

การสังเคราะห์แคลเซียมซิลิกเกตด้วยวิธีโซล-เจลสำหรับงานทางการแพทย์

Synthesis of Calcium Silicate by Sol-Gel Method for Medical Applications

ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, ยุพเรศ แก้วพินึก และศิริพร บำรุงพันธ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงการสังเคราะห์แคลเซียมซิลิกเกตด้วยวิธีโซล-เจล สารตั้งต้นที่ใช้คือเทตระเรอทิโลโอลอิทิลิเกต ($C_8H_{20}O_4Si$) และแคลเซียมไนเตรตเตตราชิเอต ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) และใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำกลั่น อัตราส่วนโดยประมาณ ระหว่างเอทานอลและน้ำเท่ากับ 5:1 1:1 และ 1:5 จากการทดลองพบว่าเมื่อรีมาณน้ำกลั่นในตัวทำละลายผสมเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโลซิสจากสารตั้งต้นเป็นไปช้านอยจะมีค่าสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาความแน่นจากโซลเป็นไฮโลกาน เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปเคลือบไซร์ที่ 500 และ $900^{\circ}C$ พบร่วมน้ำอัตราส่วนโดยประมาณ CaO/SiO_2 มีค่าเท่ากับลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมซิลิกเกต (1.000) วัสดุภาคผิวที่ได้จะเป็น wollastonite-2M แต่ถ้าอัตราส่วนไม่ลงสูงกว่าค่าทางทฤษฎี (>1.000) จะพบวัสดุภาคของแคลเซียมซิลิกเกตชนิดอื่นรวมอยู่ด้วย สมบัติความกว่องไวทางชีวภาพของแคลเซียมซิลิกเกตที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปทดสอบโดยเชิงสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Simulated body fluid, SBF) เป็นเวลา 1-25 วัน ภายหลังการแช่พบร่วมกับการก่อตัวของฟิล์มไฮดรอกซิออกไซเปาไทต์ ที่พื้นผิวของแคลเซียมซิลิกเกต ซึ่งแสดงว่าแคลเซียมซิลิกเกตที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุที่มีความกว่องไวทางชีวภาพ

Abstract

This research studied the synthesis of calcium silicate by sol-gel method. Starting substances were tetraethyl orthosilicate ($C_8H_{20}O_4Si$) and calcium nitrate tetrahydrate ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) by using a mixed solvent of water and ethanol. The volume ratios of ethanol to water were 5:1 1:1 and 1:5. It was found that if the water content in the mixed solvent increased, the rate of hydrolysis reaction of the starting substance to silanol would be greater than that of condensation of silanol to siloxane. The synthesized powders were calcined at 500 and $900^{\circ}C$. If the molar ratio of CaO/SiO_2 closed to the theoretical value of calcium silicate (1.000), the crystalline phase was wollastonite-2M. But when the molar ratio of CaO/SiO_2 was higher than the theoretical value (>1.000), the other phases of calcium silicate were observed. Bioactivity of the synthesized calcium silicate was investigated by soaking in simulated body fluid (SBF) for 1-25 days. After prolonged soaking, the formation of hydroxyapatite film was observed on the calcium silicate surfaces. This indicated the synthesized calcium silicate was a bioactive material.

