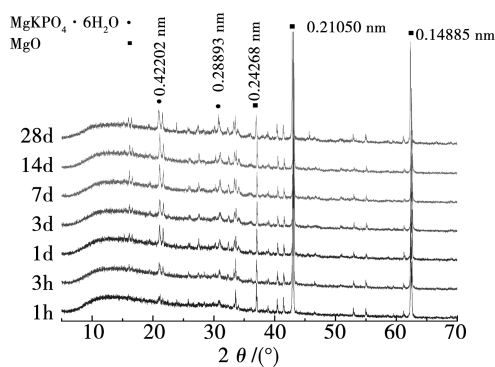


图6 MKPC 骨水泥各龄期的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of MKPC bone cement at different age

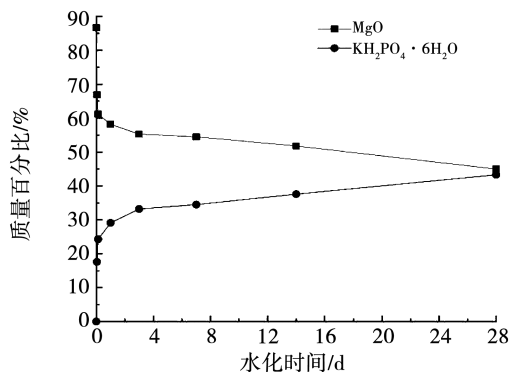


图7 各龄期 MgO 与 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的含量
Fig. 7 Contents of MgO and $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

通过 MDI Jade6.0 软件对 XRD 图谱进行定量分析可知,水化 1 h 时 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量分数即达到 17.6%;水化 3 h 质量分数为 24.3%,水化 1 d 时 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量分数为 29.1%。可以看出 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的生成主要集中在水化初期,随养护龄期增加,水化速率不断放缓;后期也会生成,但生成量较少。故实验认为 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在早期迅速反应且生成量大是导致 MKPC 骨水泥早期强度高且增长速度快的主要原因;水化后期 MKPC 骨水泥的水化速率降低,相同时间内强度项 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成量少,是导致后期强度增长缓慢的原因。

图 8 为 MKPC 骨水泥各龄期的水化程度,由图可知 MKPC 骨水泥的水化规律,在水化初期 MKPC 骨水泥的水化速率最快,1 h 水化速率为 17.6%/h,达到峰值;随后水化速率不断降低,3 h 水化速率为 3.35%/h,1 d 水化速率为 0.13%/h;养护至 28 d 时

水化速率达到最低,水化速率为 0.017%/h。进一步证实,MKPC 在早期水化速率快,生成大量水化产物 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 导致早期强度高且增长迅速,后期水化速率逐渐降低导致水化产物生成量减少,最终体现为强度增长缓慢。

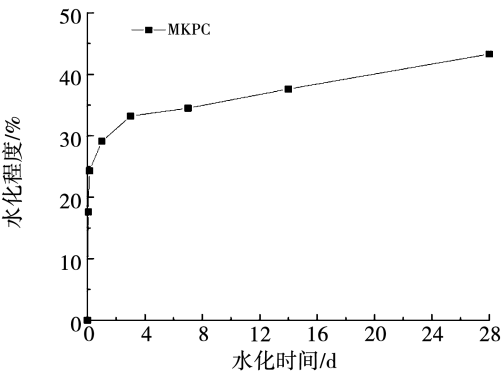


图8 MKPC 的水化程度
Fig. 8 Hydration degree of MKPC

2.5 MKPC 水泥微观形貌分析

图 9 为葡萄糖掺量 1.5% 的 MKPC 骨水泥在模拟体液中各龄期的微观形貌。据图分析可知,水化 1 h 时,MKPC 骨水泥的微观结构大多为呈花瓣状分布的细小针状晶体,晶体长度为 7 ~ 10 μm ,相互搭结交连成网状结构生长在氧化镁颗粒的表面或填充于氧化镁颗粒的空隙处,此时样品结构不致密,孔隙较多;在水化 3 h 时,仍有部分细小针状晶体生长在 MgO 颗粒的表面,晶体长度为 5 ~ 7 μm ;在水化 1 d 时,晶体形状变为短棒状,晶体长度 3 ~ 5 μm ,这些晶体错落有序的搭接在一起,结构较致密,并且硬化体表面的裂缝逐渐转变为单一裂缝;水化 3 d 时,晶体形状逐渐变为长棒状,晶体长度 3 ~ 5 μm ,硬化体表面的裂缝数量在持续降低;水化 7 d 时,晶体已全部变为长棒状,水化产物的数量更多,排列程度也更加紧密,呈放射状分布且形貌有向板状发展的趋势;水化 28 d 时,晶体形状已全部变为板状,晶体结构排列非常紧密,整体来看形似一个薄层,层层堆积,层层挤压而成;结构更加密实,裂缝短而细,此时的 MKPC 骨水泥密实度最佳。结果表明,随养护龄期增加 MKPC 骨水泥内部晶体结构不断密实,裂缝不断变小,数量不断变少,同时强度不断增加。故实验认为,MKPC 骨水泥的早期强度与水化产物 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形貌和形成量有较大关系;后期强度与水化产物 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形成量和硬化体密实

