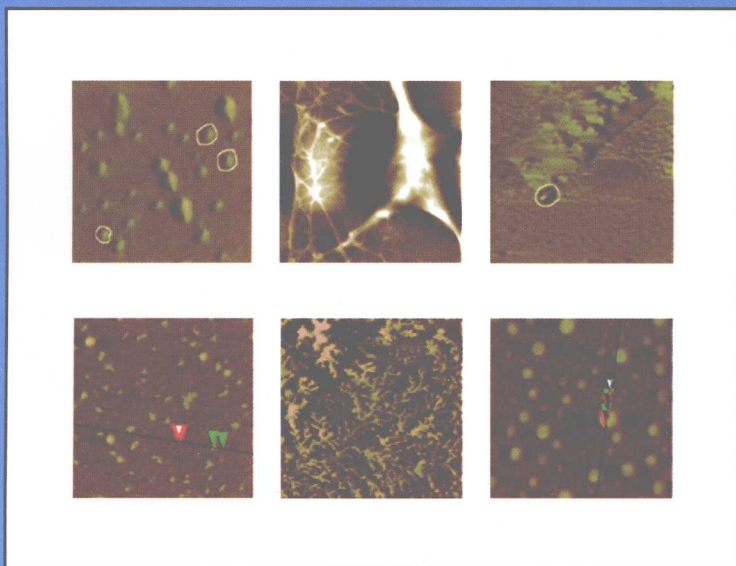


功能新材料 及生命体中的微纳结构

朱传凤 商广义 著

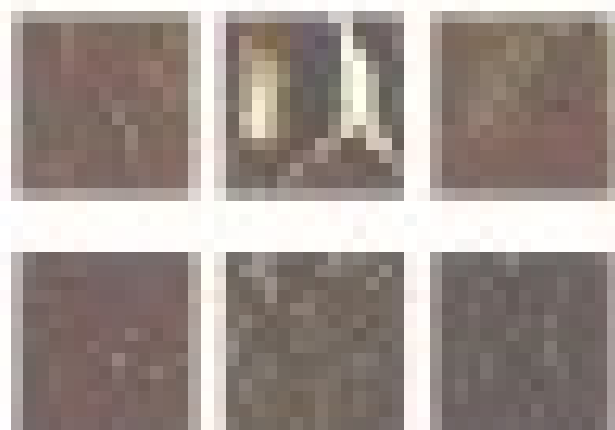
GH



科学出版社

功能新材料 及生命体中的微纳结构

王 明 著 王 明 著



中国科学院
中国科学院
中国科学院
中国科学院
中国科学院

功能新材料及生命体 中的微纳结构

朱传凤 商广义 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书内容比较丰富,有许多知识点,如巧用 Phase 信息研究生命体中的微纳结构及其特性是创新之处。数据真实、可靠,有许多三维图会使人们更形象地认识生命体乃至生活用品中的微纳结构。书中内容涉及许多专利性质的方法和关键技术等内容,有助于读者进一步增加和了解纳米科学知识,科学使用药物及与生活相关的护肤、护发用品乃至洗涤用品等微纳功能新材料。

本书适合材料、生命科学、物理化学等领域的相关科研人员及对此领域感兴趣的人员阅读、参考,同时也可作为高校相关专业师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

功能新材料及生命体中的微纳结构 / 朱传凤, 商广义著. —北京: 科学出版社, 2010

ISBN 978-7-03-026856-3

I. 功… II. ①朱…②商… III. ①生物医学工程-生物材料: 纳米材料 IV. R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 032734 号

责任编辑: 杨 震 王国华 / 责任校对: 李奕莹

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏 杰 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 3 月第一次印刷 印张: 16 1/2

印数: 1—2 000 字数: 316 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

本书内容丰富,其中大量的研究结果为作者与有关科学家合作,共同进行实验获得的,实验数据真实、可靠。许多三维图会使读者更形象地认识功能新材料、生命体乃至生活用品中的微纳结构。应用 Phase 信息研究生命体中的微纳结构及其特性是创新之处。书中内容涉及许多专利性质的方法和关键技术等内容,衷心希望有更多的人直接受益。有些研究结果可能属于国际前沿水平,相信相关领域科研人员及研究生阅读后会有所收获,此外有助于普通读者进一步增加和了解纳米科学知识,逐步自觉地、科学地使用药物及护肤、护发用品乃至洗涤用品等微纳功能新材料。

