

SYMPOSIUM PROCEEDINGS OF C-MRS



'96中国材料研讨会

生物及环境材料

Biomaterials and Ecomaterials

中国材料研究学会

C-MRS

III—1

化学工业出版社

'96 中国材料研讨会论文集

III

生物及环境材料

Biomaterials and Ecomaterials

1

生物，仿生及高分子材料

中国材料研究学会 (C-MRS)

化学工业出版社

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

生物及环境材料: '96 中国材料研讨会论文集/中国材料研究学会组织编写。-北京: 化学工业出版社, 1997. 10
ISBN 7-5025-1973-4

I. 生… II. 中… III. 工程材料, 生物-材料科学-学术会议-文集 IV TB39-53
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 09245 号

生物及环境材料

中国材料研究学会 (C-MSR)

责任编辑: 夏叶清 徐曼

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

中国文联印刷厂印刷装订

*

开本 787 × 1092 毫米 1/32 印张 37 字数 957 千字

1997 年 10 月第 1 版 1997 年 10 月北京第 1 次印刷

印数: 1—600

ISBN 7-5025-1973-4 /TQ · 986

定 价: 160.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买该书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

前 言

本书是中国材料研究学会（C-MRS）组织编写的《'96 中国材料研讨会会议论文集》之一。“中国材料研讨会”是中国材料研究学会组织的最重要的学术年会，一般每逢双年举行大型、跨学科的一系列会议，规模为 1 千人左右。“'96 中国材料研讨会”于 1996 年 11 月 17 日至 21 日在北京召开。参加会议的有来自高等院校、科研院所、工矿企业及有关领导机关的材料科学家、工程师、企业家及研究生共 1000 余人。研讨会期间还成功地举办了“第一届中韩双边新材料研讨会”及“材料微观分析和特殊条件下的力学测试新技术讲座”。会议共收到论文 1300 余篇，有 11 位国内外著名科学家和部门领导在大会上作了综合报告，其余论文分 24 个分会进行宣讲和墙报展示交流。24 个分会名称为：

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| 1. 半导体材料与外延膜（中韩双边） | 13. 高聚物基及金属基复合材料 |
| 2. 磁性材料（中韩双边） | 14. 新型陶瓷及陶瓷基复合材料 |
| 3. 材料的表面与界面（中韩双边） | 15. 新型建材 |
| 4. 光学与光电子材料 | 16. 核材料 |
| 5. 人工晶体 | 17. 材料疲劳与断裂 |
| 6. 超导材料 | 18. 材料腐蚀与防护 |
| 7. 智能材料及结构（与中国航空学会新材料专业委员会联办） | 19. 环境材料 |
| 8. 纳米材料 | 20. 材料设计 |
| 9. 金刚石膜及相关材料 | 21. 材料制备与加工新技术 |
| 10. 生物材料（医用） | 22. 材料与体育 |
| 11. 天然生物材料与仿生材料 | 23. 材料艺术与考古 |
| 12. 功能性有机高分子材料 | 24. 材料科学前沿 |

本次大会的论文涉及面广，内容新颖，学术水平高，反映了我国（及韩国）在新材料研究与工程应用方面的最新成果。所有论文均按照规定的评审程序和正式的出版要求进行审查和统一排版。最终收集在本论文集的论文共 1073 篇，分三卷，七个分册。

第一卷为新型功能材料（含三个分册），第二卷为材料设计与加工（含两个分册）；第三卷为生物及环境材料（含两个分册）。本三卷论文集为 1995 年出版的《'94 秋季中国材料研讨会会议论文集》四卷（十个分册）之继续。

本书对从事材料开发和研究的科学工作者、工程技术人员、大专院校师生以及有关领导机关的人员均有重要的参考价值。

为了提高本论文集的出版质量，对全书共 1000 篇论文进行了统一排版。作者有儿千人，遍布于全国各省市近 200 个单位和韩国的十几个单位。由于与诸多作者联系不便，正式排版后未能请作者本人作最终校对，是为遗憾，请各界同仁鉴谅并予以指正。考虑到材料科学和应用技术的发展日新月异，今后将继续定期召开类似研讨会，并将会议交流论文汇集成册，正式出版，祈望材料界有关人士予以大力支持。

'96 中国材料研讨会论文集编辑委员会

顾问 师昌绪 严东生

主任 李恒德

副主任 韩雅芳 李成功 钟家湘 侯静泳

委员 (以姓氏笔划为序)

丁培道	于 翹	王天民	王中光	王占国
王崇愚	王震西	方俊人	孔梅影	石力开
石永康	卢 柯	冯 端	吕反修	刘伯操
朱道本	严东生	李家治	李最雄	沈荣熹
沈德忠	吴荫顺	吴维岌	周本濂	周克崧
周邦新	周寿增	周 廉	杨大智	杨 桂
张立德	张国定	张振亚	林彰达	洪友士
欧阳世翕	闻立时	徐恒昌	徐惠彬	袁冠森
俞耀庭	顾秉林	顾觉生	饶 渤	黄尚廉
郭景坤	崔福斋	屠海令	曾汉民	蒋民华
Hyun M. Jang (韩国)	Seung-Ki Joo (韩国)			
Teasuk Jang (韩国)				