1. บทนำ

ในอดีตเมื่อเกิดโรคภัยไข้เจ็บหรือเกิดอุบัติเหตุอย่างรุนแรงซึ่งอาจทำให้เนื้อเยื่อและอวัยวะต่างๆเกิดความเสียหายจนไม่อาจรักษาหรือทำให้กลับมาใช้งานได้อีกมีประสิทธิภาพเหมือนเดิม ในทางการแพทย์จะนำวัสดุต่างๆที่มีความแข็งแรง เช่น โลหะ มาใช้โดยอวัยวะส่วนหนึ่งไว้เพื่อให้สามารถใช้งานได้ แต่ในความเป็นจริงนั้นการใช้งานไปเป็นเวลานานอาจทำให้เนื้อเยื่อและอวัยวะรอบโลหะเกิดการอักเสบหรือเกิดโรคแทรกซ้อนตามมาได้ ในทางการแพทย์จึงได้หันมาศึกษาทางด้านการเปลี่ยนถ่ายอวัยวะเพิ่มที่ผลิตจากวัสดุที่มีความเหมาะสมและสามารถเข้ากันได้กับระบบชีวภาพภายในร่างกายเพื่อนำมาใช้แทนโลหะ วัสดุสังเคราะห์ที่นิยมผลิตอวัยวะเพิ่มที่ดังกล่าวนั้นเรียกว่า วัสดุชีวภาพ (Biomaterials) ซึ่งวัสดุชีวภาพเหล่านี้อาจมีสมบัติที่ดีกว่า การเปลี่ยนถ่ายโดยใช้อวัยวะจริงจากผู้บริจาค เพราะเมื่อเวลาต้องการใช้ความสามารถสังเคราะห์ได้ทันที นอกจากนี้สามารถควบคุมคุณภาพและสมบัติของวัสดุชีวภาพให้มีความคล้ายคลึงกับเนื้อเยื่อของร่างกายได้ [1-3] วัสดุทางชีวภาพแบ่งได้เป็น 4 ชนิด คือ วัสดุที่คงน้ำหนักด้วย วัสดุที่มีรูพรุน วัสดุที่สามารถถูกดูดซับได้ และวัสดุที่ว่องไวทางชีวภาพ [1,4-5] โดยวัสดุชีวภาพที่น่าสนใจ คือ วัสดุที่ว่องไวทางชีวภาพประเภทเซรามิกส์ซึ่งเซรามิกส์ที่มีสมบัติลักษณะมักมีองค์ประกอบหลัก คือ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซิลิกา (SiO_2) และไนโตรฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) [6-7] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของเซรามิกส์แคลเซียมซิลิกา (CaSiO_3) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักทางเคมีคือ CaO และ SiO_2 ในงานวิจัยที่ผ่านมา CaSiO_3 สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี [8-10] เช่น การบูดผสมเชิงกล และการตกตะกอนร่วม เป็นต้น แต่ผลการสังเคราะห์ที่ได้มักมีสารอื่นเจือปนอยู่ด้วยและควบคุมอัตราส่วนของ CaO/SiO_2 ที่มีค่าตามที่ต้องการได้ยาก ในงานวิจัยนี้จึงใช้เทคนิคไฮโล-เจลในการสังเคราะห์ CaSiO_3 เพราะเทคนิคไฮโล-เจลจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถควบคุมองค์ประกอบของสารประกอบออกไซด์ผสมได้ดี CaSiO_3 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโล-เจลจะถูกนำไปทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพเบรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ได้จากการวิธีตกตะกอนร่วม

2. วิธีการวิจัย

2.1 การสังเคราะห์แคลเซียมซิลิกา

ในงานวิจัยนี้การสังเคราะห์แคลเซียมซิลิกาแบบออกเป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ตามวิธีการของ Siriphannoon และคณะ [10] และวิธีไฮโล-เจล (Sol-gel) โดยสารละลายตั้งต้นสำหรับวิธีตกตะกอนร่วมเตรียมจากเตトラเอтиโลไฮคลิเกต ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, TEOS) 6.2451 กรัม กับแคลเซียมไนเตรตเตตระไฮดรอต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 7.0844 กรัม ละลายในเอทานอลเบร์มาต์ 300 มิลลิลิตร ทับปันกวนสารตั้งตัวให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลายตั้งตัวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เต้มขัน 1 โมลต่อลิตร บรีมาต์ 30 มิลลิลิตร แล้วจึงตั้งทิ้งไว้ให้ตัดตะกอนเป็นเวลา 30 นาที ตกตะกอนที่เกิดขึ้นจะถูกล้างด้วยน้ำกัลลันและกรองแยกจากสารละลายด้วยเครื่องกรองสูญญากาศ นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ส่วนในวิธีไฮโล-เจลสารละลายตั้งตัวเตรียมโดยชั่ง $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (TEOS) 12.4902 กรัม และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 14.1688 กรัม นำมาผสมกับเอทานอลและน้ำกัลลันตามอัตราส่วนในตารางที่ 1 ปั่นกวนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน นำสารละลายที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 3 วัน จากนั้นนำสารที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 วัน

นำสารที่สังเคราะห์ได้จากห้องสองવิวไปเคลือบไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อไลอฟ์ประกอบของสารอินทรีย์ที่อาจเจือปนอยู่อย่างไว งานนี้นำไปอัดเป็นรูปเป็นทรงกระบอกด้วยเครื่องอัดตัวอย่างแบบแกนเดี่ยว นำก้อนสารตัวอย่างไปเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนวัสดุจากของส่วนที่ไม่เป็นผลึกให้เป็นผลึกของแคลเซียมซิลิกา

2.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้

ผงแคลเซียมซิลิกาที่เคลือบไซน์แล้วถูกนำไปตรวจวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีและวัสดุภาคที่เป็นผลลัพธ์

โดยใช้เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกต์โรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF) รุ่น SRS 3400 บริษัท Bruker AXS เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker AXS ซึ่งใช้เชิงทางทดลองเป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

2.3 การทดสอบสมบัติความว่องไวทางชีวภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในระบบจำลอง

นำข้ามแคลเซียมชิลิกะตจากวิธีตัดตอนร่วมและวิธีโซล-เจลที่แคลเซนแล้วมาขัดพื้นผิวให้เรียบ โดยใช้กระดาษทรายชิลิกอน คราฟ์เด็คความละเอียด 600, 800, 1000, 1200 และกระดาษที่เคลือบอนุภาคเพรชขนาด 3 ไมครอนตามลำดับ จากนั้นนำข้ามแคลเซียมชิลิกะตไปแช่ในสารละลายจำลองคล้ายลีดอ (Simulated body fluid, SBF) ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีและค่า pH ใกล้เคียงกับของเหลวในร่างกายมนุษย์ดังแสดงเบรียบเทียบในตารางที่ 2 สารละลาย SBF เทรียมได้โดยละลาย NaCl NaHCO_3 Na_2SO_4 KCl CaCl_2 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ HCl ในน้ำเกลี้ยง 500 มิลลิลิตร ตามวิธีของ Kokubo และคณะ [11-12]

สารตัวอย่างถูกนำไปในสารละลาย SBF เมื่อระยะเวลาต่างๆ นั้นตั้งแต่ 1, 5, 10, 20 และ 25 วัน โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 36.5°C เมื่อครบกำหนดแล้วทำการแยกสารตัวอย่างออกจากสารละลาย SBF วัดค่า pH ที่เปลี่ยนไปของสารละลาย ล้างสารตัวอย่างด้วยน้ำเกลี้ยงแล้วทิ้งให้อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย XRD และกล้องจุลทรรศน์เลือกตัวอย่างแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น LEO 1455VP บริษัท LEO Electron Microscopy เพื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างก่อนและ

3. ผลการวิจัย

3.1 องค์ประกอบทางเคมี

องค์ประกอบทางเคมีของผงแคลเซียมชิลิกะตที่สังเคราะห์ได้จากการตัดตอนร่วมและวิธีโซล-เจล ภายหลังการแคลเซนที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในตารางที่ 3 และ 4 ตามลำดับ จากร่างจะเห็นว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์จากวิธีโซล-เจล G-1 ซึ่งได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจลจะให้ค่าอัตราส่วนโมลของ CaO/SiO_2 มีค่าเท่ากับ

1.000 ซึ่งเป็นค่าทางทฤษฎีของแคลเซียมชิลิกะตมากกว่าสารตัวอย่างอื่นๆ

ส่วนการสังเคราะห์โดยวิธีตัดตอนร่วม พบร่วมกับสังเคราะห์โดยวิธีน้ำมัน CaO ตัดตอนลงมาน้อย เป็นผลทำให้ค่าอัตราส่วนของ CaO/SiO_2 มีค่าห้อยกว่าค่าทางทฤษฎีเนื่องจาก CaO จะตัดตอนที่ pH สูงกว่า SiO_2 โดยการสังเคราะห์นั้นให้ NaOH เป็นสารตัดตอน จึงทำให้มี Na_2O ตัดตอนร่วมด้วย ซึ่ง Na_2O เป็นสิ่งเลือปนที่อาจก่อผลเสียร่วมกับแคลเซียมชิลิกะตเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงต้องล้างออกจากตะกอนด้วยน้ำเกลี้ยง น้ำเกลี้ยงจาก NaOH ซึ่งจะถูกชะออกจากตะกอนพร้อมกับน้ำที่ใช้ในการล้างตะกอน แต่ผลเสียของการล้างตะกอนทำให้ค่า pH ลดลง จึงทำให้สารผลิตภัณฑ์ CaO ละลายออกมากด้วย ทำให้อัตราส่วนของ CaO/SiO_2 มีค่าลดลง [10]

ส่วนการสังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล พบร่วมที่เป็นตัวที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรโลซิลรวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น TEOS ได้ยาก จึงต้องใช้เฉพาะนอลเป็นตัวกลางช่วยให้ TEOS รวมกันน้ำได้ดีขึ้น แม่ปาร์มาเน่นมากขึ้นเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรโลซิลจากสารตั้งต้นเป็นไฮดราโนล (สมการที่ 1) ในอัตราสูง ก่อปฏิกิริยาความแน่นจากไฮดราโนลเป็นไฮโลกไซด์ (สมการที่ 2) จึงทำให้เจลที่เกิดขึ้นจากสภาวะที่ใช้น้ำมากมีหมู่ไฮดราโนลเหลืออยู่มาก จึงมีความเสียร้า และทำให้เกิดการดูดซึมน้ำที่หายใจ หลังการแคลเซนที่ 500°C โดยพบสารบางส่วนมีลักษณะเป็นเจลที่น้ำเกาะอยู่ข้างขอบภาชนะบรรจุสาร ซึ่งเจลตั้งกล่าวแล้วนิยมฐานได้ก้าวเป็นส่วนของไฮดราโนลที่ดูดซึมน้ำ จึงทำให้เกิดขั้นแม่ปาร์มาเน่น จึงเป็นสาเหตุที่ต้องรีบแยกตัวออกจากสารผลิตภัณฑ์ส่วนอื่นที่มีลักษณะเป็นผงของเจลเสียหาย ดังนั้นในระหว่างการทดลองจึงมีโอกาสที่จะสูญเสียชิลิก่อนส่วนที่เป็นองค์ประกอบของเจลไฮดราโนลที่ดูดซึมน้ำซึ่งเป็นผลให้อัตราส่วนโดยโมลของ CaO/SiO_2 มีค่ามากกว่าเมื่อใช้บาร์มาเน่นมากขึ้น