全书共分 13 章。第一章至第五章主要介绍了与人类生活相关的仿生和医用功能新材料、具有有效检测功能的生物芯片、与生命体有关的进口西药和口服中药(粉体、液体)、人用护肤与护发等物质的微纳结构及相关信息。第六章至第十章展示了小鼠、人及多种植物等不同生命体中相关组织部位的微纳结构的研究结果。第十一章探讨了几种瓶装饮料的微纳结构。书中展示的研究结果进一步证实了微纳结构是具有三维结构的实体,已经存在于人、动物、植物等不同生命体中,与我们的生活息息相关。第十二章和第十三章先后介绍了纳米粉体的单分散技术和纳米涂层技术,旨在增强和提高人们对纳米材料与纳米科学技术的认识,推动纳米粉体和纳米涂层技术在相关领域的进一步发展与应用,促进有限资源的合理开发和利用。附录 A 和附录 B 意在为读者提供新技术上的可靠支持,以保证科研数据的可靠性。书中内容是作者十几年的主要研究经验的积累和重要研究结果的集合,衷心希望读者能有所获益。

借此机会,感谢家人们长时间给予理解和支持,感谢实验室同事给予帮助。书中参考了大量文献,在此对文献的原作者表示衷心的感谢。同时感谢国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2007CB936503)的资助。

由于作者专业背景、知识水平有限,错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2009 年 7 月 18 日

目 录

前言

第一章 仿生功能新材料的微纳结构	1
第一节 不同等离子体处理的可降解医用 PLGA 薄膜的微纳结构研究	1
一、引言	1
二、材料制备和实验	1
三、本征态 PLGA 薄膜表面的相关信息	2
四、结论	8
第二节 功能蛋白质分子修饰的 PLGA 薄膜表面的微纳结构特征	8
一、引言	8
二、材料制备和实验	9
三、BSA(FBS)修饰的 PLGA 薄膜表面的相关信息	9
四、结论	15
第三节 新型 PVC 自支撑薄膜的微纳结构与性能的研究	15
一、引言	15
二、材料制备和实验	16
三、设计的 PVC 薄膜的主体分子等四种分子的结构模型	16
四、本征态 PVC 薄膜表面的微区结构信息	18
五、修饰的 PVC 薄膜表面的微区结构信息	18
六、掺杂剂对 PVC 薄膜表面微区结构的影响	26
七、结论	27
第四节 新型医用靶向药物中单个 $Gd@C_{82}-OH_x$ 纳米粒子的形态和性能研究	27
一、新材料的制备和实验	28
二、不同 pH 的稀溶液体系中单个 $Gd@C_{82}-OH_x$ 粒子的形态特征	28
三、探讨 $Gd@C_{82}-OH_x$ 纳米粒子可能存在的磁性	31
四、结论	33
参考文献	34
第二章 微型生物器件的微纳结构及特性	35
第一节 概述	35

第二节 在单分子水平上研究蛋白质芯片的自组装及检测功能	35
一、材料和实验	36
二、Si-蛋白质芯片的组装过程	36
三、Si-蛋白质芯片性能的检测	41
四、结论	45
参考文献	45
第三章 乙型肝炎病毒核心抗原及其特征位点的微纳结构	46
第一节 新药物的结构特征	46
一、引言	46
二、样品的制备和实验	46
三、药物的分子模型及最小基元的结构特征	47
第二节 HBcAg 的纳米结构信息	48
一、HBcAg 分子二聚体的结构模型及其形貌特征	48
二、HBcAg 分子的多聚体及其壳形结构	50
三、HBcAg 与纳米药物结合后的相关信息	52
第三节 核心抗体的相关信息	54
一、核心抗体分子的形貌特征及 Phase 信息	54
二、核心抗体分子与 HBcAg 分子结合的相关信息	54
三、结论	56
参考文献	56
第四章 液体中药的微纳结构	58
第一节 相关药物样品的制备	58
第二节 板蓝根冲剂粉体稀溶液体系中的微纳结构及相关信息	58
第三节 感冒清热颗粒粉体稀溶液体系中的微纳结构及相关信息	63
第四节 双黄连口服液中的微纳结构及相关信息	66
第五节 总结与建议	71
第五章 人用微量物质的微纳结构	73
第一节 夏士莲护发素的微纳结构及相关信息	73
第二节 玉兰油的微纳结构信息探讨	75
第六章 动物体内单个细胞形态及其微纳结构	78
第一节 小鼠体内海马神经元细胞的形貌特征及其微纳结构	78
一、生物材料的制备和实验	79
二、单个正常海马神经元细胞的形貌及其微区信息	79
三、单个低渗状态(10min)海马神经元细胞的亚结构特征	80
第二节 具有不同生物活性的 PLGA 薄膜表面的成骨细胞的形貌特征	

