

纳米材料研究与应用

李玉宝 刘 东 主编

电子科技大学出版社

编委会名单

名誉主编：冯崇泰 涂铭旌

主 编：李玉宝 刘 东

编 委：周祚万 程毅敏 刘章节 刘 颖

邱克辉 董发勤 陈俊才

序

由于纳米科技在经济社会发展随和国防建设方面具有广泛的应用前景，当今世界各国在纳米科技领域的竞争日趋激烈，各发达国家纷纷制定了发展纳米科技的纲要和规划，在研发经费上给予了高强度的支持。通过二十多年的努力，纳米技术日渐成熟，正在引领世界科技和产业的变革和迅猛发展，引发信息、能源、生物、生态、医学和制造等领域的技术革命，并将全面带动教育、科技、经济和社会进步。为在未来国际科技和产业竞争中占据主动，我国对纳米科技的发展也高度重视，制定了国家纳米科技发展十年纲要，建立了国家纳米科学中心和工程研究中心，纳米技术已成为国家中长期科技发展的核心技术之一。

纳米技术是指在 100 纳米以内的尺度和空间上研究物质的性质并利用其特殊效应的科学技术，它使人类认识和改造物质世界的手段和能力得以延伸。美国国家科学基金会(NSF)曾预言，“当我们进入 21 世纪的时候，纳米技术将对世界人民的健康、财富和安全产生重大影响，至少如同 20 世纪的抗生素、集成电路和人造聚合物那样”。

四川省纳米科技及产业的发展一直得到省委、省政府的高度重视，前期发展已经奠定了良好的科技和产业基础。2001 年通过整合四川省研发、人才和资源优势，在全国率先成立了省级纳米技术协会，专门设立了四川省纳米技术专项，成立了四川省纳米技术检测中心。近年在国家科技部等相关部委的支持下，在省内各高校、研究单位、企业的共同努力下，研究开发取得了可喜的成果，产业化迈出较大步伐，人才培养，平台建设，产业化环境营造等都取得较大进展，纳米科技对我省科技进步和经济社会发展的作用已逐渐显现出来。

四川省纳米技术研究开发有较强的实力，四川大学、电子科技大学、西南交通大学、西南科技大学、中国工程物理研究院、中国核动力研究设计院、中国空

气动力研究与发展中心、中国科学院成都有机所、攀枝花钢铁研究院等 50 余家研发单位有一大批从事纳米技术研究的群体，形成了学科互补，各具特色的人才队伍。在“纳米二氧化钛及其应用”、“稀土磁性材料及制品”、“纳米仿生组织修复与替换材料”、“纳米生物医药技术”、“纳米晶须在隐身、吸波和民品中的应用”、“纳米电子信息材料”、“纳米核技术材料”、“纳米超硬材料”、“纳米增强塑料”、“纳米复合革制品”、“纳米纺织染整助剂”等方面已形成不少在国内占优势的研发和产业化项目，部分成果具有国际领先和先进水平。

《纳米材料研究与应用》一书集成了我省在纳米科技和产业发展方面的一些成果（不是全部成果），非常及时，很有必要。此书的发表，有利于我省与国内兄弟省份和国际同行间的相互学习与交流，将进一步推动我省纳米科技和产业的快速发展，促进国家和四川省的科技、教育以及社会、经济建设的全面进步。

谨以下《纳米人赞》献给四川从事纳米领域工作的人们。

探索纳米登须弥，
硕果辉映应有期；
惠国惠民大风颂；
热血丹心染红旗。

冯崇泰

2004 年 8 月 18 日

目 录

综述篇

纳米稀土材料的研究进展.....	涂铭旌 刘 颖 朱达川	1
仿生纳米骨修复生物材料研究与发展.....	李玉宝	8
纳米氧化锌晶须抗菌材料的研究进展.....	周祚万	17
工具用纳米硬质材料的研究与应用.....	邹仿棱 羊建高	32
纳米生态建材.....	董发勤 袁昌来	50
几种无机纳米材料的研究进展与发展趋势.....	邱克辉	65
纳米纤维技术研究进展.....	王 桦	72
纳米材料科学的研究现状与未来.....	杨仕清 张怀武	79
含碳纳米管的聚合物复合材料研究进展..	陈 利 瞿美臻 王贵欣 张伯兰 于作龙	83
壳聚糖基硬组织修复材料的研究进展.....	张 利 李玉宝 左 奕 周 钢	88
纳米中药的研究现状.....	钟宁 李玉宝 王学江	94
交换耦合稀土永磁微观结构优化及其实现途径....	连利仙 刘 颖 涂铭旌 高升吉	100

研究篇

纳米晶抗 EMI 材料及相应滤波器研究.....	张怀武	105
纳米晶化处理对抗 EMI 材料 电感特性的影响.....	李文远 张怀武	110
纳米晶化对 CONBZR 薄膜结构及阻抗的影响.....		
.....	蒋向东 张怀武 文歧业 张万里 唐晓莉	114
固相反应制备纳米网状 $\text{FeCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_5$ 复合氧化物及其电磁学性质研究.....		