度有较大关系。

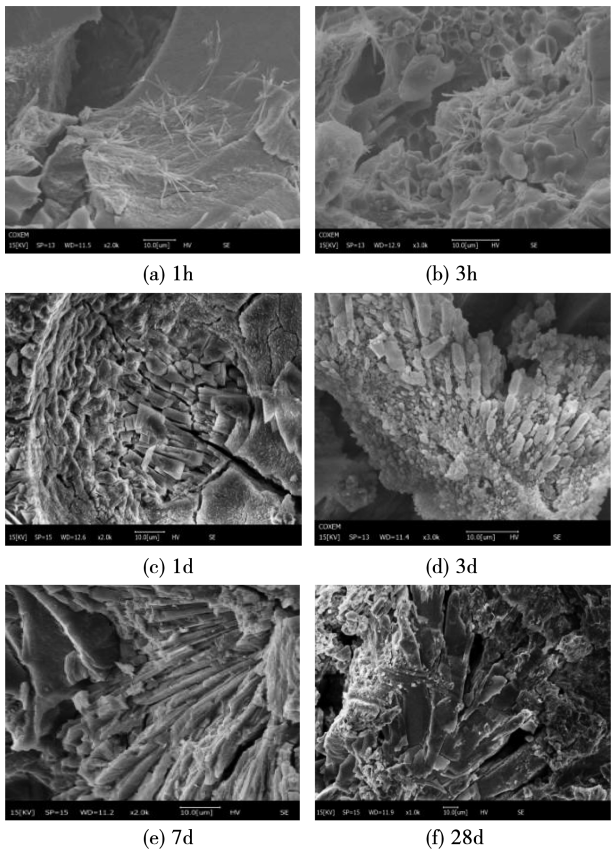


图 9 MKPC 骨水泥各龄期的微观形貌
Fig. 9 Microstructure of MKPC bone cement
at different ages

2.6 水化温度追踪分析

图 10 为 MKPC 骨水泥水化时的温度追踪曲线,据图分析可知,基准 MKPC 骨水泥水化放热时,温升曲线陡峭且尖锐;这说明在未掺入缓凝剂的情况下,水化初期的体系反应速率与体系放热速率均较快,达到最高温度的时间为 15 min 左右。基准 MKPC 骨水泥在水化初期的短时间内急剧放热,导致水化放热温度过高,最高温度可达 64.7℃;明显超过蛋白质变性温度 60℃ 及骨组织坏死温度 50℃ 以上^[28],故需要加入缓凝剂降低放热温度并且延长放热时间。

葡萄糖掺量为 1.5% 的 MKPC 骨水泥水化放热时,温升曲线较为平缓,最高放热温度为 42.0℃,相较于基准 MKPC 骨水泥的最高放热温度下降 22.7℃。葡萄糖掺量为 1.5% 的 MKPC 骨水泥放热温度在 30 min 左右达到最高点,是基准 MKPC 骨水泥达到最高温度所需时间的两倍。同时,葡萄糖掺

量为 1.5% 的 MKPC 骨水泥最高放热温度出现的时间点也与本文中的凝结时间一致,均为 30 min 左右。表明葡萄糖的掺入确实推迟了水化反应的进行,降低了水化初期的反应速率,使之有更长的凝结时间;同时还降低了体系前期的放热速率,使得水化放热的最高温度符合相关文献^[28]对于骨水泥放热温度不得高于 50℃ 的要求,不会对人体造成二次伤害。

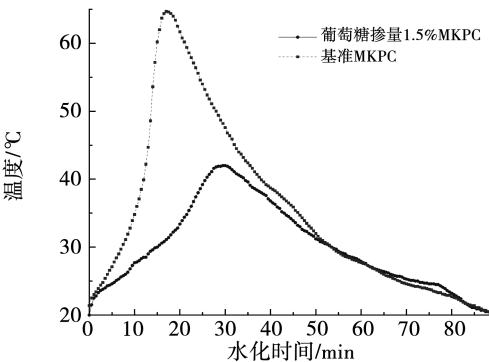


图 10 MKPC 骨水泥的水化温度追踪曲线
Fig. 10 Hydration temperature tracing curve
of MKPC bone cement

