

## 硬脂酸改性纳米羟基磷灰石表面性能的研究

廖建国<sup>1</sup> 张 利<sup>2</sup> 左 奕<sup>2</sup> 王雨利<sup>1</sup> 李玉宝<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup> 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(<sup>2</sup> 四川大学分析测试中心, 纳米生物材料中心, 成都 610064)

**摘要:** 采用硬脂酸( $C_{17}H_{35}COOH$ )对纳米羟基磷灰石( $n$ -HA)表面进行处理,并研究了  $n$ -HA 与  $C_{17}H_{35}COOH$  的界面作用。透射电子显微镜(TEM)、傅立叶红外光谱(FTIR)以及 X 光电子能谱(XPS)分析表明, $C_{17}H_{35}COOH$  在  $n$ -HA 表面黏附,其中羧酸根离子( $-COO^-$ )与钙离子( $Ca^{2+}$ )之间形成了稳定的离子键,以羧酸钙形式存在。 $C_{17}H_{35}COOH$  改性后的  $n$ -HA 与聚碳酸酯(PC)复合后,复合材料的力学性能与未改性  $n$ -HA 相比有明显提高。扫描电子显微镜(SEM)结果显示,经处理后的 HA 微粒在 PC 中分散均匀,两者间结合紧密,无明显界面,复合材料的断裂呈明显的韧性断裂,随着  $n$ -HA 无机粒子含量增加,复合材料的断裂也逐渐向韧性与脆性断裂共存转变。

**关键词:** 纳米羟基磷灰石; 硬脂酸; 聚碳酸酯; 复合材料

中图分类号: R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1267-07

## Surface Modification of Nano-Hydroxyapatite with Stearic Acid

LIAO Jian-Guo<sup>1</sup> ZHANG Li<sup>2</sup> ZUO Yi<sup>2</sup> WANG Yu-Li<sup>1</sup> LI Yu-Bao<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup>School of Material Science & Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000)

(<sup>2</sup>Research Center for Nano-Biomaterials, Analytical&Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract:** In this paper, nano-hydroxyapatite( $n$ -HA) was modified using stearic acid( $C_{17}H_{35}COOH$ ), and the interfacial interactions between  $n$ -HA and  $C_{17}H_{35}COOH$  was also studied. Transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectra (FTIR) and X-ray photoelectron spectra (XPS) analyses showed that the stearic acid molecular binded strongly to  $n$ -HA surface. Ionic bond was formed by the reaction between  $Ca^{2+}$  and  $C_{17}H_{35}COO^-$  group. Surface modification of HA particles could improve the mechanical strengths of the  $n$ -HA/polycarbonate( $n$ -HA/PC) composites dramatically. SEM observation showed that HA particles uniformly distributed in the PC matrix, both unifies closely, the not obvious interphase boundary, the composite materials break showed the obvious ductile fracture, increases along with the  $n$ -HA inorganic granule content, composite materials break also gradually to ductile and brittle fracture coexistence transformation, indicating that the interfacial interaction between surface-modified inorganic particles and polymer matrix is crucial for the increase of the mechanical strength of the composite.

**Key words:** nano-hydroxyapatite; stearic acid; polycarbonate; composites

人体硬组织(骨和牙)是一种天然的无机/有机纳米复合材料,其无机矿物组成主要是纳米羟基磷灰石( $n$ -HA)。人工合成 HA 陶瓷具有优良的生物相容

性和生物活性,能够与骨形成直接的化学键合,但 HA 陶瓷脆性大,在医疗上主要用作非承重部位骨缺损的修复<sup>[1]</sup>。为提高其韧性, $n$ -HA/聚合物复合材

收稿日期:2009-01-05。收修改稿日期:2009-04-28。

科技部 973(No.2007CB936102)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: nic7504@scu.edu.cn