3.2 วิถีภัณฑ์ที่เป็นผลึก

รูปที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมชิลิกะตภายหลังการแคลเซนที่อุณหภูมิ 900°C พบร่วมวิถีการและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกของแคลเซียมชิลิกะตที่สังเคราะห์ได้ ดังรูปในตารางที่ 5

จากผลการทดลองจะเห็นว่าหากค่าอัตราส่วนโดยโมลของ CaO/SiO_2 เป็นไปตามค่าทางทฤษฎีของแคลเซียมชิลิเกตมากขึ้น จะพบว่ารูปภาพของแคลเซียมชิลิเกตชนิดอ่อนๆ นอกจาก Wollastonite-2M ในสารที่สังเคราะห์ได้

3.3 สมบัติความว่องไวทางชีวภาพ

ตารางที่ 6 แสดงค่า pH ของสารละลาย SBF ที่เปลี่ยนไปเมื่อเช่นแคลเซียมชิลิเกต พบร่วมกันแคลเซียมชิลิเกตนานขึ้นเป็นผลให้ค่า pH ของสารละลาย SBF มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากค่า pH ของสารละลาย SBF ค่อนข้างเป็นกลาง ซึ่งเป็นสภาพที่ Ca^{2+} ไอออนสามารถละลายออกจากพื้นผิวของสารตัวอย่างสารละลาย SBF จึงทำให้ค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า pH ทำให้สภาวะของสารละลาย SBF เหมาะแก่การทดลองของไயดรอกรชีเอป้าไทร์บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง

รูปที่ 2 แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปภาพที่เป็นผลกบันพื้นผิวสารตัวอย่างภายหลังการ เช่นสารละลาย SBF พบร่วมพิกัดของแคลเซียมชิลิเกตจะมีความสูงของพื้นกลดลง และมีฐานพิกัดกว้างขึ้น (Broad peak) ซึ่งน่าจะเป็นผลเนื่องจากการละลายของแคลเซียมชิลิเกตที่เพิ่มขึ้นของสารตัวอย่าง ดังนั้นความเป็นผลกบันของแคลเซียมชิลิเกตที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ในบางตัวอย่างโดยเฉพาะ G-1 ยังพบพิกัดของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ ซึ่งเป็นพิกัดที่มีลักษณะฐานกว้างที่ประมาณ 2 เท่ากับ 30 ถึง 32 องศา พิกัดนี้เป็นลักษณะเฉพาะของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ที่ตกลงผลกบันจากสารละลาย SBF อย่างไรก็ตามพิกัดของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ที่พบในแผนภาพการเรียงเบนของรังสีเอกซ์รังสีไม่ถูกชัดเจน สันนิษฐานได้ว่านี้เนื่องมาจากพิล์มของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ที่เกิดขึ้นยังคงกินไป และปักลุมไปทั่วทั้งพื้นผิวของสารตัวอย่าง ดังนั้น รังสีเอกซ์ที่ตรวจจับได้โดยส่วนใหญ่จึงเกิดจากการเรียงเบนเนื่องจากผลกบันของแคลเซียมชิลิเกต จากผลการทดลองดังกล่าวสรุปได้ว่า การทดลองจะเห็นว่าต้องเพิ่มระยะเวลาในการ เช่นสารละลาย SBF ให้นานขึ้น เพื่อเพิ่มความหนาของพิล์มไยาดรอกชีเอป้าไทร์จนเพียงพอที่จะบดบังแคลเซียมชิลิเกต นอกจากนี้ยังพบว่าภายหลังการ เช่นสารละลาย SBF ความสูงของพิกัดที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29.476 องศา ซึ่งเป็นพิกัดของ Calcite (CaCO_3) มีค่าความเข้มสูงขึ้น ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนในสารตัวอย่าง G-1 ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ามีการตกลงผลกบันของ Calcite (CaCO_3) จาก

สารละลาย SBF ร่วมกับการตกลงผลกบันของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ ซึ่งสารทั้งสองชนิดมี Ca^{2+} ไอออนเป็นองค์ประกอบสำคัญ ดังนั้นจึงมีการແย่งชิง Ca^{2+} ไอออนจากสารละลาย SBF ในการก่อผลกบัน เป็นผลให้อาการที่ไม่สามารถใช้ได้จากการก่อผลกบันของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ลดลง

