

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

XINXING CAILIAO KEXUE YU JISHU

WUJI CAILIAO JUAN

新型材料 科学与技术

无机材料卷（下册）

主 编 王迎军
副主编 文梓芸 吴清仁
周曦亚



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

XINXING CAILIAO KEXUE YU JISHU

WUJI CAILIAO JUAN

新型材料 科学与技术

无机材料卷（下册）

主 编 王迎军

副主编 文梓芸 吴清仁
周曦亚



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

下册目录

第六篇 新型生物医学材料科学与技术

19 概 述	(1255)
19.1 生物医学材料的定义及作用	(1255)
19.1.1 生物医学材料的定义	(1255)
19.1.2 生物医学材料的作用	(1255)
19.2 生物医学材料的类型	(1256)
19.2.1 生物惰性材料	(1256)
19.2.2 生物活性材料	(1256)
19.3 生物医学材料的发展历史	(1258)
19.3.1 国外生物医学材料的发展历史与现状	(1258)
19.3.2 我国生物医学材料的发展历史与现状	(1260)
19.4 生物医学材料的发展趋势	(1261)
20 生物医学材料科学理论	(1265)
20.1 人体解剖生理学相关基础	(1265)
20.1.1 骨与软骨	(1265)
20.1.2 口腔生物学基础	(1275)
20.2 材料的生物相容性及其评价	(1279)
20.2.1 组织相容性	(1280)
20.2.2 血液相容性	(1284)
20.2.3 生物相容性的评价	(1285)
20.2.4 生物材料的生物学评价方法	(1287)
20.2.5 生物学评价的模式、问题与展望	(1291)
20.3 生物医学材料的结构与性能	(1292)
20.3.1 生物医学材料的结构	(1292)
20.3.2 生物医学材料的力学性能	(1296)
20.3.3 生物医学材料的生物学性能	(1300)
20.4 生物材料的表面特性与表面改性	(1303)

20.4.1	生物材料的表面特性	(1303)
20.4.2	生物材料表面特性及其与细胞的相互作用	(1304)
20.4.3	生物材料的表面改性	(1308)
20.5	生物材料的降解与吸收	(1310)
20.5.1	生物材料的降解与吸收	(1310)
20.5.2	生物材料降解与吸收的评价方法	(1315)
21	新型生物医学材料与制备技术	(1321)
21.1	生物惰性陶瓷	(1321)
21.1.1	氧化铝陶瓷	(1321)
21.1.2	氧化锆陶瓷	(1324)
21.1.3	生物惰性玻璃陶瓷	(1327)
21.1.4	碳素材料	(1330)
21.2	生物活性陶瓷	(1331)
21.2.1	羟基磷灰石陶瓷	(1332)
21.2.2	磷酸三钙陶瓷	(1335)
21.2.3	双相磷酸钙陶瓷	(1337)
21.2.4	生物活性陶瓷复合材料	(1338)
21.3	生物活性玻璃	(1341)
21.3.1	生物玻璃	(1341)
21.3.2	生物活性微晶玻璃	(1345)
21.3.3	溶胶-凝胶生物活性玻璃	(1349)
21.4	生物活性涂层材料	(1355)
21.4.1	羟基磷灰石涂层材料	(1356)
21.4.2	生物玻璃涂层	(1367)
21.4.3	复合涂层材料	(1368)
21.5	骨水泥	(1369)
21.5.1	磷酸钙骨水泥	(1369)
21.5.2	磷酸镁骨水泥	(1379)
21.5.3	硫酸钙骨水泥	(1382)
21.6	组织工程支架材料	(1384)
21.6.1	多孔磷酸钙陶瓷骨组织工程支架	(1385)
21.6.2	多孔生物活性玻璃组织工程支架	(1389)
21.6.3	多孔骨水泥组织工程支架	(1401)
21.7	口腔生物材料	(1407)
21.7.1	口腔充填用水门汀	(1407)
21.7.2	口腔修复用辅助材料	(1416)
21.7.3	口腔修复陶瓷材料	(1421)
21.7.4	口腔植入陶瓷材料	(1430)

21.8 药物载体材料	(1432)
21.8.1 药物载体材料概述	(1432)
21.8.2 药物在载体材料上的负载	(1435)
21.8.3 靶向控释药物载体材料	(1436)
21.9 生物敏感材料	(1440)
21.9.1 压电材料	(1440)
21.9.2 热敏材料	(1443)