3 结 论

研究基于盐湖提锂镁渣的资源利用问题,结合课题组大量前期探索性实验的基础上,对按照某一配合比制备出的适用于骨修复的磷酸钾镁水泥展开进一步力学性能研究,现可得出以下结论:

1) 按本实验方法制备的 MKPC 骨水泥凝结硬化性能好,凝结时间明显延长,保证有较长的实际操作时间以完成骨修复过程。

2) 按此实验配合比制备的 MKPC 骨水泥具有较高的抗压强度与抗折强度,早期强度高且增长速度快,后期强度大且无倒缩现象。通过实验得出, MKPC 骨水泥在模拟体液环境中抗压强度约为自然环境中抗压强度的 68.1%,抗折强度约为自然环境中的 71.1%;且给出其强度间的转换关系式。

3) 实验发现,基准 MKPC 骨水泥水化过程中,早期水化反应迅速,放热速率快,导致温度集中,会对生物造成损伤。在掺入 1.5% 葡萄糖作为缓凝剂后,明显延缓了最高放热峰的出现时间,降低了最高放热温度,使之符合相关温度要求。

参考文献:

- [1] 吴其胜. 纳米 HAP 改性 PMMA 骨水泥力学性能的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005(6): 863.
WU Qisheng. Influence of Nano-hydroxyapatite Powder on the Mechanical Properties of PMMA Bone Cement[J]. Journal of Materials Science Engineering, 2005(6): 863.
- [2] LIU C S, SHAO H F, CHEN F Y, et al. Effects of the Granularity of Raw Materials on the Hydration and Hardening Process of Calcium Phosphate Cement[J]. Biomaterials, 2003, 24(23): 4103.
- [3] 刘进, 吕润华, 张增起. 磷酸镁水泥性能的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23068.
LIU Jin, GUO Runhua, ZHANG Zengqi. Research Progress of Properties of Magnesium Phosphate Cement[J]. Materials Reports, 2021, 35(23): 23068.
- [4] SINGH D, WAGH A S, MAYBERRY J C. Chemically Bonded Phosphate Ceramics for Low-level Mixed-waste Stabilization[J]. J Environ Sci Health. 1997, A32(2): 527.
- [5] YANG Q B, ZHU S Q, WANG X L. Deicer Scaling Resistance of Phosphate Cement Based Binder for Rapid Repair of Concrete[J]. C. C. R, 2002, 32(1): 165.
- [6] SEEHRA S S, GUPTA S, KUMAR S. Rapid Setting Magnesium Phosphate Cement for Quick Repair of Concrete Pavements Characterization and Durability Aspects[J]. Cem. Concr. Res, 1993, 23(2): 254.
- [7] DRIESSENS F C M, NISON O, DOUGHLAS R, et al. In Vivo Behavior of Three Calcium Phosphate Cements and a Magnesium Phosphate Cement[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1995, 6(5): 272.
- [8] ABBONA F, BOISTELLE R. Growth Morphology and Crystal Habit of Struvite Crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1979, 46: 339.
- [9] MASAHIRO H, HIRYASU T. Dental Eugenol Cements Containing Calcium Magnesium Phosphate, Jpn Kokai Tokyo Koho JP 04352706, Dec. 7, 1992, 3pp.
- [10] GINEBRA M P, BOLTONGET M G, DRIESSENS FCM, et al. Preparation and Properties of Some Magnesium Containing Calcium Phosphate Cement[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1994, 5(2): 103.
- [11] 刘子胜, 刘昌胜. 无机骨粘固剂——磷酸镁骨水泥的研究进展[J]. 材料导报, 2000(5): 29.
LIU Zisheng, LIU Changsheng. Progress in Research on Magnesium Phosphate Cement as Inorganic Binder for Bone Repair[J]. Materials Reports, 2000(5): 29.
- [12] 吴建国, 俞永林, 刘昌胜, 等. 两种无机骨水泥对家兔内脏毒性的比较研究[J]. 复旦学报(医学版), 2005(6): 81.
WU Jianguo, YU Yonglin, LIU Changsheng, et al. The Investigation for Visceral Toxicity Comparison of Two Kinds of Inorganic Bone Cement in Rabbits[J]. Fudan University Journal of Medical Sciences, 2005(6): 81.
- [13] 吴子征, 张键, 陈统一, 等. 新型骨水泥粘接固定骨折的动物实验研究[J]. 中国临床医学, 2005(2): 261.
WU Zizheng, ZHANG Jian, CHEN Tongyi, et al. Experimental Study of a New Type of Cement on Tibia Plateau Fractures Treatment[J]. Clinical Medical Journal of China, 2005(2): 261.
- [14] 张秉文, 俞永林, 刘昌胜, 等. 应用 UDS 和微核试验评价磷酸镁骨黏合剂的遗传毒理效应[J]. 复旦学报(医学版), 2009(5): 581.
ZHANG Bingwen, YU Yonglin, LIU Changsheng, et al. Genetic Toxicity Evaluation of Magnesium Phosphate Cement by UDS Test and Micronucleus Test[J]. Fudan University Journal of Medical Sciences, 2009(5): 581.
- [15] 张秉文, 俞永林, 刘昌胜, 等. 磷酸镁骨粘合剂的 Ames 致突变试验研究[J]. 中国骨与关节损伤杂志, 2009(10): 891.
ZHANG Bingwen, YU Yonglin, LIU Changsheng, et al. Ames Test of Magnesium Phosphate Cement[J]. Chinese Journal of Joint Injury, 2009(10): 891.
- [16] DING Z, et al. Cementing Mechanism of Potassium Phosphate Based Magnesium Phosphate Cement[J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6281.
- [17] 王勃生, 孟庆恩, 等. 生物材料的战略意义及近期发展方向[J]. 材料导报, 1995(3): 1.
WANG Bosheng, MENG Qingen, et al. Strategic Significance and Future Development of Biomaterials[J]. Materials Reports, 1995(3): 1.
- [18] 高家诚, 张亚平, 等. 羟基磷灰石生物陶瓷材料[J]. 材料导报, 1991(6): 12.
GAO Jiacheng, ZHANG Yaping, et al. Hydroxyapatite Bioceramic Material[J]. Materials Reports, 1991(6): 12.
- [19] 宁占玉, 杨春梅, 曹兆江, 等. 青海盐湖锂资源发现现状及存在问题及对策分析[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(6): 194.
NING Zhanyu, YANG Chunmei, CAO Zhaojiang, et al. Current Situation of Lithium Resources Exploitation in

