

聚电解质逐层自组装生物矿化材料

孙春宝¹⁾ 邢 奕¹⁾ 段旭琴¹⁾ 郝娟玲²⁾

1) 北京科技大学土木学院环境工程系, 北京 100083 2) 中芯国际集成电路制造(北京)有限公司, 北京 100067

摘 要 通过人工模拟的方法,利用阴阳离子型聚电解质溶液制得自组装膜. 将装有该自组装膜的玻璃基片放入模拟体液 SBF 中,选择适当的条件,可诱导羟基磷灰石在其上面的沉积. 实验结果表明:SBF 溶液的 pH 值对羟基磷灰石在膜上的诱导结晶特性有较大的影响;当 pH 值为 7.40 时,利用自组装膜和 SBF 模拟体液进行生物矿化得到的晶体最为细致紧密. 诱导矿化实验表明,利用聚电解质稀溶液制成的自组装膜可以成功地进行生物矿化材料的研究.

关键词 生物矿化; 自组装膜; 模拟体液; 有机基质

分类号 TB 39

自然界中生物利用矿物质的历史至少已有 35 亿年,从细菌、微生物到动物、植物的体内均可形成矿物. 生物矿化是生物体内形成矿物质(生物矿物)的过程. 生物矿化与一般矿化的最大区别是,它通过有机大分子和无机物离子在接口处的相互作用,能从分子水平控制无机矿物相的析出,从而使生物矿物具有特殊的多级结构和组装方式^[1-3].

生物在常温常压的条件下,利用环境中极其简单常见的组分通过一系列节能、无污染的处理合成结构及性能完美的复合材料,生物对无机晶体的成核、形貌及结晶学定向等的控制是无与伦比的. 生物矿化材料具有良好的力学性能,如人们熟悉的贝壳、牙齿和动物骨骼等. 受自然矿化现象的启发,人们开始研究生物矿化的矿化机理并利用这些原理去模拟生物矿化过程,探索制备生物矿化仿生材料的可行性. 目前,虽然 LB 膜和基体负载有机单分子膜使无机物在具有预构造有机模板的指导下进行晶体矿化成为可能,但存在制膜条件苛刻、能够自组装成为超分子体系的两亲分子的种类不丰富,以及随着晶体过程的进行,膜结构对结晶的调制作用逐渐变弱等问题^[4-7].

本文利用阴阳离子型聚电解质稀溶液通过逐层吸附的方法制得纳米厚度的自组装膜,并用该膜诱导羟基磷灰石从过饱和溶液中析出结晶,最终达到构建纳米自组装生物矿化仿生材料的目的.

1 实验物料、仪器及方法

1.1 试剂及仪器

实验中所用试剂及仪器见表 1.

表 1 所用试剂及仪器
Table 1 Reagents and equipments

名称	规格	生产单位
PSS	A. R.	美国 ACROS ORGANICS
PDAC	A. R.	美国 Sigma-ALDRICH
过硫酸铵	A. R.	北京双环化学试剂厂
丙烯酰胺	A. R.	北京双环化学试剂厂
丙烯酸	A. R.	北京精益精化工有限公司
N-N 双丙烯酰胺	—	百灵威化学试剂
四甲基乙二胺	—	上海元吉化工有限公司
Tris	A. R.	百灵威化学试剂
氯化钠	A. R.	北京精益精化工有限公司
六水氯化镁	—	北京精益精化工有限公司
六水氯化钙	—	北京双环化学试剂厂
十二水磷酸氢钠	—	北京双环化学试剂厂
pHS-25 型 pH 计	—	上海精科雷磁厂
2000 型 &UV 分光光度计	—	龙尼柯(上海)仪器有限公司
X 射线衍射仪	—	荷兰 Philips 公司
S250 型扫描电镜	—	英国康桥
超声波仪	—	深圳市科伟达超声波设备有限公司
冷冻干燥机	DD0300W	山力邦压缩机有限公司