.....	庄 稼 迟燕华 朱达川 杨定明 涂铭旌	121
金属基复合纳米电磁屏蔽材料的研究.....	廖辉伟 庄 稼 车明霞	129
纳米羟基磷灰石/水凝胶复合人工角膜材料.....	许凤兰 李玉宝 王学江 吕国玉	134
新型纳米骨组织修复材料.....	左 奕 李玉宝 张 利 韩 劲 魏世成	139
无机和有机纳米抗菌材料的抗菌活性测定.....	吴访其 潘佳林	146
TiOSO ₄ 溶胶法制备纳米 TiO ₂ 薄膜 及其性能表征	张 云 尹光福 周大利 赵 浪	153
光催化用纳米 TiO ₂ 的制备研究.....	许述林	158
锐钛型纳米 TiO ₂ 光催化降解甲醛性能研究.....	杜剑桥 王兰武 邱发礼 吕绍洁	163
化学沉淀法合成纳米 TiO ₂ 粉体的方法研究.....	邱克辉 李峻峰 赵改青	168
建筑纳米涂料的性能评价.....	邓跃全 董发勤 徐光亮 朱桂平 古咏梅	173
纳米 V ₂ O ₅ 催化剂的开发与研制	王金超 陈厚生	178
粘结剂对注射成型钕铁硼 粘结磁体性能的影响.....		
.....	叶金文 刘 颖 周丹丹 高升吉 涂铭旌	183
高性能粘结钕铁硼磁体的制备.....	李 军 刘 颖 高升吉 涂铭旌	189
CDSSE 纳晶的制备及其电调制吸收光谱	颜其礼 黄平 谢林华	195
NDFEB/PA 复合材料流变特性研究.....	宋大余 刘 颖 叶金文 涂铭旌	199
CUO/纳米载体催化剂上苯酚羟 基化反应的研究		
.....	陈春霞 徐成华 冯良荣 张泽江 邱发礼	205
纳米多孔镍基催化剂的制备及其性能研究.....		
.....	叶金文 刘 颖 李 芳 连利仙 高升吉 涂铭旌	213
由嵌段共聚物自组装形成的温敏性 聚合物纳米容器.....		
.....	陈向荣 丁小斌 郑朝晖 彭宇行	218

纳米 CeO_2 制备的新进展.....	邱克辉 王艳荣 张佩聪	222
聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的试验制备研究.....	孙红娟 彭同江 邓建国	231
纳米材料改性双峰聚乙烯管道防腐料.....		
.....刘忠仁 吴廷禄 赖中元 莫敬源 刘自立 肖 雪		237
屏蔽紫外用金红石型纳米 TiO_2 的制备	张开坚 王兰武 阳露波	246
有机相中纳米银粉的制备与研究.....	张 云 周大利 尹光福 刘 恒	250
扫描探针显微镜对皮革胶原纤维 纳米级精细结构探析		
.....吉晓江 田云飞 赵纯培 陈 红 李志强 王英梅		254

应用与产业篇

无机纳米抗菌材料的现状.....	周祚万 楚珑晟 段小飞	258
纳米材料在漆包线漆中的应用.许显成 孔翔飞 袁 勇 唐安斌 胡爱军 杨士勇		263
稀土超长余辉蓄光发光材料 产业化及其纳米发光材料研发		275
碳纳米管的生产及应用研究进展.....	瞿美臻 周固民 李红荣 于作龙	277
聚丙烯/层状硅酸盐纳米 复合材料产业化及应用.....	刘自立 莫敬源 肖 雪	281
纳米磁性材料与器件.....	马 达	287
低滞后纳米结构炭黑的开发及应用.....	李 安 聂绪建 周志敏 范汝新 林幽静	292
纳米结构炭黑的研究开发应用前景.....	聂绪建 李 安 林幽静	299
纳米中药的应用研究.....	朱 斌 朱颀安 章丽云 田景美 钱 宇	301
聚酯啤酒瓶的最新发展概况.....	殷勤俭 孔 维 杜荣妮 傅 强	320
金红石型纳米 TiO_2 在涂料中的应用	阳露波 王兰武 张开坚 王彦华	327
激光惯性约束聚变研究中的微米/纳米技术研究概况.....	唐永建	333
自来水光催化深度处理技术.....	何明兴 李新军 张开坚 梁园园	338

纳米甲壳质及衍生物的国内外应用现状.....	龚正烈 343
纳米功能材料制备及应用研究.....	吴礼恒 杜百合 刘初平 346
纳米隔热反光涂料在粮油仓库的应用.....	
.....杨 菁 庞金镭 李光灿 曾华富 马信康 张 虎	350
聚合物纳米水分散体树脂及 塑料涂装用高功能环保涂料.....	丁小斌 356