การก่อตัวของพิล์มไยาดรอกชีเอป้าไทร์บนพื้นผิวสารตัวอย่างสามารถยืนยันได้ด้วยชัดเจนจาก SEM ในรูปที่ 3 ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวสารตัวอย่างภายหลังการ เช่นสารละลาย SBF พบร่วมกับพิล์มน้ำของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ปักลุมบนพื้นผิวสารตัวอย่างทุกท่ามายหลังการ เช่นสารละลาย SBF ซึ่งพิล์มที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยเกรนทรงกลมคล้ายดอกกระหลาที่เกิดจากการรวมตัวของผลกบันขนาดเล็ก group จำนวนมาก ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งเป็นภาพขยายของพิล์มไยาดรอกชีเอป้าไทร์บนพื้นผิวสารตัวอย่าง G-1 โครงสร้างจุลภาคดังกล่าวเป็นลักษณะเฉพาะของไยาดรอกชีเอป้าไทร์ที่ตกลงผลกบันจากสารละลาย SBF การเห็นยาน้ำให้มีการก่อตัวของพิล์มไยาดรอกชีเอป้าไทร์เป็นตัวชี้บ่งบอกถึงสมบัติความว่องไวทางชีวภาพของสารตัวอย่าง จึงสามารถสรุปได้ว่าแคลเซียมชิลิเกตที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซล-เจลมีสมบัติความว่องไวทางชีวภาพเพิ่มเติมกว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งแม้จะมีวัสดุที่เป็นผลกบันของแคลเซียมชิลิเกตที่ต่างชนิดกัน

4. สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. จากการสังเคราะห์แคลเซียมชิลิเกตโดยวิธีโซล-เจล โดยใช้ตัวทำละลายผสานระหว่างเօทานอลและน้ำ พบร่วมกับสารตัวทำละลายเมื่อผลต่ออัตราส่วนโดยโมลของ CaO/SiO_2 ในสารที่สังเคราะห์ได้ โดยสภาพซึ่งให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ CaO/SiO_2 เท่ากับ 1.000 หากที่สุดก็คือสภาพที่ใช้ตัวทำละลายผสานที่มีอัตราส่วนเօทานอล : น้ำ เท่ากับ 5 : 1

2. แคลเซียมชิลิเกตที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จะมีวัสดุขององค์ประกอบหลักเป็น Wollastonite-2M ในขณะที่

3. แคลเซียมชิลิเกตที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซล-เจลจะพบวัสดุของ Wollastonite-2M ร่วมกับแคลเซียมชิลิเกตชนิดอื่น

แคลเซียมซิลิกเกตที่ลังเคราะห์ได้แสดงสมบัติความร่องไวทางชีวภาพโดยเห็นได้ว่านำไปเกิดฟิล์มไฮดรอกซีแอกไซด์บนพื้นผิวได้ภายในหลังการแช่ในสารละลาย SBF

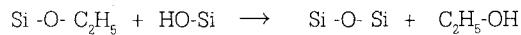
5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Park, J.B., Biomaterials : An introduction, Plenum Press, New York, 251p, 1979.
- [2] Bronzino, J.D., The biomedical engineering handbook, CRC Press, Florida, 2862p, 1995.
- [3] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. Academic Press, San Diego, 484p, 1996.
- [4] Hench, L.L., Biomaterials: A forecast for the future, Biomaterials Vol. 19(16) ; pp.1419-1423, 1998.
- [5] Hench, L.L. and Wilson, J., Introduction, pp. 1-24, In L.L. Hench, and J. Wilson, An introduction to bioceramic, World Scientific, Singapore, 1993.
- [6] Peltola, T., Jokinen, M., Rahiala, H., Levanen, E., Rosenholm, J.B., Kangasniemi, I. And Yli-Urpo, A., Calcium phosphate formation on porous sol-gel-derived SiO_2 and $\text{CaO-P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ substrates in vitro, J. Biomed. Mater. Res. Vol. 44 ; pp.12-21, 1999.
- [7] Ohtsuki, C., Kokubo, T., Takatsuka, K. and Yamamuro, T., Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system $\text{CaO-SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$: Its in vitro evaluation, J. Ceram. Soc. Japan Vol. 99(1) ; pp.1-6,1991.
- [8] Kurczyk, H.G. and Wuhrer, J., Synthetic wollastonite and its use in ceramic bodies, Interceram. Vol. 2 ; pp.119-125, 1971.
- [9] Hayashi, S., Okada, K. and Otsuka, N., Preparation of CaSiO_3 powders by coprecipitation method and their sinterability, J. Ceram. Soc. Japan Vol. 99(12) ; pp. 1224-1227, 1991.
- [10] Siriphannon, P., Hayashi, S., Yasumori, A. and Okada, K., Preparation and sintering of CaSiO_3 from coprecipitated powder using NaOH as precipitant and its apatite formation in simulated body fluid, J. Mater. Res. Vol. 14 ; pp. 529-536, 1999.
- [11] Kokubo, T., Shigematsu, M., Nagashima, Y., Tashiro, M., Nakamura, T., Yamamuro, T., and Higashi, S., Apatite- and wollastonite-containing glass-ceramic for prosthetic application, Bull.Inst.Chem.Res. Vol.60; pp.260-268, 1982.
- [12] Kokubo, T., Surface chemistry of bioactive glass-ceramics, J.Non-Cryst.Solids. Vol.120; pp.138-151, 1990.