及其微纳结构	81
一、引言	81
二、实验和材料制备	82
三、生长在本征态 PLGA 薄膜表面的成骨细胞的形貌特征及微区结构	82
四、生长在经 NH_3 等离子体处理的 PLGA 薄膜表面的单个成骨细胞的形貌特征	85
五、生长在经 NH_3 等离子体处理后,又修饰 BSA 分子的 PLGA 薄膜表面的单个成骨细胞表面的形貌特征	86
六、初步分析	87
第三节 低渗状态单个成骨细胞的微区结构	87
一、低渗状态单个成骨细胞的微区结构信息	87
二、低渗状态成骨细胞胞体内的微区结构	88
三、总结	91
第四节 小鼠体内的淋巴细胞的结构特征	91
一、单个淋巴细胞的形态及 Phase 信息	91
二、单分子药物在淋巴细胞表面的特异性结合探讨	93
三、单分子药物的纳米结构特征	93
四、结论	95
参考文献	96
第七章 单根人发中的微纳结构及相关信息	97
第一节 概述	97
第二节 中年女性的单根黑白发表面的微纳结构及相关信息	100
一、中年女性单根黑发表面的微纳结构及特性	100
二、使用护发素的中年女性的单根黑发表面的相关信息	103
三、中年女性单根白发表面的微纳结构及特性	106
四、结论	109
第三节 年轻女性烫发(室温)后单根头发表面的微纳结构及相关信息	109
第四节 年轻女性染发后单根头发表面的微纳结构及相关信息	114
一、染发后单根头发表面的微纳结构及相关信息	114
二、结论	119
参考文献	119
第八章 冬小麦新鲜叶片中原生质体的微纳结构	120
第一节 小麦叶片细胞的纳米结构及其动态过程探讨	120
一、材料和实验	120

二、冬小麦新鲜叶片正常细胞的形貌特征及微区信息	121
三、由冬小麦细胞表面微区结构变化解读内吞噬现象	124
四、冬小麦新鲜叶片中细胞内的亚结构信息	127
五、冬小麦新鲜叶片中、细胞内蛋白质纳米颗粒的形貌特征及动态过程	129
六、结论	131
第二节 准自然环境下冬小麦原生质体表面蛋白质组分的识别研究	132
一、材料和实验	132
二、冬小麦原生质体质膜表面微区的形貌特征和较大尺寸蛋白质颗粒的形貌特征 及其性能	132
三、冬小麦原生质体中细胞表面较大尺寸蛋白质颗粒与蛋白酶 K 结合后的形貌 特征及其性能	134
四、冬小麦原生质体质膜表面颗粒与蛋白酶 K 结合后单个纳米粒子的形貌特征	137
五、蛋白酶 K 的单分散状态和单分子的结构特征及其性能	138
六、结论	140
参考文献	140
第九章 北极植物叶片中的光系统研究	142
第一节 概述	142
一、信息介绍	142
二、北极生长植物简况	143
三、植物叶绿体样品的制备及实验	143
四、绿色植物光合作用机理	145
第二节 北京生长的早熟禾新鲜叶片中叶绿体的微纳结构	145
一、叶绿体的形貌特征	145
二、叶绿体中类囊体的认知	147
三、叶绿体失水的动态过程	149
第三节 北极生长的禾本科单子叶植物新鲜叶片中光系统的探讨	150
一、叶绿体的形貌特征	150
二、叶绿体中类囊体的认知	150
三、大尺寸淀粉粒的出现	153
第四节 北极生长的蓼科双子叶植物新鲜叶片中叶绿体的形貌特征	155
一、叶绿体的形貌特征	155
二、破损(低渗状态)叶绿体内部的微纳结构	157
三、北极生长的蓼科双子叶植物新鲜叶片中单个叶绿体的较大容量(探讨北极 植物叶片中叶绿体内淀粉粒的存在)	159