纳米稀土材料的研究进展

涂铭旌 刘 颖 朱达川

(四川大学材料学院 成都 610065)

【摘要】本文介绍了将纳米技术引入稀土产业所取得的研究成果及产业化前景,主要介绍了纳米稀土材料在永磁材料、磁致冷材料、压敏电阻、纳米稀土氧化物、纳米稀土荧光粉等研究领域所取得的研究进展。

关键词: 纳米 稀土材料

一、前言

纳米技术被美国、日本、德国、英国等国家认为是战略性高新技术,正在引发一场技术革命,纳米技术的工程应用可概括为纳米器件、高技术新材料的纳米改性以及运用纳米技术改造传统产业等三大领域。对西部地区而言,我们将纳米技术的开发与应用重点放在第二、第三个领域,近年来,我们的研究集体在纳米稀土材料开发、研究方面取得了一些研究成果,有的研究成果已经产业化,并取得了较为明显的经济效益,有更多的研究成果正在向工程化、产业化方向转化。

二、纳米 NdFeB 稀土永磁材料及其粘结永磁体

NdFeB 是第三代稀土永磁,具有最高的磁性能,用塑料粘结成型的粘结 NdFeB 永磁体与烧结 NdFeB 永磁体相比,具有工艺成型简便的特点,广泛用于计算机、电子产品及汽车等微体电机。粘结 NdFeB 永磁体是用 NdFeB 稀土合金熔炼后快速冷却成为非晶微晶,然后再经过晶化处理,转变成 NdFeB 纳米晶,使其具有很高的内禀矫顽力 H_{jc} ,据预测其最大磁能积 $(BH)_{max}$ 可达 800kJ/m^3 [1]。

近年来,全世界粘结 NdFeB 磁体产量与日俱增,总产值约达几十亿美元。它是纳米合金大批量生产,形成产业的一个典范。据专家预测:随着科学技术的发展,对 NdFeB 永磁体的生产与需求正大幅度提高,在未来几年内呈稳步增长的趋势,见图 1。

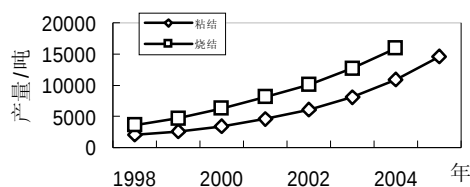


图 1 1998~2005 年钕铁硼用量预测

从 1989 年开始,我们开展了塑料粘结 NdFeB 永磁体关键技术攻关,取得了较显著的效

果, 1993 年通过了小试、中试成果的专家鉴定^{[2][3]}。随后, 该成果在银河复合材料厂 (现改制为银河磁体公司) 进行产业化^[4]。2002 年该厂向日本、韩国、美国等出口粘结磁体, 创汇约 3000 万美元, 成为成都高新技术开发区 (西区) 的支柱产业之一。

我们与绵阳西磁公司合作, 研制成功了低成本纳米晶 NdFeB 双相耦合磁粉^[5], 由于含 Nd 低^[6], 价格下降, 已批量投入生产, 历年累计创产值 2000 余万元。该成果获 2000 年四川省科技进步二等奖。

在研究的基础上, 进一步优化和完善了高纯净 NdFeB 永磁合金和低成本含 Pr 稀土永磁合金的熔炼铸锭技术, 采用优化的钕铁硼合金成分、熔炼工艺、快淬工艺和晶化热处理工艺, 制备出了高品质的快淬钕铁硼磁粉。图 2 为晶化态合金条屑自由面 AFM 照片, 可见晶粒尺寸均匀细小, 达到了纳米尺度, 有利于磁性交换作用; 经过磁选处理后, 快淬 NdFeB 磁粉磁性为: $(BH)_m=16.2\text{MGOe}$ 、 $H_{cj}=8\sim 10\text{kOe}$, 制备的粘结 NdFeB 磁体密度达到 6.50g/cm^3 , 磁性性能 $(BH)=13.2\text{MGOe}$, $H_c=9\text{kOe}$ 。含 Pr 粘结磁体磁性性能为: $B_r=0.669\text{T}$, $H_{ci}=434\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{cb}=434\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_m=75\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其 NdFeB 磁体经过化学气相沉积聚对二甲苯高分子薄膜涂层处理后, 500h 盐雾腐蚀而未出现锈蚀。其产品如图 2 所示。