第一作者:廖建国,男,33岁,博士,讲师;研究方向:生物医用复合材料。

料得到广泛研究和应用<sup>[2-4]</sup>。研究发现,将 HA 加入高聚物中,一方面可改善 HA 的韧性,另一方面也提高了聚合物的压缩强度和硬度,从而使其能用于承重骨缺损的修复。但 HA 与聚合物之间的界面性质不同,二者间相容性差,故 HA 在聚合物基质中难以分散均匀。而研究报道,在无机/有机复合材料中,有机相和无机相之间的界面结合程度是决定复合材料力学性能的主要因素,良好的界面结合可赋予复合材料优良的力学性能<sup>[5-7]</sup>。为解决此问题,具有双亲(亲水和疏水)基团的偶联剂和一些小分子有机物被用于无机粒子的表面改性。硬脂酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ )在塑料工业中是一种常用的助剂,很多研究者使用硬脂酸来改性纳米碳酸钙粉体<sup>[8,9]</sup>,取得较好效果。用硬脂酸对碳酸钙粉体改性时主要发生的反应为硬脂酸的羧基和碳酸钙表面的钙离子及羟基反应,因为 HA 表面也存在大量的钙离子和羟基,本研究中采用硬脂酸对合成的 *n*-HA 进行改性。并将改性后的 *n*-HA 与双酚 A 型聚碳酸酯(PC)进行复合,考查其与高分子材料复合的效果。

## 1 材料与方法

硬脂酸(stearic acid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ),分析纯,成都科龙化工厂;*n*-HA 浆料,按前文献<sup>[10]</sup>自制;双酚 A 型聚碳酸酯,PC110,台湾奇美公司。

将 *n*-HA 量的 10% 的硬脂酸溶于 60 °C 无水乙醇(分析纯)中,然后逐渐将其加入搅拌状态的 60 °C *n*-HA 浆料中,继续加热搅拌 1 h,过滤除去溶剂,用 60 °C 左右的无水乙醇洗涤滤饼,除去水分及未反应的硬脂酸,60 °C 真空烘干后用超细粉碎机粉碎,得到改性 *n*-HA 粉末。

*n*-HA/PC 复合材料的制备:将改性后的 *n*-HA 粉末按比例与 PC 粒料混合均匀,在 110 °C 真空干燥 12 h,然后在双螺杆挤出机中(TSSJ-25 型同向双螺杆塑料挤出机,化工部晨光化工研究院)挤出造粒,所得粒料经 110 °C 真空干燥后,在精密注射成型机上(K-TEC40, Ferromatic Milacron)注射成型。

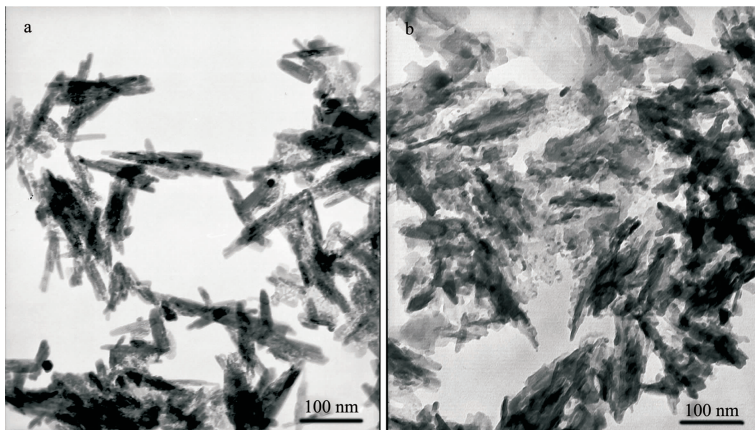
## 2 表征

用透射电子显微镜(TEM, H-600, HITACHI)观测 *n*-HA 晶体形貌和改性 *n*-HA 形貌;用 Nicolet 170SX 型傅立叶红外光谱仪(FTIR, Spectrum One, 美国)对样品组分进行检测;X-射线衍射仪(XRD, DX-2500, 丹东)用于表征 *n*-HA 改性前后的晶体变化;采用 PE DT-40 热分析仪在  $\text{N}_2$  气氛中对 *n*-HA 和改性 *n*-HA 粉料进行 TG 分析,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,用于测试的样品为 9~10 mg,扫描温度的范围为 25~500 °C。*n*-HA 和改性 *n*-HA 样品试验前在 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h,用 KRATOS, XSAM800 型 XPS 测试仪(英国)对样品中的元素状态进行分析。同时对所制备的复合材料进行力学性能进行测试,每组 6 个样品,并对力学样条断口进行扫描电镜(SEM, JSM-5900 型, Jeol)观察。

