

生物医用 多孔金属材料的制备及 表面改性

SHENGWU YIYONG
DUOKONG JINSHU CAILIAO DE
ZHIBEI JI BIAOMIAN GAIXING

李强 于景媛 著
石萍 齐锦刚

 冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

本书受到国家自然科学基金青年科学基金项目（51405215）、辽宁省自然科学基金（2014020111）、辽宁省自然科学基金-辽宁工业大学联合基金（201602378）、辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划（LJQ2013067）、辽宁省高等学校创新团队项目（LT2013014）、辽宁省重点实验室基础研究项目（LZ2014031）及辽宁工业大学的立项资助

生物医用多孔金属材料的 制备及表面改性

李 强 于景媛 石 萍 齐锦刚 著

北 京
冶金工业出版社
2016

内 容 简 介

本书系统地介绍了生物医用多孔 Ni-Ti 合金、生物医用多孔 Ti、生物医用多孔 Mg 合金以及生物医用多孔 Mg/陶瓷复合材料的制备方法。研究了初始原料粒度、压制压力、升温速率、烧结温度、合金元素以及生物陶瓷种类和含量对上述生物医用多孔金属材料孔隙特性、烧结性能、显微组织、物相组成、力学性能和在模拟体液中耐腐蚀性能的影响。分析了粉末冶金法和热爆反应法制备生物医用多孔金属材料的反应机理,同时采用阳极氧化和微弧氧化的方法对上述生物医用多孔金属材料进行表面改性处理,研究了电解液组成、氧化电流密度、氧化电流施加方式、氧化时间、孔隙特性、合金元素含量对生物医用多孔金属材料表面氧化膜层显微组织、物相组成、膜层厚度以及耐腐蚀性能的影响。研究了微弧氧化和阳极氧化反应机理。

本书适用于材料科学与工程相关专业的大专院校本科生、研究生及工程技术人员使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物医用多孔金属材料的制备及表面改性/李强等著. —北京:冶金工业出版社, 2016. 8

ISBN 978-7-5024-7082-1

I. ①生… II. ①李… III. ①生物材料—医用高分子材料—多孔性材料—金属材料—研究 IV. ①R318.08 ②TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 273058 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 卢 敏 夏小雪 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7082-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016 年 8 月第 1 版, 2016 年 8 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 16.5 印张; 319 千字; 249 页

48.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

生物医用材料 (Biomedical Materials) 是用来对生物体进行诊断、治疗、修复或替换其病损组织、器官或增进其功能的材料。它是研究人工器官和医疗器械的基础, 已成为当代材料学科的重要分支, 尤其是随着生物技术的蓬勃发展和重大突破, 生物医用材料已成为各国科学家竞相进行研究和开发的热点。生物医用材料主要包括生物医用金属材料、生物陶瓷、聚合物、复合材料和动物骨骼衍生物等。

与其他生物材料相比, 生物医用多孔金属材料由于其独特的多孔结构、较好的机械强度、良好的弹性模量、优异的可加工性能, 更适用于硬组织的修复和替代, 主要用于骨折内固定板、螺钉、人工关节和牙根种植体等。目前, 常用的生物医用多孔金属材料主要包括多孔 Ni-Ti 合金、多孔 Ti 和多孔 Mg 合金等。其中多孔 Ni-Ti 合金具有独特的形状记忆效应和超弹性, 同时较低的弹性模量是其不可比拟的优势, 弥补了大多数金属材料柔顺性和力学相容性方面的不足, 使得多孔 Ni-Ti 合金在医用领域的应用得以快速发展。但是多孔 Ni-Ti 合金的血液相容性和 Ni^{2+} 离子毒性问题仍需讨论。多孔 Ti 及其合金具有三维多孔支架结构, 三维贯通的孔隙和合适的表面微孔结构为周围骨组织的长入提供了支架, 使组织与材料的结合具有一定的强度; 同时多孔钛合金在受力变形时, 有一个很长的应力平台区域, 可以有效地减缓外来应力作用, 从而达到减震和抗冲击的效果, 这对于多孔钛合金在人体承载部位的实际应用具有重要意义。多孔 Mg 合金是一种潜在的可降解植入材料, 近年来获得了很多的关注。多孔 Mg 合金在生理环境中能够发生降解, 从而在植入人体后不需要二次手术将其取出, 这大大地降低了患者的痛苦, 其降解产物对于人体来说无明显的毒副作用, 同时多孔 Mg 合金的力学性能与人骨更为接近, 避免了一些传统植入材料带来的问题, 如应力遮蔽效应。但是多孔 Mg 合金降解速度快、耐腐