1.2 实验方法

对组装成膜的矿化物质进行紫外可见光分析,来表征膜的组装情况;为了研究不同的溶液条件和结晶时间对生成的晶体影响,对诱导生成的磷酸钙

收稿日期: 2006 - 07 - 05 修回日期: 2007 - 03 - 07
基金项目: 北京市教育委员会共建项目建设计划资助项目 (No. XK100080432)
作者简介: 孙春宝(1963 —),男,副教授,博士

晶体通过 X 衍射进行分析,以判断在不同实验条件下生成晶体的区别;采用扫描电镜检查膜的组装情况以及膜诱导碳酸钙和羟基磷灰石的结晶情况,从微观上表征晶体的形貌。

1.3 基底的清洗

膜组装前要对普通玻璃或石英玻璃(做数据检测之用)进行严格处理,确保得到完全洁净的基底,不干净的基面对膜的组装效果产生很大的影响,可能导致组装膜失败和影响晶体矿化析出的过程。

处理的具体方法如下:将玻璃片依次用重铬酸钾溶液,氯仿清洗,然后用 98 %浓硫酸和 30 %H₂O₂按体积比 1 1 配成的混合溶液浸泡 6 h,然后用超纯水反复冲洗,再将玻璃片浸入 H₂O/ H₂O₂/ 浓氨水(体积比 5 1 1)的溶液中浸泡 6 h,最后将玻璃片取出用超纯水反复冲洗,用吹风机吹干待用。

1.4 聚电解质自组装膜的制备

用质量分数 20 %的聚二烯二甲基氯化铵 PDAC

(poly diallyl-dimethylammonium chloride) 和聚苯乙烯磺酸钠 PSS (poly sodium-*p*-styrenesulfonate) 分别配制浓度为 10 mmol L⁻¹的稀溶液。将按上面方法处理过的玻璃片用超纯水冲洗吹干后,放入 PDAC 阳离子型聚电解质溶液中,20 min 后取出用超纯水反复冲洗,然后用吹风机吹干后放入 PSS 阴离子型聚电解质溶液中 20 min,取出后再用超纯水冲洗,这样就完成了一层膜的制备。重复上述过程 10 次可制备 10 层自组装膜,记作 (PDAC/ PSS)₁₀膜。分别制备 8、10、12、15 和 20 层不同组装层数的薄膜。

1.5 模拟体液(SBF)的配制

为实现骨磷灰石的生物矿化模拟,Kokubo 等首次设计使用了组成与血清相似的模拟体液(simulated body fluid)即 SBF 溶液。表 2 为模拟体液(SBF)和人体血清离子组成对照表。

依照人体血浆中离子的浓度配制 SBF 过饱和溶液 1 000 mL,各药剂浓度见表 3。

表 2 模拟体液(SBF)和人体血清离子组成对照表

Table 2 Comparison of blood serum and simulated body fluid								mmol L ⁻¹
溶液	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
人体血清	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5

表 3 模拟体液配比

Table 3 Proportioning ratio of simulated body fluid		
化学药剂	浓度/(mmol L ⁻¹)	质量/g
NaCl	146.7	8.57
MgCl ₂ ·6H ₂ O	1.5	0.30
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2.5	21.90
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	1.0	14.33
NaHCO ₃	4.2	0.35

2 实验结果及分析

2.1 羟基磷灰石在膜上的诱导结晶及其表征

将表 3 中前三种药剂混合起在一起配制,称之为 SBF-A;后两种药剂混合在一起,称之为 SBF-B。充分混合均匀后将两者等体积缓慢混合到一个小烧杯中,就会发现慢慢有较多的晶体析出。

图 1 和图 2 分别是自然析出和膜诱导结晶的扫描电镜照片和 XRD 图谱。图 2 中,在 aa、bb、cc、dd、ee 和 ff 等处都有比较明显和一致的峰值。除了上述几个峰值外,曲线 2 的其他地方要比曲线 1 的峰形更为弥散,这些弥散主要由于诱导磷灰石在其上结晶的有机基质膜的衍射值引起。