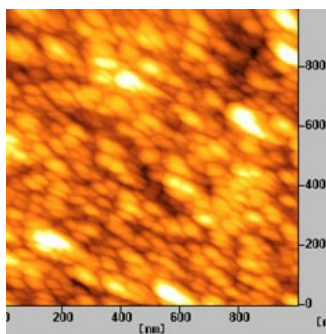


图 2 晶化态合金条屑自由面 AFM 照片

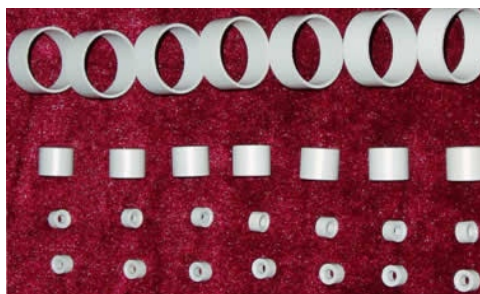


图 3 经表面处理后的粘结磁体器件

三、纳米 GdSiGe 室温稀土磁致冷材料

为了拓展稀土多元合金的应用领域, 瞄准国际上制冷技术的发展前沿, 对 GdSiGe 室温稀土磁致冷材料及磁制冷样机关键技术进行了开发研究。通过理论计算表明, GdSiGe 合金经纳米化后, 其磁热效应在一定条件下将取得最大值: 即分别存在最佳耦合、最佳微晶磁矩、最佳磁熵变-磁场比及最佳微晶尺度, 并且能够拓宽磁致冷工质本身的工作温度跨度。图 2 为特定的纳米尺度下, 磁熵变随温度的变化曲线, 图 3 表明 GdSiGe 稀土合金纳米化时, 存在最佳的纳米尺度^[7]。

四、稀土及纳米改性 ZnO 压敏电阻

将微量稀土和少量纳米 ZnO 分别添加入传统配方的氧化锌压敏电阻片原料中, 制成试片, 用 MY-3KV 型压敏电阻测试仪测试其压敏电压, 研究稀土和纳米 ZnO 对氧化锌压敏电阻片性能的影响规律。研究表明: 加入微量稀土和少量纳米 ZnO 的试片的压敏电位梯度与传统配方的试片相比, 都有了显著提高, 如图 4 所示。

由图 4 可知：传统配方的试片，其 1mA 的压敏电位梯度约为 330V/mm；而加入微量稀土的试片，其 1mA 的压敏电位梯度可达约 580V/mm，较之传统配方的试片提高了约 75%；加入少量纳米 ZnO 的试片，其 1mA 的压敏电位梯度可达约 470V/mm，较之传统配方的试片提高了约 42%。

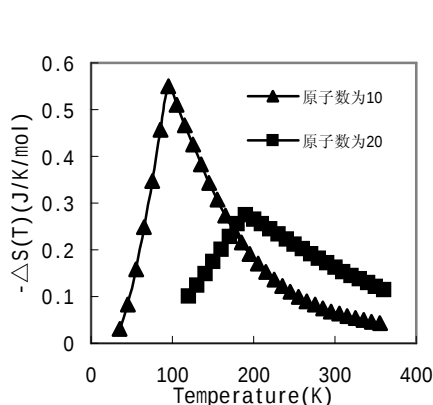


图 4 温度对磁熵变的影响

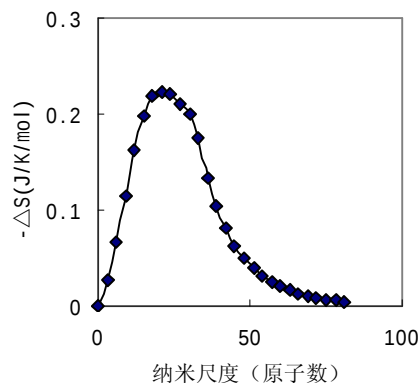


图 5 不同纳米晶尺寸对应的磁熵变

五、纳米稀土氧化物的光学特性

纳米稀土氧化物具有很丰富的光学性能，如吸光特性、荧光特性、光致发光、电致发光等。因而，纳米稀土氧化物被广泛用于光学玻璃、各种功能灯（如黑光灯、保健灯、杀虫灯等）、激光材料等^[8]。例如，纳米 CeO_2 有宽带强吸收能力，而对可见光却几乎不吸收如图 7 所示，因此，如在玻璃中掺入纳米 CeO_2 ，则可使玻璃具有防紫外线功能，同时又不影响玻璃的透光性。另外，纳米 Nd_2O_3 在可见光范围内具有丰富的吸收响应（如图 8 所示），其最典型的应用是 YAG:Nd ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$) 激光器，纳米 Nd_2O_3 的光学特性使得 YAG:Nd 激光器具 有较大的受激辐射面积，从而激发效率高，输出功率大。

