



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103242551 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201310188259. 9

审查员 乌兰

(22) 申请日 2013. 05. 20

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 刘宣勇 陆涛

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C08J 7/12(2006. 01)

C23C 14/48(2006. 01)

C23C 14/20(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2012/167063 A1, 2012. 12. 06, 权利要求
4, 17, 39.

WO 2012/167063 A1, 2012. 12. 06, 权利要求
4, 17, 39.

CN 102330051 A, 2012. 01. 25, 权利要求 6.

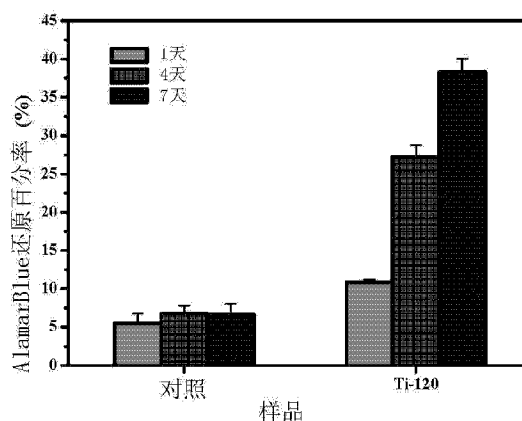
权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

注入钛离子对聚醚醚酮表面进行改性的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种注入钛离子对聚醚醚酮表面进行改性的方法,所述方法使用等离子体浸没离子注入技术在聚醚醚酮的表面进行钛离子注入。通过本发明改性处理得到的聚醚醚酮材料,其表面可获得不同的纳米结构,生物相容性得到显著提高;并具有潜在的骨诱导生长因子和抗菌药物装载前景。



1. 一种注入钛离子对聚醚醚酮表面进行改性的方法,其特征在于,所述方法使用等离子体浸没离子注入技术在聚醚醚酮的表面进行钛离子注入,其中,所述钛离子注入的工艺参数包括:本底真空度为 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,注入电压为 $15 \sim 40 \text{kV}$,注入脉宽为 $50 \sim 600 \mu\text{s}$,注入脉冲频率为 $5 \sim 9 \text{Hz}$,阴极源触发脉宽为 $500 \sim 2000 \mu\text{s}$,注入时间为 $30 \sim 180$ 分钟;当所述的聚醚醚酮为纯聚醚醚酮材料时,钛离子注入纯聚醚醚酮表面以使其表面具有纳米颗粒和纳米薄膜;当所述的聚醚醚酮为碳纤维增强聚醚醚酮材料时,钛离子注入碳纤维增强聚醚醚酮表面以使其表面具有多孔和纳米颗粒的多级结构。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,使用等离子体浸没离子注入技术在聚醚醚酮的表面进行钛离子注入时,使用纯金属钛作为阴极。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述注入脉宽为 $200 \sim 600 \mu\text{s}$,所述注入时间为 $60 \sim 180$ 分钟。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述本底真空度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,所述注入电压为 15kV ,所述注入脉冲频率为 7Hz ,所述注入脉宽为 $450 \mu\text{s}$,所述注入时间为 90 分钟。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述本底真空度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,所述注入电压为 30kV ,所述注入脉冲频率为 7Hz ,所述注入脉宽为 $450 \mu\text{s}$,所述注入时间为 120 分钟。

注入钛离子对聚醚醚酮表面进行改性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对医用聚醚醚酮表面进行改性的方法,具体说,是涉及一种使用等离子体浸没离子注入技术对聚醚醚酮及其衍生复合材料表面进行改性的方法,属于医用高分子材料表面改性技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着生物材料制备使用理论和技术的不完善和发展,高分子植入体材料的应用前景将更为广阔。聚醚醚酮(PEEK)的弹性模量与人体骨组织最为匹配,可有效减少应力遮挡效应造成的骨吸收和骨萎缩,且抗疲劳性突出,适合用于医疗植入装置长期植入(Biomaterials 2007, 28:4845-4869)。然而,PEEK 的生物活性较差,植入人体后不易与人体骨组织键合,限制了其作为植入体材料长期植入。如何提高 PEEK 材料生物相容性已经成为研究热点之一。

[0003] 目前对聚醚醚酮材料进行表面改性的主要方法是化学接枝法,这种方法改性深度浅,效果较差,且反应时间长,效率低,不利于大规模生产。

发明内容

[0004] 本发明为解决现有的医用聚醚醚酮存在生物相容性不佳的问题,提供一种新颖的医用聚醚醚酮材料的表面改性方法,以满足医用聚醚醚酮材料所需的生物相容性需求。

[0005] 等离子体浸没离子注入技术 (Plasma immersion ion implantation,PIII) 是一种具有全方位及高反应活性特点的新型表面改性技术,具有全方位和高反应活性的特点,对于处理体积小且异型的植入体材料具有独特的优势。使用 PIII 技术对绝缘体材料进行改性时,由于绝缘体导电性差而易导致表面电荷积累,影响材料改性效果,甚至毁坏材料 (Surface & Coatings Technology, 2005, 196:162-166.)。如何应用 PIII 技术对高分子材料表面实现有效的表面成分以及表面结构调控成为一个难题,尤其是在对材料表面结构制备方面,仍未有相关理论和实验研究。

[0006] 钛 (Ti) 作为硬组织植入体的传统首选材料,已被广泛证实具有良好的生物相容性,钛及其合金材料植入人体后可与人体组织有效结合;同时,氧化钛纳米颗粒具有一定抗菌性,可有效抑制细菌在植入体表面形成菌膜。有研究表明纳米尺度材料对唤起适当细胞反应,调节细胞在材料表面的粘附和分化,促进骨再生,改善并延长植入体使用效果和寿命具有重要作用,所以,纳米生物材料及生物材料表面纳米化已成为生物医用材料领域的研究热点 (Materials Science&Engineering R-Reports, 2010, 70:275-302.)。本申请提出通过采用等离子体浸没离子注入技术对聚醚醚酮材料进行 Ti 离子注入改性,在材料表面引入钛元素,同时在材料表面形成具有纳米结构的原位改性层,赋予材料一定的抗菌性,保持材料力学稳定性的同时大幅提高其生物相容性。