第五节 总结	162
一、分析讨论	162
二、结论	162
参考文献	162
第十章 在纳米尺度上探讨五种新鲜花瓣表面的微观结构	165
第一节 桃花的微纳结构及其特性	165
一、桃花及花瓣上的相关信息	165
二、结论	171
第二节 玉兰花的微纳结构及其特性	172
一、玉兰花及花瓣上的相关信息	172
二、结论	174
第三节 红叶李花的微纳结构及其特性	175
一、红叶李花及花瓣上的相关信息	175
二、结论	178
第四节 海棠花的微纳结构及其特性	178
一、海棠花及花瓣上的相关信息	178
二、结论	180
第五节 新鲜花瓣的纳米结构信息	181
第十一章 几种常见的瓶装饮料中的微纳结构及相关信息	183
第一节 瓶装康师傅绿茶的形貌特征和相关信息	183
第二节 瓶装统一绿茶的形貌特征和相关信息	186
第三节 瓶装冰红茶的形貌特征和相关信息	188
第十二章 纳米粉体的单分散技术	192
第一节 基底的相关信息	192
一、引言	192
二、基底的选择	192
第二节 蒙脱土和高岭土的单分状态及相关信息	194
一、蒙脱土和高岭土的分散	194
二、蒙脱土晶粒的结构特征	196
三、高岭土微粒的形态特征	196
四、结论	197
第三节 不同种类的功能纳米粉体的单分散状态	197
一、金属氧化物纳米粉体的单分散	197
二、单个具有多糖官能团的胆固醇分子的形态特征	199
三、结论	200

第四节 单分散状态的 TiO_2 纳米粒子的可修饰性探讨	200
一、相关信息及实验	200
二、 TiO_2 纳米粒子的形态特征及相关信息	201
第五节 单个金属纳米粒子的研究进展	203
一、材料和实验	204
二、 ZnO 系列粉体的形貌特征	204
三、极稀乙醇(水)-金属纳米粉体溶液体系的研究结果	206
四、结论	210
参考文献	211
第十三章 金属纳米粉体的纳米涂层技术探讨	212
第一节 纳米涂层技术	212
一、引言	212
二、材料和实验	212
第二节 纳米涂层表面的结构信息	213
一、云母基底不同层厚的 MgO 纳米薄膜表面的相关信息	213
二、不锈钢基底表面不同层厚的 MgO 纳米薄膜表面的相关信息	216
三、云母基底不同层厚的 SiO_2 薄膜表面的相关信息	218
四、不锈钢基底表面不同层厚的 SiO_2 薄膜表面的相关信息	221
五、云母基底不同层厚的 ZnO 薄膜表面的相关信息	223
六、不锈钢基底表面不同层厚的 ZnO 薄膜表面的相关信息	226
七、结论	228
参考文献	231
附录 A SPM 系统的基本原理	232
附 A.1 概述	232
附 A.2 原子力显微镜的基本原理	232
一、基本原理	232
二、Contact 模式	234
三、力曲线方法	234
四、FFM	235
五、Tapping 模式	235
六、Phase 模式	236
七、MFM	236
附 A.3 相关配件的选择	237
一、AFM 探针	237
二、扫描器	238

