

基于纳米羟基磷灰石溶胶的 nHA/PA66 复合粉体制备与表征

沈荣臻 陈民芳* 刘德宝 谭军军

(天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300191)

摘要: 本文开发了一种新的制备纳米羟基磷灰石(nHA)/聚酰胺 66(PA66)复合材料的方法。先用明胶包覆 nHA 棒状颗粒,再将其制备成以 *N,N*-二甲基乙酰胺和甘油的混合液为溶剂的稳定溶胶。当 nHA 溶胶与 PA66 溶液混合时,相同的酰胺基团保证了二者之间良好的共混相容性,成功制备了 nHA/PA66 复合材料。X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱分析(FTIR)、透射电镜(TEM)、扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)以及差热分析(DTA)和热重分析(TG)等表征了产物的形貌、结构及成分分布。结果表明,明胶对 nHA 颗粒具有显著的化学包覆作用,使 nHA 溶胶与 PA66 溶液得以均匀混合,均匀分布在 PA66 基体中,二者以氢键结合为一体。

关键词: 羟基磷灰石; 溶胶; 聚酰胺; 复合材料; 溶液混合

中图分类号: O613.62; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0236-07

Preparation and Characterization of nHA/PA66 Composite Based on the Hydroxyapatite Sol

SHEN Rong-Zhen CHEN Min-Fang* LIU De-Bao TAN Jun-Jun

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191)

Abstract: This work developed a novel process for preparing nano hydroxyapatite (nHA)/polyamide66 (PA66) composite. The HA nanorods were coated by Gelatin first, and then dissolved them in the solvent mixed glycerol and *N,N*-dimethylacetamide. A stable sol of nHA was consequently prepared. Due to the Gelatin coated on the surface of nHA contains amide groups to be as the same as PA66, they have good compatibility in the mixture of HA sol and PA66 solution, which resulted in synthesizing nHA/PA66 composite successfully. The morphology, structure and component analysis of composite have been studied using various techniques, such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy with energy spectrum analysis (SEM-EDS), differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that the Gelatin layer firmly coated on the hydroxyapatite nanorods, which would benefit the uniform and good compatibility of both nHA sol and PA66 solution. nHA distributed in PA66 matrix uniformly, they combined through hydrogen bonds.

Key words: nHA; sol; PA66; composite; solution blending

羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)与天然骨成分相近,具有良好的生物相容性、可降解及骨传导性,作为非承重骨替代材料已应用于医学临床^[1-4]。但由

于其脆性大和强度低的局限,需要与高分子材料复合才能提高机械性能,达到承重骨替代材料的使用要求。

收稿日期:2008-08-25。收修改稿日期:2008-11-10。

国家自然科学基金资助项目(No.50572068)。

*通讯联系人。E-mail:mfchen@tjut.edu.cn

第一作者:沈荣臻,女,26岁,硕士研究生;研究方向:生物复合材料。

目前制备的 HA 复合材料中,以明胶和胶原为基体的复合材料虽然有良好的生物相容性和活性,但其整体力学性能仍显不足,难以承受负荷和冲击力^[5-10]。聚乙烯等与 HA 构成的复合材料兼顾了 HA 的活性和高分子的韧性,机械强度明显提高,但 HA 粒子与基体间为机械结合。这类材料通常是将烧结的 HA 或其他陶瓷研磨后与高分子溶液混匀制成,两相间缺乏稳定化学键的结合,界面结合强度低^[11,12]。另外,在体外实验中,Sun 的研究^[13]表明,烧结 HA 颗粒对成骨细胞生长具有一定的抑制作用。因此,整体上被认为是生物相容的烧结羟基磷灰石以颗粒的形式能导致炎症反应。且据报道,HA/聚乙烯复合材料的降解产物是有毒的^[14]。

聚酰胺 66(Polyamide 66, PA66)是一类重要的工程和医用高分子材料,具有优异的生物安全性和力学性能,其刚度超过相同分子量的聚乳酸及聚乙烯。因此,PA66 在临床上被用作缝合线、人工皮肤等^[15]。PA66 分子结构中含有大量的极性酰胺基团(-CO-NH-),分子间能形成氢键,与构成骨的有机质胶原纤维(collagen fiber, CF)结构相似,其降解产物己二胺和己二酸在体内还可起到抗菌的作用^[16]。研制 HA/PA66 复合材料,不仅可提高材料的韧性,满足骨植入替代材料的机械强度要求,同时 HA 的骨引导性还提供了良好的骨细胞生长环境。李玉宝等^[17,18]通过 PA66 对纳米 HA 颗粒的增韧,设计出兼具生物活性及生物相容性的硬组织修复材料,其综合力学性能与自然骨的力学性能匹配,是一种新型的硬组织修复替代材料。