[0007] 在此,本发明提供一种注入钛离子对聚醚醚酮表面进行改性的方法,所述方法使用等离子体浸没离子注入技术在聚醚醚酮的表面进行钛离子注入。

[0008] 通过本发明改性处理得到的聚醚醚酮材料,其表面可获得不同的纳米结构,生物相容性得到显著提高;并具有潜在的骨诱导生长因子和抗菌药物装载前景。细胞增殖实验证实,经过本发明改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮材料表面 MC3T3 成骨细胞增殖明显高于未改性样,可满足医用碳纤维增强聚醚醚酮所需的性能要求。

[0009] 较佳地,使用等离子体浸没离子注入技术在聚醚醚酮的表面进行钛离子注入时,使用纯金属钛作为阴极。采用纯金属钛作为阴极注入钛离子,提高聚醚醚酮的生物相容性的同时仍能保持材料的良好力学性能。

[0010] 较佳地,所述钛离子注入的工艺参数包括:本底真空度为 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,注入电压为 $15 \sim 40 \text{kV}$,注入脉宽为 $50 \sim 600 \mu\text{s}$,注入脉冲频率为 $5 \sim 9 \text{Hz}$,阴极源触发脉宽为 $500 \sim 2000 \mu\text{s}$,注入时间为 $30 \sim 180$ 分钟。

[0011] 进一步优选地,所述注入脉宽为 $200 \sim 600 \mu\text{s}$,所述注入时间为 $60 \sim 180$ 分钟。

[0012] 在一个优选的示例中,所述本底真空度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,所述注入电压为 15kV ,所述注入脉冲频率为 7Hz ,所述注入脉宽为 $450 \mu\text{s}$,所述注入时间为 90 分钟。在又一个优选的示例中,所述本底真空度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,所述注入电压为 30kV ,所述注入脉冲频率为 7Hz ,所述注入脉宽为 $450 \mu\text{s}$,所述注入时间为 120 分钟。

[0013] 本发明中,所述的聚醚醚酮为纯聚醚醚酮材料或碳纤维增强聚醚醚酮材料。

[0014] 当所述的聚醚醚酮为纯聚醚醚酮材料,钛离子注入纯聚醚醚酮表面以使其表面具有纳米颗粒和纳米薄膜。钛元素和纳米结构的引入可以改善纯聚醚醚酮的抗菌性和生物相容性。

[0015] 当所述的聚醚醚酮为碳纤维增强聚醚醚酮材料,钛离子注入碳纤维增强聚醚醚酮表面以使其表面具有多孔和纳米颗粒的多级结构。钛元素和纳米结构的引入显著地改善了碳纤维增强聚醚醚酮的抗菌性和生物相容性。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0017] 经过本发明改性方法处理得到的聚醚醚酮材料,具有一定的抗菌性,同时生物相容性有较大程度的提高。细胞增殖实验结果证实,经过本发明改性方法处理得到的聚醚醚酮材料具有较好的细胞相容性,MC3T3 细胞在改性表面增殖明显高于未改性表面,能满足医用聚醚醚酮材料所需的生物相容性要求。

附图说明

[0018] 图 1 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮表面的扫描电镜形貌对照图,图中:(a) 和 (b) 为未改性碳纤维增强聚醚醚酮,(c) 和 (d) 为改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮;

[0019] 图 2 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮断面的扫描电镜形貌对照图,图中:(a) 和 (c) 为未改性碳纤维增强聚醚醚酮,(b) 和 (d) 为改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮;

[0020] 图 3 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面 XPS 全谱谱图,图中:横坐标表示结合能,纵坐标表示峰强;

[0021] 图 4 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面钛元素的 XPS 高分辨谱谱图,图中:横坐标表示结合能,纵坐标表示峰强;

[0022] 图 5 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面元素深度分布谱图,图中:横坐标表示深度,单位为纳米;纵坐标表示原子百分比例;

[0023] 图 6 是经实施例 5 改性处理得到的纯聚醚醚酮与未改性纯聚醚醚酮表面的扫描电镜形貌对照图,图中:(a)和(b)为未改性纯聚醚醚酮,(c)和(d)为改性处理得到的纯聚醚醚酮;

[0024] 图 7 是经本发明改性处理前后的碳纤维增强聚醚醚酮抗菌实验结果,图中:(a)和(b)表示处理前样品,(c)和(d)表示 Ti-120 样品,Ti-120 表示 30kV 偏压下注入钛离子 120min 的样品;

[0025] 图 8 是经本发明改性处理前后的碳纤维增强聚醚醚酮表面培养 MC3T3 成骨细胞形貌扫描电镜图,图中:(a-i)表示处理前样品($i=1,4$ 和 7),(b-i)表示 Ti-120 样品($i=1,4$ 和 7),Ti-120 表示 30kV 偏压下注入钛离子 120min 的样品;

[0026] 图 9 是经本发明改性处理前后的碳纤维增强聚醚醚酮表面培养 MC3T3 成骨细胞的增殖实验结果,图中:对照表示处理前的碳纤维增强聚醚醚酮材料,Ti-120 表示 30kV 偏压下注入钛离子 120min 的样品。

具体实施方式

[0027] 以下结合下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0028] 本发明公开了一种在医用聚醚醚酮及其衍生复合材料表面进行改性的方法,该方法创新性地提出采用等离子体浸没离子注入技术在纯聚醚醚酮和碳纤维增强聚醚醚酮表面进行钛离子注入,解决现有医用聚醚醚酮材料植入人体后存在的生物相容性不佳和骨组织长入难等问题。

[0029] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0030] 一种医用聚醚醚酮材料的表面改性方法,包括:使用钛离子注入法对纯聚醚醚酮及碳纤维增强聚醚醚酮材料进行表面改性,在纯聚醚醚酮表面形成纳米颗粒结构,在碳纤维增强聚醚醚酮表面构建多孔和纳米颗粒共存结构。

[0031] 作为优选方案,采用等离子体浸没离子注入(PIII)技术在医用聚醚醚酮材料表面注入钛离子。

[0032] 优选地,采用等离子体浸没离子注入技术在医用聚醚醚酮材料表面注入钛离子时,优选纯钛作为阴极。

[0033] 所述钛离子注入的工艺参数包括:本底真空度为 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,注入电压为 $15 \sim 40 \text{kV}$,注入脉宽为 $50 \sim 600 \mu\text{s}$ (优选 $200 \sim 600 \mu\text{s}$),注入脉冲频率为 $5 \sim 9 \text{Hz}$,阴极源触发脉宽为 $500 \sim 2000 \mu\text{s}$,注入时间为 $30 \sim 180$ 分钟(优选 $60 \sim 180$ 分钟)。

