

文章编号: 1000-324X(2008)01-0141-04

聚丙烯酸钠对钛基种植体仿生矿化性能的调控作用研究

郑华德¹, 王迎军^{1,2}, 南开辉³, 陈晓峰^{1,2}

(1. 华南理工大学 材料学院生物材料研究所, 广州 510640; 2. 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640; 3. 南方医科大学, 广州 510515)

摘 要: 采用微弧氧化工艺在钛基体表面形成陶瓷涂层, 通过 SEM、XRD 和 FT-IR 研究并分析了聚丙烯酸钠在矿化过程中对晶体生长的调控作用. 研究发现, 与未添加有机分子相比, 聚丙烯酸钠的存在显著降低了仿生矿化层中低结晶度碳酸羟基磷灰石晶体的尺寸, 同时改变了晶体的几何形态并增加了矿化层的致密度.

关 键 词: 有机物; 调控; 仿生矿化; 微弧氧化

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A

Investigation on Modulation of Sodium Polyacrylate to Biomineralization of Titanium Implants

ZHENG Hua-De¹, WANG Ying-Jun^{1,2}, NAN Kai-Hui³, CHEN Xiao-Feng^{1,2}

(1. Institute of Biomedical Materials Research, College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Key Lab of Specially Functional Materials, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. Southern Medical University, GuangZhou 510515, China)

Abstract: Microarc oxidation (MAO) technique was applied for the formation of ceramic coating on titanium surfaces, and the modulating mechanism of sodium polyacrylate to crystal growth was studied by SEM, XRD and FT-IR in the biomineralization. Results show that the crystal size of HCA is reduced when specimen is bio-mineralized with the addition of sodium polyacrylate. Meanwhile, the morphology of crystal is changed and the density of mineralization layer is increased when sodium polyacrylate is applied.

Key words: organic macromolecule; modulation; biomineralization; microarc oxidation

1 引言

生物矿化是指生物体内形成矿物质的过程. 生物矿化通过有机大分子和无机物离子在界面处的相互作用, 在分子水平上控制无机矿物的析出, 从而使生物矿物具有特殊的多级结构和组装方式. 生物矿化过程中, 有机大分子对无机晶体的成核、生长、晶型及取向等的调控是一个复杂过程^[1]. 一个核心的原则是通过界面相互作用降低无机矿物的形核能, 通过有机功能基团和过饱和溶液中的离子之间的界面相互作用控制形核速度、数量、形核位

点、晶型选择和取向^[2]. 经研究证实^[3], 丙烯酸类聚合物具有丰富的侧链羧基, 对钙盐具有很好的化学附着力, 能有效地阻止晶体生长, 分散晶粒, 同时也能实现晶粒间良好的粘接.

医用纯钛及其合金由于具有良好的生物相容性以及优良的力学性能已被应用于医用植入材料. 为改善其表面生物惰性, 加速植入体与骨组织之间形成牢固的化学键结合, 国内外研究者进行了大量的研究^[4-8]. 而微弧氧化技术的独特特点使其受到了广泛关注, 采用微弧氧化技术对纯钛及其合金进

收稿日期: 2007-02-04, 收到修改稿日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50472054, 50502015); 广东省自然科学基金 (04205786, 05006587)

作者简介: 郑华德 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 王迎军, 教授. E-mail:imwangyj@scut.edu.cn

行表面改性成为研究热点^[9].

本研究采用微弧氧化法在纯钛表面形成生物活性陶瓷涂层,通过在 SBF 中添加一定量的有机物质(聚丙烯酸钠)对所制备的钛基复合植入体进行仿生矿化研究,分析讨论了聚丙烯酸钠在仿生矿化过程的调控作用.

2 实验

2.1 原料与设备

纯钛,牌号 TA2,深圳市德诚钛业有限公司;

微弧氧化电源, WHYH-100 型微弧氧化专用电源,国家 863 计划材料表面工程技术研究开发中心.