第七篇 新型晶体材料科学与技术

22 晶体材料基础	(1461)
22.1 晶体及晶体材料发展简史	(1461)
22.2 化学键及元素和化合物的晶体结构	(1462)
22.2.1 化学键的类型	(1462)
22.2.2 离子键	(1463)
22.2.3 共价键	(1463)
22.2.4 金属键	(1465)
22.2.5 弱(范德瓦耳斯)键	(1466)
22.2.6 氢键	(1467)
22.2.7 元素的晶体结构	(1467)
22.2.8 金属间化合物结构	(1468)
22.2.9 具有离子键的结构	(1470)
22.2.10 具有共价键的结构	(1471)
22.2.11 络合物和相关化合物的结构	(1471)
22.2.12 有机分子的结构	(1472)
22.3 晶体中的缺陷	(1473)
22.3.1 晶体点阵缺陷的分类	(1473)
22.3.2 晶体点阵中的点缺陷——空位和填隙原子	(1474)
22.3.3 杂质电子和空穴的作用	(1474)
22.3.4 外界影响的效应	(1475)
22.3.5 堆垛层错和部分位错	(1475)
22.3.6 孪晶	(1476)
22.4 晶体对称性与晶体物理	(1476)
22.4.1 晶体的宏观对称性	(1476)
22.4.2 晶体的微观对称性	(1480)
22.5 晶体的物理性质	(1483)
22.5.1 晶体的物理性质与对称性的关系	(1483)
22.5.2 晶体物理性质与张量	(1483)

22.5.3 晶体物理性质的耦合与多功能材料	(1486)
23 新型晶体材料	(1490)
23.1 引言	(1490)
23.2 激光晶体	(1490)
23.2.1 石榴石激光晶体	(1491)
23.2.2 钛宝石激光晶体	(1493)
23.2.3 稀土倍半氧化物激光晶体	(1494)
23.2.4 具有锆石结构的钒酸盐激光晶体	(1494)
23.2.5 稀土钙氧硼酸盐激光晶体	(1495)
23.3 非线性光学晶体	(1496)
23.3.1 非线性光学晶体材料的基本规律	(1496)
23.3.2 阴离子基团理论	(1497)
23.3.3 几类典型的非线性光学晶体	(1500)
23.3.4 重要的非线性光学晶体	(1502)
23.3.5 非线性光学晶体材料研究展望	(1507)
23.4 闪烁晶体	(1508)
23.4.1 简介	(1508)
23.4.2 无机闪烁晶体的性能评价	(1509)
23.4.3 典型无机闪烁晶体介绍	(1510)
23.5 电光、磁光和声光调制晶体	(1517)
23.5.1 电光晶体	(1517)
23.5.2 磁光晶体	(1519)
23.5.3 声光晶体	(1519)
23.6 压电晶体	(1520)
23.6.1 四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LBO)晶体	(1520)
23.6.2 硅酸镓钕($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)族压电晶体	(1520)
23.7 弛豫铁电单晶	(1521)
23.8 半导体单晶	(1523)
23.8.1 概述	(1523)
23.8.2 硅单晶	(1524)
23.8.3 III-V族半导体单晶	(1526)
23.8.4 第三代半导体材料	(1526)
23.8.5 氧化锌单晶	(1535)
23.8.6 金刚石	(1535)
23.9 功能晶体材料展望	(1536)
24 晶体材料生长技术	(1538)
24.1 晶体材料生长技术概述	(1538)
24.1.1 晶体生长的历史	(1538)

24.1.2 晶体生长基本理论与生长技术的分类	(1540)
24.2 新型晶体材料生长技术	(1541)
24.2.1 从溶液中生长晶体	(1541)
24.2.2 从熔体中生长晶体	(1547)
24.2.3 气相生长法	(1557)
24.2.4 固相生长	(1561)
24.2.5 微重力场下晶体的生长	(1565)
24.3 晶体材料生长技术发展展望	(1567)
参考文献	(1569)