สมการที่ 1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นเตตรา矽อกซิลิเกตเป็นไฮเดนอล



สมการที่ 2 ปฏิกิริยาควบแน่นของไฮเดนอลเป็นไฮคลอเรน



ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แคลเซียมซิลิกาโดยเทคนิคไฮคล-เจล

สารตัวอย่าง	เอกสารอล (มล.)	น้ำกึ่น (มล.)	$\text{C}_2\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (TEOS) (มล.)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (มล)
G-1	250	50	0.06	0.06
G-2	150	150	0.06	0.06
G-3	50	250	0.06	0.06

ตารางที่ 2 ความเข้มข้นของไอออนของสารละลายน SBF เพียบกับเลือดมนุษย์

ความเข้มข้นของไอออน (mM)						
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-
สารละลายน้ำของคล้ายเลือด (SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2
ของเหลวในร่างกายมนุษย์	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0

ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของแคลเซียมซิลิกาที่ได้จากการทดลองกันร่วม

สารตัวอย่าง	สารที่ใช้ตัดตะกอน	pH ในการทดลอง	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)			อัตราส่วนโดยโมลของ CaO/SiO_2 ในสารที่สังเคราะห์ได้
			CaO	SiO_2	อื่นๆ	
C-1	0.1 M NaOH 300 มล.	11.52	50.1	47.1	2.8	0.848

ตารางที่ 4 องค์ประกอบทางเคมีของผงแคลเซียมซิลิกาที่ได้จากการไฮคล-เจล

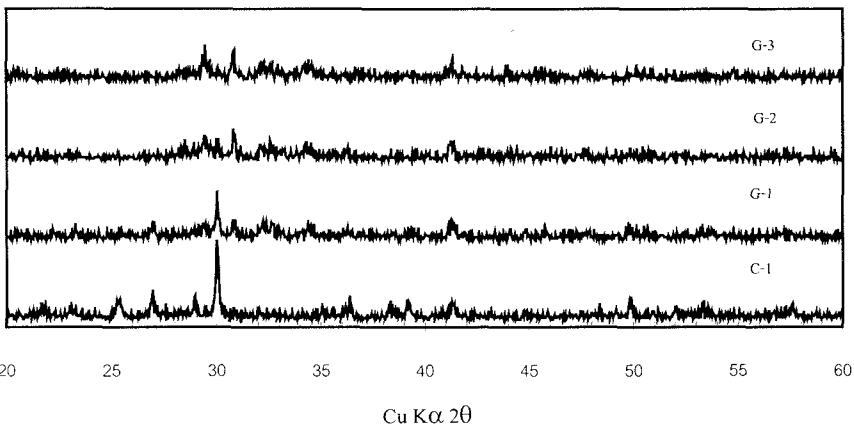
สารตัวอย่าง	H_2O (มล.)	EtOH (มล.)	pH สารละลายน	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)			อัตราส่วนโดยโมลของ CaO/SiO_2 ในสารที่สังเคราะห์ได้
				CaO	SiO_2	อื่นๆ	
G-1	50	250	5.1	57.8	41.8	0.4	1.100
G-2	150	150	5.9	58.1	41.6	0.3	1.109
G-3	250	50	4.4	66.5	33.3	0.2	1.585