参考文献	238
附录 B 微纳结构的主要测量方法	240
附 B.1 纳米颗粒的测量方法	240
一、引言	240
二、数据的采集	241
三、纳米颗粒的测量	241
四、纳米颗粒的数据统计和计算	242
附 B.2 力曲线的采集与统计	242
一、单条力曲线的采集	242
二、单条力曲线的形貌特征	243
三、力曲线的统计	244
附 B.3 PLGA 薄膜及薄膜表面生长的成骨细胞(触角)表面黏附力的 统计分析——力曲线方法的应用实例	244
一、力曲线的采集	244
二、本征态系列 PLGA 薄膜的力曲线的统计分布图	245
三、NH ₃ 等离子体修饰的系列 PLGA 薄膜的力曲线的统计分布	245
四、不同 PLGA 薄膜表面的成骨细胞(触角)表面力曲线的统计分布	247
五、分析讨论	249
六、结论	250
后记	251

第一章 仿生功能新材料的微纳结构

第一节 不同等离子体处理的可降解医用 PLGA 薄膜的微纳结构研究

一、引言

含有 C、H、O 三种元素的可降解的新型医用高分子——共聚(丙交酯-乙交酯)[poly(lactide-co-glycolide), PLGA]由中国科学院化学研究所王身国研究员合成^[9],此项工作已经取得非常重要的进展。可降解医用 PLGA 薄膜与生命体具有良好的生物相容性,在生命体内不会引起任何排斥反应和毒性反应,采用这种薄膜的纤维缝合伤口,在皮肤表面不会留下疤痕。这种薄膜在体内能够发生降解,其最终降解产物可通过三羧酸循环而生成二氧化碳和水,及时排出体外,因而被广泛应用于生物医学组织工程等。这种 PLGA 薄膜与骨质细胞有机结合的状态及机理有待于进一步的深入研究,以尽快地应用于人体骨质细胞的生长和骨质组织的修复。为了进一步拓展 PLGA 薄膜的应用,科学家们采用不同方法,从多角度对它进行深入研究^[1~7]。众所周知,物质有四态,即固态、液态、气态和等离子体(被称为物质的第四态)。其中,等离子体的应用越来越受到重视。本节主要介绍应用 O₂、SO₂ 和 NH₃ 三种等离子体,采用 30W/50W 功率处理的 PLGA 薄膜表面的微观结构,筛选出适合于修复人体组织和生长细胞的生物高分子新材料。

扫描探针显微镜(scanning probe microscope, SPM)技术的相关功能适合于研究各种材料的微观结构和性能等^[8]。不同等离子体处理的以及相同等离子体以相同的功率处理而时间不同的 PLGA 薄膜的微观结构可能存在着不同程度的差异。应用 SPM 技术相关功能的研究结果来筛选出更好的、适合于人体组织修复和细胞生长的生物高分子新材料,这可能是一条捷径。相信这些研究结果能够为人类的健康和生存等提供有价值的信息。

二、材料制备和实验

可降解医用高分子 PLGA 含有 C、H、O 三种元素,为固体样品。将固体样品溶解在适当的溶剂中,配制成极稀的溶液。以载玻片为基底,将极少量溶液滴到基底上,旋涂成薄膜,也可以制备成厚度为 50~100 μ m 的薄膜备用。

首先,由 α -羟基乙酸和 α -羟基丙酸(乳酸)分别合成乙交酯和丙交酯。然后丙交酯和乙交酯在 CH_2Cl_2 (或 CHCl_3) 溶剂中以 70/30(质量比)的比例共溶成 PLGA 溶液体系,并根据需要制备成 PLGA 自支撑薄膜。由于这种高分子的链上功能基团少、不带电荷及亲水性差,用于探讨成骨细胞的生长机理有一定的单一性,因此此项工作选择了等离子体修饰 PLGA 薄膜,使薄膜改性,以利于深度修饰,促使成骨细胞(osteoblast-like cell)的生长。

然后,选用相同时间、相同电压、不同等离子体,相同电压、相同等离子体、不同轰击时间,相同等离子体、相同轰击时间、不同电压等条件修饰 PLGA(70/30)薄膜。

最后,分阶段结合原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)的 Tapping 模式与 Phase 功能研究以上诸条件修饰的(PLGA70/30)薄膜表面的微区结构和表面特征,筛选出生物相容、具有均匀纳米结构的、适合于成骨细胞生长的 PLGA 薄膜。