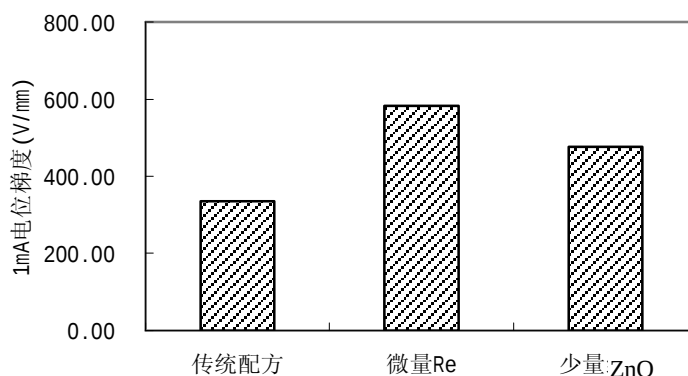
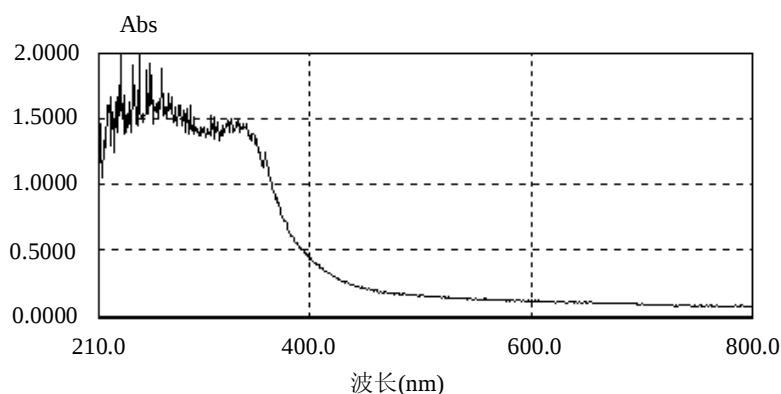
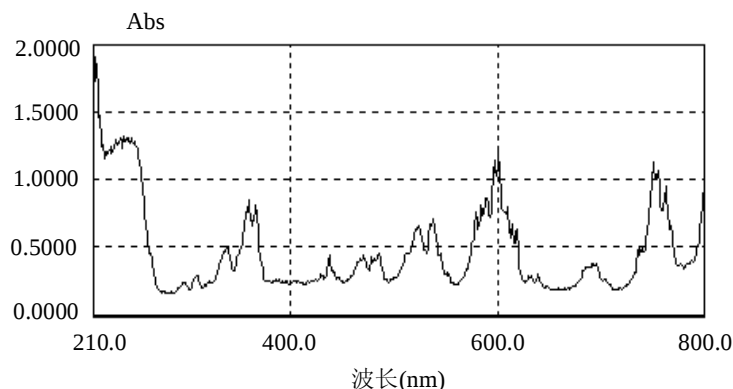


图 6 稀土氧化物对压敏电阻电位梯度的改性结果

图7 纳米 CeO_2 的 UV-Vis 漫反射光吸收谱图8 纳米 Nd_2O_3 的 UV-Vis 漫反射光吸收谱

六、球磨固相化学反应制备稀土氧化物

一般制备纳米稀土氧化物主要应用液相法，而在液相法中以共沉淀法使用最多^[9]。到目前为止还未见采用球磨固相化学反应法制备稀土氧化物。球磨固相化学反应法是借鉴机械合金化的原理结合固相化学反应的理论^[10]，在不引入水的前提下，利用机械力的强咬合作用，改善固体粒子间的接触，使盐类反应物之间产生高效混合，提高反应效率，在特殊润滑剂的协同下，高度细化反应物，制备出前驱物，然后中温以下分解得到纳米稀土氧化物。因此我们首次采用该方法制备出纳米 CeO_2 。图 9 是采用硝酸铈铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 和草酸 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 球磨固相反应后先得到前驱物草酸铈 $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ，在 350°C 分解该前驱物 3h，得到分解产物的 x 射线粉末衍射图谱。

由图谱可知该分解产物的峰位置和强度均与 JDPDS 卡上标准 CeO_2 的衍射峰数据完全一致，并且无杂质。图 10 为采用英国产 S440 型扫描电镜放大 5 千倍所观察到的分解产物 CeO_2 的形貌，从图可看出 CeO_2 为片状。

