

NGHIÊN CỨU TẠO MÀNG SINH HỌC HYDROXYAPATITE (HA) BẰNG HIỆU ỨNG ANÔT VI HỒ QUANG VÀ XỬ LÝ THUỶ NHIỆT

Đến Tòa soạn 7-01-2009

ĐỖ NGỌC LIÊN, NGUYỄN VĂN SINH

Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

ABSTRACT

A biomimetic coating of hydroxyapatite (HA) was prepared on aluminium substrate by microarc oxidation (MAO) and hydrothermal treatment. The MAO method was suitable for aluminium substrate to form a ceramic coating in electrolytes of glycerophosphate (β -GP) and calcium acetate monohydrate (CA). The thin film with a Ca/P ratio equivalent to hydroxyapatite was obtained when final voltage and current density were 330 V and 0.018 A/cm² in electrolyte containing 0.06 (β -GP) and 0.25 M (CA). The thicker film of HA was formed on the surface of film obtained by MAO after hydrothermal treatment.

I - MỞ ĐẦU

Việc chế tạo các màng sinh học trên các vật liệu trơ ngày càng có vai trò quan trọng nhằm cải thiện tính chất tương thích sinh học của các chi tiết ghép trong phẫu thuật xương. Các vật liệu như thép không gỉ, hợp kim nhôm hoặc hợp kim titan thường được sử dụng chế tạo các chi tiết ghép xương cho các vị trí cần chịu lực như xương hông, xương khớp gối. Tuy nhiên bề mặt của các vật liệu này không có tính tương thích sinh học vì vậy làm xuất hiện sự ngăn cách giữa chi tiết ghép, và các mô sống của cơ thể.

Sự ngăn cách này làm cho các chi tiết ghép được giữ lỏng lẻo trong cơ thể gây khó khăn cho hoạt động của các bệnh nhân được ghép xương. Phương pháp tạo màng sinh học HA đầu tiên được áp dụng là phương pháp bay hơi plasma [1 - 3]. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là độ bám của màng sinh học vào vật liệu lót không đảm bảo. Nhược điểm thứ hai là màng sinh học có thành phần không ổn định. Một số phương pháp vật lý hiện đại hơn như Phún xạ từ trường [4], phương pháp bay hơi laze [5] được áp dụng để khắc phục các nhược điểm của

phương pháp plasma. Các phương pháp vật lý sử dụng các hệ thống thiết bị phức tạp, đắt tiền do đó giá thành các màng sinh học cao. Để hạ giá thành, người ta ứng dụng một số phương pháp Hoá học với hệ thiết bị đơn giản hơn như phương pháp sol-gel [6 - 8], phương pháp điện hoá [9, 10] để chế tạo màng sinh học HA. Ở Việt Nam, phương pháp điện hoá được ứng dụng lần đầu tiên tại Viện công nghệ Xạ hiếm [11] để chế tạo màng HA. Màng sinh học chế tạo theo phương pháp điện hoá có vi cấu trúc tinh thể HA dạng hạt với kích thước tinh thể trung bình 50 nm. Lớp kết tủa đồng đều, xốp dễ dàng cho sự phát triển các mô của cơ thể sống trên bề mặt lớp. Tuy nhiên độ bám của màng HA vào vật liệu nền chưa tốt. Để cải thiện độ bám của màng sinh học vào vật liệu lót, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo màng HA theo phương pháp oxy hoá bằng dòng anot sau đó thực hiện quá trình thuỷ nhiệt biến tính màng tổ hợp có hoạt tính sinh học.

II - THỰC NGHIỆM

1. Dụng cụ, hoá chất

Thiết bị để thực hiện quá anot hoá là một bộ chuyển đổi điện áp từ xoay chiều sang một chiều với điện áp thay đổi liên tục từ 0 - 500 V. Điện cực nghiên cứu là kim loại platin lá sao cho diện tích catot lớn gấp 2 - 3 lần anot.

Dung dịch chất điện giải có thành phần là β - glyxero phosphat 0,06 M và canxi axetat 0,025 M.

2. Phương pháp đánh giá chất lượng màng sinh học

- Kính hiển vi điện tử quét JEOL-JSM 5410 điện thế gia tốc từ 0,5 - 30 KV, độ phóng đại tối đa 200.000 lần.

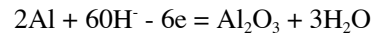
- Nhiều xạ tia X của Hãng SIEMENS kiểu D5005 và D₈ Advance Brucker, bức xạ kế CuK_α có $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, tốc độ quét 3,6⁰/phút góc quét 2 θ từ 20⁰ đến 60⁰.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

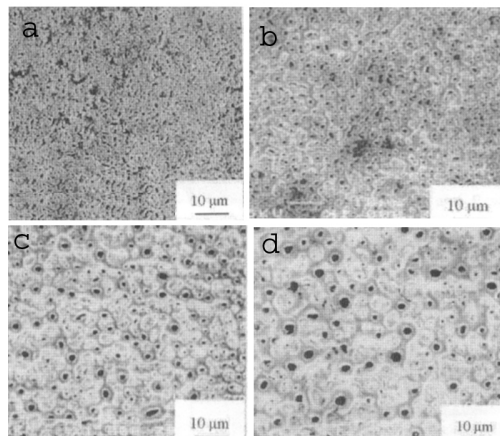
1. Quá trình oxi hoá bằng dòng vi hồ quang anot