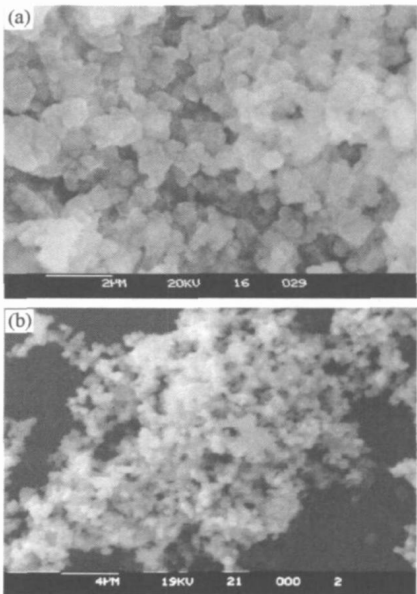


图 1 自然析出和膜诱导羟基磷灰石的结晶形貌。(a)自然析出;
(b)膜诱导
Fig.1 Photos of crystals naturally separated out and induced on the film: (a) naturally separated out; (b) induced on the film

图 2 成功地体现了在膜上诱导羟基磷灰石结晶的可能性和可操作性,即可以利用一种特殊的膜来

进行骨中主要无机相羟基磷灰石的生物仿生矿化材料的研究。

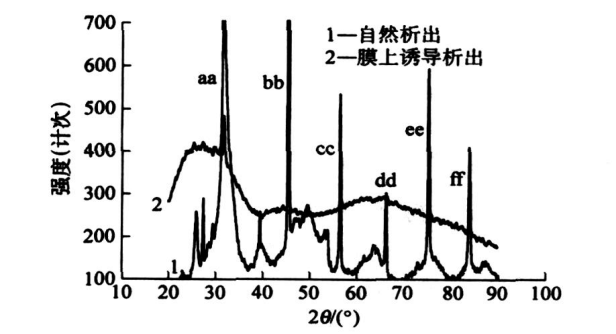


图 2 自然析出和膜诱导析出晶体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of crystals naturally separated out and induced on the film

图 3 是不同组装周期后在膜上诱导结晶的 X 衍射图谱,曲线 1 代表的是组装 15 层薄膜后诱导结晶 X 衍射图谱,曲线 2 则表示组装和诱导结晶各进行三次后得到的 X 衍射图谱,曲线 2 比 1 有更多的衍射波峰。这主要是一共进行了三次装膜和诱导实验,随着矿化周期的增多,在膜上的晶体也在增多,因而在 XRD 上就有了明显的变化,体现了晶体在数量上的增加。因此,它很好地验证了可以利用聚电解质自组装膜的方式,诱导结晶,然后再组装膜再诱

导结晶,体现一个很好的周期性,从而实现了自然界矿化过程的模拟。

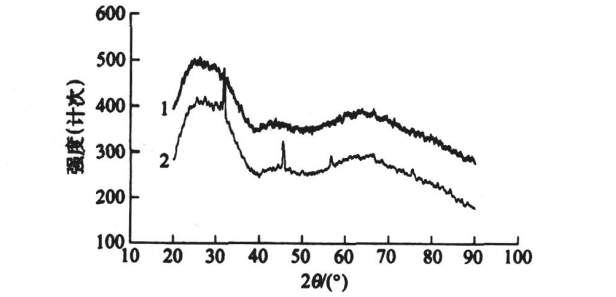


图 3 不同膜的组装周期上诱导析出晶体的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of crystal induced on different films in different periods