统编 侯静泳



SYMPOSIUM PROCEEDINGS OF C-MRS

内 容 提 要

《生物及环境材料》卷包含的内容主要有：生物医用材料，天然生物材料与仿生材料，功能性有机高分子材料，艺术、考古与体育材料，环境材料，新型建材与核材料，材料的腐蚀与防护，以及材料科学前沿等。其中讨论了植入材料的制备、植入体界面及性能测试，生物材料如生物降解材料、生物膜、人工器官的设计制造等；天然生物材料如骨、贝壳、象牙、珍珠、竹、木等的结构及性能研究及其仿生原理探讨，仿生材料在工程及医学上的应用；有机聚合物材料研究中的基础问题，功能性有机高分子材料如有机导体、光电导体、铁磁体、非线性光学材料、C60等的应用；文物材料的保护、修复以及真伪、年代的辨别，如古代土遗址的保护、潮湿环境下壁画的保护、泡水纤维类文物的保护、青铜器的保护、文物的防霉、艺术品的着色等研究；体育运动对材料的依赖，如皮艇、高尔夫球头、气垫船艇等体现了新材料在竞技体育中的作用；环境材料基础的新进展，环境功能材料，材料的循环再生利用设计与技术；新型水泥及水泥基复合材料，新型玻璃等建筑材料；核材料中的轻水堆燃料，高温气冷堆燃料，快堆燃料，辐射对材料性能影响等的研究；多种腐蚀类型的交互作用，环境及海洋腐蚀与防护，局部腐蚀与防护，耐蚀材料等的研究。

196 中国材料研讨会论文集分卷及各分册名称

第 I 卷 功能材料 Functional Materials

第一分册 光、电材料与智能材料

第二分册 低维材料

第三分册 Semiconductor and Magnetic Materials & Surface and Interface of Materials

第 II 卷 材料设计与加工 Materials Design and Processing

第一分册 材料设计、制备、加工新技术

第二分册 高性能复合材料

第 III 卷 生物及环境材料 Biomaterials and Ecomaterials

第一分册 生物、仿生材料与高分子材料

第二分册 环境材料

ISBN 7-5025-1973-4

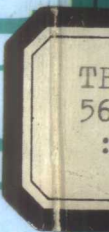


9 787502 519735 >

定价：160.00元

(III-1: 80.00元; III-2: 80.00元)

ISBN 7-5025-1973-4/TQ · 986



目 录

第一部分 生物材料 (医用)	1
与 Ti 合金基体结合良好的 HA 膜 冯庆玲 罗忠升等	2
羟基磷灰石溶胶的制备与稳定性研究 陈闻杰 李世普等	6
磷酸钙生物活性骨水泥的研制 黎 兵 李玉宝等	11
用 SOL-GEL 法制备 HA-Ti 涂层复合种植体新工艺 邹鸿彦 朱明刚等	16
用溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石 (HA) 粉末研究 邹鸿彦 黄立枝等	21
生物玻璃陶瓷与金属 Ti 复合的研究 林建龙 葛曼珍等	25
用椭圆偏振术研究纤维蛋白原在钛氧化膜上的吸附 许 强 公衍道等	29
多晶羟基磷灰石生物陶瓷的烧结特性 母瑞虹 赵 谔等	32
β -磷酸钙陶瓷药物载体释放异烟肼的动物实验 阎玉华 刘 畅等	36
β -磷酸钙陶瓷药物载体释药机理探讨 刘 畅 阎玉华等	40
β -TCP 粉末溶解性能的影响因素 张兴光 阎玉华等	44
红外漫反射方法研究羟基磷灰石表面吸附蛋白的结构变化 钟建刚 张秀芳等	48
^{45}Ca 标记 β -TCP 人工骨的降解产物的代谢途径的研究 陈 芳 阎玉华等	53
磷酸钙骨水泥水化过程的交流阻抗特性 刘昌胜 沈 卫等	56
生物活性梯度涂层与金属基体的界面研究 王迎军 刘正义等	62
BMP/ β -TCP 陶瓷复合人工骨修复兔桡骨缺损成骨过程中降解的定量研究 王士斌	65
HA/网孔 PMMA 复合骨水泥的研制及其种植的动物实验 郑昌琼 王士斌等	70
多孔 β -TCP 陶瓷人工骨的制备和体外降解行为的研究 王方瑚 郑昌琼等	73
磷酸钙骨水泥的水化反应和抗压强度 沈 卫 刘昌胜等	79
酸-盐体系预处理液处理的牙本质表面形态与粘结强度的关系 徐 普	84
活髓冠桥基牙敏感症的处理 徐 普 邢 璐	88
高分子量聚乳酸的合成条件及可重复性研究 全大洋 李香亮等	91
金属离子对胶原分子结构影响的圆二色性与穆斯堡尔谱研究 张秀芳 公衍道等	96
用透射 FTIR 研究生物材料吸附引起的纤维蛋白原构象变化 邢荣志 公衍道等	101
用 SPR 研究纤维蛋白原在不同磷脂膜表面的吸附 崔昕燕 肖才德等	106
不同材料表面对 HeLa 细胞生长、分裂的影响 汤 青 董 岩等	111
晶须改性义齿基托树脂的初步实验 杨承华 王菡妹等	115
低温等离子体对 PVC 血袋表面改性研究——抗增塑剂迁移 王秀芬 王柏林等	119
PVC/液晶复合膜的血液相容性研究 周长忍 邹 翰	124
人工机械心脏瓣膜用 Ti6Al4V-DLC 生物梯度材料的设计 王红卫 冉均国等	129
敷料用聚氨酯泡沫体的合成及性质研究 郑昌琼 欧阳庆等	133
神经细胞亲和性部分脱乙酰化甲壳素膜 朴东旭 咸文淑等	137
PHB 可吸收外科缝线的研究——PHB/PEG 热性能的研究 张其清 张 燕等	141
一种新型 DNA 免疫吸附剂的研究 孔德领 朱伯儒等	145
仿珊瑚人工骨的研制 杨守峰 张世新等	149