## 3 结果与分析

### 3.1 TEM 观察

图 1 为合成的 *n*-HA 和改性后 *n*-HA 的 TEM 图片。从图中可以看出,合成的 *n*-HA 晶体呈针状,直径 15~25 nm,长度为 60~80 nm。针状 *n*-HA 晶体经硬脂酸表面改性后仍然保持着纳米级状态,但可观测其表面有附着物,*n*-HA 间界面已不清晰。



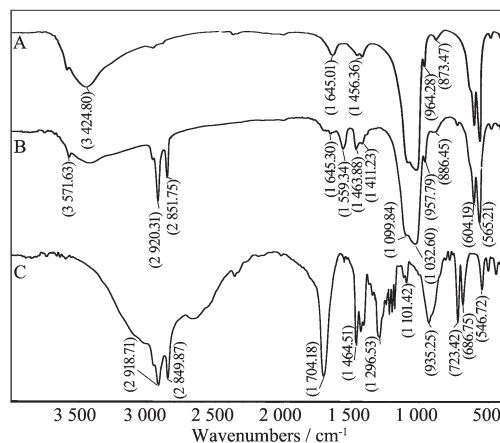
a: *n*-HA; b: *n*-HA modified with stearic acid

图 1 未改性 *n*-HA 和改性 *n*-HA 的透射电镜照片

Fig.1 TEM photographs of *n*-HA and surface-modified *n*-HA

### 3.2 FTIR 分析

图 2 为改性前后 *n*-HA 的 IR 谱图。由 *n*-HA 谱峰可见,在波数  $3571.54\text{ cm}^{-1}$  和  $330.50\text{ cm}^{-1}$  处出现了 -OH 的吸收峰<sup>[11,12]</sup>,  $3423.99\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰为  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收峰,  $470.56$ 、 $563.95$ 、 $603.26$ 、 $957.12$ 、 $1031.91$  和  $1099.84\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{PO}_4^{3-}$  特征峰<sup>[13]</sup>。对比改性前后的 *n*-HA 的谱图可发现,改性后 *n*-HA 的 IR 谱图中有硬脂酸的特征峰出现,  $2961.95\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  反对称伸缩振动峰,  $2918.28\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  的反对称伸缩振动峰,  $2850.32\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2-$  对称伸缩振动峰,  $724.30\text{ cm}^{-1}$  为  $-(\text{CH}_2)_n$  ( $n>4$ ) 骨架振动峰, 而  $1559.82\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{COO}-$  (羧酸盐) 反对称伸缩振动峰。可以看出,改性后 *n*-HA 的主要振动峰与未改性 *n*-HA 的振动峰相似,同时出现了羧酸(硬脂酸)的特征峰。硬脂酸 IR 图谱中  $1704.18\text{ cm}^{-1}$  为羧酸的羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动峰,  $1296.53\text{ cm}^{-1}$  为羧基( $-\text{COOH}$ )的 C-O 和 O-H 面内变形振动峰,这 2 个峰在改性 *n*-HA 中没有出现,而出现  $1559.82\text{ cm}^{-1}$  羧酸盐峰,推测可能在改性时硬脂酸与 *n*-HA 表面钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )之间形成了化学键,硬脂酸的亲水性羧基通过化学作用附着在 *n*-HA 表面。



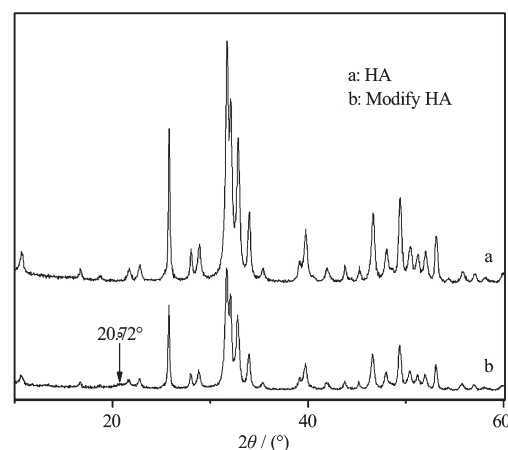
A: *n*-HA; B: *n*-HA modified with stearic acid; C: stearic acid