2.2 pH 值对羟基磷灰石从模拟体液中析出的影响

利用膜诱导晶体析出时调制不同的 pH 值,以期发现其对晶体形成产生的影响。按表 3 制得的 SBF-A 和 SBF-B 等体积混合时,其 pH 值为 8.10,再配制四瓶相同体积的溶液,分别调 pH 值为 7.75,7.45,7.43 和 7.40,再将装有 15 层膜的玻璃片分别放入其中,结晶时间均为 3 d,将样品标记为 HA-8.10、HA-7.75、HA-7.45、HA-7.43 和 HA-7.40。对 pH 值不同时晶体微观表征的电镜扫描如图 4 所示。

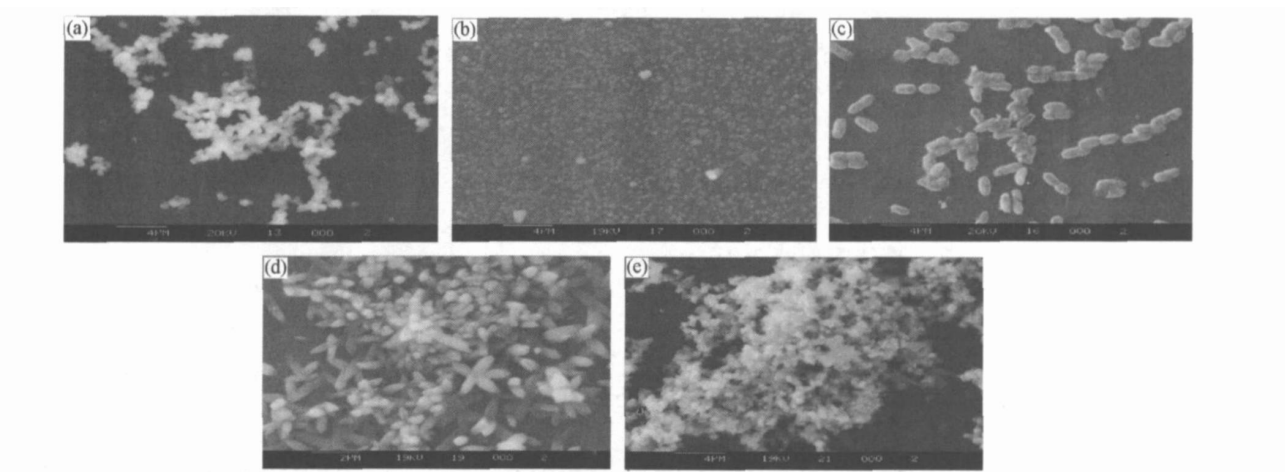


图 4 不同 pH 时羟基磷灰石析出结晶照片. (a) HA-8.10;(b) HA-7.75;(c) HA-7.45;(d) HA-7.43;(e) HA-7.40
Fig.4 Photos of hydroxyapatite crystals separated out at different pH values: (a) HA-8.10;(b) HA-7.75;(c) HA-7.45;(d) HA-7.43;(e) HA-7.40

从图 4 中可以看出 pH 值对诱导晶体形貌的影响是非常大的,即使是从 7.45 到 7.43 和 7.40,虽然 pH 本身相差很小,但是体现在晶体的晶形上却有很大的变化。因此在利用自组装膜和 SBF 模拟体液进行生物矿化模拟实验时,首先要考虑到 pH 对结晶重要的影响。对比上面的图片可以看到,当 pH

值为 7.40 时,晶体的晶形最为细致紧密,而体液的 pH 值即为 7.40 左右,人体中致密骨的构造就是很密实的晶形,和骨中的胶原蛋白及其他物质结合在一起。

为了增加可对比性,将不同 pH 情况下诱导结晶得到的晶体衍射图绘在一张图上,图 5 是不同条

件析出样品的 X 衍射图谱.