蚀性能差也是困扰多孔 Mg 合金发展的一个重要问题。因此,对生物医用多孔金属材料进行表面改性,提高其在生理环境中的耐腐蚀性、生物相容性、抑制有害离子的析出具有非常重要的意义。为了及时总结生物医用多孔金属材料制备以及改性方面的最新研究成果,加强该领域科学工作者的交流与磋商,促进生物医用材料的发展,为高校相关专业提供教材或参考书,作者参考了国内外有关文献,同时主要结合自身 10 余年在生物医用材料领域的科研工作实践编著了这本《生物医用多孔金属材料的制备及表面改性》。

本书第 1 章是生物医用多孔金属材料简介;第 2 章和第 3 章分别介绍了粉末冶金法和热爆法制备生物医用多孔 Ni-Ti 合金;第 4 章介绍了生物医用多孔 Ni-Ti 合金的改性方法;第 5 章利用 BP 神经网络模型对多孔 Ni-Ti 合金的力学性能进行预测;第 6 章介绍了多孔 Ti 的制备和表面改性;第 7 章和第 8 章介绍了多孔 Mg 合金的制备和表面改性;第 9 章介绍了多孔 Mg/陶瓷复合材料的制备。

本书第 1 章由齐锦刚撰写,第 7 章和第 9 章由于景媛撰写,第 8 章由石萍撰写,其余部分由李强撰写,全书由李强统改定稿。在本书的撰写过程中,参考了国内外一些专著文献,特向有关作者致谢,并向在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员表示谢意,尤其是感谢研究生张晓娜、郑二永、张峰峰、曹健铭所做的工作。

本书的出版得到了国家自然科学基金青年科学基金项目(51405215)、辽宁省自然科学基金(2014020111)、辽宁省自然科学基金-辽宁工业大学联合基金(201602378)、辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2013067)、辽宁省高等学校创新团队项目(LT2013014)、辽宁省重点实验室基础研究项目(LZ2014031)及辽宁工业大学的立项资助。

由于作者知识有限,书中难免有不足之处,敬请读者批评指正。

著 者

2016 年 7 月于辽宁工业大学

目 录

1 绪论	1
1.1 生物医用多孔材料概述	1
1.2 生物医用多孔材料特性	2
1.2.1 多孔生物材料的一般特性	2
1.2.2 组织工程学多孔材料的特性	2
1.2.3 药物载体多孔材料的特性	3
1.3 生物医用多孔材料分类	3
1.4 生物医用多孔材料应用	4
1.4.1 多孔生物材料在人工器官中的应用	4
1.4.2 多孔材料在组织工程学中的应用	5
1.4.3 多孔材料在药剂学中的应用	5
1.5 生物医用多孔材料的发展趋势	6
1.5.1 存在的主要问题	6
1.5.2 多孔生物材料的发展方向	6
1.6 生物医用多孔 Ni-Ti 合金简介	6
1.6.1 生物医用多孔 Ni-Ti 合金的特性	6
1.6.2 生物医用多孔 Ni-Ti 合金的制备方法	11
1.6.3 生物医用多孔 Ni-Ti 合金的应用	14
1.6.4 生物医用多孔 Ni-Ti 合金的研究现状	16
1.7 生物医用多孔钛合金简介	17
1.7.1 生物医用多孔钛及其合金的特性	17
1.7.2 生物医用多孔钛及其合金的制备方法	17
1.7.3 生物医用多孔钛及其合金的应用	20
1.7.4 生物医用多孔钛合金的研究现状	20
1.8 生物医用多孔镁合金简介	21
1.8.1 生物医用多孔镁合金的特性	21
1.8.2 生物医用多孔镁及镁合金的制备工艺	21
1.8.3 生物医用多孔镁及镁合金的应用	23
1.8.4 生物医用多孔镁合金的研究现状	24
1.9 生物医用多孔材料的表面改性	25
1.9.1 等离子喷涂	25