新型医用生物材料—透明质酸钠 王文斌 吴 萍等.....	152
医用羧甲基几丁糖的制备及动物实验 顾其胜 李清海.....	157
⁴⁵ Ca 标记的多孔磷酸三钙陶瓷人工骨生物降解示踪研究 郑启新 杜靖远等.....	161
破骨细胞对磷酸三钙陶瓷的生物降解研究 郑启新 杜靖远等.....	166
巨噬细胞参入磷酸三钙陶瓷人工骨降解的实验研究 郑启新 杜靖远等.....	170
环丙沙星 / 磷酸三钙缓释药囊 CTDC 的制备及体外释药研究 郑启新 吴宏斌等.....	175
环丙沙星 / 磷酸三钙缓释药囊 CTDC 的抑菌能力及体内释药研究 吴宏斌 郑启新等..	180
碳基纤维的血液相容性研究 汤顺清 黄 鹏等.....	184
β-TCP 合成新工艺的研究 王方瑚 郑昌琼等.....	188
合成羟基磷灰石的表面改性研究 王方瑚 郑昌琼等.....	193
新型双层复合外科敷料的研制 欧阳庆 季金苟等.....	198
冷冻干燥技术制备生物陶瓷羟基磷灰石 (HAp) 及材料性能的研究 吕晖 曲哲等..	201
温度及水气压的影响 童伟东 陈继镛等.....	205

第二部分 天然生物材料与仿生材料..... 209

贝壳珍珠层中文石晶体的取向畴 冯庆玲 崔福斋等.....	210
黑色胆结石的有机和无机成分及其生物矿化作用 中国荣 李维红等.....	214
两亲分子在含钕中孔分子筛的合成中的应用 周 军 邵子厚.....	218
蛋白质与无机盐在结晶过程中相互作用的研究 钟映晖 张秀芳等.....	221
乌贼骨中矿物相转化研究 张法浩 许善锦等.....	226
受控调制下的 Ca-P 盐矿化相的研究 马春来 卢红波.....	230
工程材料的仿生愈合模式和途径 肖永亮 周本濂等.....	235
“结构仿生”硬组织替代材料的无机磷钙聚合物的研究 程玲妹 袁楠希等.....	239
壳聚糖糖水凝胶的动态溶胀行为 刘 静 姚康德等.....	243
低能离子束辅助沉积作用下氮化硅/氮化钛复相陶瓷多层膜的结构和特性.....	
王立铎 何建立等.....	247
仿珍珠层氮化硅陶瓷的设计与制备 陈亚丽 黄 勇等.....	252
纳米陶瓷/炭复合材料自愈合抗氧化行为 张伟刚 成会明等.....	257
象牙的分级结构:从纳米到厘米 崔福斋 苏晓维等.....	261
LB 膜技术直接诱导生长晶面的研究 唐睿康 邵子厚.....	267
Mg ²⁺ 对 LB 膜调制 Ca-P 盐结晶的影响 马春来 张 弛等.....	272
单分子膜诱导下晶体生长的选择性 唐睿康 邵子厚.....	276
脂质体内磷酸钙盐的调制矿化 陈庆辉 冯庆玲等.....	280
仿生螺旋纤维增强复合材料的研究 张 坤 王玉庆等.....	283
射频溅射作用下氮化硅/聚四氟乙烯多层膜的结构和特性 聂纪平 王立铎等.....	287
改性竹增强铝复合材料的研制 曾其蕴.....	291
哑铃状短纤维增强复合材料的界面强度选择 孙雪坤 秦荣山等.....	295
工程材料的仿生恢复 沈以赴 姚戈等.....	298
聚硅氧烷液晶离聚物结构的表征 张宝砚 郭三明等.....	300
壳聚糖微球的制备及其对血脂的吸附性能 孙多先 田 丰等.....	304
块型重组异种骨 (MRBX) 移植的研制及相关基础研究 罗卓荆 胡蕴玉.....	309