图 9 为采用日本日立 H-800 透射电镜观察到 CeO_2 粒子分散均匀，无团聚现象，其形貌与

扫描电镜的结果基本一致，粒度在 20nm 左右。

经初步实验证明，该方法简单、易行、节约，具有应用开发的重要价值，已申请该方法的发明专利。

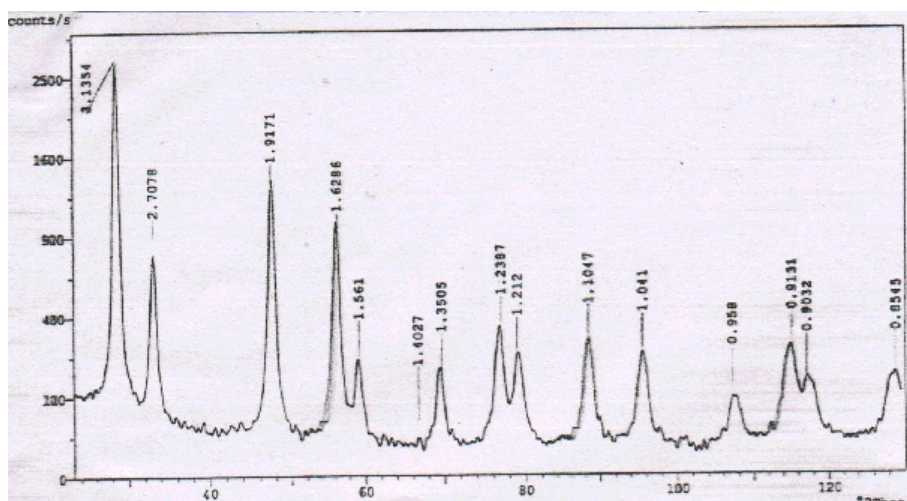


图9 CeO₂的X衍射图谱

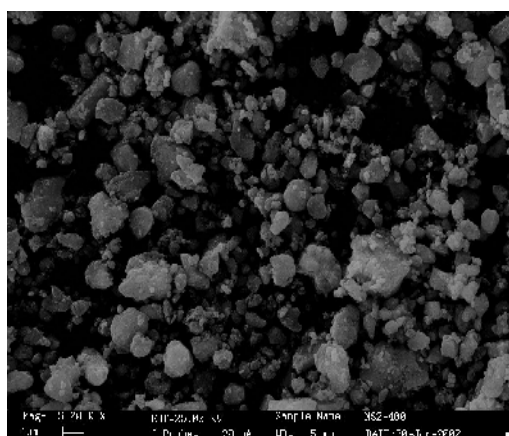


图10 CeO₂的扫描形貌图



图11 CeO₂的透射电镜图

七、纳米 Y₂O₃—EuO₂ 的荧光特性及其应用

稀土荧光粉以应用铈、铽、钐、钇等高纯中、重稀土为主要特色，自 20 世纪 60 年代稀土氧化物实现高纯化以来，这个领域相继出现了重大技术突破，电视荧光粉、灯用荧光粉、医用荧光粉等的开发、生产与应用取得了惊人发展。由于产品附加值高、效益显著，已成为稀土高新技术开发的首要领域。荧光材料中的蓝粉、绿粉的制备原料较为便宜，且效率较高，而红粉用量较多、成本较高，因此为降低成本，研究者们将研究目标基本都集中在红粉的开发与应用上。当前主导世界荧光粉生产的是日本，近年来日本彩电和彩管虽然成停滞和下降趋势，但计算机显示屏的生产却大幅度增加，仍使荧光粉的需求保持增长趋势。红色荧光粉利用 Eu³⁺作为激活剂，Y₂O₃、Y₂O₃S 等为基体，其质量决定彩色电视和稀土三基色节能灯的

质量,但由于 Y、Eu 价格昂贵,使材料的应用受到一定限制^{[11][12]}。因此为了提高红粉的发光性能,我们正在探索与优化纳米级稀土红色荧光材料的制备工艺,将稀土氧化物超细化、纳米化,同时尽量减少稀土用量或寻找廉价材料以替代红粉中较昂贵的稀土原料,以期能拓展其应用领域。研究表明:纳米级稀土红色荧光粉粒径在 100~300nm 之间,紫外光下的激发光谱在 610nm 处峰值尖锐,具有较好的效果,如图 12 所示。