ตารางที่ 5 รูปภาพผลึกของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

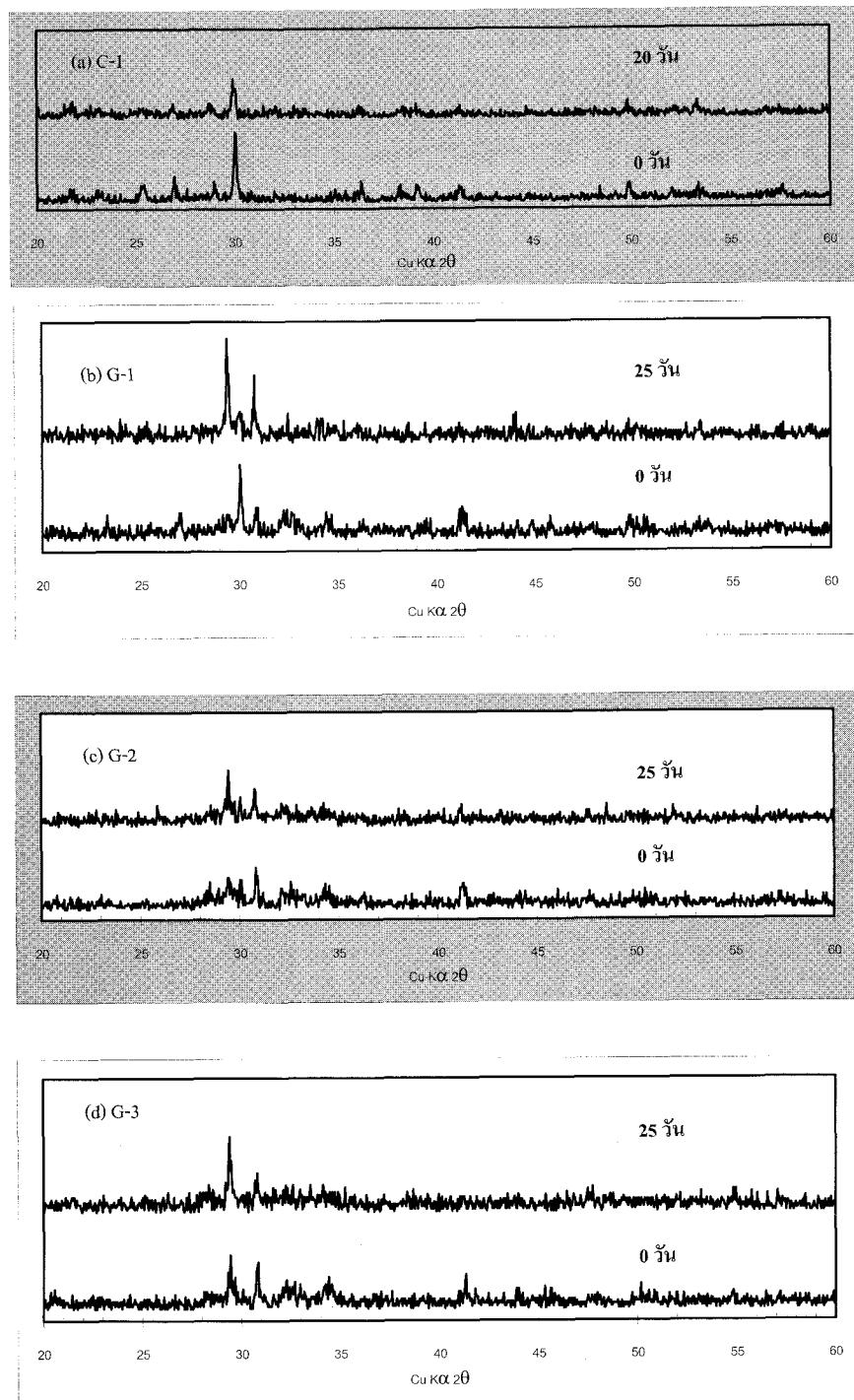
สารตัวอย่าง	รูปภาพองค์ประกอบ			พิกัดสำคัญ (องศา)								PDF database
C-1	- Wollastonite-2M (CaSiO_3)	Monoclinic	23.150 25.303 26.848 28.871 และ 29.992								27-88	
G-1	- Wollastonite-2M (CaSiO_3)	Monoclinic	23.150 25.303 26.848 28.871 และ 29.992								27-88	
	- Calcium silicate (Ca_3SiO_5)	Triclinic	29.160 29.555 32.066 32.328 32.485 32.705 34.210 และ 34.291								17-445	
	- Calcium silicate ($\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_9)$)	Triclinic	29.101 29.194 29.791 30.088 30.742 และ 41.833								70-1916	
G-2	- Wollastonite-2M (CaSiO_3)	Monoclinic	23.150 25.303 26.848 28.871 และ 29.992								27-88	
	- Calcium silicate (Ca_3SiO_5)	Triclinic	32.156 32.792 32.990 34.488 และ 41.200								17-445	
	- Calcium silicate ($\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_9)$)	Triclinic	29.101 29.194 29.791 30.088 30.742 และ 41.833								70-1916	
	- Calcite (CaCO_3)		29.476								83-578	
G-3	- Calcium silicate (CaSiO_3)		29.555 32.173 41.207 และ 45.765								34-558	
	- Calcium silicate (Ca_3SiO_5)	Triclinic	32.156 32.792 32.990 34.488 และ 41.200								17-445	
	- Calcium silicate ($\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_9)$)	Triclinic	29.101 29.194 29.791 30.088 30.742 และ 41.833								70-1916	
	- Calcite (CaCO_3)		29.476								83-578	