图 2 硬脂酸改性前后 *n*-HA 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of HA before and after modification

### 3.3 XRD 分析

图 3 为 *n*-HA 晶体表面改性前后的 X-射线衍射图。在图 3a 中,  $2\theta=25.8^\circ$ 、 $31.8^\circ$ 、 $32.9^\circ$  和  $39.7^\circ$  处出现了 *n*-HA 晶体的特征衍射峰。从衍射峰强弱可以看出,它属于弱结晶磷灰石结构,与自然骨中磷灰石的结晶结构相类似<sup>[14,15]</sup>。对比表面改性前后 *n*-HA 晶体的 IR 图谱发现,改性 *n*-HA 晶体的 XRD 图与未改性 *n*-HA 晶体的相似,但是衍射峰强变弱,这是硬脂



a: *n*-HA; b: *n*-HA modified with stearic acid

图 3 *n*-HA 和改性 *n*-HA 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of *n*-HA and *n*-HA with surface treatment

酸附着在 *n*-HA 晶体表面造成的。同时,改性 *n*-HA 在  $2\theta=20.72^\circ$  还出现一个微弱的衍射峰,这可能与红外图谱中出现的羧酸盐一致。

用 Scherrer 公式<sup>[16]</sup>分别计算了 *n*-HA 及改性 *n*-HA 晶粒在 (002) 和 (300) 晶面的平均粒径,计算结果见表 1。合成 *n*-HA 平均粒径  $31.2\text{ nm}$ ,改性 *n*-HA 的平均粒径为  $31.1\text{ nm}$ 。

从表 1 中可以看到,*n*-HA 晶体经过表面改性后其晶粒平均尺寸都在纳米级,说明表面改性没有改变 *n*-HA 晶体的尺寸和形貌,这与透射电镜照片结果一致。

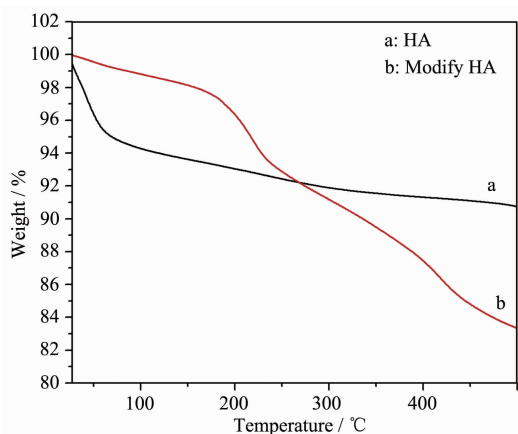
表 1 HA 晶体改性前后的晶粒平均尺寸

Table 1 Average crystal sizes of *n*-HA and modified *n*-HA

|                     | Crystal size /<br>nm | Crystal size /<br>nm | Average sizes /<br>nm |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
|                     | (002)                | (300)                |                       |
| <i>n</i> -HA        | 61.4                 | 24.5                 | 31.2                  |
| Modify <i>n</i> -HA | 64.7                 | 22.6                 | 31.1                  |

### 3.4 TG 分析

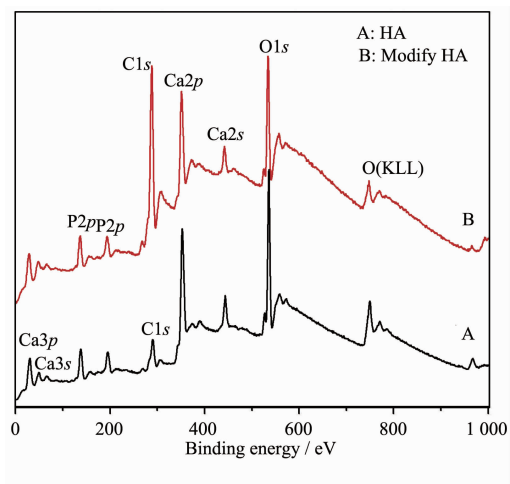
图 4 为合成 *n*-HA 和改性 *n*-HA 的热重分析曲线。可以看出,*n*-HA 的 TG 失重曲线可以分为 2 个阶段:第一阶段( $35\sim 70^\circ\text{C}$ )是脱去 *n*-HA 表面的吸附水;第二阶段( $70\sim 500^\circ\text{C}$ )脱去的是 *n*-HA 中的吸附水、结晶水或晶体中的晶格水<sup>[17]</sup>。改性 *n*-HA 的 TG 曲线分 3 个阶段:第一阶段( $30\sim 187^\circ\text{C}$ )是脱去表面吸附水;第二阶段( $187\sim 380^\circ\text{C}$ )主要是脱去表面有机物和部分结晶水;第三阶段( $380\sim 500^\circ\text{C}$ )主要脱去晶格水。从图中可看到,改性后的 *n*-HA 在第一阶段失