AFM 实验在常温常压下完成。多种方法相结合,系统地研究了以上不同条件修饰的 PLGA 薄膜的微纳结构及相关信息。为减少系统误差, Tapping 模式和 Phase 功能均使用同一硅探针,其长度为 $125\mu\text{m}$,共振频率为 330kHz 。数据的采集均采用 Height 模式。

三、本征态 PLGA 薄膜表面的相关信息

PLGA 高分子的结构单元主要由 C、H、O 三种化学元素构成,见图 1-1。图 1-1(a)和图 1-1(b)分别表达了乙交酯和丙交酯的名称和在高分子中所占的百分比。图 1-1(c)描述了以 30%(质量分数)和 70%(质量分数)的比例生成的 PLGA 分子的结构单元模型。图 1-2~图 1-5 分别描述了相同电压、不同功率条件下,不同等离子体处理的 PLGA 薄膜表面的形貌特征。图 1-2(a)~(c)为本征态 PLGA 薄膜表面的结构特征和 Phase 信息,形貌图中呈现出的连续高分子区域,表面平滑,其 Phase 信息[图 1-2(b)]比较好地拟合了形貌的相关信息,在扫描尺寸为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 微区里观察到的表面比较均匀。图 1-2(c)的扫描尺寸为 $500\text{nm} \times 500\text{nm}$,左边为形貌图,右边为形貌图中剖面线的信息,它从三维角度描述了本征态 PLGA

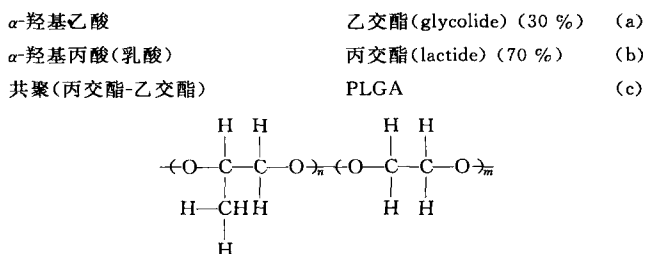


图 1-1 设计的 PLGA 高分子的结构单元模型

薄膜表面,其剖面线上不同高度的凸起描述了形貌图中密堆积的亮点的结构特征。PLGA 膜为涂层膜,由若干单层膜叠放而成,图中亮点的高度一定小于其真实尺寸,因此本工作只选择表面粗糙度 $\sim 0.293\text{nm}$ 及平均高度 $0.57\text{nm} \pm 0.04\text{nm}$ 来描述本征态 PLGA 薄膜比较平滑的表面。