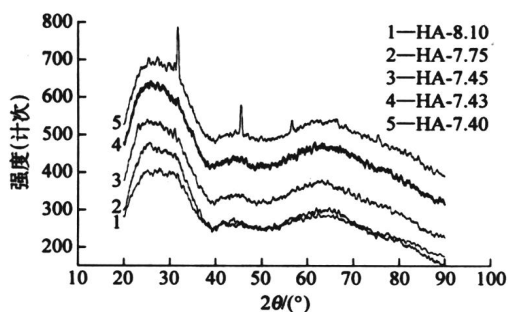


图5 不同 pH 值羟基磷灰石析出时晶体的 XRD

Fig. 5 XRD patterns of hydroxyapatite crystals at different pH values

从图5可以看出,虽然在电镜扫描图上,各种情况下的形貌有较大的不同,然而其衍射的谱线却基本一致.各玻璃片上膜的组装情况是一样的,最后的诱导结晶时间也是一样的,然而却很明显地可以看到当 $\text{pH} = 7.40$ 时膜的诱导结晶更为明显和突出.当溶液和体液的 pH 一样时可以更好的诱导结晶,且其晶型和自然析出时一致的原因还有待进一步研究.

3 生物矿化机理分析

骨是具有复杂分级结构的天然生物复合材料,其以廉价的组元经过精巧的组装而获得优异的性能.在研究了包括骨在内多种生物硬组织的成分、结构及性能的基础上,人们对生物矿化过程有了一些认识,利用其中所包含的基本原理,材料科学家们进行了仿生材料设计和制造具有优异性能的结构与功能材料:在生物医学材料领域,仿生思想尤为重要.对骨来说,其强度和韧性最佳匹配的综合力学性能与有机和无机组元的微结构特征及在分子水平上的独特组装密不可分.骨中的有机基质模板——I型胶原,限定了矿物晶体形核的位置和生长的空间,而含量极微的某些非胶原性蛋白,如骨蛋白则可作为形核的引物并规范矿物的取向,这使得骨中具有磷灰石结构的矿物相晶体大部分处在胶原分子间隙处,尺寸在纳米量级,晶体 c 轴择优取向平行于胶原纤维.骨中各组元的形成及组装是在细胞的调控下完成的,而这些组元及由它们构成的复杂结构反过来又会影响细胞的活动和功能^[8-12].

生物矿物材料结构极其繁杂多样,每一种类的生物都有自己独特的矿化机理,很难用一种统一的

模式来概括;再者,由于生命过程的复杂性导致生物矿化过程的复杂性,在生物体内直接观察研究生物矿化过程几乎是不可能的.因此,大部分的矿化理论来自于体外矿化实验.

4 结论

(1) 寻找到一种新的膜组装体系,即阴离子型聚电解质 PDAC 稀溶液和阳离子型聚电解质 PSS 稀溶液,通过逐层自组装的方式制成有机基质薄膜.

(2) 进行了模拟体液中羟基磷灰石析出结晶的研究,发现 pH 不同时对所诱导生成的磷酸钙晶体形貌影响非常大,即使是 pH 从 7.45 到 7.43 和 7.40 本身相差很小的范围内,在晶体的晶形上却有很大的变化,分别形成了各自不同的晶体形状,因此在利用自组装膜和 SBF 模拟体液进行生物矿化模拟时,首先要考虑到 pH 对结晶重要的影响.

(3) 实验结果发现当 pH 的值为 7.40 时,利用自组装膜和 SBF 模拟体液进行生物矿化得到的晶体最为细致紧密,而体液的 pH 值即为 7.40 左右,人体中致密骨的构造就是很密实的晶形,和骨中的胶原蛋白及其他物质结合在一起.