1.9.2 稀土转化膜	25
1.9.3 仿生矿化法	26
1.9.4 阳极氧化	26
1.9.5 微弧氧化	27
参考文献	29
2 粉末冶金法制备生物医用多孔 Ni-Ti 合金	35
2.1 引言	35
2.2 实验材料与方法	36
2.3 孔隙特性分析	36
2.3.1 压制压力对孔隙特性的影响	36
2.3.2 烧结温度对孔隙特性的影响	38
2.3.3 烧结时间对孔隙特性的影响	40
2.3.4 造孔剂含量与分布对孔隙特性的影响	41
2.4 物相分析	42
2.4.1 烧结温度对物相组成的影响	42
2.4.2 烧结时间对物相组成的影响	44
2.5 显微组织分析	44
2.6 粉末冶金法制备多孔 Ni-Ti 合金的烧结机理	45
2.7 压缩性能分析	47
2.7.1 多孔 Ni-Ti 合金的压缩应力-应变曲线	47
2.7.2 压制压力对多孔 Ni-Ti 合金压缩性能的影响	48
2.7.3 烧结温度对多孔 Ni-Ti 合金压缩性能的影响	49
2.7.4 烧结时间对多孔 Ni-Ti 合金压缩性能的影响	50
2.7.5 孔隙分布对多孔 Ni-Ti 合金压缩性能的影响	50
2.7.6 多孔 Ni-Ti 合金的压缩断口分析	52
2.8 多孔 Ni-Ti 合金的形状记忆效应和超弹性分析	53
2.9 多孔 Ni-Ti 合金的相变过程中的差热分析	56
参考文献	57
3 热爆法制备生物医用多孔 Ni-Ti 合金	58
3.1 引言	58
3.2 实验材料与方法	59
3.3 热爆反应曲线分析	60
3.3.1 升温速率对热爆反应曲线的影响	60

3.3.2 Ti 粉颗粒尺寸对热爆反应曲线的影响	61
3.3.3 生坯密度对热爆反应曲线的影响	61
3.4 孔隙特性分析	62
3.4.1 升温速率对孔隙特性的影响	62
3.4.2 Ti 粉颗粒尺寸对孔隙特性的影响	64
3.4.3 压制压力对孔隙特性的影响	64
3.5 物相组成分析	66
3.5.1 升温速率对物相组成的影响	66
3.5.2 Ti 粉颗粒尺寸对物相组成的影响	67
3.6 显微组织分析	68
3.7 Ti - Ni 体系热爆反应机理分析	69
3.8 多孔 Ni - Ti 合金的压缩行为分析	74
3.8.1 多孔 Ni - Ti 合金的压缩应力应变曲线	74
3.8.2 多孔 Ni - Ti 合金的压缩断口分析	74
3.9 多孔 Ni - Ti 合金的形状记忆效应和超弹性分析	76
3.10 多孔 Ni - Ti 合金的相变过程中的差热分析	77
参考文献	79
4 生物医用多孔 Ni - Ti 合金的表面改性和生物相容性研究	80
4.1 引言	80
4.2 实验材料与方法	81
4.3 恒流阳极氧化的电压 - 时间曲线分析	83
4.3.1 恒流阳极氧化的电压 - 时间曲线	83
4.3.2 电解液温度对电压 - 时间曲线的影响	84
4.3.3 电解电流对电压 - 时间曲线的影响	85
4.3.4 电解电流施加方式对电压 - 时间曲线的影响	86
4.4 多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化前后的宏观形貌观察	87
4.5 多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化前后表面膜层的 XPS 分析	87
4.5.1 阳极氧化前试样表面氧化膜的 XPS 分析	87
4.5.2 粉末冶金法制备的多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化后 表面氧化膜的 XPS 分析	91
4.5.3 热爆合成的多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化后表面氧化膜的 XPS 分析	96
4.6 多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化前后的显微组织分析	100
4.7 多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化机理	102
4.8 多孔 Ni - Ti 合金阳极氧化前后的电化学行为	104