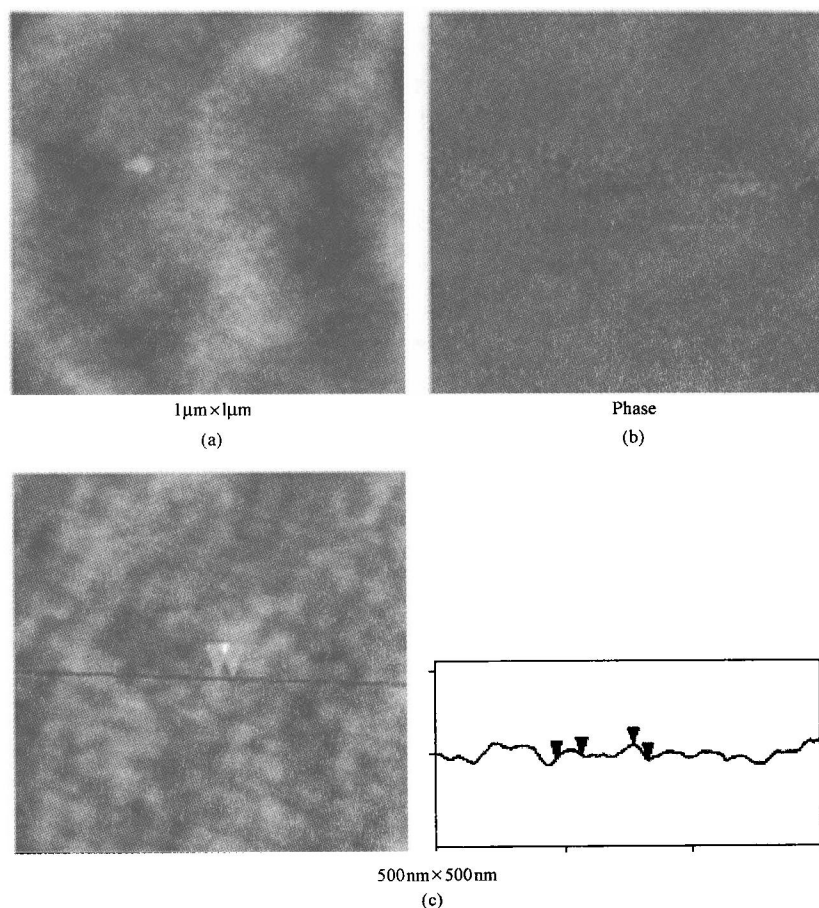
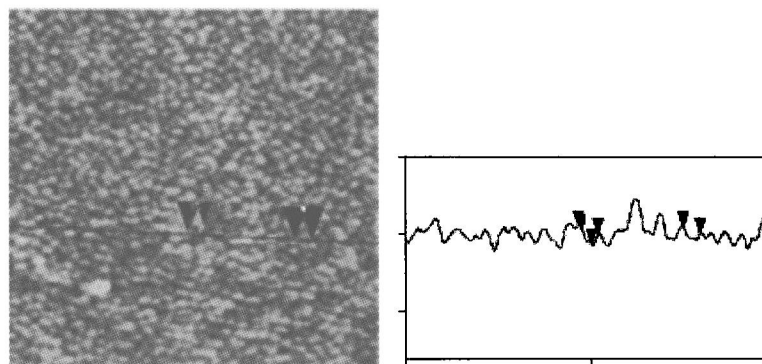


图 1-2 本征态 PLGA 薄膜的微纳结构及 Phase 信息
(a) 形貌图; (b) Phase 图; (c) 剖面图

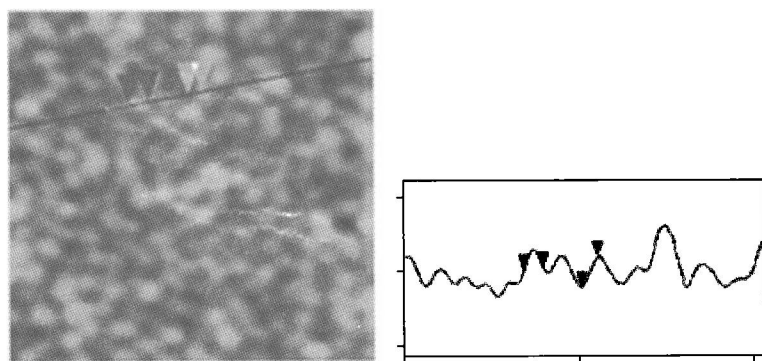
1. O_2 等离子体处理不同时间条件下 PLGA 薄膜表面的结构变化

图 1-3(a)、(b)为 O_2 等离子体以 50W 功率处理 2min 的 PLGA 薄膜表面不同微区的形貌图及 Phase 信息。形貌图中呈现出尺寸不等的岛状结构,岛状结构之间有一定的间隔(暗的区域)。暗的区域多表现为孔洞,孔洞的平均尺寸为:直径

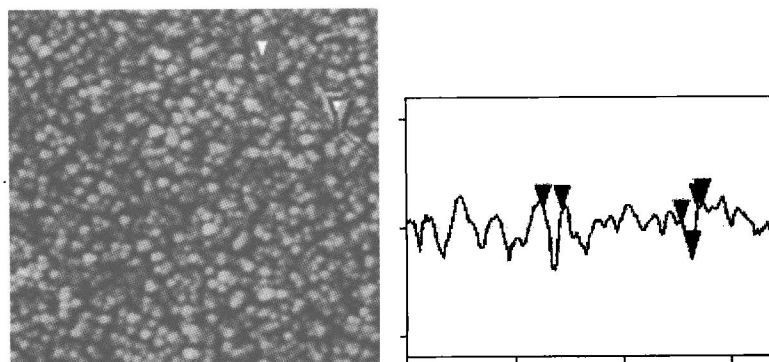
$93.02\text{nm} \pm 0.18\text{nm}$ 、深度 $6.45\text{nm} \pm 0.29\text{nm}$ 。薄膜表面显得比较粗糙,表面粗糙度为 $\sim 2.756\text{nm}$,剖面图从三维角度描述了修饰的 PLGA 薄膜的表面特征。与图 1-2 相比,可以看出,经 O_2 等离子体修饰的 PLGA 薄膜表面发生了明显变化。