参 考 文 献

- [1] 戴永定. 生物矿物学. 北京: 石油工业出版社, 1994: 72
- [2] 崔福斋, 冯庆玲. 生物矿物及生物矿化原理. 北京: 科学出版社, 1996: 74
- [3] Lu H B, Maclet. Controlled crystallization of calcium phosphate under stearic acid monolayers. *J Cryst Growth*, 1995, 155: 120
- [4] 彭安, 王文华. 环境生物无机化学. 北京: 北京大学出版社, 1991: 192
- [5] 杨频. 我国生物无机化学的发展. *化学通报*, 1999, 12: 1
- [6] 戴永定, 刘铁兵, 沈殿英. 生物成矿作用与生物矿化作用. *古生物学报*, 1994, 33(5): 577
- [7] 原续波, 苗春秀, 原艳波, 等. 生物分子自组装材料. *化学工业与工程*, 2000, 17(2): 84
- [8] 王一平, 朱丽, 李韦华, 等. 仿生合成技术及其应用研究. *化学工业与工程*, 2001, 18(5): 272
- [9] 郭兴林, 谢琼丹, 赵宁, 等. 仿生高分子的研究进展. *化学进展*, 2004, 16(6): 1023
- [10] Olaf G, Peer L. Biomimetic nucleation and growth of CaCO_3 in hydrogels incorporation carboxylate groups. *Biomaterials*, 2004, 25(2): 277
- [11] 赵建明, 麦康森, 张文兵, 等. 贝壳珍珠层及其仿生应用. *高技术通讯*, 2003, 13(11): 94
- [12] 张文兵, 麦康森, 谭北平, 等. 缺磷对皱纹盘鲍贝壳生物矿化的影响. *高技术通讯*, 2002, 12(9): 59

(下转第 626 页)

- [8] 王益群, 吴晓明, 曹栋璞, 等. 热连轧卷取机电液伺服控制系统的设计. 液压气动与密封, 2002(5): 1
- [9] 唐超. 莱钢 1 500 mm 热连轧机 AJC 液压系统设计. 重工与起重技术, 2005(4): 20
- [10] 赵丙龙, 王宏兵, 马忠. 卷取机电液伺服踏步控制系统仿真及试验研究. 机械工程与自动化, 2005(6): 60

TDC-based wrapping roll automatic jump control system for a 1 500 mm hot strip mill coiler

ZHANG Dazhi¹⁾, ZHOU Fang¹⁾, SHENTU Nankai¹⁾, LI Haibin²⁾, MI Chunxia²⁾, SHI Yuanhai²⁾

1) National Engineering Research Center for Advanced Rolling Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Laiwu Iron and Steel (Group) Corporation, Laiwu 271100, China

ABSTRACT The Laigang 1 500 mm hot strip mill is a set of fully automatic hot strip mill designed and manufactured by us. The automatic jump control (AJC) of wrapping rolls is very important for the final quality of products. The system is the first set of AJC system based on Siemens TDC and designed by us. The system functions were programmed in Siemens STEP7 and friendly HMI was designed with Siemens WinCC. The system, with comprehensive functions and high precision, was applied on the Laigang 1 500 mm hot strip mill and satisfactory results were obtained.

KEY WORDS hot strip mill; coiler; wrapping roll; control system; automatic jump control

(上接第 606 页)

Layer-by-layer self-assembled bio-mineralized material made by polyelectrolyte

SUN Chunbao¹⁾, XING Yi¹⁾, DUAN Xuqin¹⁾, HAO Juanling²⁾

1) Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Semiconductor Manufacture International Corporation (Beijing), Beijing 100067, China

ABSTRACT Utilizing the manual simulation method in laboratory a self-assemble multilayer was made through anion-cation polyelectrolyte weak solution. The glass substrate equipped with the self-assemble film was put into the simulated body fluid SBF, and under proper conditions the aggradation of hydroxyl apatite was induced on the film. It is shown that the pH value of the SBF solution has much influence on crystallization of hydroxyl apatite. The most compact crystal was observed at pH 7.40 with the self-assembled film and simulated body fluid. The inducing experiments of bio-mineralization indicate that the self-assemble film made from the polyelectrolyte weak solution can be successfully used in the study of bio-mineralization materials.

KEY WORDS bio-mineralization; self-assemble film; simulated body fluid; organic matrix