第八篇 新型建筑围护材料科学与技术

25 概 述	(1575)
25.1 新型建筑围护材料的基本概念	(1575)
25.1.1 新型建筑围护材料的概念	(1575)
25.1.2 发展新型建筑围护材料的意义	(1575)
25.2 建筑围护材料的类型	(1577)
25.2.1 墙体材料	(1577)
25.2.2 建筑装饰材料	(1578)
25.2.3 防水密封材料	(1580)
25.2.4 保温隔热材料	(1582)
25.2.5 吸声材料	(1588)
25.3 建筑围护材料发展简史	(1591)
25.4 建筑围护材料的发展前景	(1592)
26 建筑围护材料科学理论	(1595)
26.1 建筑围护材料的基础理论	(1595)
26.1.1 建筑围护材料的相图理论	(1595)
26.1.2 建筑围护材料的传热原理	(1610)
26.1.3 建筑围护材料的传湿理论	(1616)
26.1.4 建筑围护材料的吸声理论	(1624)
26.2 建筑围护材料的结构与性能	(1630)
26.2.1 建筑围护材料的结构特点	(1630)
26.2.2 建筑围护材料的力学性能	(1631)
26.2.3 建筑围护材料的热学性能	(1633)
26.3 计算机在建筑围护材料中的应用	(1635)
26.3.1 计算机在材料科学与工程中的应用	(1635)
26.3.2 配方设计与性能优化	(1637)
26.3.3 材料结构与性能的数值分析与模拟	(1641)

26.3.4 神经网络对建筑围护材料的性能预测	(1652)
27 建筑围护材料的制备技术及应用	(1666)
27.1 烧结墙体材料	(1666)
27.1.1 黏土空心砖的制备	(1666)
27.1.2 粉煤灰空心砖的制备	(1668)
27.1.3 煤矸石空心砖的制备	(1670)
27.1.4 磷矿尾砂空心砖的制备	(1672)
27.1.5 垃圾空心砖的制备	(1673)
27.2 非烧结墙体材料	(1677)
27.2.1 非烧结黏土空心砖	(1677)
27.2.2 蒸压灰砂空心砖	(1678)
27.2.3 蒸压煤矸石空心砖	(1682)
27.2.4 蒸压粉煤灰砖	(1684)
27.2.5 蒸养煤渣砖	(1687)
27.3 建筑砌块	(1689)
27.3.1 石膏砌块	(1690)
27.3.2 粉煤灰砌块	(1692)
27.3.3 小型混凝土空心砌块	(1694)
27.3.4 加气混凝土砌块	(1696)
27.4 保温隔热材料	(1700)
27.4.1 新型防水保温砌块	(1700)
27.4.2 超轻型漂珠保温砖	(1702)
27.4.3 保温夹芯砖块	(1704)
27.4.4 新型保温装饰饰块	(1706)
27.4.5 粉煤灰轻质保温砌块	(1708)
27.4.6 蓄热贮能保温材料	(1710)
27.5 吸音材料	(1716)
27.5.1 烧成陶粒制备吸音材料	(1716)
27.5.2 免烧陶粒制备吸音材料	(1721)
27.6 装饰材料	(1725)
27.6.1 装饰水泥、砂浆与混凝土	(1725)
27.6.2 装饰石膏	(1728)
27.6.3 石材	(1733)
27.6.4 建筑装饰玻璃	(1738)
27.6.5 建筑装饰陶瓷	(1745)
27.6.6 轻质陶瓷装饰板材	(1756)
27.6.7 资源节约型超薄砖	(1758)
27.6.8 微晶玻璃陶瓷复合砖	(1760)

27.7 防水密封材料	(1761)
27.7.1 聚乙烯丙纶复合防水卷材	(1761)
27.7.2 自黏橡胶沥青防水卷材	(1763)
27.8 废弃物复合成材技术在建筑围护材料中的应用	(1765)
27.8.1 水化法	(1766)
27.8.2 烧结熔融法	(1767)
27.8.3 应用实例	(1769)
参考文献	(1775)

第六篇 新型生物医学材料科学与技术

19 概 述

19.1 生物医学材料的定义及作用

19.1.1 生物医学材料的定义

生物医学材料(Biomedical materials)或叫生物材料(Biomaterials),是与生物系统相作用,用以诊断、治疗、修复或替换机体中的组织、器官或增进其功能的材料,生物医学材料是与人类生命和健康密切相关的、对人体无不良反应的材料。

生物医学材料又是一门多学科交叉的边缘性学科,它涉及材料、生物、物理、化学、制造以及临床医学等诸多学科领域,不仅关系到人类的健康,而且正日益成为国民经济发展新的增长点。目前,临床应用对生物医学材料有以下要求:

- ①材料无毒,不致癌,不致畸,不引起人体细胞的突变和不良组织反应。
- ②与人体生物相容性好,不引起中毒、溶血、凝血、发热和过敏等现象。
- ③具有与天然组织相适应的力学性能。
- ④针对不同的使用目的而具有特定的性能。

由于生物医学材料直接与生物系统相作用,除了对材料各种理化性质的要求外,生物医学材料还必须具有良好的生物或组织相容性,这是生物医学材料区别于其他功能材料的最重要的特征。

19.1.2 生物医学材料的作用

生物医学材料对人类的身体健康起着至关重要的作用。目前临床广泛应用的普通外科材料,如医用插管、注射器、输血袋、医用手套、避孕器具、绷带、手术缝合线、黏接剂等是最普通最常见的生物医学材料;用于某些疾病治疗的体外诊疗设备,如氧合器、透析器、血浆分离器等,其功能部件也是重要的生物医学材料;用于替换或修复体内病损器官的体内植入生物医学材料是目前研究的热点,也已经有大量产品在临床上得到了广泛的应用。表 19.1-1 列举了生物医学材料在医学临床的应用实例。

器官的衰竭和组织的缺损是威胁人类健康的严重问题之一。对此类患者的常规治疗方法是进行组织或器官移植,但供体极为有限。因此人们一直在积极尝试利用生物材料对患病或缺损的组织进行手术修复。由于生物材料的临床应用,拯救了成千上万个患者的生命,恢复了器官缺失的功能,减轻了病魔给患者及其家属带来的痛苦和折磨,引起了医学界的广泛重视。目前可以说,从头盖骨到脚趾骨,从人体的内脏到皮肤,从心血管到五官,除了脑及大多数内分泌器官外,大都应用了生物医学材料进行组织和器官的修复。

本篇重点阐述无机类生物医学材料,主要用于骨科、整形外科、牙科和口腔外科、药物载体等。最普通的无机类生物医用材料主要是体外固定材料,如骨科固定用石膏等,体内植入无机类生物医学

材料主要用于如人工关节、骨缺损填充、骨关节融合、人工牙根、烤瓷牙冠等，另外还应用于人工心脏瓣膜、人工眼等。图 19.1-1 列举了无机类生物医学材料在人体损伤修复中的应用。

表 19.1-1 生物医学材料应用实例

材料名称	应用实例
心血管植入物	心脏和瓣膜、血管移植物、起搏器、支架
整形和重建植入物	丰乳或重建、上颌面重建、阴茎植入物
矫形外科假体	膝关节、髋关节、骨折固定、人工骨
眼系统	隐形眼镜、人工晶体
牙科植入物	义齿、防龋涂料
神经植入物	脑积水分路、蜗状植入物
体外循环装置	氧合器、透析器、血浆分离器
导管	导尿管、脑积液导管
药物释放控制装置	片剂或胶囊涂层、经皮体系、微囊、植入物
普通外科	缝线、外科制品、黏合剂、血液代用品
诊断制品	免疫微囊

19.2 生物医学材料的类型

按照材料组成和性质可将生物材料分为医用金属材料、医用高分子材料、生物陶瓷材料及生物医用复合材料；根据临床用途可将生物材料分为骨组织修复和替代材料、软组织修复和替代材料、口腔材料、心血管材料、医用膜材料、组织胶黏剂和缝合线材料、药物释放载体材料、临床诊断及生物传感器材料等。就无机生物材料(陶瓷)而言，根据与活体组织之间是否形成化学键合，生物医学材料可以分成生物惰性材料(bioinert materials)和生物活性材料(bioactive materials)两类。

19.2.1 生物惰性材料

生物惰性材料是指在生物体内能保持稳定，几乎不发生化学反应的材料。生物惰性材料植入体内后，基本上不发生化学反应，它所引起的组织反应，是围绕植入体的表面形成一层包被性纤维膜，与组织间的结合主要是靠组织长入其粗糙不平的表面或孔中，从而形成一种物理嵌合。它是通过临时或永久性替代病损组织恢复或部分恢复器官的功能。一些氧化物陶瓷、医用碳素材料及大多数医用金属都属于生物惰性材料。

19.2.2 生物活性材料

生物活性材料是一类能在材料界面上引发特殊生物反应的材料，这种反应导致组织和材料之间形成化学键合。这个概念是于 1969 年首先由美国学者 Hench 提出，Hench 等人在研究生物玻璃时发现，