4.9 多孔 Ni-Ti 合金阳极氧化后 Ni 离子的释放行为	105
4.10 多孔 Ni-Ti 合金阳极氧化后沉积羟基磷灰石分析	106
4.10.1 沉积羟基磷灰石后试样表面的 XPS 分析	106
4.10.2 沉积羟基磷灰石后试样表面的显微组织分析	108
4.10.3 表面羟基磷灰石形成机理	110
4.10.4 沉积羟基磷灰石后试样电化学分析	111
4.10.5 沉积羟基磷灰石后 Ni 离子的释放行为	112
参考文献	112
5 基于人工神经网络的多孔 Ni-Ti 合金生物力学性能的预测	114
5.1 引言	114
5.2 BP 神经网络概述	115
5.2.1 BP 神经元结构	115
5.2.2 BP 神经网络的结构	115
5.2.3 BP 算法流程	116
5.2.4 BP 网络的不足与改进	116
5.3 利用 MATLAB 设计 BP 网络	118
5.4 多孔 Ni-Ti 形状记忆合金生物力学性能的预测	120
5.4.1 训练样本的选取和处理	120
5.4.2 输入和输出层的设计	122
5.4.3 隐含层的设计	122
5.4.4 激活函数的选择	123
5.4.5 初始权值的选择	123
5.4.6 学习速率的选择	123
5.4.7 BP 模型的预测结果分析	123
参考文献	131
6 生物医用梯度多孔 Ti 的制备及表面改性	133
6.1 引言	133
6.2 实验材料与方法	134
6.3 梯度多孔 Ti 的孔隙特性分析	135
6.3.1 造孔剂分布对孔隙特性的影响	135
6.3.2 烧结温度对孔隙度的影响	137
6.4 梯度多孔 Ti 物相分析	138
6.5 梯度多孔 Ti 的烧结收缩率分析	138
6.5.1 造孔剂含量对烧结收缩率的影响	138

6.5.2 烧结温度对烧结收缩率的影响	139
6.6 梯度多孔 Ti 弯曲性能分析	139
6.6.1 造孔剂分布对抗弯强度的影响	139
6.6.2 烧结温度对抗弯强度的影响	143
6.6.3 弯曲断口分析	143
6.7 梯度多孔 Ti 压缩性能分析	144
6.7.1 造孔剂分布对压缩性能的影响	144
6.7.2 烧结温度对压缩性能的影响	145
6.8 梯度微弧氧化后多孔 Ti 表面膜层特性分析	145
6.8.1 微弧氧化后梯度多孔 Ti 表面膜层的形貌分析	145
6.8.2 微弧氧化后梯度多孔 Ti 表面膜层厚度分析	147
6.8.3 微弧氧化后梯度多孔 Ti 表面膜层的物相组成分析	149
6.8.4 微弧氧化后梯度多孔 Ti 表面膜层的 XPS 分析	150
6.8.5 梯度多孔 Ti 微弧氧化机理	153
6.8.6 微弧氧化后梯度多孔 Ti 表面膜层的抗氧化性	154
6.8.7 微弧氧化后梯度多孔 Ti 在模拟人工体液中耐腐蚀性	155
参考文献	155
7 生物医用梯度多孔 Mg 合金的制备及性能研究	157
7.1 引言	157
7.2 梯度多孔 Mg - Ca 合金的制备及性能研究	157
7.2.1 实验材料与方法	157
7.2.2 工艺参数对梯度多孔 Mg - Ca 合金孔隙度和烧结收缩率的影响	159
7.2.3 物相组成分析	161
7.2.4 显微组织分析	161
7.2.5 工艺参数对梯度多孔 Mg - Ca 合金弯曲性能的影响	162
7.2.6 工艺参数对梯度多孔 Mg - Ca 合金压缩性能的影响	164
7.2.7 梯度多孔 Mg - Ca 合金的耐腐蚀性测试	167
7.3 梯度多孔 Mg - Mn 合金的制备及性能研究	168
7.3.1 实验材料与方法	168
7.3.2 工艺参数对梯度多孔 Mg - Mn 合金孔隙度和烧结收缩率的影响	168
7.3.3 物相组成分析	172
7.3.4 显微组织分析	173
7.3.5 工艺参数对梯度多孔 Mg - Mn 合金压缩性能的影响	178
7.3.6 Mn 含量对多孔 Mg - Mn 合金在模拟人工体液中耐腐蚀性的影响	180