ตารางที่ 6 ค่า pH ของสารละลาย SBF ภายหลังการแปรรูปเชิงมหัศจिक

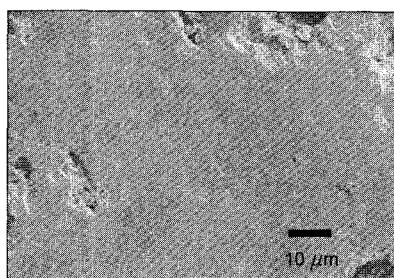
ตัวอย่าง	ค่า pH ของสารละลาย SBF หลังแปรรูป					
	0 วัน	1 วัน	5 วัน	10 วัน	20 วัน	25 วัน
C-1	7.25	7.56	7.82	-	8.37	-
G-1	7.25	7.56	7.85	8.53	8.39	8.55
G-2	7.25	7.57	7.98	8.61	8.43	8.54
G-3	7.25	7.77	8.19	8.84	8.78	8.73



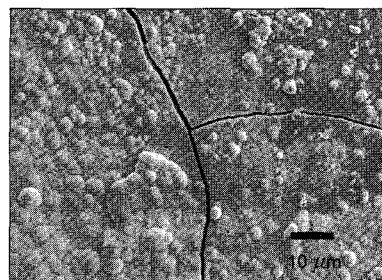
รูปที่ 1 แผนภาพการเรี้ยงเวลาของรังสีเอกซ์ของสารสังเคราะห์ที่ได้ในสภาพแล้ววิธีต่างๆ



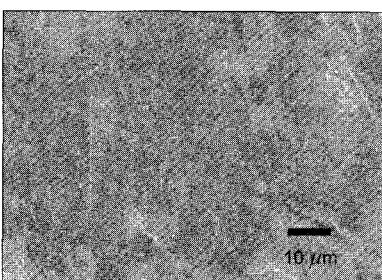
รูปที่ 2 วัฏจักรผลึกของสารตัวอย่างก่อนและหลังการเข้าในสารละลาย SBF (a) C-1 (b) G-1 (c) G-2 และ (d) G-3



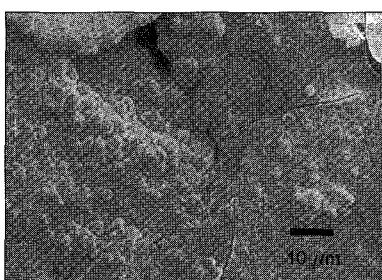
(a) C-1 ก่อนแช่ SBF



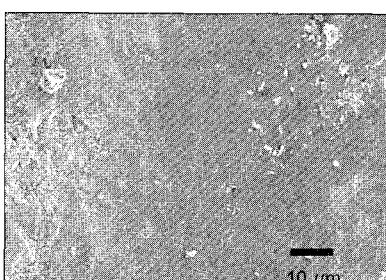
(b) C-1 หลังแช่ SBF



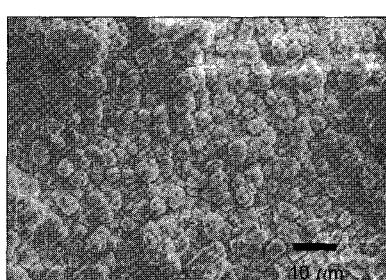
(c) G-1 ก่อนแช่ SBF



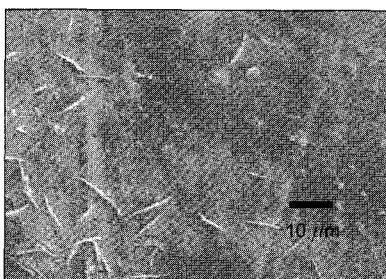
(d) G-1 หลังแช่ SBF



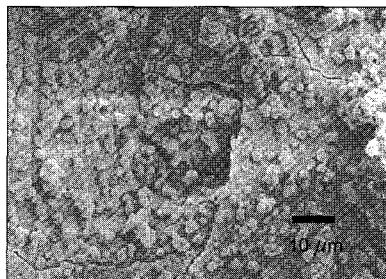
(e) G-2 ก่อนแช่ SBF



(f) G-2 หลังแช่ SBF

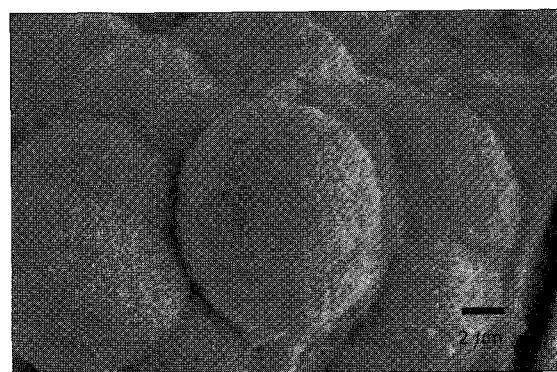


(g) G-3 ก่อนแช่ SBF



(h) G-3 หลังแช่ SBF

รูปที่ 3 โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างก่อนและหลังการแช่ในสารละลายน้ำ SBF (a-b) C-1 (c-d) G-1 (e-f) G-2 และ (g-h) G-3



รูปที่ 4 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มไฮดรอกซีแอกป้าไทร์บันพื้นผิวสารตัวอย่าง G-1