[0034] 在一个尤其优选的示例中,采用等离子体浸没离子注入技术在医用聚醚醚酮材料表面注入钛离子的工艺参数优选为:本底真空度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,注入电压为 15kV ,注入脉宽为 $450 \mu\text{s}$,注入脉冲频率为 7Hz ,阴极源触发脉宽为 $500 \mu\text{s}$,注入时间为 90 分钟。

[0035] 在又一个尤其优选的示例中,采用等离子体浸没离子注入技术在医用聚醚醚酮材料表面注入钛离子的工艺参数优选为:本底真空度为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$,注入电压为 30kV ,注入脉宽为 $450 \mu\text{s}$,注入脉冲频率为 7Hz ,阴极源触发脉宽为 $500 \mu\text{s}$,注入时间为 120 分钟。

[0036] 上述的聚醚醚酮材料为纯聚醚醚酮材料或碳纤维增强聚醚醚酮材料。

[0037] 经过本发明改性方法处理得到的聚醚醚酮材料,具有一定的抗菌性,同时生物相容性有较大幅度的提高。细胞增殖实验结果证实,经过本发明改性方法处理得到的聚醚醚酮材料具有较好的细胞相容性,MC3T3 细胞在改性表面增殖明显高于未改性表面,能满足医用聚醚醚酮材料所需的生物相容性要求。例如,经过本发明表面改性处理得到的纯聚醚醚酮表面分布有纳米颗粒和纳米薄膜,钛元素和纳米结构的引入可以改善纯聚醚醚酮的抗菌性和生物相容性。参见图 6,1 其示出改性处理得到的纯聚醚醚酮与未改性纯聚醚醚酮表面的扫描电镜形貌对照图,图中:(a) 和 (b) 为未改性纯聚醚醚酮,(c) 和 (d) 为改性处理得到的纯聚醚醚酮,由图 6 可见:经本实施例改性处理得到的纯聚醚醚酮表面具有明显的纳米颗粒结构,颗粒粒径约为 10nm 左右,且纳米颗粒分布比较均匀。

[0038] 又,例如,经过本发明表面改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面分布有 100nm 左右孔结构,孔结构中分布有粒径大小为 10nm 左右的纳米颗粒。钛元素和纳米结构的引入显著地改善了碳纤维增强聚醚醚酮的抗菌性和生物相容性。图 1 和图 2 分别示出经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮表面的扫描电镜形貌对照图和断面的扫描电镜形貌对照图,图 1 中,(a) 和 (b) 为未改性碳纤维增强聚醚醚酮,(c) 和 (d) 为改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮,图 2 中,(a) 和 (c) 为未改性碳纤维增强聚醚醚酮,(b) 和 (d) 为改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮。由图 1 和图 2 可见:经本实施例改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面具有明显的孔结构,孔结构深度约为 700nm-800nm,孔结构中分布有粒径为 10nm 左右的氧化钛纳米颗粒,且纳米颗粒分布比较均匀。图 3 是经本实施例改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮材料表面 XPS 全谱谱图。图 4 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面钛元素的 XPS 高分辨谱谱图。图 5 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面元素深度分布图。由图 3、图 4 和图 5 可知:使用等离子体浸没离子注入技术可以将钛元素引入至聚醚醚酮表面,表面钛元素以氧化钛形式存在,钛元素在分布较大深度范围,且元素含量随深度增加而降低。图 7 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性样细菌形貌图。由图 7 可知:改性样品表面细菌较少,且细菌失去原有的饱满圆润形态,具有不同程度的变形扭曲,表明改性材料对金黄色葡萄球菌具有一定抗菌性。图 8 是经本发明改性处理前后的碳纤维增强聚醚醚酮表面 MC3T3 成骨细胞形貌扫描电镜图,图中:(a-i) 表示处理前样品 (i=1、4 和 7),(b-i) 表示 Ti-120 样品 (i=1、4 和 7)。由图 8 可知:改性样品细胞伪足伸展更多,形态更为铺展,显示出改性样品具有更好的细胞相容性。图 9 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮的 MC3T3 细胞增殖实验统计结果。由图 9 可见:MC3T3 细胞在经上述实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面增殖情况明显好于未改性碳纤维增强聚醚醚酮,显示出改性样品具有较好的生物相容性。

[0039] 下面进一步举例实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,而不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即、本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0040] 实施例 1

[0041] 10mm×10mm×1mm 的碳纤维增强聚醚醚酮经过抛光处理后,依次用丙酮和去离子水超声清洗干净,每次 30min,清洗后置于 80℃烘箱中烘干并妥善保存。采用等离子体浸没离子注入技术,将钛离子注入碳纤维增强聚醚醚酮基体其具体的工艺参数见表 1 所示,所获得样品编号 Ti-120。

[0042] 表 1 钛离子注入参数:

注入偏压 (kV)	30	脉宽 (μ s)	450
注入时间 (min)	120	本底真空 (Pa)	3.5×10^{-3}
阴极触发脉宽 (μ s)	500	频率 (Hz)	7

[0043] 图 1 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮表面的扫描电镜形貌,图中:(a)和(b)为未改性碳纤维增强聚醚醚酮,(c)和(d)为改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮。图 2 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮断面的扫描电镜形貌,图中:(a)和(c)为未改性碳纤维增强聚醚醚酮,(b)和(d)为改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮。由图 1 和图 2 可见:经本实施例改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面具有明显的孔结构,孔结构深度约为 700nm-800nm,孔结构中分布有粒径为 10nm 左右的氧化钛纳米颗粒,且纳米颗粒分布比较均匀。

[0044] 图 3 是经本实施例改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮材料表面 XPS 全谱谱图。图 4 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面钛元素的 XPS 高分辨谱谱图。图 5 是经实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面元素深度分布图。由图 3、图 4 和图 5 可知:使用等离子体浸没离子注入技术可以将钛元素引入至聚醚醚酮表面,表面钛元素以氧化钛形式存在,钛元素在分布较大深度范围,且元素含量随深度增加而降低。

[0045] 实施例 2

[0046] 10mm×10mm×1mm 的碳纤维增强聚醚醚酮经抛光处理后,依次用丙酮和去离子水超声清洗干净,每次 30min,清洗后置于 80℃烘箱中烘干并妥善保存。采用等离子体浸没离子注入技术,将钛离子注入碳纤维增强聚醚醚酮基体,其具体的工艺参数见表 2 所示:

[0047] 表 2 钛离子注入参数:

注入偏压 (kV)	30	脉宽 (μ s)	450
注入时间 (min)	120	本底真空 (Pa)	3.5×10^{-3}
阴极触发脉宽 (μ s)	500	频率 (Hz)	5

[0048] 实施例 3

[0049] 10mm×10mm×1mm 的碳纤维增强聚醚醚酮经过抛光处理后,依次用丙酮和去离子水超声清洗干净,每次 30min,清洗后置于 80℃烘箱中烘干并妥善保存。采用等离子体浸没离子注入技术,将钛离子注入碳纤维增强聚醚醚酮基体,其具体的工艺参数见表 3 所示:

[0050] 表 3 钛离子注入参数:

注入偏压 (kV)	30	脉宽 (μ s)	450
注入时间 (min)	120	本底真空 (Pa)	3.5×10^{-3}
阴极触发脉宽 (μ s)	500	频率 (Hz)	9

[0051] 实施例 4

[0052] 10mm×10mm×1mm 的碳纤维增强聚醚醚酮经过抛光处理后,依次用丙酮和去离子水超声清洗干净,每次 30min,清洗后置于 80℃烘箱中烘干并妥善保存。采用等离子体浸没离子注入技术,将钛离子注入碳纤维增强聚醚醚酮基体,其具体的工艺参数见表 4 所示:

[0053] 表 4 钛离子注入参数：

注入偏压 (kV)	15	脉宽 (μs)	450
注入时间 (min)	60	本底真空 (Pa)	3.5×10^{-3}
阴极触发脉宽 (μs)	500	频率 (Hz)	7

[0054] 实施例 5

[0055] 10mm×10mm×1mm 的纯聚醚醚酮经过抛光处理后,依次用丙酮和去离子水超声清洗干净,每次 30min,清洗后置于 80℃烘箱中烘干并妥善保存。采用等离子体浸没离子注入技术,将钛离子注入纯聚醚醚酮基体,其具体的工艺参数见表 5 所示：

[0056] 表 5 钛离子注入参数：

注入偏压 (kV)	15	脉宽 (μs)	450
注入时间 (min)	90	本底真空 (Pa)	3.5×10^{-3}
阴极触发脉宽 (μs)	500	频率 (Hz)	7

[0057] 图 6 是经实施例 5 改性处理得到的纯聚醚醚酮与未改性纯聚醚醚酮表面的扫描电镜形貌对照图,图中:(a)和(b)为未改性纯聚醚醚酮,(c)和(d)为改性处理得到的纯聚醚醚酮。由图 6 可见:经本实施例改性处理得到的纯聚醚醚酮表面具有明显的纳米颗粒结构,颗粒粒径约为 10nm 左右,且纳米颗粒分布比较均匀。

[0058] 实施例 6

[0059] 选用金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*),采用抗菌实验评估经上述实施例 1 改性所得碳纤维增强聚醚醚酮材料的抗菌性,利用扫描电子显微镜观察材料表面细菌形貌。具体步骤如下:(1)将使用 75%乙醇灭菌的样品置于培养板中,吸取 60 μL 密度为 10^7cfu/mL 的菌液接种于样品表面,保持湿度大于 90%,置于 36.5℃厌氧恒温箱中培养 24h。(2)取出样品,用 2%戊二醛在室温下固定 24 小时,用 PBS 清洗三遍。(3)用梯度酒精 (30%、50%、75%、90%、95% 和 100%) 对已固定的细菌进行脱水处理。(4)将试样依次置于不同配比的酒精和六甲基二硅胺烷 (HMDS) 的混合溶液 (酒精:HMDS=2:1、1:1、1:2 和 100%HMDS) 中进行干燥,处理时间各 10min。试样喷金后用 SEM 观察样品表面的细菌形态。

[0060] 图 7 是经上述实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性样细菌形貌图。由图 7 可知:改性样品表面细菌较少,且细菌失去原有的饱满圆润形态,具有不同程度的变形扭曲,表明改性材料对金黄色葡萄球菌具有一定抗菌性。

[0061] 实施例 7

[0062] 选用 MC3T3 成骨细胞,采用体外细胞培养实验评估经上述实施例 1 改性处理所得碳纤维增强聚醚醚酮材料的细胞相容性。利用 SEM 观察材料表面细胞形貌,实验步骤如下:(1)将使用 75%乙醇灭菌的样品放入 24 孔培养板中,每孔滴加 1mL 密度为 $5 \times 10^4\text{cell/mL}$ MC3T3 细胞悬液。(2)将细胞培养板放入 5%CO₂ 饱和湿度的细胞培养箱中 36.5℃孵化 18h。(3)吸去细胞培养液,用 PBS 清洗样品表面后,将样品移至新的 24 孔板内,放入培养箱中继续培养。(4)细胞培养 1、4 和 7 天后,取出样品,用 2%戊二醛在室温下固定 24 小时,用 PBS 清洗三遍。(5)用梯度酒精 (30%、50%、75%、90%、95% 和 100%) 对已固定的细胞进行脱水处理。(6)将试样依次置于不同配比的酒精和六甲基二硅胺烷 (HMDS) 的混合溶液 (酒精:HMDS=2:1、1:1、1:2 和 100%HMDS) 中进行干燥,处理时间各 10min。试样喷金后用 SEM 观察样品表面的细胞形态。

[0063] 图 8 是经本发明改性处理前后的碳纤维增强聚醚醚酮表面 MC3T3 成骨细胞形貌扫描电镜图,图中:(a-i)表示处理前样品 (i=1、4 和 7), (b-i)表示 Ti-120 样品 (i=1、4 和

7)。由图 8 可知：改性样品细胞伪足伸展更多，形态更为铺展，显示出改性样品具有更好的细胞相容性。

[0064] 实施例 8

[0065] 采用 MC3T3 细胞体外培养实验评估经上述实施例 1 改性处理所得碳纤维增强聚醚醚酮材料的细胞相容性。利用 AlamarBlue™ (AbD serotec Ltd, UK) 试剂盒检测细胞在材料表面的增殖情况。方法如下：(1) 将使用 75% 乙醇灭菌的样品放入 24 孔培养板中，每孔滴加 1mL 密度为 5×10^4 cell/mL MC3T3 细胞悬液。(2) 将细胞培养板放入 5%CO₂ 饱和湿度的细胞培养箱中 36.5℃ 孵化 18h。(3) 吸去细胞培养液，用 PBS 清洗样品表面后，将样品移至新的 24 孔板内，放入培养箱中继续培养。(4) 细胞培养 1、4 和 7 天后，吸去原培养液，加入含有 5%AlamarBlue™ 染液的新培养液，将培养板置于培养箱中培养 4h 后，从每孔取出 100 μL 培养液放入 96 孔板中。(5) 利用酶标仪 (BIO-TEK, ELX800) 测量各孔在 570nm 和 600nm 波长下的吸光度值。按照以下公式计算 AlamarBlue™ 被细胞还原的百分率：