“结构仿生”硬组织替代材料的生物活性研究 张文传 程玲妹等.....	315
酸处理法从稻壳植物结石设备非晶 E. Ryu T.N. Kim	319
纳米羟晶 / 胶原仿生骨修复家兔颅颌骨缺损的实验研究 姚 晖 杨韶华.....	325
金属材料仿生机能恢复探索高密度电脉冲对疲劳寿命的影响机制 秦荣山 肖永亮等.....	328
第三部分 功能性有机高分子材料	331
电化学氧化法制备聚苯胺薄膜 范楼珍 李永舫等.....	332
新型共轭高分子: 聚开环卟啉-聚开环四苯基卟啉-铜(2+)络合物(PROP-Cu)的 分子设计与合成、表征 王丽莉 邱星屏等.....	336
CB 填充 BR / PP 共混物的导电性与结构 高 晔 项素云等.....	342
含二茂铁的新型金属有机高分子的固体导电性研究 袁耀锋 张凌云等.....	347
聚吡咯(PPy)/PMMA 导电复合膜的合成及性能研究 王长松 黎前跃等.....	350
两个新的基于 M-DMIT 复合物的有机导电材料的合成、结构及导电性的研究..... 孙树清 吴培基等.....	354
自然老化对导电硅橡胶电阻特性的影响 谢 泉 刘让苏等.....	359
GaAs 衬底上 C ₆₀ 薄膜取向生长 姚江宏 邹云娟等.....	364
球笼烯阳离子催化剂 C ₆₀ X/BCl ₃ /AlEt ₂ Cl 异丁烯聚合初探..... — ¹ H-NMR 测定 C ₆₀ 衍生物的存在状态 陈滇宝 于永良等.....	368
C ₆₀ 对人白血病细胞系 HL60 细胞 任丽亚 杨新林等.....	372
Al-C60 混蒸膜的微结构和界面相互作用研究 侯建国 李永庆等.....	375
以 PVK 为传输层的双层结构电致发光 黄颂羽 杨向明等.....	379
以 OXD 为电子传输层的蓝色发光二极管 印寿根 李晨曦等.....	383
铂和钽混配络合物的荧光性能研究 孙 波 赵 莹等.....	387
二硝基取代螺吡喃的合成及荧光光谱 潘金星 刘云圻等.....	391
双马型液晶聚酰亚胺的研究现状 刘孝波 米 军等.....	395
分离膜功能材料的发展 高从塔.....	399
用心磷脂 LB 膜的免疫传感器 何振华 崔大付等.....	403
异氰酸酯单封端反应的研究 张春华 亢茂青等.....	407
端羟基丁腈橡胶增韧环氧树脂研究 赵飞明 张廉正等.....	410
阻隔材料的研究—尼龙-6/线性低密度聚乙烯合金的组织形态 仇武林 麦堪成等.....	413
刚性有机粒子增韧尼龙 1010 体系的研究 李海鹏 李卓美.....	418
低熔点双马型液晶聚酰亚胺的合成 米 军 刘孝波等.....	422
He 气辅助下 C ₆₀ 取向膜的生长特性研究 马国斌 杨映虎等.....	425
C _{60/70} -丙烯酸水溶性共聚物的合成 段 标 官文超等.....	429
C ₆₀ [Pt(PPh ₃) ₂] _n 的合成与光电性能研究 庄 焱 吴振奕等.....	432
聚-(2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑)-4,4'-亚乙烯基电致发光材料 印寿根 李晨曦等.....	436
新颖荧光聚合物的合成及其电致发光性能的研究 杨向明 黄颂羽等.....	439
长链烷基过渡金属(dmit) ₂ 络合物的合成及 LB 膜 潘金星 刘云圻等.....	444
阻隔材料的研究—尼龙-6/线性低密度聚乙烯合金中尼龙-6 组分的多重熔融行为..... 仇武林 李政军等.....	448
影响异氰酸酯三聚反应动力学的因素 张春华 亢茂青等.....	453

自然老化对导电硅橡胶线性特性的影响 谢泉 刘让苏等	456
非质子型溶剂的电解液中聚吡咯膜的电化学制备 欧阳建勇 李永舫	460
侧链型液晶(M6MPP/M6NPAP)共聚物合成、相转变行为以及二阶非线性光学性能的研究... 范广宇 赵晓光等	465
Ti-Mg 系 SiO ₂ 载体催化剂及其乙烯气相聚合的研究 李 悦 林尚安	469
两种高分子共混体系的光折变性质的研究 王雪松 张宝文等	472
液晶聚酯酰亚胺的固相缩聚反应 刘孝波 谢兴益等	477
含柔性链的液晶聚酯酰亚胺的合成 米 军 刘孝波等	480
电镜图像分析法测定 HIPS 中橡胶相的大小分布 李正民 虞伟钧等	484
HDPE/COAL 共混物抗静电功能材料的 DSC 研究 周安宁 郭树才等	487
聚丙烯表面的大分子自组装及其界面层链段结构研究 林贤福 陈耀祖	491
第四部分 材料与体育	494
体育运动对材料的依赖及面临的问题 赵炳璞	495
先进复合材料与自行车运动 杨 桂	498
先进复合材料四人皮艇的研制 李家驹 曾汉民	506
水凝胶材料的体压分布特性 胡元洁 毛立江等	510
用于高尔夫球头的新型材料 吴俊义 柴东华等	513
混杂复合材料的 112-D 小型全垫升气垫船艇体工艺 区敏果 蔡旭红等	517
新材料在竞技体育中的应用 沈君良 黄 园等	522
第五部分 材料艺术与考古	526
古陶瓷热释光断代的新进展 梁宝娣	527
钛阳极氧化着色与光线画工艺 李恒德 章开链	533
新型文物防腐防霉剂——霉敌的研究 王蕙贞 宋迪生	537
山西曲村 91 号西周墓青铜残片显微结构研究 王金玉	541
保护古代青铜艺术品的一种新颜料 万 俐 徐 飞等	546
陕西彬县大佛寺石窟彩绘历史与现状的科学研究 樊 娟 贺 林等	551
古丝绸之路上的土质、石质文物保护问题 李最雄	556
潮湿环境下壁画画面层加固材料研究 马清林 张福绵等	561
砂砾岩石窟灌浆材料 PS-F 的力学性质 王旭东 李最雄等	564
PG 材料在纤维质文物保护上的应用研究 李国清	569
干旱地区土建筑遗址保护加固材料和工艺 田 琳	575