7.4 梯度多孔 Mg-Zn 合金的制备及性能研究	180
7.4.1 实验材料与方法	180
7.4.2 工艺参数对梯度多孔 Mg-Zn 合金孔隙度和烧结收缩率的影响	181
7.4.3 物相组成分析	183
7.4.4 显微组织观察	185
7.4.5 工艺参数对梯度多孔 Mg-Zn 合金压缩性能的影响	186
7.4.6 Zn 含量对多孔 Mg-Zn 合金在模拟人工体液中耐腐蚀性能的影响 ...	189
参考文献	190
8 生物医用梯度多孔 Mg 合金的表面改性	192
8.1 引言	192
8.2 梯度多孔 Mg-Ca 合金的微弧氧化改性研究	192
8.2.1 实验材料与方法	192
8.2.2 微弧氧化电压-时间曲线分析	195
8.2.3 孔隙特性对微弧氧化过程和氧化膜层厚度的影响	195
8.2.4 电流密度对微弧氧化膜层特性的影响	197
8.2.5 氧化时间对微弧氧化膜层特性的影响	201
8.2.6 电解液组成对微弧氧化膜层特性的影响	204
8.2.7 微弧氧化膜层的物相分析	205
8.2.8 微弧氧化机理分析	206
8.2.9 微弧氧化后表面膜层在模拟人工体液中耐蚀性能分析	206
8.3 梯度多孔 Mg-Mn 合金的微弧氧化改性研究	208
8.3.1 实验材料与方法	208
8.3.2 氧化电流对微弧氧化膜层特性的影响	209
8.3.3 氧化时间对微弧氧化膜层特性的影响	211
8.3.4 造孔剂分布对微弧氧化膜层特性的影响	212
8.3.5 Mn 含量对微弧氧化膜层特性的影响	213
8.3.6 微弧氧化膜层的物相分析	216
8.3.7 微弧氧化后表面膜层在模拟人工体液中耐蚀性能分析	216
8.4 梯度多孔 Mg-Zn 合金的微弧氧化改性研究	219
8.4.1 实验材料与方法	219
8.4.2 工艺参数对微弧氧化电压-时间曲线的影响	220
8.4.3 电流密度对微弧氧化膜层特性的影响	221
8.4.4 氧化时间对微弧氧化膜层特性的影响	223
8.4.5 Zn 含量对微弧氧化膜层特性的影响	225

8.4.6 微弧氧化膜层的物相分析	227
8.4.7 微弧氧化后表面膜层在模拟人工体液中耐蚀性能分析	227
参考文献	229
9 生物医用梯度多孔 Mg 基复合材料的制备及性能研究	230
9.1 引言	230
9.2 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的制备及性能研究	230
9.2.1 实验材料与方法	230
9.2.2 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的宏观和微观形貌分析	232
9.2.3 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的孔隙特性分析	233
9.2.4 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的烧结收缩特性分析	234
9.2.5 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的压缩性能分析	235
9.2.6 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的显微硬度的分析	237
9.2.7 双梯度多孔 Mg/TCP 复合材料的耐腐蚀性能分析	237
9.3 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的制备及性能研究	240
9.3.1 实验材料与方法	240
9.3.2 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的孔隙特性分析	240
9.3.3 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的烧结收缩率分析	241
9.3.4 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的显微组织观察	243
9.3.5 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的烧结机理分析	243
9.3.6 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的力学性能分析	245
9.3.7 梯度多孔 Mg/HA 复合材料的显微硬度分析	246
9.3.8 梯度多孔 Mg/HA 复合材料在模拟体液中的耐腐蚀性能分析	247
参考文献	248

1 绪 论

1.1 生物医用多孔材料概述

生物材料 (Biomaterials) 是和生物系统相作用, 用以诊断、治疗、修复或替换机体的组织、器官或增进其功能的材料。从公元前 3500 年人类用象牙修复牙齿到今天组织工程, 生物材料的发展已有几千年的历史, 而硬组织修复一直是研究的热点之一。