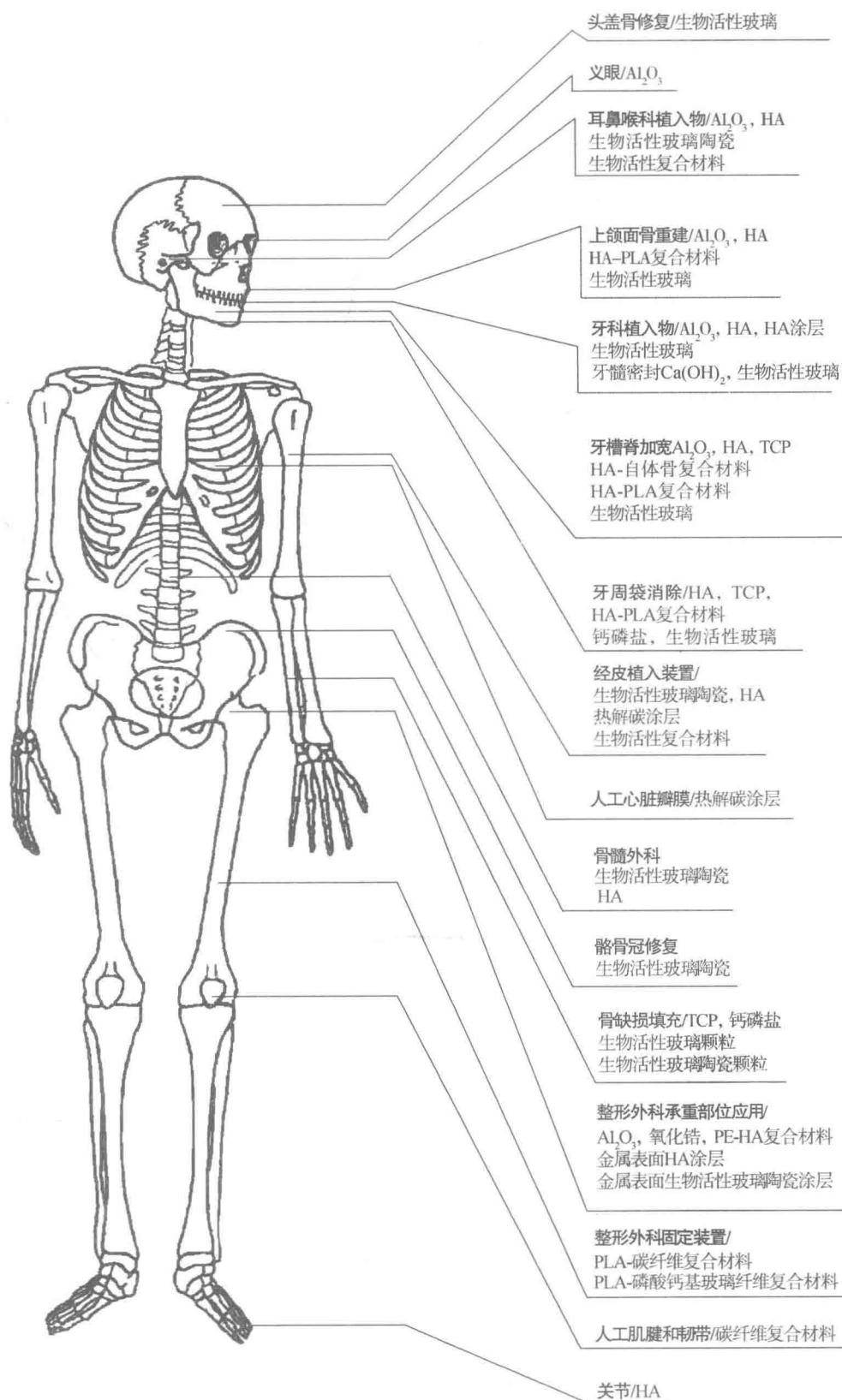


图 19.1-1 无机类生物医学材料在人体损伤修复中的应用

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系列玻璃材料植入体内后,能与生物环境发生一种特殊的表面反应,使材料与自然组织形成牢固的化学键结合。Hench 将这种玻璃命名为生物活性玻璃,将具有这种特性的材料命名为生物活性材料。