对于有机-无机复合生物材料来说,保持无机相在有机基质中的均匀分散对提高材料的机械性能和生物相容性起着关键的作用^[19]。基于这一点,本文发明了一种 HA/PA66 复合材料的制备方法,先将 HA 纳米棒进行表面改性,在 HA 水溶胶的基础上^[20-24],继而制备成稳定的非水溶胶,再与 PA66 溶液共混,以提高 HA 在 PA66 基体中的均匀分布和二者之间的有效键合。为制备高性能有机/无机复合材料开辟了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

以硝酸钙[Ca(NO₃)₂·4H₂O, A.R.]、磷酸铵[(NH₄)₃PO₄·3H₂O, A.R.]、明胶[Gelatin, A.R.]、甘油及 *N,N*-二甲基乙酰胺[C₄H₉NO, 简称 DMAC, A.R.]为原料制备

nHA 溶胶。分子量 18000 的聚酰胺 66[简称 PA66, 日本产]为复合材料基体。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max/2500PC, 日本)分析反应产物物相;傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR, 560E.S.P, 美国)分析产物振动基团的类型;高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010HR, 美国)和场发射扫描电子显微镜(FSEM, JSM-6700F, 日本)对样品的微观形貌进行观察,能谱(EDS)分析产物的成分;利用日本理学标准型 TG-DTA 分析仪对反应产物进行热分析,参比物为 Al₂O₃,升温速率 10 °C·min⁻¹,测试温度范围为 25~800 °C。

1.2 实验过程

1.2.1 HA 溶胶的制备

按照 $n_{Ca}:n_P=1.67$ (物质的量比)称量 Ca(NO₃)₂·4H₂O 和 (NH₄)₃PO₄·3H₂O,并分别用去离子水配成 100 mL 水溶液。先将 Ca(NO₃)₂ 溶液全部移入三口烧瓶,再加入 0.1 g·mL⁻¹ 的明胶水溶液 100 mL 及 120 mL 甘油,加热混合溶液到 90 °C,用 NaOH 溶液调节反应 pH 值至 9,开始滴加(NH₄)₃PO₄ 溶液,同时剧烈搅拌。整个实验过程中保持反应温度及反应体系的 pH 值恒定。滴加完毕后,恒温搅拌 30 min。升高体系温度,在水蒸发的同时加入等量的 DMAC,直至水蒸发完全,得到 nHA 非水溶胶。

1.2.2 HA/PA66 复合材料的制备

将 PA66 溶于甲酸中。按照 PA66 与 nHA 质量比为 40%将 PA66 溶液缓慢加入到 nHA 溶胶中,控制反应温度在 90 °C 左右,强力搅拌 2.5 h,使 nHA 颗粒在 PA66 中均匀分布并与之复合。将制备的共混液用不小于 10000 r·min⁻¹ 的转速离心 10 min 以上,使沉降物与上层液分离。再将产物用蒸馏水清洗 4~6 遍,乙醇清洗 1~2 遍。少量产物用蒸馏水稀释后滴在铜网上用于 SEM、EDS 和 TEM 观察及分析。大部分产物在 65 °C 温度下干燥 24 h,得到基于 nHA 溶胶制备的 nHA/PA66 复合粉体,称为 nHA/PA66-G。

为了显示基于溶胶方法制备复合材料的优势,按照 $n_{Ca}:n_P=1.67$ (物质的量比)称量 Ca(NO₃)₂·4H₂O 和 (NH₄)₃PO₄·3H₂O,并分别用去离子水配成 100 mL 水溶液。先将 Ca(NO₃)₂ 溶液全部移入三口烧瓶,用 NaOH 溶液调节反应 pH 值至 9,开始滴加(NH₄)₃PO₄ 溶液,同时剧烈搅拌。整个实验过程中保持 90 °C 及反应体系的 pH 值恒定。得到无明胶修饰的纯