由于创伤、感染、肿瘤、发育异常以及物理因素等原因常常造成人体硬组织的缺损。对于骨缺损的修复, 临床使用的修复材料主要有三种来源: 第一是自体骨, 临床已经证明自体骨是骨缺损修复最好的材料, 但是自体骨的取材区域和数量都受到限制, 取骨区域有一定的并发症, 也给患者带来极大的痛苦; 第二是同种异体骨或者异种骨, 其具有自体骨的一些优越的组织特点, 但存在免疫排斥反应, 并且可能传染疾病; 第三是人工合成的各种生物材料, 这类材料不存在量的限制, 制作成本低廉, 而且易于加工成各种临床所需的形式, 因此受到了广泛深入的研究和应用。

研究认为理想的骨修复材料应该具有以下特性^[1]: (1) 良好的生物相容性; (2) 良好的生物力学相容性; (3) 骨传导性和骨诱导性; (4) 良好的材料——骨组织界面; (5) 可塑性: 满意的修复技术应具有组织损伤小、不破坏修复区血供、操作简单、手术并发症少、费用经济、容易被患者接受; (6) 良好的生物降解性: 材料在完成支撑作用后应能降解, 降解速率应与组织细胞生长率相适应, 降解时间可人为调控; (7) 具有三维多孔结构: 合适的孔径、高孔隙度 (最好达 90% 以上), 较高的内比表面积, 有利于细胞、血管和神经长入, 又有利于营养成分的渗入和代谢产物排出。目前而言, 人工多孔骨修复材料尚无法满足上述全部要求。但是, 人们通过对应用较好的传统生物材料进行发泡, 对得到的多孔材料如多孔金属、多孔陶瓷等进行大量的研究, 取得了良好的进展。

多孔生物材料是 20 世纪发展起来的崭新材料体系, 是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成的具有网络结构的材料, 孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。其具有规则排列并大小可调的孔道结构, 相对密度低、比强度高、孔隙度和表面积大、渗透性和吸附性好等特异的结构性质的特点, 在大分子生物催化、血液净化、巨大分子、病毒、细胞成分吸附、分离和精制、纳米生物材料组装、生物化学、

分子识别、生物传感及药物载体、人工器官、组织工程等生物医学领域具有广泛的应用前景，特别是在医学上，多孔材料的应用将引起更大的兴趣。

1.2 生物医用多孔材料特性

1.2.1 多孔生物材料的一般特性

作为生物医用的生物材料，如组织工程材料和药物缓释、控释材料等，多孔结构是所要求的，甚至是不可或缺的。除了具有生物材料的生物相容性外，还必须具备一些特有性质。多孔材料因其多孔性，相对于连续介质材料而言，具有其独特的结构特异性，多孔材料因其结构所致的特异性表现一般为：生物性能、选择渗透性、选择吸附性、化学性能的改变、力学性能的改变、光电性能的改变等。具体介绍如下：

(1) 力学性能。应用多孔材料在保证强度和刚度等力学性能的同时降低密度，这样有利于减轻材料降解对机体产生的负担。

(2) 选择渗透性。多孔材料的渗透性是指流体在一定压力下透过多孔体的能力。其大小取决于流体的特征、多孔体的通过率、孔径及分布、孔隙形状和多孔层厚度等因素。利用这种性能可以制成分子筛，比如高效气体分离膜、可重复使用的特殊过滤装置等。

(3) 选择吸附性。由于每种气体或液体分子的直径不同，其运动的自由程不同，所以不同孔径的多孔材料对不同气体或液体的吸附能力就不同。可以利用这种性质制作出用于空气或水净化的高效气体或液体分离膜，这种分离膜甚至还可重复使用。

(4) 化学性能。多孔材料由于密度的变小，一般材料的活性都将增加。基于具有分子识别功能的多孔材料而产生的人造酶，能大大提高催化反应速度。

(5) 生物性能。多孔生物材料孔隙结构的好坏是材料性能的重要评价标准，而孔隙结构的好坏除了孔隙度高低以外，孔径的分布情况和孔与孔之间的内连接情况也是非常重要的，满足不同生物组织生长需要的不同的孔隙度和孔隙直径，多孔有利于各种组织沿孔隙自然长入。骨组织孔隙直径要求在 $200\mu\text{m}$ 以下，用作骨填充修补材料的孔隙直径应取在 $100 \sim 500\mu\text{m}$ 范围，这样才最有利于各种软组织沿孔隙自然长入和纵深增长。