典型的生物活性无机材料主要包括:生物活性玻璃和玻璃陶瓷(又称微晶玻璃),磷酸钙基生物活性陶瓷,生物活性骨水泥。主要用于人工骨、人工关节、人工种植牙等。

对于硬组织替换材料,上述键合主要是由羟基磷灰石在界面处的沉积而实现的。界面结合强度随时间增长而增强,与骨折愈合的情形相似。沉积的这层磷灰石层与骨组织形成牢固的结合,新磷灰石层的形成速度以羟基磷灰石 $\leq A-W$ 微晶玻璃 $\leq$ 生物玻璃的顺序而增大。羟基磷灰石埋入体内后,在体液环境下会在其表面形成稳定的磷灰石层,其反应是通过羟基磷灰石结晶中的离子和体液中的离子交换进行的,所以这层新的磷灰石形成速度慢。 $A-W$ 微晶玻璃,除了磷灰石和硅灰石的结晶相似外,还含有以 CaO 和 SiO_2 为主要成分的玻璃相,埋入体内后,玻璃中的 Ca^{2+} 会溶出,吸入体液中的 H_3O^+ ,在微晶玻璃表面形成很多 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团。这种 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团能诱导磷灰石晶核形成,形成的磷灰石晶核会从相对于磷灰石来说处于过饱和状态的体液中吸附钙离子和磷酸根离子,并自然生长。生物玻璃含有 Ca^{2+} 、 Na^+ ,所以上述反应在其表面会更迅速地进行。新磷灰石层一旦形成,便会直接形成骨的骨芽细胞活化,促进骨组织在材料表面形成。生物玻璃除 Ca^{2+} 、 Na^+ 外还会溶出 SiO_3^{2-} ,这也会激活骨芽细胞。

19.3 生物医学材料的发展历史

19.3.1 国外生物医学材料的发展历史与现状

生物医用材料的应用起步很早。早在远古时期,人们已经用天然材料治疗疾病、修复创伤。公元前 5000 年古人就用人工牙植入口腔颌骨来修复失牙。公元前 3500 年,古埃及人用马鬃作为缝合线缝合伤口;墨西哥印第安人用木片修补受伤的颅骨。中国、埃及在公元前 2500 年前的墓葬中发现有假牙、假耳等。16 世纪开始有人用黄金板修复颞骨,用金属固定骨折以及种植牙齿。20 世纪 20 年代开始,不锈钢、金属钛和钴合金广泛应用于矫形外科。直到 20 世纪 30 年代,随着工业的兴起,医用材料得到较多的应用。1936 年有机玻璃问世后,便很快被制成假牙牙齿填补材料以及用于临床。1943 年人工透析膜制成人工肾用于临床并获得成功。20 世纪中后期,高分子工业的迅猛发展推动了生物医用材料的发展。20 世纪 60 年代后,随着高分子材料分子设计技术的出现,使得各种高分子材料大量出现,从而进一步推动了医用高分子材料的发展,同时也为人工器官研制提供了材料来源。到 20 世纪 70 年代,美国、英国、法国及日本等先后建立了各类专业研究机构和学会,学术交流日渐频繁。1974 年 1 月美国成立了“美国生物材料学会”,1980 年第一届世界生物材料大会在维也纳召开,随后分别在不同地点定期举办了生物材料的研讨会。

生物医学材料经过若干年的发展,涉及化学、物理学、高分子化学、高分子物理学、无机材料学、金属材料学、生物化学、生物物理学、生理学、解剖学、病理学、基础与临床医学、药理学、药剂学等多门学科,形成了一门多学科交叉的生物医学材料学科。

总结生物材料的发展历史,一般可将生物材料的发展划分为三代。

第一次世界大战以前所使用的可归于第一代生物医用材料,代表材料有石膏、各种金属、橡胶以及棉花等物品。早期体内植入获成功的生物材料主要出现在骨骼系统。这类材料在生物环境中能够保持稳定,不发生或仅发生微弱化学反应,我们习惯称这类材料为生物惰性材料,其特点是:材料结构