第一部分

生物材料（医用）

主编：徐恒昌 俞耀庭

本部分共有文章 48 篇。包含的内容主要有：生物医用材料如生物降解材料、生物膜、人工器官等的设计制造，植入材料的制备，植入体界面及性能测试，生物材料表面改性和界面反应，生物活性杂化材料，评价生物医用材料的新方法，缓释药物，羟基磷灰石等无机材料，齿科材料，新型生物医用材料的分子设计及应用等。

与 Ti 合金基体结合良好的 HA 膜

冯庆玲 罗忠升 崔福斋 李文治

清华大学材料科学与工程系, 北京100084

摘要 钛合金人工骨装置上镀羟基磷灰石 (HA) 膜由于它良好的力学性能和生物相容性, 近十几年来得到了日益广泛的研究和应用。目前使用最多的羟基磷灰石镀膜技术是等离子喷涂技术。但是, 等离子喷涂膜存在一个严重缺陷: 即膜与基底的结合力不够好, 这极大限制了这种人工骨的使用寿命。为了提高这种人工骨的使用寿命, 人们采用了很多方法试图解决这个问题, 但效果都不佳。本研究小组根据多年来在薄膜领域的研究, 提出了用离子束辅助沉积 (IBAD) 方法来解决这个问题。利用 IBAD 技术和适当的后处理, 我们在 Ti-6Al-4V 基底上得到了一种致密的晶态羟基磷灰石膜, 膜与基底之间有一个宽达 27nm 的原子混合界面。膜的结构与成分采用 X-光衍射谱和能量散射谱来确定。膜与基底的界面采用俄歇能谱进行研究。划痕实验测量结果表明, 使用 IBAD 方法获得的羟基磷灰石膜, 它与基底的结合强度是没有离子束轰击形成的膜的将近两倍。实验结果证实, 使用 IBAD 技术能消除等离子喷涂技术所得的羟基磷灰石膜的主要缺陷。

引 言

钛合金表面的 HA 涂层是长期以来的研究热点。由于 HA 良好的生物相容性和与骨形成化学键的能力, HA 涂层在人工骨领域应用广泛。现有多种方法制备 HA 膜, 等离子喷涂就是其中最常用的一种工艺^[1,2]。但长期跟踪分析表明, 这种 HA 涂层中有明显的缺陷, 导致寿命缩短, 特别是植入到年青有活力的人体中, 寿命更短。主要问题是涂层与基体界面的强度有限以及涂层本身结合强度有限。为了得到结合力更强的 HA 镀层, 本研究采用离子束辅助沉积方法 (IBAD) 制备 HA 镀层^[3,4]。在镀层过程中, 采用高能离子轰击, 在界面处建立一个原子混合区, 以得到镀层与基体间的高度结合。Ohtsuka 等人首先将 50KeV 的 Ca^{2+} 注入钛基体, 随后以 IBAD 方法镀 Ca^{2+} 。这样形成的镀层较传统方法制备的具有更强的结合力^[5]。已经证明, 仅把 Ca^{2+} 注入钛是不能获得生物活性表面的^[6]。本实验采用 IBAD 方法, 通过 Ar^+ 轰击 Ti 合金基体, 得到高结合强度的 HA 膜, 以使其临床应用效果更佳。

材料和方法

本实验采用多功能 IBAD 系统^[7], 这个系统包括三个宽束 Kaufman 离子源, 一个可旋转的水冷样品台以及一个可旋转的靶。在实验中空腔基本气压保持 $3 \times 10^{-4} Pa$ 。工作气压约为 $1.8 \times 10^{-2} Pa$ 。扁平的 Ti-6Al-4V 基体表面经尺寸为 $0.3 \mu m$ 的氧化铝粉抛光, 分别在丙酮和酒精中超声波清洗各 10min。喷镀前, 基体以 $100 \mu A/cm^2$ 、3keV 的 Ar^+ 轰击表面 10min。靶材料成分为 70%HA 和 30% $(Ca_3(PO_4)_2, TCP)$ 。用 3.5keV 的 Ar^+ 溅射靶, 同时用另一束 Ar^+ 离子轰击正形成的镀层。开始, Ar^+ 离子的轰击能量是 30keV, 以产生原子混合层。当混合层的

厚度接近预计范围时，轰击能量降为 200eV，以增加镀层的厚度和增强膜的致密度。在镀膜过程中，基体温度小于 100 °C。为了与 IBAD 的镀层相比，采用离子束溅射镀层 (IBSD) 方法制备磷酸钙涂层。IBSD 中清洗基体与溅射工艺参数与 IBAD 相同。对一些样品采用镀层后的后处理，先在 500 °C 退火 2h，然后在室温的去离子水中浸泡 72 个 h。

镀层的结构采用 Cu 的 $K\alpha$ 辐射的 X 射线衍射分析。衍射仪型号 Rigaku D/max-RB，工作条件为 40keV 和 80mA。镀层的 Ca/P 比通过能量分散谱仪 (EDS) 确定。基体与镀层的界面的成分由俄歇电子能谱 (AES) 确定。型号 PE-PHI-610。镀层与基体的粘附强度由划痕实验机测定，型号 Rhescro，CSR-01。