(6) 光电性能。多孔材料具有独特的光学性能，利用此性能可制备光敏生物材料。

1.2.2 组织工程学多孔材料的特性

组织工程学是利用生物可降解材料做成三维支架，使生物体的细胞在其表面繁殖增长，形成或长出新的组织或器官，是一种全新的治疗组织缺损模式，也是

目前医学研究的热点问题之一。被用于生物医药领域的多孔材料有相当大一部分在组织工程学中发挥作用,此类多孔材料一般均需具备生物活性、生物相容性好的特点。此外,还须满足如下要求:

- (1) 对细胞有选择性黏附能力。
- (2) 对细胞能动运动起导向作用。
- (3) 诱导、调控细胞功能分化。
- (4) 通过孔隙尺度的设计 ($< 10\text{nm}$) 和药物缓释建立免疫屏障或抑制免疫原性。
- (5) 降解产物无毒,且可代谢排出。
- (6) 具有合理的力学性能,其降解速率和细胞生长、组织构成速率相匹配。
- (7) 便于加工成理想的二维或三维结构,而且移植体内后能保持其原有形状。

作为骨组织工程支架材料,一般均需具备生物活性和生物相容性好,无毒、无排斥反应、不致癌、可降解、有一定的机械强度,同时具有骨诱导性和骨传导性。

1.2.3 药物载体多孔材料的特性

用于传递药物系统载体的多孔材料,要求其首先具有载体材料的一般药剂学性质,如能与药物有效地结合,具有一定的跨膜转运能力,能将药物运送至体内及靶器官,到达靶部位之后,药物载体能够以一定速率释放药物,与药物结合之后不对药物产生不利影响等。用于注射及植入给药系统的药物载体还必须无毒、无刺激性,不致引起免疫反应,无溶血性,可生物降解等。除此之外,多孔材料用于药物载体还必须对药物有一定的特异性吸附能力。多孔材料的多孔性,赋予其很高的比表面积,因而通常可以用作吸附材料。当多孔材料的孔具有特定的形状或者孔内具有功能性单层时,则可以实现高选择性吸附。

1.3 生物医用多孔材料分类

人工合成生物材料按其属性分类可分为金属医用材料、生物陶瓷、生物医用高分子材料和复合材料。常见的分类方式有以下几种:

(1) 按材料的属性分类。多孔生物材料几乎涉及材料学科各个领域,将其按材料的属性分类,可分为以下几大类:

1) 多孔生物陶瓷材料。包括天然多孔生物陶瓷材料(如动物骨骼、珊瑚等)和合成多孔生物陶瓷材料(如磷酸钙陶瓷、生物玻璃等)两种。

2) 多孔生物高分子材料。包括天然多孔生物高分子材料(如再生纤维、胶原、弹性纤维蛋白、透明质酸钠、甲壳素、软骨素等)和合成多孔生物高分子材

料（如硅橡胶、聚氨酯及其嵌段共聚物、涤纶、尼龙、聚丙烯腈、聚烯烃、聚碳酸酯、聚醚、聚砜、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯等）两种。

3) 多孔生物金属及合金材料。如 316L 不锈钢、钴铬钼合金、钛及钛合金、镁及镁合金等。

4) 多孔复合生物材料。以上述三种材料所组成的复合体。

(2) 按孔径大小分类。

1) 孔径小于 2nm 的微孔材料 (Microporous Materials)。

2) 孔径为 2 ~ 50nm 的中孔材料, 即介孔材料 (Mesoporous Materials)。

3) 孔径大于 50nm 的大孔材料 (Macroporous Materials)。

(3) 根据孔洞与孔洞之间的连通关系分类。

1) 开孔多孔材料。

2) 闭孔多孔材料。

3) 开孔/闭孔材料。

1.4 生物医用多孔材料应用

1.4.1 多孔生物材料在人工器官中的应用

人的器官在遭受疾病或外伤受到损坏后, 往往用人工器官代替。人工器官是指植入人体内, 能代替天然器官全部或部分功能的一类医学装置。人工器官是生物材料最重要的应用领域之一。