[0066] 公式：

[0067]
$$\frac{117216 \times A^{\lambda_1} - 80586 \times A^{\lambda_2}}{155677 \times A^{\lambda_2} - 14652 \times A^{\lambda_1}} \times 100\%$$

[0068] 其中：A 为吸光度值，A⁻ 为阴性对照孔的吸光度值，λ₁=570nm，λ₂=600nm。

[0069] 图 9 是经上述实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮与未改性碳纤维增强聚醚醚酮的 MC3T3 细胞增殖实验统计结果。由图 9 可见：MC3T3 细胞在经上述实施例 1 改性处理得到的碳纤维增强聚醚醚酮表面增殖情况明显好于未改性碳纤维增强聚醚醚酮，显示出改性样品具有较好的生物相容性。

[0070] 产业应用性：本发明的方法简单易控，经过本发明改性处理得到的聚醚醚酮材料，其表面可获得不同的纳米结构，生物相容性得到显著提高；并具有潜在的骨诱导生长因子和抗菌药物装载前景，可满足医用聚醚醚酮所需的性能要求。

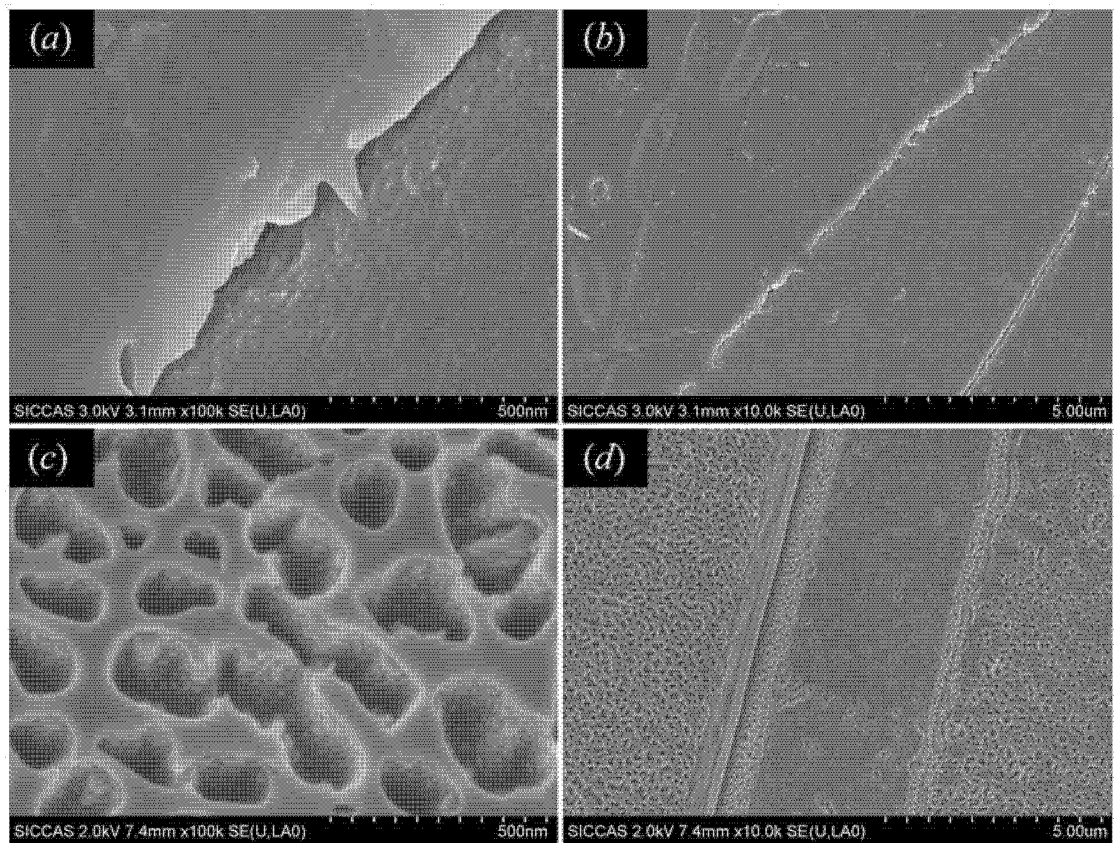


图 1

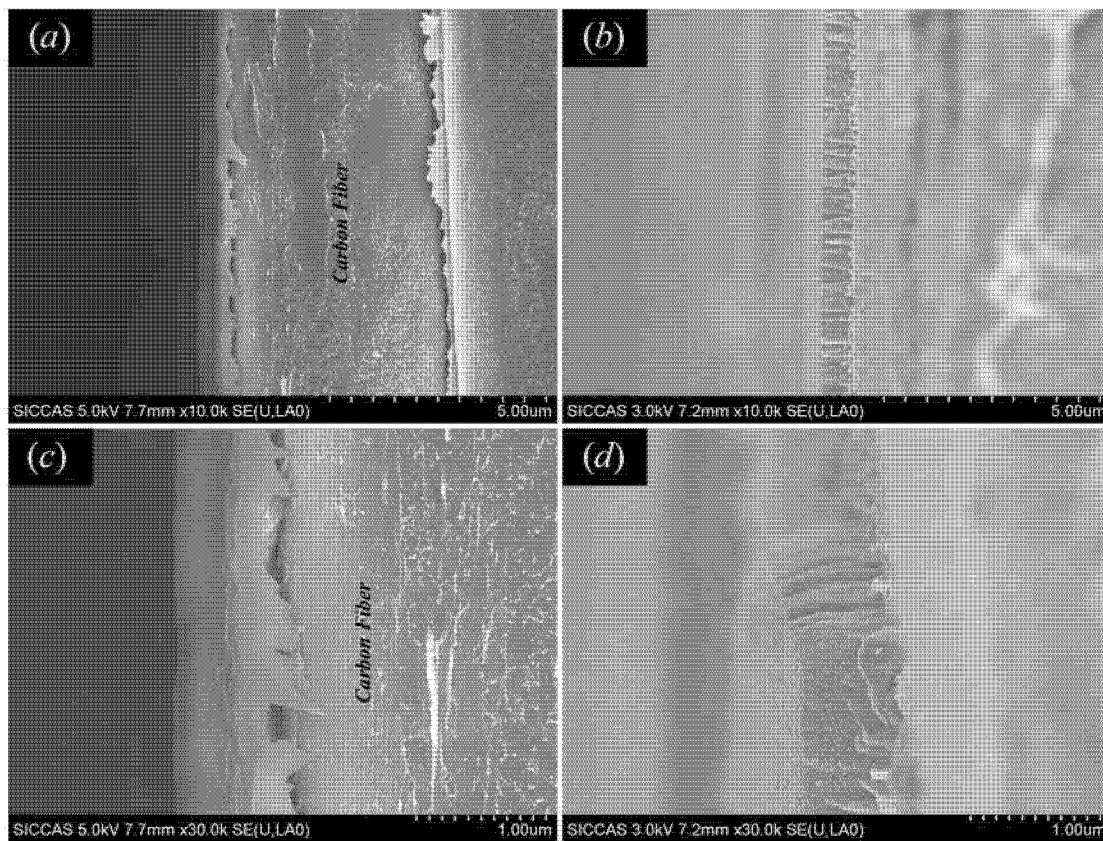


图 2

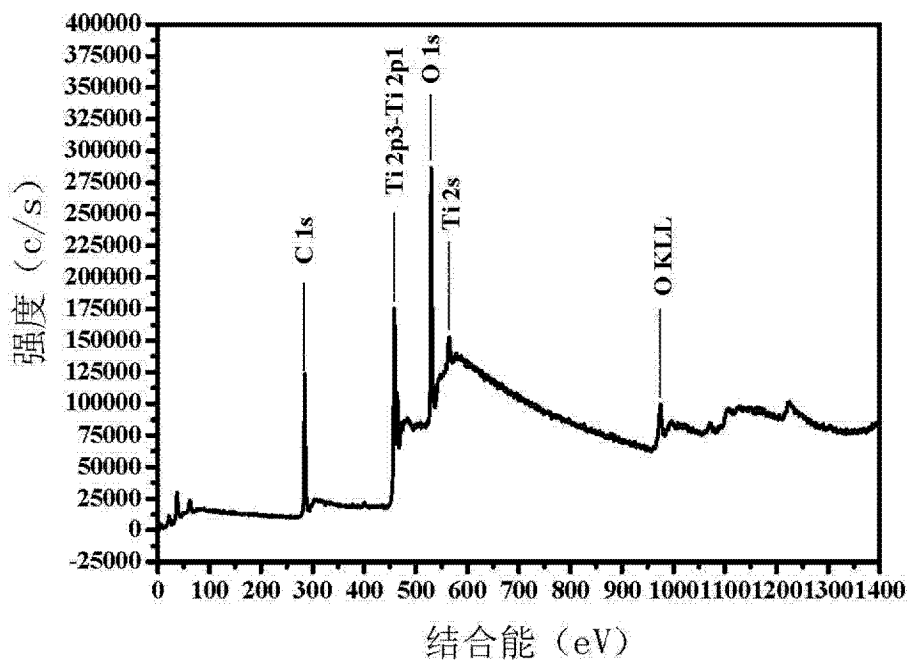


图 3

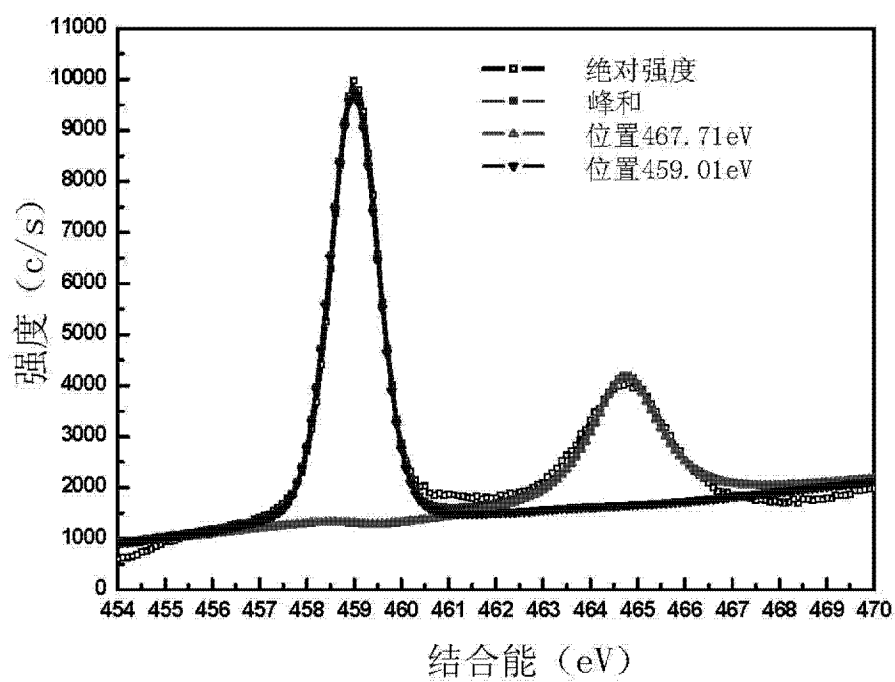


图 4