nHA 悬浊液。然后按照上述方法合成 nHA 含量为 40% 的 nHA/PA66 复合物, 并直接命名为 nHA/PA66。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a) 为纯 nHA 粉体的 XRD 衍射谱, 图中可见典型的 HA(002)、(211) 及 (300) 晶面的衍射峰。在图 1(c) 显示的纯 PA66 的 XRD 衍射谱中, 2θ 为 20.36° 和 23.88° 有 2 个衍射峰, 它们分别对应 PA66 的 α_1 晶型和 α_2 晶型^[25]。图 1(b) 给出了基于溶胶制备的 nHA/PA66-G 复合粉末的 XRD 衍射谱, 其中表征 HA 晶体的 2θ 位于 25.9° 、 31.8° 、 40.0° 、 46.7° 和 49.5° 的 4 个特征峰都一一出现了。同时, 2θ 在 $20^\circ \sim 24^\circ$ 所表征的 PA66 晶体的衍射峰也明显存在。说明采用 nHA 溶胶与 PA66 溶液共混, 既实现了二者的原位复合又没有影响彼此的结构特性。但从图中也可以看出, PA66 中代表 α_1 晶型和 α_2 晶型的衍射峰由原来的 20.36° 和 23.88° 偏移到 20.12° 和 23.70° , 即复合后向小角度方向产生了一定的偏移, 同时 23.88° 处代表 α_2 晶型的峰强度不但有所减弱, 而且形状变宽, 说明明胶改性 HA 的加入部分破坏了 PA66 分子链间的有序排列^[26], 使其结晶度有所下降。明胶是一种非晶态的高聚物, 在 2θ 为 20° 附近有一个弥散的衍射宽峰, 但在复合材料中该峰的位置与 PA66 的位置重叠, 在图上无法分辨。在图 1(d) 由 nHA 悬浮液制备的 nHA/PA66 复合材料的 XRD 衍射谱中, 同样存在 PA66 和 HA 的特征峰, 但相对衍射谱(c)来说, nHA/

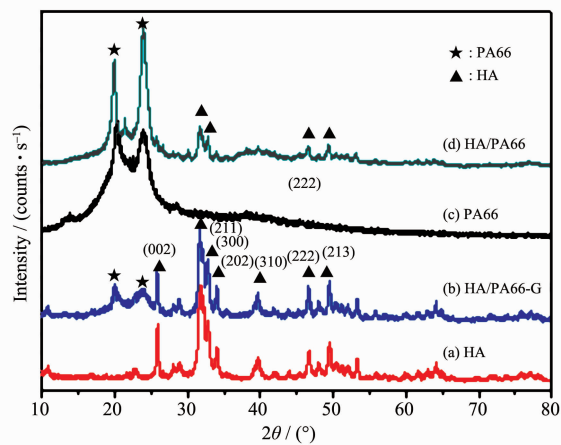


图 1 nHA、PA66、nHA/PA66-G 和 HA/PA66 复合物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of nHA, PA66, nHA/PA66-G and nHA/PA66 composite

PA66 复合材料中 HA 的特征峰强度显著下降, 而 PA66 峰的强度却显著增加。说明 nHA/PA66-G 复合材料中经过明胶表面改性的 nHA, 更容易与 PA66 产生化学键合, 原位复合的效率, 复合物中 nHA 的含量得以保证。而表面没有明胶包覆的 HA 悬浮液在与 PA66 甲酸溶液反应共混时, 裸露的 nHA 遇到酸性溶液会部分溶解, 导致其含量下降, 达不到设计比例。这充分显示了基于溶胶方法制备 nHA/PA66 复合材料的优越性。

2.2 FTIR 分析

图 2 为 nHA、PA66 及 nHA/PA66-G 和 nHA/PA66 复合材料的红外光谱图, 在 HA/PA66-G 的红外图谱中, 波数 935 cm^{-1} 对应着 P-N-C 基团的振动峰, 与纯 HA 的谱峰对比, 这显然是复合反应产物中出现的新的振动峰, 同时 1034 cm^{-1} 处代表 PO_4^{3-} 的振动峰强度相对纯 HA 有所减弱。我们以往的研究结果^[20]表明, 这是羟基磷灰石中的 PO_4^{3-} 基团与明胶中的酰胺基团反应的结果。另外, 在 HA/PA66-G 复合材料的图谱中波数 1417 cm^{-1} 处还出现了一个新峰, 该峰归属于 $[\text{COO}-]$ 的 C-O 伸缩振动。这是明