(1) 人工关节与人工骨。硬组织材料是生物医学材料的重要分支。硬组织修复与重建材料是生物材料中发展最早、技术最成熟、研究最深入的领域。人工骨、人工关节及人工种植牙等人体硬组织的替换材料, 由于其应用面广、需求量大, 已成为研究的热点, 是生物材料研究的重要内容之一。

由于骨组织的多孔结构, 使其能够适应一定范围的应力变化, 同时多孔结构能够使血液流通, 保证了骨组织的正常生长。普通金属材料的弹性模量要远高于人体骨的弹性模量, 易导致应力屏障现象。多孔金属材料可降低弹性模量, 使其与人体骨的弹性模量相匹配。多孔材料在人工关节和人工骨中已逐步得到应用。

(2) 人工肺。肺是气体交换的器官。在新陈代谢过程中, 肺负责为血液提供氧气, 同时排出血液中二氧化碳。气体交换是在肺泡和其周围的毛细血管之间进行的。人工肺要实现肺的功能, 必须起到下列作用: 一是气体交换作用, 通过氧气与血液接触实现气体弥散溶解于血液中, 并将血液中的二氧化碳交换出来; 二是气体交换的目的在于增加血液中的溶解氧浓度, 即增加细胞中的含氧量, 而不是增加血液中的气泡, 所以人工肺还应具备过滤作用, 将血液中的气泡过滤掉。

近年来发展的人工肺主要是膜式人工肺。它按照肺泡气体扩散原理设计, 血

液和气体由一层高分子薄膜隔开。人工肺中，膜材料是关键所在。要求膜材料既要气体渗透性好，又要强度高。

(3) 人工肾。肾脏是人体的主要排泄器官之一，它在调节和维持人体内环境、体液及电解质平衡方面起着极其重要的作用。

人工肾是一种替代肾脏功能的装置。它将患者血液引出体外，利用透析、过滤、吸附、膜分离等原理去除患者体内过剩的含氮化合物、新陈代谢产物或过量药物等，调节水、电解质平衡，然后再将净化过的血液引回体内。人工肾的发展主要依赖于膜技术的发展。

(4) 人工皮肤。人工皮肤是一种创面保护性覆盖材料，主要用于受创伤皮肤的治疗。人工皮肤的主要作用有三个：1) 防止水分与体液从创面蒸发与流失；2) 防止感染；3) 使上皮能逐渐成长，促进治愈。

作为人工皮肤要符合下列要求：1) 与人体皮肤相近的柔软性，在湿润时也能保持一定的形态和强度；2) 与创面有很好的贴附性；3) 具有细菌屏障作用；4) 能吸收从创面流出的渗出液及有害物质；5) 水蒸气和氧气通透率较合适；6) 尽可能低的毒性和过敏性。

1.4.2 多孔材料在组织工程学中的应用

组织工程学是利用生物可降解材料做成三维支架，使生物体的细胞在其表面繁殖增长，形成或长出新的组织或器官，是一种全新的治疗骨缺损的模式。应用于组织工程中的生物医用材料一般均要求具备生物活性、生物相容性好、无毒、无排斥反应、不致癌、可降解、有一定的机械强度、可与骨直接结合等特点，且其必须能与骨形成强的活性连接。

具有生物相容性及生物降解性的多孔材料在骨损伤及骨缺损的替换治疗中发挥着越来越重要的作用，羟基磷灰石作为生物可降解材料为骨组织及牙的主要组成部分。

1.4.3 多孔材料在药剂学中的应用

多孔材料在药剂学中的应用主要是作为药物载体，用于装载特定的药物、达到缓慢控制释放，或至一定靶器官的靶向作用，或作为非病毒载体介导基因转染等目标。

用于递药系统载体的多孔材料要求首先具有载体材料的一般药剂学性质，如能与药物有效地结合，具有一定的跨膜转运能力，能将药物转运至体内及靶器官，到达靶部位之后，药物载体能够以一定的速率释放药物，与药物结合之后不对药物产生不利影响等。用于注射及植入的药物载体还必须无毒、无刺激性、不致引起免疫反应、无溶血性、可生物降解等。除此之外，多孔材料用于药物载体