$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$
(a)



$2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$
(b)



$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$
(c)

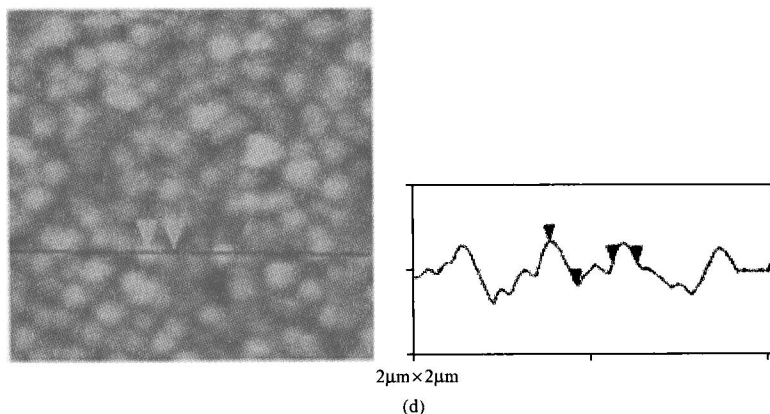


图 1-3 O_2 等离子体以 50W 功率处理 2min 和 5min 的 PLGA 薄膜表面不同微区的结构信息
(a) $5\mu m \times 5\mu m$, 2min; (b) $2\mu m \times 2\mu m$, 2min; (c) $5\mu m \times 5\mu m$, 5min; (d) $2\mu m \times 2\mu m$, 5min

图 1-3(c)、(d)描述了 O_2 等离子体以 50W 功率处理 5min 的 PLGA 薄膜不同微区的表面形貌。暗的区域为孔洞,其平均尺寸为:直径 $121.05nm \pm 0.12nm$ 、深度 $30.96nm \pm 0.27nm$ 。薄膜表面更加粗糙,其表面粗糙度 $\sim 13.293nm$ 。比较图 1-3(a)、(b)和图 1-3(c)、(d)可以看出, O_2 等离子体处理过的薄膜表面均呈现出岛状结构和孔洞,孔洞的大小和深度与处理时间的长短有关。初步分析发现,孔洞的深度随处理时间的延长而增大,薄膜表面更加粗糙,薄膜的表面结构发生了显著变化。

2. SO_2 等离子体处理的 PLGA 薄膜表面的结构信息

图 1-4 为 SO_2 等离子体以 50W 功率处理 2min 的 PLGA 薄膜表面的形貌图。

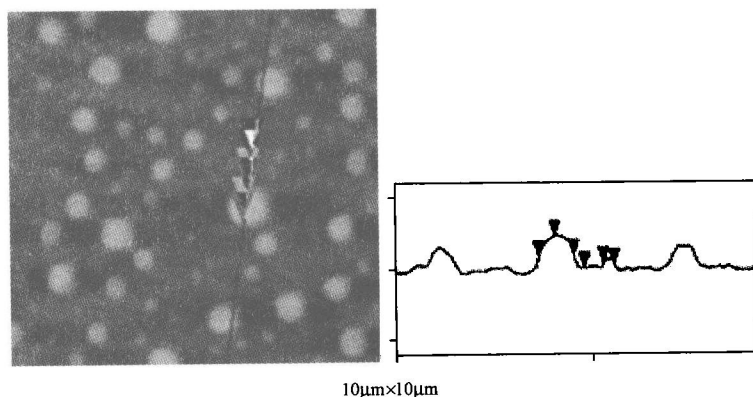


图 1-4 SO_2 等离子体以 50W 功率处理 2min 的 PLGA 薄膜表面的形貌图