2.2 钛基体表面涂层的制备

将纯钛棒加工成 $\phi 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的圆柱形样品,经抛光打磨后在除油碱中处理 5min($60 \sim 80^\circ\text{C}$),去离子水清洗后,再将样品在 HF 和 HNO_3 混合酸(二者体积比 1: 3,并用去离子水稀释 4 倍)中浸泡 10~15s,取出后去离子水清洗,室温下干燥后存放准备进行微弧氧化处理.

微弧氧化处理工艺过程如下:按表 1 所示配方配制微弧氧化电解液;将钛片表面打磨去掉氧化膜,用酒精或丙酮清洗.采用钛丝将钛片和电源联接后置于电解液中,其中钛片作为微弧氧化阳极,不锈钢片作为阴极.接通电源并升电压至 100V 对钛片进行预氧化处理 5min,之后逐渐加大电压使

钛片表面起弧,在 450V 电压下对样品进行微弧氧化处理 15min.微弧氧化过程中电解液温度保持在 $35 \sim 45^\circ\text{C}$.反应结束后,把样品由电解槽中取出,用去离子水洗净、室温干燥后进行表面形貌、成分和组织结构分析.

2.3 仿生矿化性能研究

将所制备的样品于新鲜配制的 SBF 溶液 60mL 中在 37°C 下矿化 48h,聚丙烯酸钠加入量分别为 0.15 和 0.65mg/L.将所得样品用去离子水冲洗,室温干燥,然后对样品表面进行性能表征与分析.

2.4 样品表征

采用 HITACHI H-800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)对样品的结构形貌进行分析.采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)对样品粉末进行测定,以分析确定材料的晶相结构.采用 Vector 33 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司),通过测定样品表面原子或离子基团振动模式及其变化来表征材料表面的结构和组成变化.

3 结果和讨论

3.1 微弧氧化薄膜结构与形貌

图 1 是在 450V 微弧氧化电压下所制备样品的 SEM 图像.由图可以看出,所生成的陶瓷层结构疏松,表面均匀分布着大量孔径为 $10\mu\text{m}$ 左右的孔洞,孔壁上有部分直径在 $1\mu\text{m}$ 左右的小孔存在.

表 1 电解液组成及各组分浓度

Table 1 Composition and concentration of electrolyte

Reagent	$\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Na}_2(\text{EDTA})$	NaOH
Concentration/mol·L ⁻¹	0.06	0.02	0.082	2

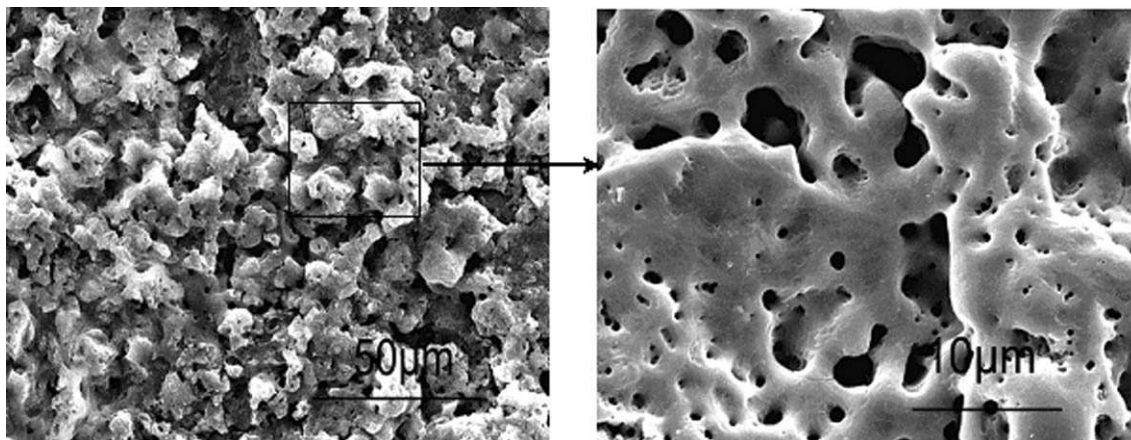


图 1 在 450V 微弧氧化电压下所制备样品表面形貌的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of the samples prepared by micro-arc oxidation at 450V

这是由于微弧氧化电压较高, 形成的放电通道较多, 在样品表面形成了多孔结构.