- Qinghai Salt Lake and Analysis of Existing Problems and Countermeasures[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(6):194.
- [20] 刘元会, 邓天龙. 国内外从盐湖卤水中提锂工艺技术研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2006(5):69.
LIU Yuanhui, DENG Tianlong. Progresses on the Process and Technique of Lithium Recovery from Salt Lake Brines Around the World [J]. World Scitech R&D, 2006(5):69.
- [21] 李昱昀, 狄晓亮, 高洁. 国内外盐湖卤水锂资源及开发现状[J]. 盐湖盐与化工, 2005(5):31.
LI Yuyun, DI Xiaoliang, GAO Jie. The Status of Saline Lake Lithiumresources and Its Present Situation of Exploitation[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2005(5):31.
- [22] TANAHASHI M, YAO T, KOKUBO T, et al. Apatite Coating on Organ Polymers by a Biomimetic Process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 7:2805.
- [23] HATS K, KOKUBO T, YAMAMURO T. Growth Bone-like Apatite Layer on a Substrate by a Biomimetic Process. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78:1049.
- [24] ABDELRAZIG B E I, SHARP J H, EL-JAZAIRI B. The Chemical Composition of Mortars Made from Magnesia Phosphate Cement[J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(3):415.
- [25] ABDELRAZIG B E I, SHARP J H, EL-JAZAIRI B. The Microstructure and Mechanical Properties of Mortars Made from Magnesia Phosphate Cement [J]. Cement and Concrete Research, 1989, 19(2):247.
- [26] SUGAMA T, KUKACKA L E. Characteristics of Magnesium Polyphosphate Cements Derived from Ammonium Polyphosphate Solutions [J]. Cement and Concrete Research, 1983, 13(4):499.
- [27] 何希杰, 劳学苏. 回归分析中临界相关系数的求值方法[J]. 河北工程技术高等专科学校学报, 1993(2):12.
HE Xijie, LAO Xuesu. Evaluation Method of Critical Correlation Coefficient in Regression Analysis[J]. Journal of HeBei Engineering and Technical College, 1993(2):12.
- [28] 窦宏仪, 徐士清, 王凤霞, 等. YY0459 - 2003/ISO5833:2002《外科植入物—丙稀酸类树脂骨水泥》[S]. 北京, 全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会.

(编辑:温泽宇)