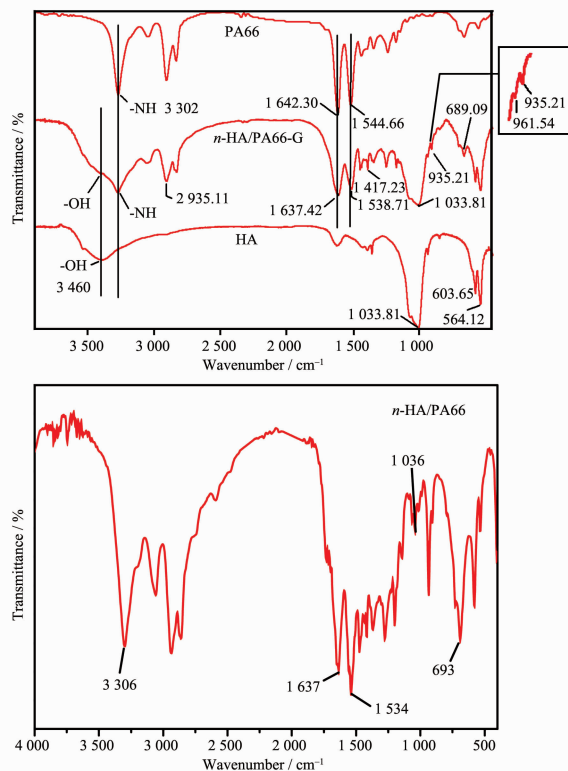


图 2 nHA、PA66、nHA/PA66-G 和 HA/PA66 复合物的红外图谱

Fig.2 IR spectra of nHA, PA66, nHA/PA66-G and HA/PA66 composite

胶中的-COOH 基团在 $\text{pH} > 6$ 的情况下被离子化,而与 HA 中的 Ca^{2+} 离子通过电荷引力而形成的离子键。正因为如此,明胶才能通过化学键合紧密地包裹在羟基磷灰石颗粒的表面,从而产生足够的排斥力,使 nHA 颗粒空间稳定,溶胶得以形成。

此外,波数 1642.30 、 692 和 1544.66 cm^{-1} 的峰位分别归属于 PA66 中酰胺基团 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 N-H 的弯曲振动,它们在基于溶胶制备的复合粉体中分别蓝移到 1637.42 、 689 和 1538.71 cm^{-1} 的位置。这是由于 PA66 中的酰胺基团与明胶大分子侧链上 $-\text{OH}$ 、 N-H 等极性基团之间形成了分子间氢键的结果,二者之间也因此而具有良好的相容性。同时,波数 3301 cm^{-1} 处的特征峰归属于 PA66 的 N-H 伸缩振动,复合后,谱带的吸光度减小,宽度增加,移动到 3304 cm^{-1} 处。可能的原因是,当 nHA 加入至 PA66 后,由于 nHA 晶体尺寸细小,分散在 PA66 纤维间,使得原先 PA66 分子间或分子内形成的氢键被上述新形成的氢键所取代,降低了 PA66 相中的氢键密度,导致 PA66 的酰胺带强度减小。图中 2935 和 2860 cm^{-1} 分别归属于 PA66 中 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动和 $-\text{CH}$ 的伸缩振动^[27],它们在复合粉体中也

都对存在。以上分析进一步证明,基于溶胶制备的 nHA/PA66-G 复合粉体中 HA 和 PA66 的特征峰依然存在,二者的结构特性没有因为复合而改变,这与 XRD 的分析的结果相一致。而这些特征峰的规律性蓝移及有别于二者的新峰位的出现表明了二者之间的化学键合。

对比分析由悬浮液制备的 HA/PA66 复合粉体的红外光谱,表征 PA66 中基团的特征峰位分别位于 693 、 1534 、 1637 和 3306 cm^{-1} 处,相对于纯 PA66 而言,峰的位置都有不同的程度的偏移,但有蓝移也有红移,规律性差,且谱图中没有区别于 PA66 和 HA 的新特征峰。说有一定量的 HA 结合到 PA66 中,但随意性较大。此外,从谱图中明显看出, 1036 cm^{-1} 处代表的 HA 中 PO_4^{3-} 峰-峰强度相对纯 HA 及 nHA/PA66-G 复合粉体中的强度大大降低,而且 O-H 的峰在图上也很不明显。分析认为这可能是 HA/PA66 复合物中 HA 的含量较小所致。这也与 XRD 的分析的结果有较好的一致性。

根据上述实验结果,将基于溶胶制备的 HA/PA66-复合粉体中 nHA、明胶和 PA66 之间的界面结合原理示于图 3:

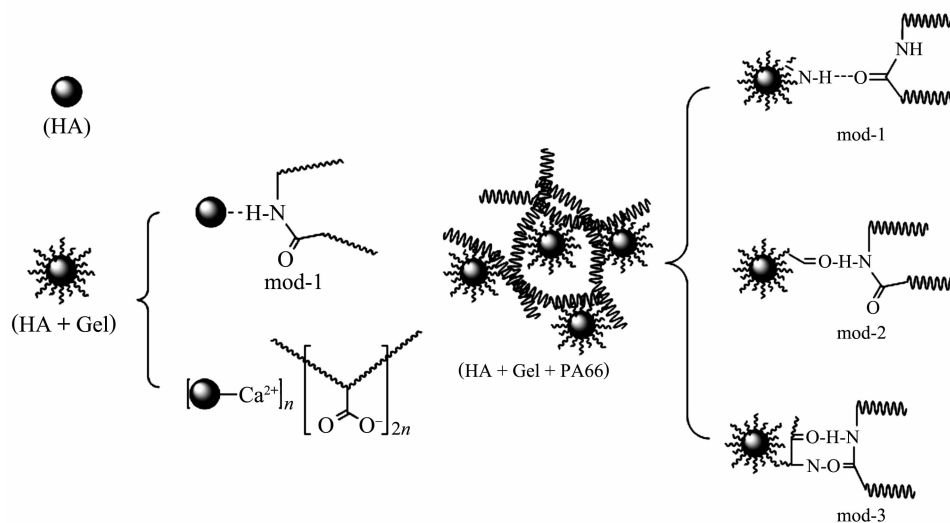


图 3 nHA/PA66-G 复合物的界面结合原理

Fig.3 Interfacial bondage mechanism of nHA/PA66-G composite

2.3 复合粉体的热分析

图 4 是 HA、PA66、HA/PA66 和 nHA/PA66-G 复合材料样品的热重分析和差热分析曲线。从理论上讲,HA 在测试温度范围内是相对稳定的,但图中可看出,在测量温度范围内纯 HA 的失重率约为 7%,这可能是 HA 中所含的水分及杂质挥发的结果。所以,图中 nHA/PA66-G 的吸热峰主要与 PA66 和明

胶有关。HA/PA66-G 复合材料从室温至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的失重主要是由于样品脱去吸附水和醇造成的,图 4 (a)nHA/PA66-G 复合材料的 254 和 $344 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 两处峰对应明胶分子链上的支链分解或小分子量明胶分解的放热峰。复合材料中 PA66 从 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始熔化并逐步分解,但未失重,较纯 PA66 的熔化温度有所下降,这是因为 HA 的加入破坏了 PA66 基体中氢

键的有序排列,这与红外分析一致。418 ℃是 PA66 分子主链分解的放热峰(见图 4(a)),推测图 4(a)中 500 ℃的放热峰是由于 PA66 和明胶燃烧释放气体和水分导致。因此,在 350~500 ℃范围内 PA66 显著分解,失重率接近 100%。对应复合材料的重量损失也已趋于平缓,二者具有较好的一致性。此外,由 nHA/PA66-G 复合材料的失重可通过下式计算复合材料的重量损失率:

$$\begin{aligned} \text{材料的总失重率}(\%) &= \frac{\text{材料损失的质量}(\text{g})}{\text{材料原始的质量}(\text{g})} \times 100\% \\ &= \frac{2.84}{4.1} \times 100\% = 69\% \end{aligned}$$

测试结果显示,HA/PA66 复合材料的总失重率为 69%,考虑到纯 HA 自身水分杂质失重 7%,复合材料中 HA 的含量约为 40%,除制备过程中多次洗涤、过滤可能造成的一些重量损失外,溶胶与 PA66 甲酸溶液共混时的酸性条件也可能溶解少量 HA,这些都是使 HA 的实际含量与设计比例有所偏差的原因。从图 4(b)中看到 nHA/PA66 复合材料因为 HA 颗粒没有明胶的包覆,所以失重单纯的是因为复合物中 PA66 分解燃烧,失重趋势与纯 PA66 相

似。同时因为复合少量 HA 的关系,HA/PA66 复合材料的分解温度相较纯 PA66 有所降低,从 330~680 ℃之间复合材料重量显著下降,从 TG 图中可以得知 HA/PA66 复合材料中 HA 的含量为 12%,同样考虑到纯 HA 自身水分杂质失重 7%,判断 HA/PA66 复合材料中 HA 的含量约为 20%,是 nHA/PA66-G 复合材料中 HA 含量的一半,除上述原因外,HA 含量减少也是因为无明胶包覆的 HA 颗粒与 PA66 成键几率相对较小。这与红外分析一致。

2.4 产物形貌及成分分析

从上述分析可以看到,无明胶包覆的 HA/PA66 复合物中 HA 含量只能达到 nHA/PA66-G 复合物的一半,显著偏离设计比例。证明使用无表面修饰的 HA 颗粒不能成功地按照设计比例制备 HA/PA66 复合物,因此下面的分析只针对 nHA/PA66-G 复合物进行。