图 2 是微弧氧化膜的 XRD 谱图. 由图 2 可以看出, 样品氧化膜主要由金红石型 (Rutile) 和锐钛矿型 (Anatase) TiO_2 组成. XRD 谱图中存在部分弥散峰, 说明氧化膜中有部分无定形相生成. 图 2 中还出现了部分钙钛矿的微弱峰, 这可能是由于氧化电压较高, 在阳极 / 电解液的界面上发生了如下化学反应生成了钙钛矿^[9]:

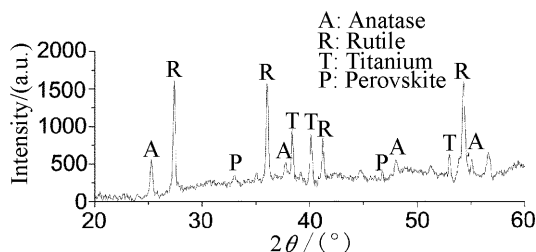
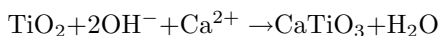


图 2 微弧氧化膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of the sample prepared by micro-arc oxidation at 450V

3.2 类骨碳酸羟基磷灰石的结构与形貌

图 3 为样品分别在 SBF 和含有 0.15mg/L 和 0.65mg/L 聚丙烯酸钠 (PA) 的 SBF 中形成的矿化层表面形貌. 如图所示, 在不含聚丙烯酸钠的 SBF 中矿化形成定向生长的片状晶体, 相互交错构成网状结构, 片晶宽约为 $15\mu\text{m}$, 晶片尺寸较大 (图 3(a)). 当添加 PA 时, 在较低的 PA 浓度下, 样品表面形成致密的矿化层, 矿化层由大量片状晶体及少量球状晶簇组成, 片状晶体长度为 $5\mu\text{m}$ 左右 (图 3(b)), 片状晶体的平均尺寸略小于未添加 PA 的 SBF 中所形成的晶体尺寸. 这说明聚丙烯酸钠对于样品表面片状晶体的形成和长大具有一定的抑制作用. 当 PA 增大至 0.65mg/L 时, 所形成的矿化层形貌明显改变. 样品表面覆盖一层均一致密的矿化层, 矿化层由大量球状晶簇堆积而成, 在样品表面的孔洞结构中也存在球状晶簇 (图 3(c)).

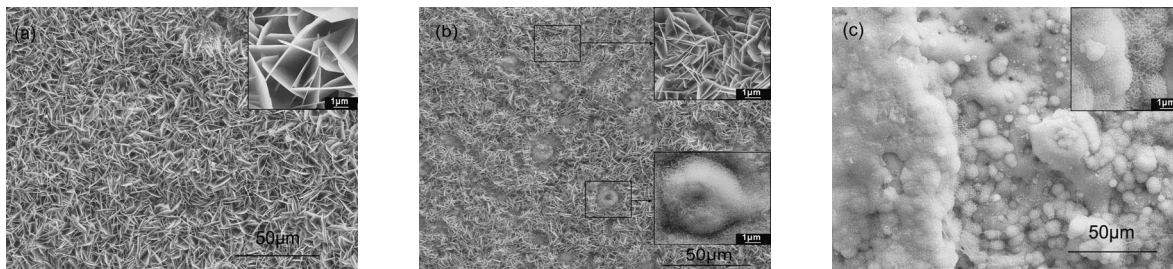


图 3 不同矿化条件下样品的表面形貌

Fig. 3 SEM micrographs of the samples with and without the modulation of PA

(a) SBF; (b) SBF+0.15mg/L PA; (c) SBF+0.65mg/L PA

图 4 为矿化层的 XRD 图谱. 由图可以看出, 采用不含 PA 的 SBF 和含 0.15mg/L PA 的 SBF 溶液中对样品进行矿化时, 所制备的样品中均出现 OCP 相的特征衍射峰 ($2\theta=4.72^\circ$ 和 16.18°), 且矿化样品的矿化层晶相组成没有明显的改变 (图 4(a) 和 4(b)). 当 SBF 中 PA 含量增加到 0.65mg/L 后, OCP 相的特征衍射峰消失, 所形成的矿化层晶相组成可能为羟基磷灰石结构.