结果与讨论

SEM 观察表明，在镀层和经后处理的镀层中，都未发现裂纹。镀层表面组织致密均匀。

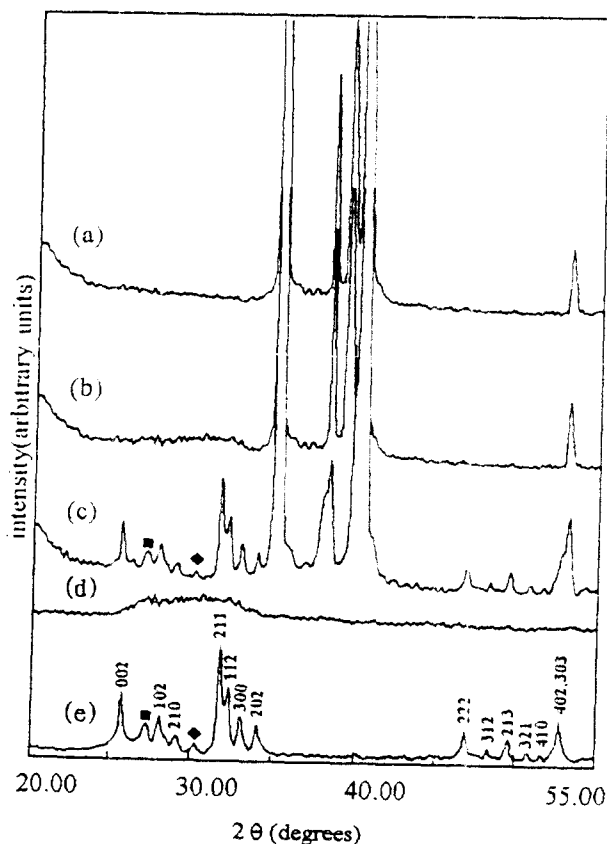


图 1 X 光衍射谱

(a) Ti-6Al-4V 基体; (b) 未经处理的镀层; (c) 处理后的镀层; (d) 未经处理的镀层, 扣除了基体的影响;
(e) 处理后的镀层, 扣除了基体的影响 (■ TeCP, ◆ TCP)

在制备过程中, 我们已研究了镀层的结构、发展。图 1 为几种不同的情况下样品的 XRD。未经后处理的试样的 XRD (图 1d) 显示非晶态结构, 衍射峰的中央位置约为 30 °。后处理后, 镀层的结构转化成晶态。可由图 1e 证明。同时从图 1e 中也能看出主要成分为 HA 以及微量

Ca₄P₂O₅(TeCP)和TCP，其中13个衍射峰标定为HA晶体。EDS分析说明经后续处理的镀层的Ca/P比在1.63和1.70之间，非常接近于HA(1.67)。EDS分析与以上XRD的结构分析结果一致。

界面附近剖面的成分由AES测定。用于分析的镀层厚度控制在约30nm，在图2中展示了用IBSD和IBAD方法制备的样品的纵向剖面。图中，定义界面宽度为含5%Ti，5%Ca的区域。IBSD和IBAD法制成的样品界面宽度经测量分别是17nm和42nm。按照溅射理论^[8]，从靶上溅射出来的大部分粒子的能量低于10eV。因此，在IBSD实验中，溅射粒子进入晶体的穿透深度低于1nm^[9]，也就是说，IBSD制备的试样界面宽度仅为1~2个原子层。AES分析结果与理论计算的界面宽度之间存在很大的偏差，这是由Ar离子溅射引起的离子混合效应产生的^[10]。AES所产生的误差为15nm。排除这一误差，IBAD样品的实际界面宽度约为27nm。通过蒙特卡洛动力学模拟^[11]，计算了这个系统的IBAD过程，所产生的界面宽度是29nm，与实验结果吻合。值得注意的是AES谱中的O、P信号都偏离了实际的浓度。其原因在已发表的关于用AES研究剖面成分的文章中已指出，在HA中相关元素的相对俄歇灵敏因子与已公布的标准的数据不同。

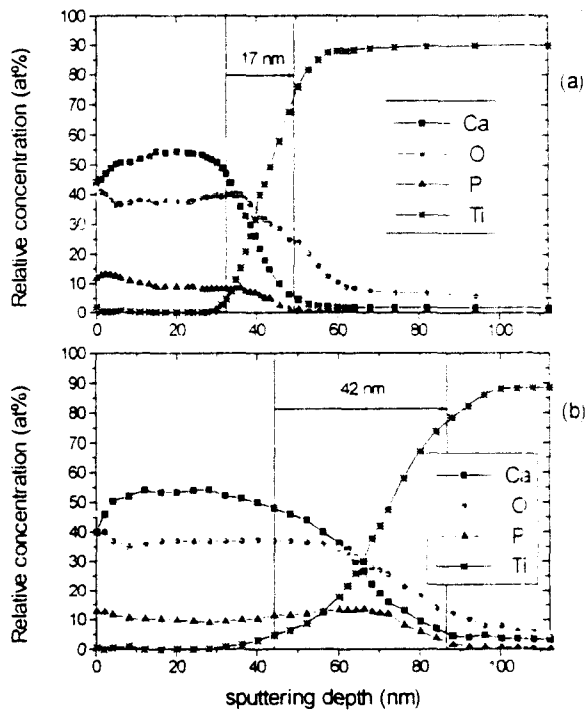


图2 基体/镀层界面处的俄歇电子能谱

(a) IBSD ; (b) IBAD，箭头指出界面宽度

采用划痕实验研究了IBSD和IBAD镀层的粘附强度。图3为典型的F_z—F_y曲线。箭头A和B所指的点表示镀层与基体分离的位置。F_z和F_y分别是实验中作用在金刚石压头