比较稳定,分子中的键力都比较强,有较高的熔点、硬度和高的化学稳定性,对人体体液呈惰性。该类材料的种类主要有:氧化物陶瓷(以氧化铝、氧化锆为主)、氮化硅陶瓷、医用碳素材料、医用金属材料等。该类材料由于具有生物惰性,植入体内替代病损组织后,无论是形体还是结构一般都不会发生改变,力学性能稳定,因此该类材料是目前承重材料中应用最广泛的材料。1956年,McKee-Farrar将钴-铬-钼合金应用于股骨头;1959年Brannon尝试以金属材料制造人工指关节;20世纪60年代初期,美国核工艺学小组JC Bokros等人将核技术中的热解碳涂覆工艺用来开发人工心脏瓣膜和人工齿科材料,并获得成功;1970年Boutin将氧化铝陶瓷成功试用于人工股骨头。

惰性生物材料主要是应用材料本身的属性(主要是力学性能)。在经过临床应用一定时间后,发现它与组织液接触后,会产生界面反应,植入体内会形成纤维组织包绕。合金在人体中会被体液逐渐腐蚀,氧化铝等惰性陶瓷不能参与体内钙磷等代谢,与宿主骨结合较差,易松动,因此,生物材料在体内的生物相容性和化学稳定性引起了人们极大关注。围绕此问题,人们做了大量工作。一方面,对钛及其合金等惰性材料进行表面改性,增加表面对钙、磷酸根等离子的亲和力;另一方面将材料表面生物化;同时也不断研制新型的生物材料,而磷酸钙系陶瓷、生物玻璃等高生物活性材料的出现,意味着第二代生物材料应运而生。

第二代生物材料的发展是建立在医学、材料科学、生物化学、物理学及物质结构性能测试技术发展的基础之上的,代表性材料有羟基磷灰石、磷酸三钙、生物玻璃、骨水泥、聚乙醇酸、胶原、多肽、纤维蛋白等。这类材料能与周围组织发生不同程度化学反应,目前已成为生物材料的主要研究方向之一。

按材料的生物性能,这类材料可以分为生物活性材料(bioactive material)和生物降解材料(biodegradable material)。生物陶瓷材料的研究与临床应用,已从短期的替换和填充发展成为永久性牢固种植,从生物惰性材料发展到生物活性材料、可降解材料。

羟基磷灰石(HA)是一种典型的生物活性材料,是人体骨的主要无机成分,当其植入体内时不仅能引导成骨,而且能与新骨形成骨性结合,与组织密切结合,无炎症或刺激反应。人体骨、牙等的基质成分主要是羟基磷灰石,这是骨修复材料设计的物质基础。人们围绕各种羟基磷灰石及磷酸钙系列、含钙磷等硬组织修复材料开展了大量的研究,对该类材料的研究与应用占据了人体硬组织修复材料的主流,并取得了迅猛的发展。基于羟基磷灰石与人骨组织化学组成上的相似性及在应用过程中的稳定性,羟基磷灰石成为最早使用的人工合成生物活性骨修复材料。HA人工骨材料、HA骨修复填充体、HA涂层人工关节等相继在临床使用,极大地推动了医疗水平的提高和生物材料产业的发展。在20世纪70年代,一系列生物活性陶瓷相继问世。1974年美国的Jarcho、1975年日本的青木秀西相继用不同的方法研制出羟基磷灰石烧结体,用作人工齿根和人工骨。

单纯的羟基磷灰石修复材料在人体内对骨生长的促进作用微弱,植入人体后作为无生命的异物长期存在,难以达到理想的修复效果。生物降解材料在植入体内后,能不断发生降解,降解产物能被生物体吸收或排出体外。开发可生物降解、可诱导成骨的人骨修复材料成为生物材料研究者追求的目标。基于磷酸钙的降解性及最终向羟基磷灰石转化的特性,磷酸钙系列化合物(包括磷酸三钙、磷酸四钙、含碳酸根磷酸钙等)相继在骨修复材料中得到应用。在此阶段,人骨修复材料的研究主要集中在材料的合成工艺、材料组成和结构等对其物理化学性能、生物学行为及修复效果的影响等领域。1971年西德的Bhaskars对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 陶瓷进行了开发性研究,将其制成多孔体,对动物骨骼进行置换;1970年美国佛罗里达大学Hench L L教授研究开发出与生物体有良好生物相容性的 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系玻璃。生物玻璃具有生物相容性好、与骨结合强度大、成骨过程快等优点。20世纪80年代到90年代初,可降解 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和磷酸钙骨水泥引起生物材料学家重视。羟基磷灰石骨水泥(Hydroxyapatite Cement, HAC),最先由Brown和Chow于1985年研制成功,它是指一类以各种磷酸钙盐为主要成分、在生理条件下具有自固化能力及降解活性、成骨活性的无机材料。骨水泥具有高度