Khi điện cực nhôm hoặc hợp kim nhôm bị phân cực anot tại giá trị điện áp phân cực chưa lớn, bề mặt điện cực nhôm bị thụ động theo

phản ứng sau:



Lớp nhôm oxit bao lấy điện cực, sự dẫn điện chỉ xảy ra tại một số chỗ vì vậy diện tích thực của quá trình trao đổi dòng chỉ còn chiếm tỷ lệ rất nhỏ so với diện tích biểu kiến. Tiếp tục tăng điện áp tới hàng 100 von, khi đó điện áp phân cực tại chỗ trao đổi dòng tăng đột ngột làm xuất hiện các dòng hồ quang để giảm áp tại chỗ. Dòng hồ quang như hoa cà, hoa cải xảy ra tại một số điểm. Tại đây nhiệt độ tăng lên hàng nghìn độ làm cho các ôxit bị chảy lỏng bịt kín các mao quản phóng điện. Hiện tượng này lại làm giảm bớt sự phân cực tại chỗ do đó hồ quang điện bị dập tắt, lớp ôxit chảy lỏng bị nguội đột ngột đông khít lại. Sự trao đổi dòng tại đây chấm dứt. Hiện tượng phóng điện hoa cà hoa cải được gọi là hiệu ứng anot. Hiệu ứng anot chấm dứt ở chỗ này thì ngay lập tức lại xảy ra ở chỗ khác. Quá trình phóng điện hồ quang, nóng chảy - nguội nóng chảy xảy ra liên tục từ điểm này qua điểm khác do đó bề mặt điện cực bị sù sì. Mức độ sù sì phụ thuộc vào điện áp đặt vào điện cực. Hình (1) minh họa trạng thái bề mặt của điện cực tương ứng với các giá trị điện áp 150 V, 200 V, 250 V và 300 V.



Hình 1: Ảnh SEM bề mặt điện cực sau MAO ở các điện áp khác nhau

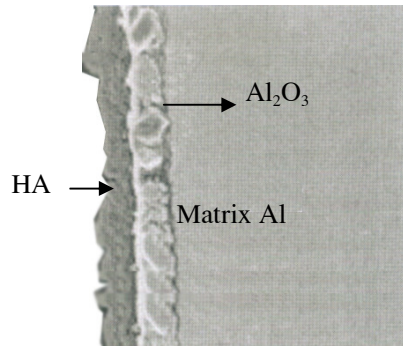
Khi phân tích thành phần lớp oxit được hình thành do quá trình oxi hoá bằng dòng vi hồ quang, chúng ta thấy rằng về mặt hoá học, thành phần lớp này ngoài nhôm oxit còn có các hợp chất của canxi phot phát. Tuy nhiên khi khảo sát

phổ Ronghen của chất bột này chúng ta không tìm được các Pic đặc trưng cho tinh thể của các hợp chất của canxi phot phát. Sự mâu thuẫn này chỉ có thể giải thích rằng trong điều kiện oxi hoá vi hồ quang, các hợp chất canxi phot phát tồn

tại ở dạng vô định hình. Mặt khác cũng có thể quan sát được các hố tạo ra sự phóng điện hồ quang càng sâu khi điện áp phân cực càng lớn.

2. Thủy nhiệt phân màng oxit tổ hợp Al_2O_3

Tiến hành thủy nhiệt phân màng tổ hợp trong thiết bị autoclave tại nhiệt độ $200^\circ C$. Điện cực tổ hợp được đặt trong cốc thủy nhiệt phân đựng nước pH = 11,5 (dùng dung dịch 0,1 N NaOH để điều chỉnh pH). Thời gian thủy nhiệt phân kéo dài trong 12 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, quan sát tiết diện cắt ngang điện cực, chúng ta thấy hiện tượng tách lớp. Lớp ngoài cùng là lớp canxi photphat, lớp giữa là lớp Al_2O_3 và lớp trong cùng là lớp nhôm nguyên chất.



Hình 2: Ảnh SEM sự phân lớp tổ hợp

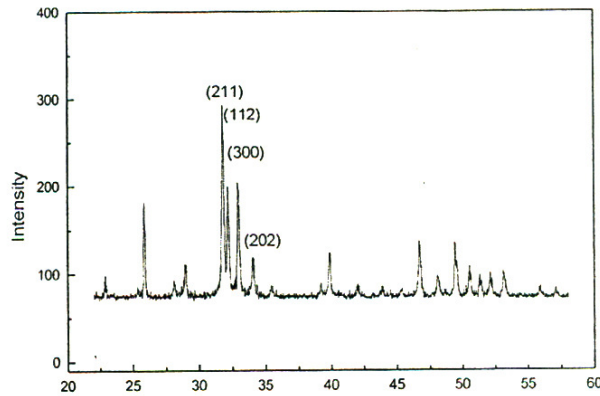
Hình 2 minh họa sự tách lớp của điện cực sau quá trình thủy nhiệt phân. Quan sát ảnh bề mặt điện cực (hình 3) sau khi thủy nhiệt phân, chúng ta thấy rõ mức độ sần sùi bị giảm, một lớp canxi photphat được tạo ra bám chắc trên nền sần sùi của bề mặt MAO.