的法向力和切向力。当加载速率为 2000gf/min 时, IBSD 和 IBAD 法所制样品的临界载荷分别确定为 660gf 和 1050gf。这说明 IBAD 法所得镀层的粘附强度约为 IBSD 镀层的 2 倍。

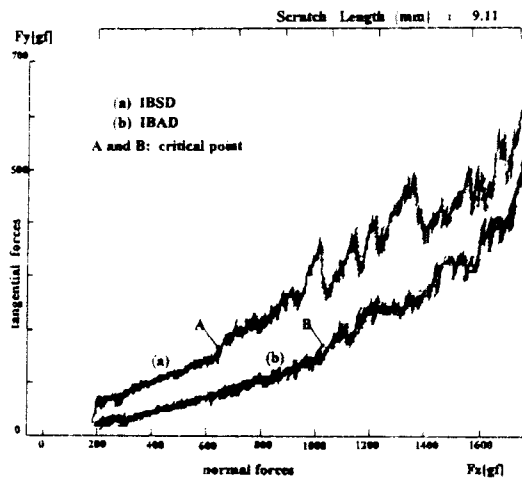


图 3 划痕实验的 F_z - F_y 曲线(图中 A 和 B 表示镀层开始剥离基体的点, 相应载荷分别为 660 gf 和 1050 gf, 加载速率为 2 kg/min)
(a) IBSD; (b) IBAD

已经证明, IBSD 镀层的强度类似于等离子喷涂镀层强度^[13]。因此, 从以上结果推出, IBAD 镀层具有远大于等离子喷涂镀层的强度。众所周知, IBAD 相对其它方法(如 IBSD, 等离子喷涂)最大的优点是它在镀层-基体界面处有一个宽的原子混合区^[14]。正是这个原子混合区可以显著提高粘附强度。因此, 采用 IBAD 方法, 可有效地消除等离子喷涂镀层中的主要缺陷。

结 论

通过使用 IBAD 方法, 我们已能在钛基体上镀上一层有强结合力的致密均匀的 HA 晶体镀层。其粘附强度几乎是 IBSD 镀层的两倍。由于 IBSD 和等离子喷镀产生的界面相似, 所以等离子喷镀方法所存在的主要界面缺陷已通过 IBAD 方法消除。

参考文献

- 1 H. Aoki, "Science and Medical Application of Hydroxyapatite" (Takayama Press System Center Co., Inc., Tokyo, 1991).
- 2 R. G. T. Geesink and M. T. Manley, "Hydroxyapatite coatings in orthopaedic surgery" (Raven Press, New York, 1993).
- 3 R. A. Kant, B. D. Sartwell, I. L. Singer, and R. G. Vardimize, Nucl. Instrum. Methods B 7/8 (1987) 915.
- 4 F. A. Smidt, Int. Mater. Rev. 35 (1990) 61.
- 5 Y. Ohtsuka, M. Matsuura, N. Chida, M. Yoshinari, T. Sumii, and T. Derand, Surf. Coat. Technol. 65 (1994) 224.
- 6 M. Spector, Private communication.
- 7 X. M. He, W. Z. Li, H. D. Li, and Y. Fan, Nucl. Instrum. Methods B32 (1993) 528.
- 8 Y. Ohmura, Y. Matsushita and M. Kashiwagi, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 152.
- 9 H. F. Winters and E. Taglauer, Phys. Rev. B35 (1987) 2174.
- 10 L. C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1986).
- 11 F. Z. Cui, H. D. Li and J. P. Zhang, Nucl. Instrum. Methods B21 (1987) 478.
- 12 W. V. Raemdonk, P. Ducheyne, and P. D. Meester, J. American Ceramic Society 67 (1984) 381.
- 13 J. L. Ong, L. C. Lucas, W. R. Laceyfield and E. D. Rigney, Biomaterials 13 (1992) 249.

羟基磷灰石溶胶的制备与稳定性研究

陈闻杰 李世普 阎玉华

武汉工业大学生物材料与工程研究中心 湖北 430070

摘要 本文用均匀沉淀法辅助超声波制备 HAP 超微颗粒,颗粒的平均大小为 $20 \times 70\text{nm}$,加入稳定剂 A 使溶胶稳定,其加入到乳酸钠生理盐水中也可使其 Zeta 电位小于 -30mV ;分光光度计进行 HAP 溶胶的稳定性动力学分析,求 $\lg w - \lg c$ 曲线,得出 HAP 溶胶对电解质溶液的临界聚沉浓度 $C.C.C.$,并计算势垒为 $15KT$ 时的溶胶的电解质浓度,结果表明 HAP 溶胶在人体内血清 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度范围内属于缓慢沉降。

引 言

羟基磷灰石(以下简称 HAP)超微颗粒已被发现对多种癌细胞的生长具有抑制作用,影响癌细胞的细胞结构,癌细胞的繁殖明显被阻断于 S 期,而对正常细胞的活性无影响^[1];注射入骨髓的 HAP 超微颗粒促使新骨很快形成^[2]。但是, HAP 超微颗粒在细胞内、外容易聚集成大的二次粒子并聚沉,毒性实验中发现 HAP 超微颗粒聚集,堵塞毛细血管使小鼠死亡^[3]。本研究的目的就是制备稳定的 HAP 溶胶,并研究其在人体体液的盐溶液浓度范围的稳定性。