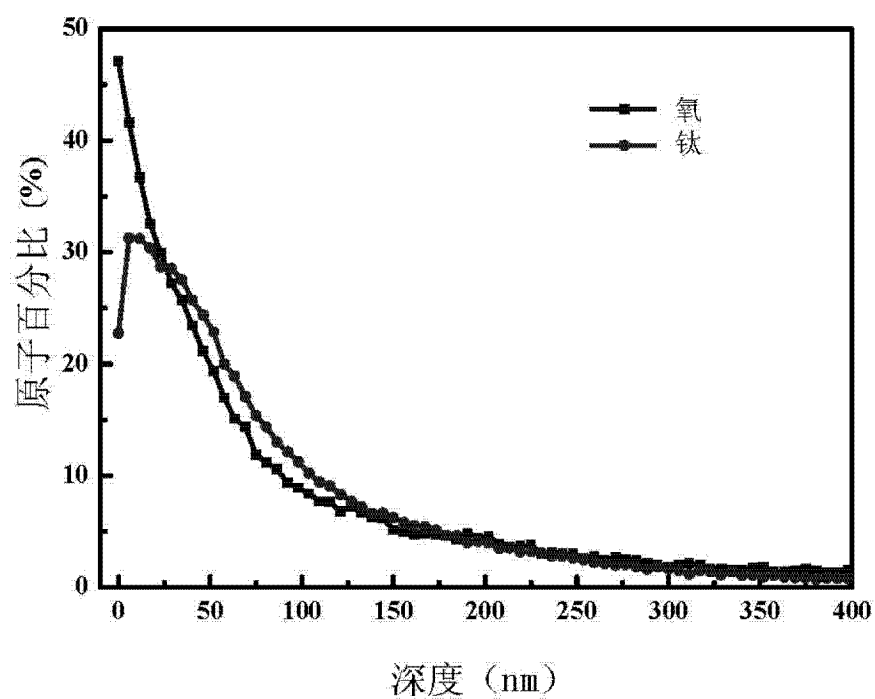


图 5

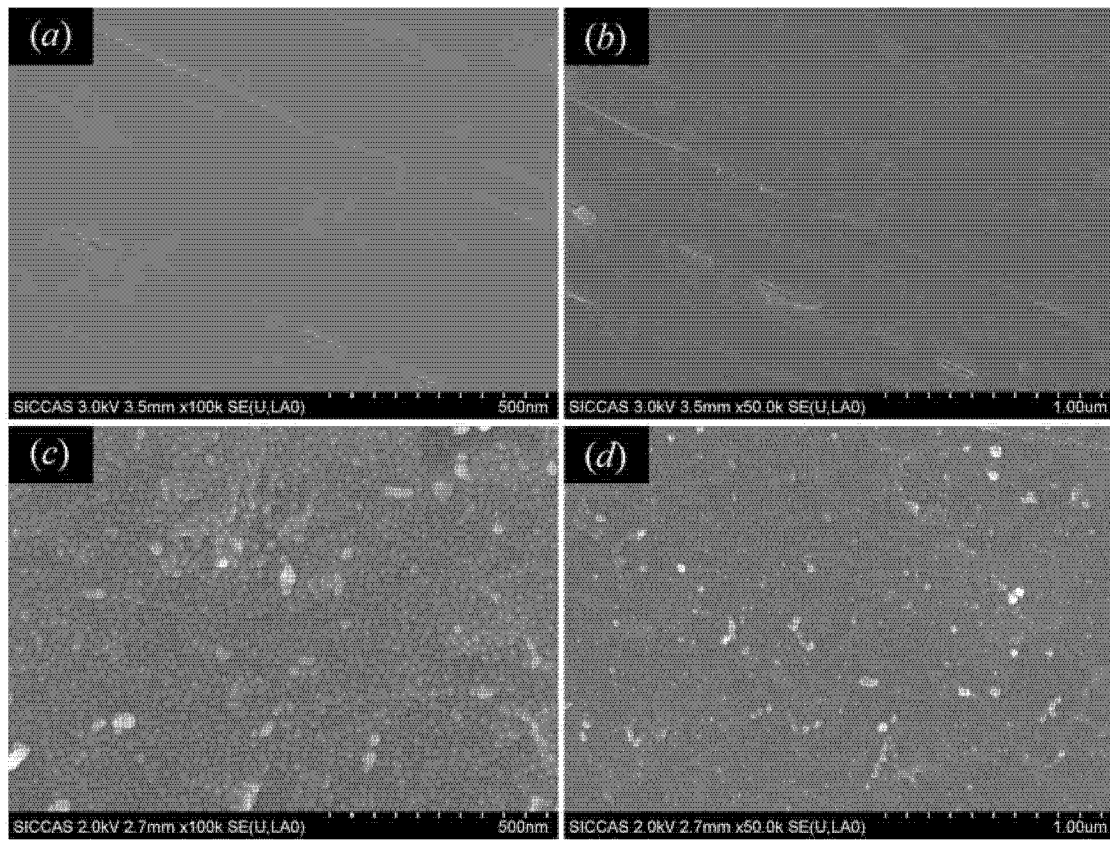


图 6

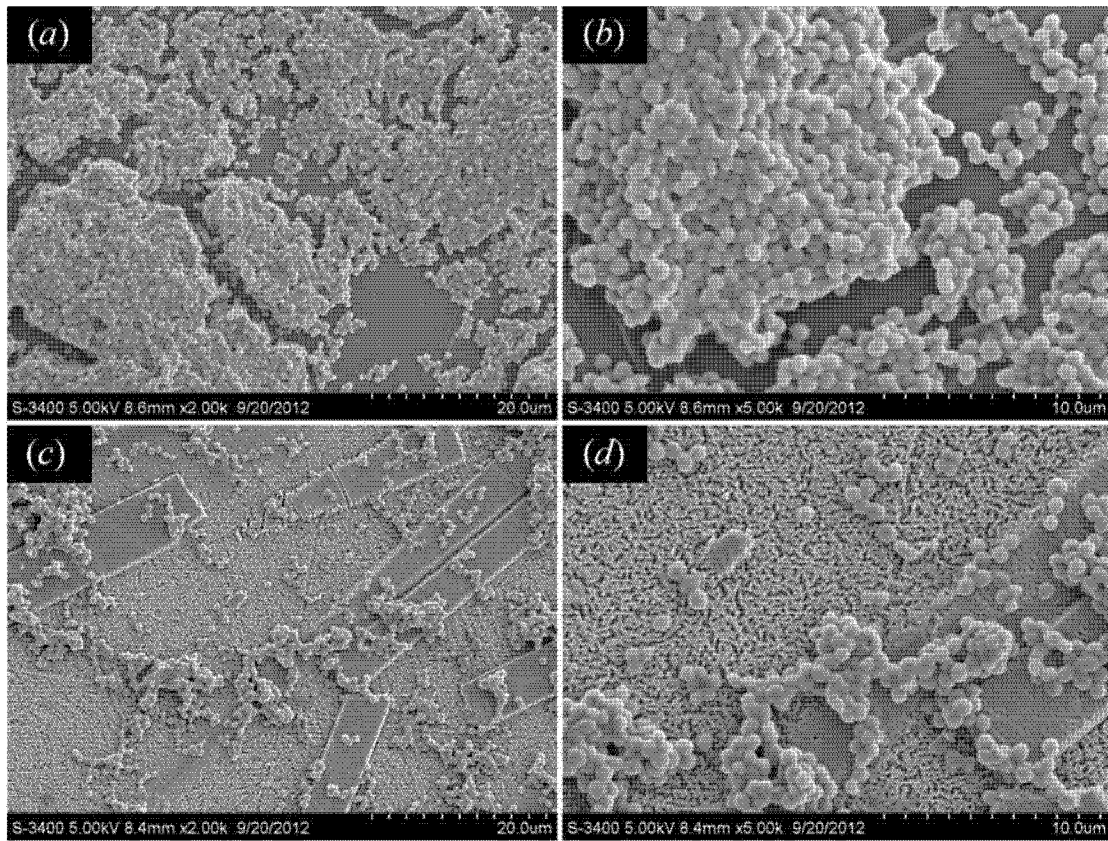


图 7

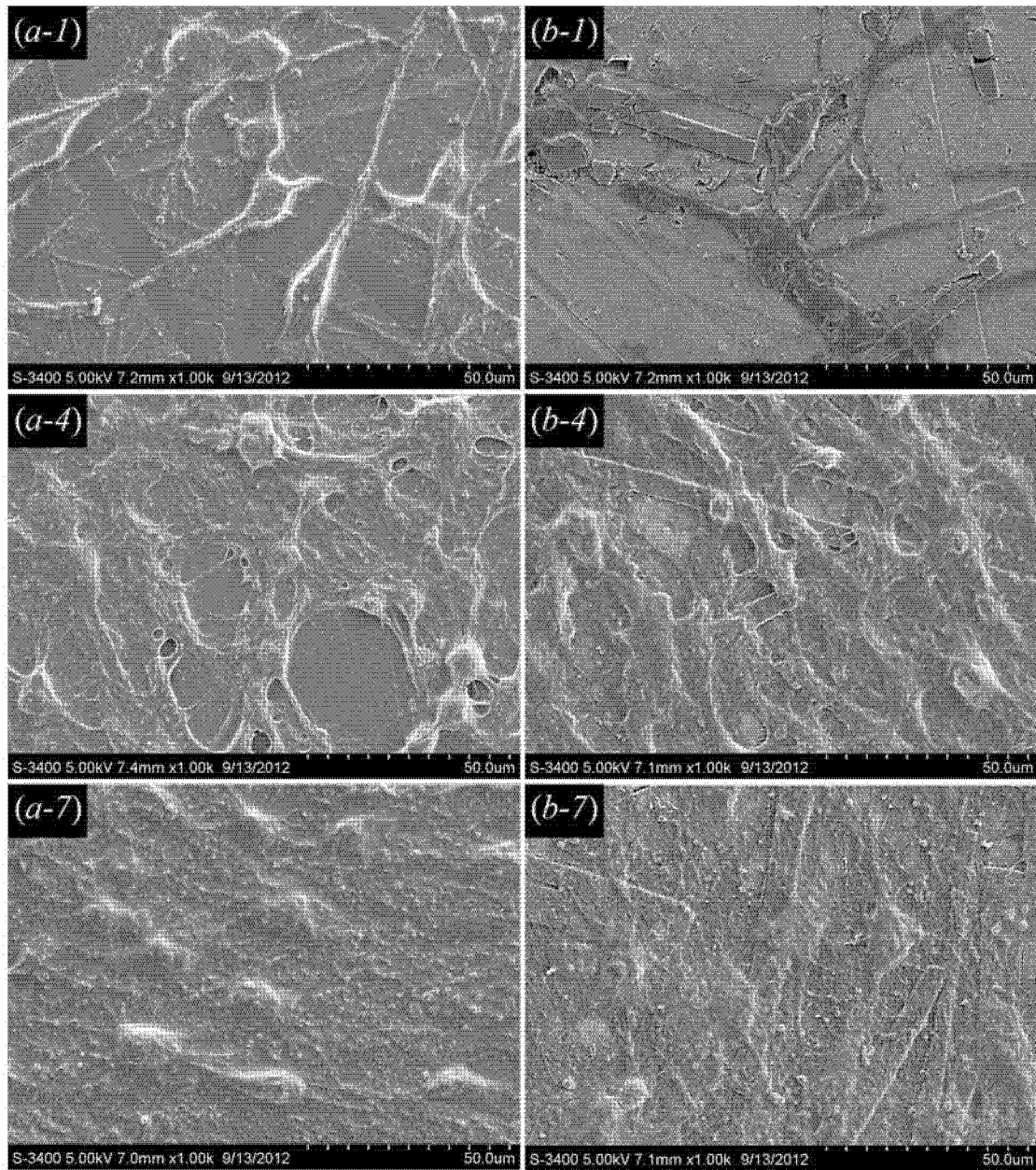


图 8

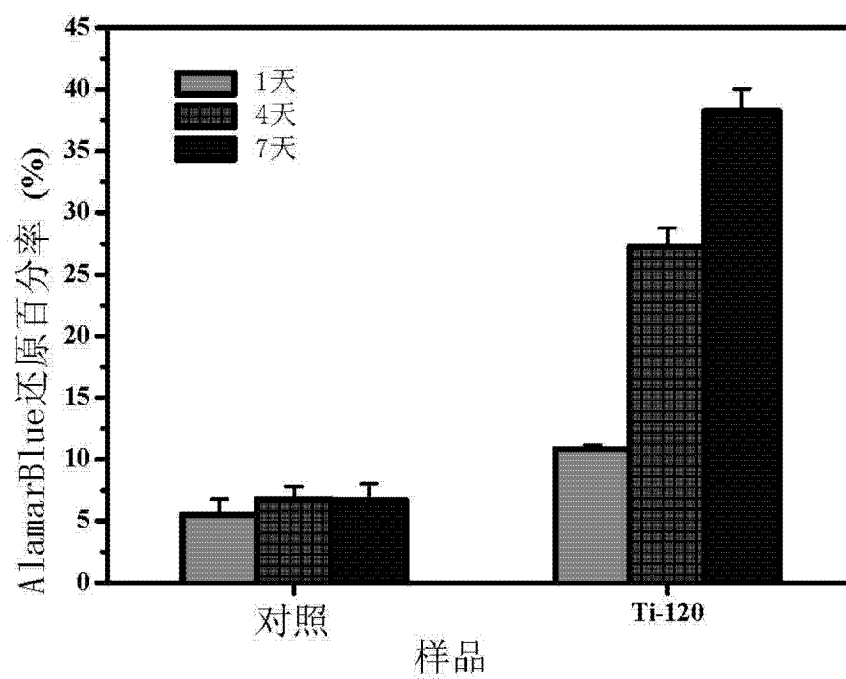


图 9