图 5(a)是 nHA/PA66-G 复合粉体物的 SEM 形貌,可见 nHA 溶胶与 PA66 溶液共混后,nHA 被完全包裹在 PA66 内部,试样较薄的部位可见短棒状 nHA 或其露头。图 5(b)是同一试样的 TEM 照片,可见 nHA 呈明显颗粒分布,为直径 25~30 nm,长 50~100 nm 的棒状相。且复合物中,nHA 在 PA66 中的分布是较为均匀的,没有显著的团聚。显然,一定浓度甘油的加入不仅可溶解多余的明胶,还起到了分散纳米羟基磷灰石的作用,有效地减轻了由于包覆 nHA 颗粒的多余明胶所产生的搭桥作用,防止其粘合,更有利于明胶包覆的 nHA 与 PA66 的均匀复合。同时,也注意到 nHA 颗粒的长径比较其溶胶状态时有所下降,这可能是由于复合初期,于 nHA 溶胶中滴加 PA66 甲酸溶液时,甲酸在溶液中的局部浓度较高,导致混合液的 pH 值下降,暂时成酸性,使得 nHA 棒局部溶解断裂,尺寸下降。由于包覆在 HA 表面的明胶起到了良好的保护作用,使其在酸性溶液中并未被完全溶解,只是在局部被溶断,变成尺寸更小的颗粒,总体积分数没有明显减少。同时有文献指出,天然骨组织中的羟基磷灰石正是以数十纳米的晶体形式存在^[28],因此溶解断裂的 HA 棒尺寸与天然骨中的 HA 更相近。扫描电镜能谱分析显示了复合物中所含组分,插图中的成分表给出了相对含量(图 6(a)),显示复合物中 Ca/P 的原子比为 1.65,与理论羟基磷灰石的 Ca/P 原子比值(1.67)极其接近,进一步说明 nHA 溶胶与 PA66 溶液共混过程中 HA 并未发生分解或转变,其成分和结构都