实 验

1. 原料和试剂

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , NaCl , CaCl_2 , KCl , 稳定剂 A, 乳酸钠(均为 A.R)。

2. 仪器

89HW-1 磁力搅拌器, KQ-250 型超声器, 751 型分光光度计, WDY-3 型电泳仪, H-600 TEM/EDX PV 1900 分析电子显微镜, D/MAX-RB 型转靶 X 射线衍射仪。

3. HAP 溶胶的制备及粒径测定

在 $200\text{mlCa}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中加入 $432\text{mgCa}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和稳定剂 A, 用磁力搅拌器搅拌, 辅助超声波作用 15min , 然后每隔一段时间超声作用 15min , 直到溶胶稳定。

将溶胶倒入表面皿中室温自然蒸发, 所得高浓度的溶胶用作 TEM 观测; 干燥的 HAP 颗粒在烘箱中 40°C 干燥 3 天, 用于 X 射线衍射分析。

4. HAP 溶胶稳定性分析

电泳仪测试加入不同浓度的稳定剂 A 的 HAP 溶胶的 Zeta 电位, 并测定 HAP 加入乳酸钠生理盐水中(体积比为 1:1)的 Zeta 电位(如表 1), 辅助液为 0.005M 的 KNO_3 溶液。

751 型分光光度计测试 HAP 溶胶加入不同浓度的 NaCl 、 CaCl_2 电解质溶液的吸光度随时间变化, 比色皿为 $1 \times 1 \times 3\text{cm}$ 的玻璃比色皿, 加 NaCl 溶液组用 400nm 单色光, 加 CaCl_2

溶液组用 500nm 单色光, 溶胶加入量为 2ml, 电解质和蒸馏水的总体积为 1ml, 用 2ml HAP+1ml 蒸馏水作对比。

结果和讨论

表 1 HAP 溶胶的 Zeta 电位(单位: ζ :mv; A:g/l)

稳定性 A 浓度	ζ 电位	加生理盐水的 ζ 电位 (1:1)
0.2	-26.3	-15.8
0.5	-40.6	-28.5
0.9	-42.7	-35.2
1.2	-48.9	-42.3

表 2 HAP 颗粒(晶粒)的大小

X 射线衍射的 D 值	TEM 照片的大小
$D_{002}=38\text{nm}$	
	$D=20 \times 70\text{nm}$
$D_{111}=38\text{nm}$	

1. X 射线衍射图的结果表明其为 HAP 晶体 (如图 1)。根据 Sherrer 公式由半高峰宽计算晶粒粒径:

$$D = K\lambda / (\beta - \beta_{\text{标}}) \cos \theta \quad (1)$$

其中 θ 为衍射角, β 是晶粒细化引起的衍射峰的宽化即半高峰宽(弧度), λ 为铜靶波长, $\text{CuK}\alpha = 0.15406 \times 10^{-10}\text{m}$, $K=0.9$, 扣除 SiO_2 单晶标样的 $\beta_{\text{标}} = (0.11 + 0.00212 \times 2\theta) \times \pi/180$, D 值计算结果如表 2。

TEM 照片可见 HAP 颗粒粒径分布均匀, 呈针状, 大小为 $20 \times 70\text{nm}$ (如图 2); 根据电子衍射图计算 d 值, 查芬克索引, 数值和 HAP 的 d 值符合得很好。

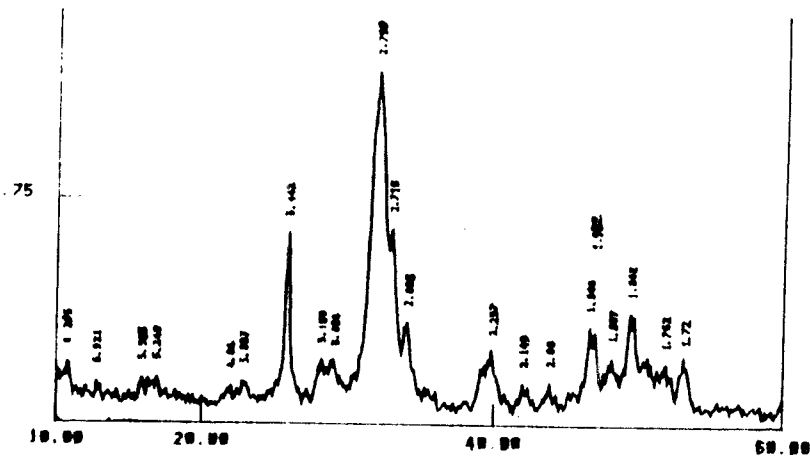


图 1 HAP 的 X 射线衍射图 (扫描速度: $1/4^\circ/\text{min}^{-1}$)

2. HAP 溶胶聚沉动力学研究

根据稳定 HAP 溶胶加入电解质溶液后的吸光度 A 随时间的变化, 用 Graphtools 软件作 $A-t$ 图 (如图 4、图 5), 求各条线的 dt/dA 值并绘制 $\lg(dt/dA) - \lg c$ 图 (如图 6、图 7), 计算机回归 $\lg w - \lg c$ 直线方程临界聚沉浓度 $C.C.C.$ 为:

$$\text{加 NaCl 电解质: } \lg w = -1.9941 \lg c - 0.7936$$

$$\text{临界聚沉浓度为: } C.C.C. = 0.4 \text{ M } (\lg w = 0)$$