图 5 是聚丙烯酸钠调控下样品的 FT-IR 谱图. 由图可知, 样品矿化层在 1050 及 600cm^{-1} 附近出现了 PO_4^{3-} 基团的强吸收峰, 由图谱还可以看出矿化层中存在碳酸根 (1422cm^{-1} , 1470cm^{-1}) 的吸收峰和 OH^- (3570cm^{-1}) 的弱吸收峰 (图 5(c)). 结合图 4 中 XRD 谱图分析结果可知, 当采用含 0.65mg/L PA 的 SBF 溶液对样品进行矿化时, 矿化层中所生成的羟基磷灰石结构为低结晶度的碳酸羟基磷灰石 (CHA).

Liu 等^[10] 报道纳米级磷灰石在 $2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 同分子量 PA 中吸附 24h 后 PA 含量为 5.6%. 在图 5(b) 和 5(c) 中 1560cm^{-1} 处出现了 PA 的 COOH^- 特征吸收峰, 且图 5(c) 中 COOH^- 的特征吸收峰与图 5(b) 相比明显增强, 这说明在矿化过程中部分 PA 随钙磷离子一起参与了矿化层的形成. 两种涂层具有类似的红外光谱谱图, 表明矿化层中 PA 含量较低且含量变化较小. 图 5(c) 中 PO_4^{3-} 基团吸收峰宽度较 5(b) 中有所增大, 同时, EDAX 分析结果表明, 在 SBF 中引入 PA 后, 矿化层钙磷原子比下降, PA 浓度为 0.15 和 0.65mol/L 时矿化层 Ca/P 比分别为 1.63 和 1.60. 其机理可解释为: 有机分子存在于磷灰石晶体表面, 阻止了晶体构成离子向溶液扩散及溶液离子向晶体表面的重新吸附生长, 因此延迟了磷灰石晶体结晶过程以及矿化层的生长, 从而导致了钙磷原子比率下降.

3.3 PA 对仿生矿化过程的调控作用机理研究

基于以上分析结果, PA 对于矿化层形成的调

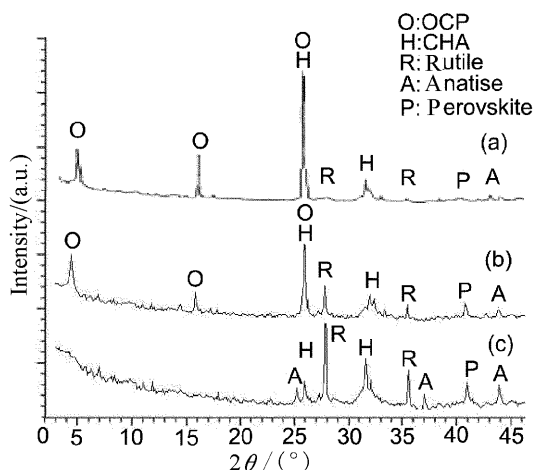


图4 聚丙烯酸钠调控下样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples with the modulation of PA

(a) SBF; (b) SBF+0.15mg/L PA; (c) SBF+0.65mg/L PA

控作用机理可以解释为: 当溶液中引入 PA 时, 在实验所用 pH 条件下, 离解的羧酸根之间的静电排斥使 PA 主链构象伸展, 大量酸根外露. 由于 PA 的相邻羧酸根距离 (0.32~0.35nm) 与磷灰石晶格中相邻磷酸根间距 (0.34 和 0.62nm) 匹配较好^[11], 且羧基对 Ca^{2+} 有强烈的亲合作用, 因此羧基易与钙离子结合形成羧酸钙, 从而使得 PA 参与矿化过程而进入矿化层, 因此显著降低了表面仿生矿化层中磷灰石晶体的尺寸, 同时改变了晶体几何形态并增加了涂层致密度.