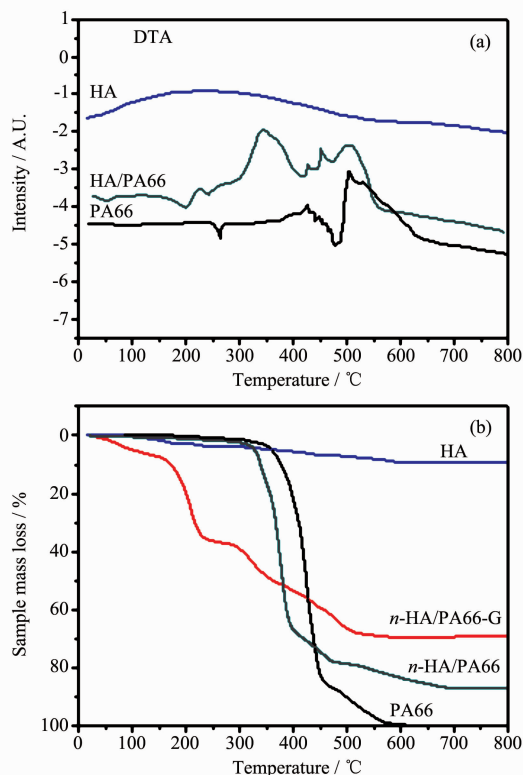


图 4 HA、PA66、HA/PA66 和 nHA/PA66-G 的差热分析(a)和热重分析(b)曲线

Fig.4 DTA (a) and TG (b) curve for HA, PA66, HA/PA66 and nHA/PA66-G

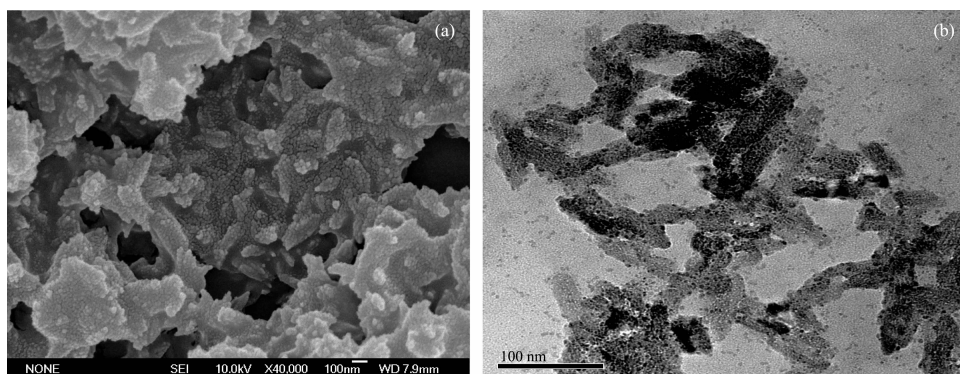


图 5 nHA/PA66-G 复合物(a)SEM 形貌(b)TEM 形貌

Fig.5 (a) SEM and (b) TEM images of nHA/PA66-G composite powder

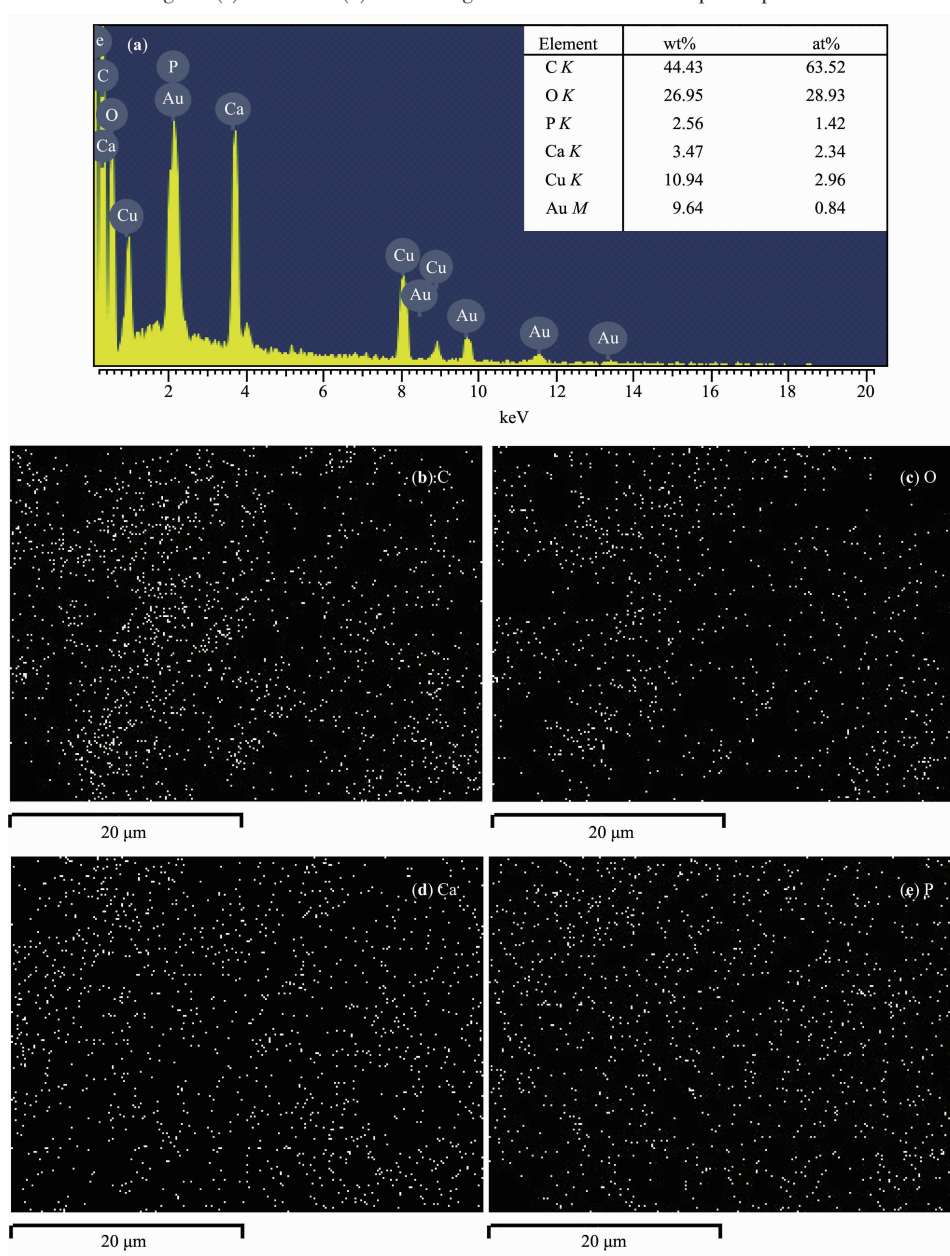


图 6 nHA/PA66-G 复合物的 SEM-EDS 图

Fig.6 SEM-EDS images of nHA/PA66-G composite powder

是稳定的。图 6(a)中的铜来自制备试样的铜网,金是为便于 SEM 清晰成像在制样时喷涂的。复合材料试样中各组分的成分面分布由图 6 (b)、(c)、(d)、(e)给出。显然,无论是 PA66 中所含的 C、O(还应有 H 和 N,但能谱无法显示),还是 nHA 中的 Ca、P、O 组元,都呈均匀分布。表明 HA 的确均匀分布在 PA66 基体中,且含量丰富。

3 结 论

(1) 基于 nHA 非水溶胶与 PA66 甲酸溶液在 95 ℃左右反应 2.5 h, 可形成 nHA 颗粒均匀分布的 HA/PA66-G 复合粉体, 二者未因复合而发生物相变化。