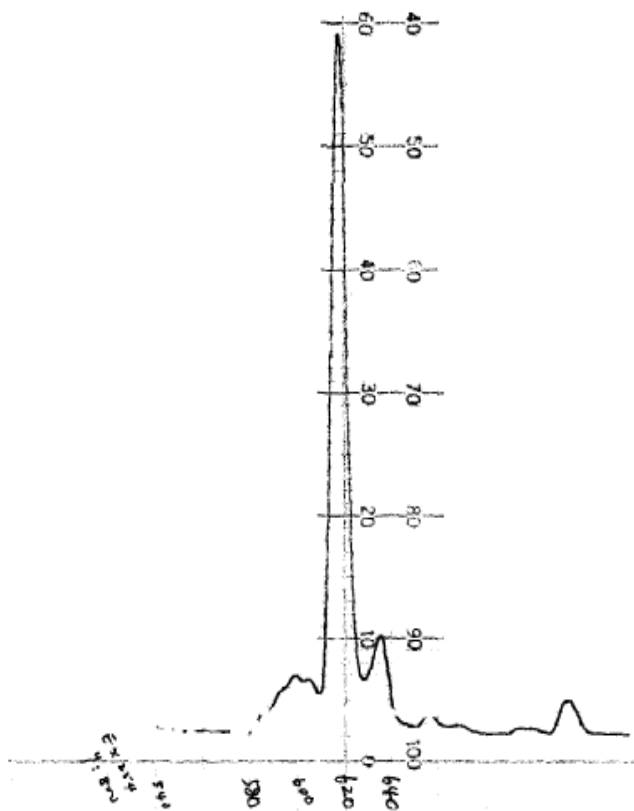


图 12 纳米级稀土红色荧光粉的发射光谱

八、结语

综上所述,稀土材料的纳米化是当前研究的热点,尤其是在永磁材料、磁致冷材料、压敏电阻、纳米稀土氧化物、纳米稀土荧光粉方面的应用,既可实现传统产业的升级换代,又可增加稀土材料的附加值,从而使我国的稀土资源优势转化为经济优势。

参考文献

- [1] 周寿增,董清飞等. 超强用磁体——稀土铁系永磁材料. 北京:冶金工业出版社,1999
- [2] 刘颖,涂铭旌. 高性能尼龙 1010 粘结 NdFeB 永磁材料的制备. 复合材料学报,1999 (3), 7-10
- [3] 刘颖,涂铭旌. 磁性高分子粘结 NdFeB 的性能. 复合材料学报,1999 (2), 11-14
- [4] 戴炎. 塑料粘结复合永磁体的制备与应用. 成都科技大学硕士学位论文,1992.6
- [5] 刘颖. 塑料粘结钕铁硼基永磁复合材料的结构与性能. 四川大学博士学位论文,1999.6

-
-
- [6] 刘颖, 涂铭旌. 快淬 NdFeB 磁粉颗粒度对聚合物粘结 NdFeB 磁体永磁性能的影响. 中国稀土学报, 1999 (4), 322-324
- [7] Teng Baohua, Tu Mingjing, Fu Hao. Research on the magnetic entropy-change of the nano-microcrystal system of the GdSiGe alloy with correlative interaction. 《Journal of Rare Earths》(submitted)
- [8] 孙家跃, 林海盐. 无机材料的制造与应用. 北京: 化学工业出版社, 2001.9: 481-492
- [9] 王世敏, 许祖勋等. 纳米材料制备技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.2, 61-64
- [10] 庄稼, 张正华. 无机化学学报, 1993.9(3): 261-265
- [11] Smots B.M. J. Matar Chem Phys, 1987, 16: 283
- [12] Yocom N. Meltzex R.S. et al, J.SID, 1996, 4(3): 169

仿生纳米骨修复生物材料研究与发展

李玉宝

(四川大学纳米生物材料研究中心 成都 610064)

一、引言

随着科学技术进步和生产力的迅速发展,人们生活水平得以提高。如何改善临床治疗和修复水平以增进患者的健康和生命质量正日益受到政府和社会的广泛关注和重视。新材料和纳米技术的飞速发展为实现这一需求提供了可能,其研究焦点之一集中在对新型生物医用材料的探索上。生物医用材料是对生物机体进行诊断、治疗及用以置换损坏的组织、器官或增进其功能的材料,而硬组织修复材料一直是生物医用材料需求和研究的热点。

我国是一个拥有 13 亿人口的大国,也是一个骨组织修复和重建材料的需求大国。目前我国有 6000 万残疾人,其中肢残者约 800 万人;由风湿和类风湿引发的大骨节病患者有数百万人;有 7000 万伴随人口老龄化的骨质疏松症患者;每年由于疾病、交通事故和运动创伤等造成的骨缺损、骨折和骨缺失患者人数近 1000 万;需要行颅颌面和肢体整形、美容的人数也在千万人以上。

目前用于骨组织修复的生物材料主要有金属、陶瓷和聚合物几大类。金属材料已成功应用于关节修复,具有强度好、加工方便等优点。但金属材料缺乏与人体组织结合的生物活性,加之过于坚硬,其弹性模量较人体骨过高,常常造成对骨的应力刺激或对正常应力传递的屏蔽,引起骨吸收和修复失败。陶瓷类材料主要存在质脆、在体内易于断裂和发生疲劳破坏等不足,因而一般用于非承力的骨修复场合。聚合物可以具有与人骨相近的模量,但不具备与骨组织形成生物键合的活性,因而通常用于对骨折或金属植入体的机械固定场合。

对仿生纳米复合骨修复和重建材料研究,有助于解决临床日益扩大的骨修复需求和现有材料品类少、性能不高、没有满意材料可供选择这一突出矛盾。

自体骨和异体骨是当前骨损伤修复广泛采用的材料。自体骨易被患者接受,但会给患者带来新的创伤和痛苦;异体骨取材简便,但是在生物安全性上存在免疫排斥和疾病传播的隐患。所以,临床上越来越多地采用人工制备的材料作为硬组织修复材料。硬组织修复材料是生物医用材料中发展最重要的一个方向,也是市场需求最大的一个领域。