此外, 由于样品表面具有大量的孔洞, 孔洞结构中的钙离子和磷酸根离子的溶度积与平面上的 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 的溶度积相比要大, 因此磷灰石首先在样品表面的孔洞结构处形核, 而 PA 附着于晶核表面并抑制晶体按原晶面生长, 于是形成了球状晶簇. 同时, 附着于晶面的 PA 中并非所有侧基均参与表面化学键合, 游离羧酸根成为新的成核位点^[12], 新的成核位点为磷灰石成核提供了有利的模板, 在这些位点处再次发生成核并生长出紧密相邻的另一晶粒. PA 表现出抑制、诱发的双重作用, 模仿了生物矿化过程中酸性蛋白质的调制作用. 晶体生长受阻与再次成核生长反复进行, 最终可以形成致密矿化层.

4 结论

采用微弧氧化技术在钛基种植体表面生成了

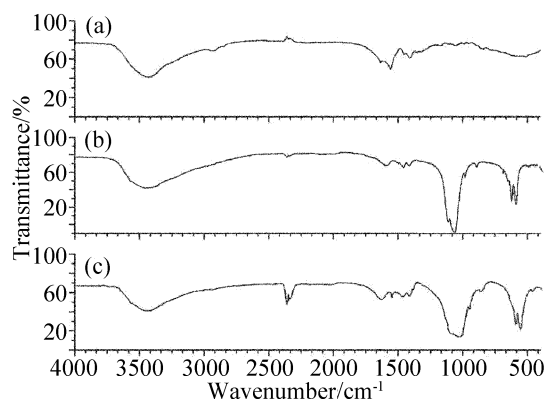


图5 聚丙烯酸钠调控下样品 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of samples with the modulation of PA

(a) PA; (b) SBF+0.15mg/L PA; (c) SBF+0.65mg/L PA

陶瓷涂层. 通过对其进行仿生矿化研究发现, 与未添加聚丙烯酸钠的模拟体液相比, 聚丙烯酸钠的存在显著降低了钛基种植体表面碳酸化羟基磷灰石晶体的尺寸, 晶体几何形态发生明显改变, 种植体表面仿生矿化层致密度提高.

参考文献

- [1] Weiner S, Addadi L. *J. Mater. Chem.*, 1997, **7** (5): 689-702.
- [2] 杨春蓉. 生物活性骨组织工程支架的仿生制备及生物分子的调控作用研究. 华南理工大学博士学位论文, 2006.
- [3] 严瑞璋. 水溶性高分子, 第一版. 北京: 化学工业出版社, 1998. 50-120.
- [4] Ding S J, Ju C P, Chern Lin J H. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000, **11**: 183-190.
- [5] Antonov E N, Baratashvili V. *Key Engineering Materials*, 2001, **192-195** (22-26): 107-110.
- [6] Liu D M, Yang Q, Troczynski T. *Biomaterials*, 2002, **23** (3): 691-698.
- [7] Takadama H, Kim H M, Kokubo T, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, **57** (3): 441-448.
- [8] 付涛, 慈勇, 黄平, 等. 稀有金属材料与工程, 2002, **31** (2): 115-117.
- [9] 南开辉. 钛基种植体活性表面构建及其仿生矿化性能研究. 华南理工大学博士学位论文, 2005.
- [10] Wen J, Leng Y, Chen J Y, et al. *Biomaterials*, 2000, **21** (13): 1339-1343.
- [11] Liu Q, de Wijn J R, van Blitterswijk C A. *Biomaterials*, 1997, **18** (19): 1263-1270.
- [12] Gower L B, Odom D J. *J. Crystal Growth*, 2000, **210** (4): 719-734.