(2) 明胶对 nHA 颗粒具有显著的化学包覆作用,使得 nHA 溶胶与 PA66 形成均匀、良好的共混,并以氢键结合成为一体。

(3) nHA/PA66-G 复合粉体中 nHA 颗粒的 Ca/P 原子比为 1.65,且成分分布均匀。

(4) 采用同样的合成方法,基于 nHA 溶胶及悬浮液合成的 HA/PA66-G 和 HA/PA66 复合粉体中, nHA 颗粒的含量分别为 40%和 20%。说明经明胶改性后的 HA 能更有效的与 PA66 基质发生原位键和,显著提高复合物中 HA 的含量。

参考文献:

- [1] Tanaka T, Hirose M, Kotobuki N, et al. *Materials Science and Engineering C*, **2007**,**27**(4):817~823
- [2] El Hammari L, Lahgizil A, Saoiabi A, et al. *Colloids and Surfaces A*, **2006**,**289**:84~88
- [3] Hardy D C R, Frayssinet P. *Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol.*, **1999**,**9**:75~81
- [4] Gazdag A, Lane J, Glaser D, et al. *J. Am. Acad. Orthop. Surg.*, **1995**,**3**:1~8
- [5] Kikuchi M, Itoh S, Lchinose S, et al. *Biomaterials*, **2001**,**22**(13):1705~1711
- [6] Rodrigues C V M, Serricella P, Linhares A B R, et al. *Biomaterials*, **2003**,**24**:4987~4997
- [7] FENG Qing-Ling(冯庆玲), CUI Fu-Zhai(崔福斋), ZHANG Wei(张伟). *Acta Academiae Medicinae Sinica(Zhongguo Yixue Kexueyuan Xuebao)*, **2002**,**24**(2):124~128
- [8] Wan Y Z, Huang Y, Yuan C D, et al. *Materials Science and Engineering C*, **2007**,**27**(4):855~864
- [9] Ural E, Kesenci K, Fambr L, et al. *Biomaterials*, **2000**,**21**:2147~2154
- [10] Ignjatovic N, Uskokovic D. *Applied Surface Science*, **2004**,**238**:314~319
- [11] Furukawa T, Matsusue Y, Yasunaga T, et al. *Biomaterials*, **2000**,**21**:889~898
- [12] Uskokovic P S, Tang C Y, Tsui C P, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, **2007**,**27**:1559~1564
- [13] Sun J S, Liu H C, Chang W H S, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1998**,**39**:390~397
- [14] LU Zhi-Hua(卢志华), SUN Kang-Ning(孙康宁), LI Ai-Min(李爱民). *Materials Review(Cailiao Daobao)*, **2003**,**17**(9):197~199
- [15] Huang M, Li Y B. *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **2003**,**14**:655~660
- [16] HAN Jin(韩 劲), LI Yu-Bao(李玉宝), YAN Yong-Gang(严永刚), et al. *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2005**,**1**(36):146~149
- [17] Wei J, Li Y B, Chen W Q, et al. *J. Mater. Sci.*, **2003**,**38**:303~306
- [18] Zhang X, Li Y B, Zuo Y, et al. *Composites: Part A*, **2007**,**38**:843~848
- [19] ZUO Yi(左 奕), LI Yu-Bao(李玉宝), WEI Jie(魏 杰). *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2004**,**35**(4):513~516
- [20] Chen M F, Tan J J. *Applied Surface Science*, **2008**,**254**(9):2730~2735
- [21] Tuntuan L I, Akao M, Takagi M. *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **1998**,**9**:631~642
- [22] Aoki Hideo, Aoki H, Kutsuno T. *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **2000**,**11**:67~72
- [23] Eshtiagh-Hosseini H, Housaindokht M R, Chahkandi M. *Materials Chemistry and Physics*, **2007**,**106**:310~316
- [24] Wang D G, Chen C Z, Liu X, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2007**,**57**:237~242
- [25] Wei J, Li Y B, Chen W Q, et al. *J. Mater. Sci.*, **2003**,**38**:303~306
- [26] WANG Ming-Bo(王明波), LI Yu-Bao(李玉宝), MO Yuan-Hua(牟元华), et al. *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2006**,**37**(9):1477~1480
- [27] ZHANG Xiang(张 翔), LI Yu-Bao(李玉宝), LU Guo-Yu(吕国玉), et al. *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2005**,**36**(6):896~899
- [28] ZHOU Yan-Chun(周琰荣), CAI Yu-Rong(蔡玉荣), LIU Li(刘 丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(8):1335~1440