人体硬组织修复材料的研究起步较早。公元前人们就已经尝试用柳条、象牙、石头等来修复骨骼及牙的缺损。19 世纪中叶开始应用金属板针来固定骨折,这一方法沿用至今。迄今为止,用于硬组织修复与替换的材料依然以金属为主。第一次世界大战的严重伤亡,确立了用不锈钢和其他金属作为矫形植入材料的地位;第二次世界大战后高分子工业的发展,促进了医用合成聚合物材料的使用。随后一些惰性陶瓷材料也开始应用于临床,包括氧化铝陶瓷、碳素材料等。1969 年, L.L.Hench 研制出生物活性玻璃,并提出“生物活性”这一核心概念。Jarcho 在 1976 年研究了羟基磷灰石(HA)陶瓷,Corjello 研究了 β -磷酸三钙(β -TCP)陶瓷,

1984 年 K.de Groot 研究了在金属基体上制备 HA 涂层的工艺,1990 年后磷酸钙骨水泥的出现进一步拓展了磷酸钙生物材料的使用方法,随后磷酸钙陶瓷、涂层及骨水泥成为各国学者研究的重点之一。20 世纪 80 年代以来,人们开始研究材料与细胞或活性生物大分子的复合,如多孔 HA 陶瓷与骨形态发生蛋白(BMP)的复合以及 HA 陶瓷与细胞结合的组织工程材料的研究等。

对承力硬组织的修复一直是临床上的一个难点,迄今仍没有比较理想的材料可以使用,临床上迫切需要提供一类具有优异生物学和力学性能的骨组织修复材料和制品。制备生物相容性和力学相容性好,以及有生物活性的类人体组织替代和修复材料是当今生物材料研究领域中的前沿性课题,磷酸钙与天然和合成高分子复合生物材料的研究向此类材料开发迈出了重要一步。生物活性磷酸钙/聚合物复合生物材料发展很快,磷灰石/胶原和磷灰石/聚酰胺极性高分子复合材料便是这种新一代生物复合材料的代表,它模仿自然骨的结构和功能,从仿生和分子水平设计、制造人体组织修复和替代材料。

生物医用材料应用于人体,必须与人体组织相接触,由此引起活体组织、细胞、蛋白等对材料产生响应。任何材料,无论其在体内是生物惰性的、生物活性的还是可被降解或吸收,都存在与生物体之间的相互作用,进而引发出对材料生物相容性、生物安全性和生物功能性的具体要求。植入体内的骨生物材料在人体复杂的生理环境中长期受物理、化学、生物等因素的影响,同时各组织以及器官间普遍存在着许多动态的相互作用,因此医用骨生物材料必须具有良好的生物相容性、良好的生物稳定性或可降解吸收性,与骨组织形成生物性键合的生物活性,足够的强度和韧性或与骨匹配的力学性能,以及良好的加工、灭菌和临床操作性能等。

目前国际医疗器械产业的年销售额已达 1800 亿美元,其中近一半为生物医用材料所占据。骨科修复器材约占医疗器械市场的十分之一,年增长率高达 26%。以美国年产 32 亿美元的矫形器械为例,生物材料的直接贡献率高达 75%。骨修复材料已成为医疗器械的重要市场,目前全世界骨科修复器材市场已达 147 亿美元,仅美国骨修复材料的市场销售额已在 30 亿美元以上,美国每年的骨修复手术中约 80% (近 100 万例) 需植入人工骨材料。我国是一个拥有 13 亿人口的发展中国家,每年因疾病、运动创伤、工伤、交通事故造成的颅骨、颌骨、肢骨等骨组织缺损或缺失在 300 万人以上,因骨质疏松引起的脊柱、股骨和肢骨等的骨折患者人数也在 200 万人以上。骨缺损和骨折已成为影响人们健康和生活的严重社会问题。另外,随着生活水平的提高,人们对整形和美容的要求亦日趋迫切。对肢骨、脊柱、颌骨、颅骨等硬组织的修复一直是临床上的一个难点,迄今仍没有比较理想的材料可以使用。目前国产骨修复生物材料存在数量少、品种规格不全、产品质量不高,难于满足临床手术需要等不足。

二、仿生纳米复合骨修复和重建材料研究现状

单一材料,无论陶瓷、金属还是高分子一般都不能满足临床对硬组织修复和重建的要求,复合材料可综合各类现存生物材料的优势。复合材料不仅兼具组分材料的性质,而且可以得到单组分材料不具备的新性能,在众多的骨修复材料中,羟基磷灰石(HA)/高分子复合生物材料由于能够兼具 HA 的生物活性和高分子的韧性而备受瞩目。特别是纳米 HA 和天然或