3. Cơ chế sự hình thành lớp HA do quá trình thủy nhiệt phân

Tiến hành hòa tan điện cực trong dung dịch NaOH 2 N tại $60^\circ C$ trong 4 giờ chúng ta thu được chất bột không tan, sấy khô chất không tan, tiến hành phân tích phổ Rơnggen. Hình 4 minh họa phổ đồ Rơnggen của chất bột thu được.



Hình 3: Ảnh SEM bề mặt điện cực sau thủy nhiệt phân



Hình 4: Phổ đồ nhiễu xạ tia X bột HA

Từ hình 2 chúng ta thấy rõ hiện tượng phân lớp sau khi xử lý thủy nhiệt tại $200^\circ C$ trong 12 giờ. Chúng ta có thể giải thích nguyên nhân của

quá trình phân lớp như sau. Như đã phân tích trong phần trên khi oxi hoá bằng dòng vi hồ quang trong lớp nhôm oxit gồ ghề tồn tại các

hợp chất canxi photphat dưới dạng vô định hình như các nhân canxi photphat. Khi thủy nhiệt phân, mặt ngoài của lớp oxit tiếp xúc với các phân tử nước, điều kiện thủy nhiệt làm thuận lợi cho sự hình thành liên kết kiểu Al-OH. Nhóm liên kết này giữ vai trò hoạt động như chất xúc tác để các nhân canxi photphat tồn tại ở các vị trí sâu trong lớp nhôm oxit khuếch tán ra bề mặt nơi có nhiều nhóm Al-OH. Tại đây các nhân canxi photphat kết tinh lại thành mạng hydroxyapatit là màng bền vững trong môi trường pH ≥ 9 . Phổ đồ Ronghen trên hình 4 đã minh chứng một cách rõ ràng cho giả thiết này. Như vậy trong thời gian thủy nhiệt đã xảy ra 2 quá trình:

- Hình thành các nhóm Al-OH trên bề mặt lớp nhôm oxit gồ ghề.

- Khuếch tán các nhóm PO_4^{3-} và cation canxi hoặc cả các nhân canxi photphat từ sâu trong lớp oxit ra bề mặt. Với sự xúc tác của nhóm Al - OH các hợp chất ổn định giữa canxi và photphat là hydroxyapatite đã được hình thành. Điều kiện thủy nhiệt phân là điều kiện động học phù hợp để nhận được hầu như 100% là các hợp chất của HA. Màng sinh học HA như minh họa ở hình (3) là màng có kết cấu bề mặt đồng đều, có độ bám tốt hơn màng được tạo thành trên bề mặt nhẵn của phương pháp CD.

IV - KẾT LUẬN

Màng sinh học hydroxyapatit được hình thành sau khi thủy phân màng, có hai ưu điểm nổi bật đó là:

- Màng được bám chắc vào những gai nhôm oxit, các gai này được cắm sâu vào nền nhôm do hiện tượng phóng điện vi hồ quang. Cả màng HA và màng nhôm oxit vừa được giữ chắc lại

vừa xấp thuận lợi cho sự phát triển của các mô sống của tế bào cơ thể làm cho liên kết giữa tế bào sống và chi tiết ghép phát triển thân thiện và chặt chẽ.

- Màng sinh học được hình thành bởi các hợp chất hydroxyapatite có vi cấu trúc với kích thước tinh thể đồng đều. Công trình được thực hiện bằng kinh phí của chương trình NCCB cấp Nhà nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. L. Lange, K. Donath. *Biomaterials*, 10, 121 - 5 (1989).
2. S. R. Sousa, M. A. Barbosa. *Biomaterials*, 17, 397 - 404 (1996).
3. S. R. Radin, P. Ducheyne. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2, 34 - 42 (1992).
4. K. Yamashita, T. Arashi, K. Kitagaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2401 - 7 (1994).
5. Guillot - Noel O, Go'mez-San-Roman R, J. *Appl. Phys.*, 80, 1803 - 8 (1996).
6. J. G. Yu, X. J. Zhao, Q. N. Zhao. *Thin Solid films*, 379, 7 - 14 (2000).
7. O. Harizarov, A. Harizanova. *Sol, Energy Mater Sol Cells*, 63, 185 - 95 (2000).
8. C. E. Wen, W. Xu, W. Y. Hu, P. D. Hodgson. *Acta Materialia*, 3, 403 - 410 (2007).
9. Qiyi Zhang, Yang Leng. *Biomaterials*, 26, 3853 - 3859 (2005).
10. Y. Xiudong, et al. *Mat. Sci. Engin*, C27, 781 - 786 (2007).
11. Đỗ Ngọc Liên, Trần Thị Hằng, Nguyễn Văn Sinh. *Tạp chí Hóa học*, T.46 (2A), 144 - 148 (2008).