的生物相容性、可临时塑形性、良好的密闭性能、奇特的药物缓释载体功能、良好的自固化性,具有降解活性及成骨活性、固化过程的等温性等特点。这些特点在很大程度上符合临床修复骨缺损的要求,因此,它们日益受到重视,有广阔的应用前景。

将惰性材料表面钙磷化,也有利于材料与宿主骨之间的结合。钛金属及合金经过酸、碱、热等方法处理后,采用矿化等手段,在其表面形成一层富含钙磷的磷灰石活性层已成为活化惰性金属材料的一种常用方法。另外,惰性材料表面生物化也是常用的一种表面改性方法。材料表面的肝素化、引入活性药物或活性基团、表面接枝活性基团、接枝生物大分子(如胶原、壳聚糖)等常用于生物材料表面生物化。上述方法既保留了材料原有的特性,同时显著地改善了材料与组织液接触的表面(界面)生物学性能。

第三代生物材料开始出现于20世纪90年代后期。该类材料能在分子水平上刺激细胞产生特殊的应答反应。这一代生物材料将生物活性材料与可降解材料这两个独立的概念结合起来,在可降解材料上进行分子修饰,引起细胞整合素的相互作用,诱导细胞的增殖、分化,以及细胞外基质的合成与组装,从而启动机体的再生系统,属于再生医学范畴。基于细胞系分子水平的第三代生物材料在产生最小损伤的前提下,为原位组织再生和修复提供了科学基础。第三代生物材料有可能在机体衰老之前,通过生物方法激活某些基因,从而起到保持健康、延缓衰老的作用。目前第三代生物材料研究正在兴起,例如组织工程支架材料、原位组织再生材料、可降解材料结合神经生长因子可增强神经的定向联系。

组织工程是运用工程科学与生命科学的基本原理与方法,研究和开发生物替代物,进而恢复、维持和改进人体组织功能的一门新兴学科,主要致力于组织和器官的形成和再生。其核心是构建细胞与生物材料的三维空间复合体,即具有生命力的活体组织,用以对病损组织进行形态结构和功能的重建并达到永久性替代。此三维空间的空间结构为细胞提供了获取营养、气体交换、排泄废物和生长代谢的场所,也是形成新的具有形态和功能的组织器官的物质基础。原位组织再生以粉末、溶液或微粒等形式的生物材料为载体或诱导剂,导入特异性细胞因子,植入损伤部位后以一定速率释放离子形式的化学物质或生长因子,如骨形态发生蛋白,或诱导损伤组织自身分泌特异性细胞因子,并通过扩散或系统的连锁反应激活相应的细胞。组织工程主要包括三方面内容:细胞、信号分子以及承载细胞与信号分子的支架。目前,围绕这三方面的研究已成为热点,不论是种子细胞还是细胞支架的研究虽然有了很大的进展,但都还没有达到令人满意的地步,还有很多工作要做。

19.3.2 我国生物医学材料的发展历史与现状

我国生物医学材料研究起步较晚,1980年在北京成立中国生物医学工程学会,1982年在重庆成立了中国生物医学工程学会下属二级学会,即生物材料与人工器官专业委员会,这是我国生物医用材料学会领域最早的学会。1985年在广州成立了全国生物材料学科组,当时为三级学会;1989年上升为二级学会,更名为全国生物材料分会,此后,开辟了中国以生物医学材料为主的医用材料学术团体。在此,根据有关专家提供并汇总最近几年来我国生物材料学术会议的资料,迄今已召开了10余届全国性生物材料学术会议,参加人数、论文数目和学术水平都在逐年提高。

自20世纪90年代起,鉴于国内市场的巨大需求和国外厂商大量涌入国内这一现实,我国政府极为重视生物材料的发展,在国家自然科学基金和“863”计划等的支持下,我国生物材料领域的研究取得了长足的进步。1999年“生物材料”和“组织工程”列入国家“973”重大基础研究项目,在国家“九五”生物医学工程纲要中,把生物材料列为重点发展领域,并在国家“十五”规划和2015年高技术产业规划和发展重点领域中均把生物材料作为重点发展和重点资助的一类材料,确定建立完整的高技术产业体系。在生物材料研究工作者的不懈努力下,我国已成为世界生物材料研