a: *n*-HA; b: *n*-HA modified with stearic acid图 4 *n*-HA 和改性 *n*-HA 的 TG 图谱Fig.4 TG curves of *n*-HA and *n*-HA with surface treatment

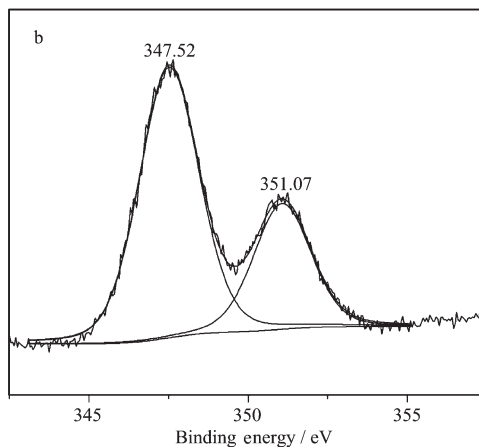
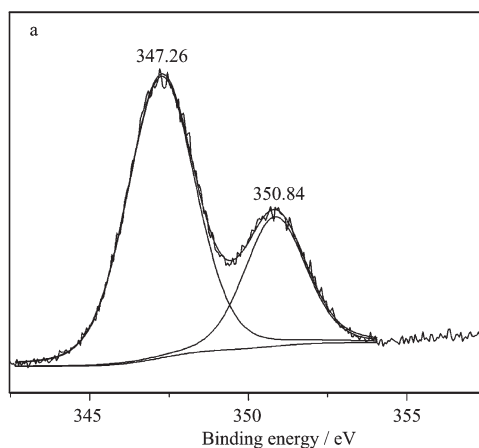
重量明显低于未改性 *n*-HA,说明改性后 *n*-HA 表面吸附水量很少,具有一定的疏水性。改性后的 *n*-HA 第二阶段失重率比未改性的 *n*-HA 高,主要是改性后 *n*-HA 表面吸附有机物(硬脂酸)在该阶段分解所致。因此,由 TG 分析表明改性 *n*-HA 表面包覆约有 7.5%~7.8% 的硬脂酸。

### 3.5 XPS 分析

图 5 显示,未改性 *n*-HA 中含有 Ca、O、P、C 元素,C 峰主要来自于 *n*-HA 中的  $\text{CO}_3^{2-}$  基团。硬脂酸处理后 *n*-HA 中 Ca、O、P 峰的相对强度均有下降,但 C 峰却增强,呈现出尖锐的特征峰。这是因为,当 *n*-HA 表面覆盖了硬脂酸后,其表面 Ca、O、P 原子数减少,相对峰强也随之下落,而硬脂酸中含有碳链,故碳原子数增加,从而引起 C 峰增强。图 6 为 *n*-HA 表面改性前后  $\text{Ca}2p$  实验及拟合 XPS 能谱图。可以看出,*n*-HA 中  $\text{Ca}2p$  有 2 个谱峰 347.26 eV 和 350.84 eV。改性后  $\text{Ca}2p$  谱峰发生了位移,位置分别为 347.52 eV 和 351.07 eV。HA 中的钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )存在 2 种不同的化学环境,一种是  $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$  与 6 个  $[\text{PO}_4^{3-}]$  四面体中 9 个顶角上的  $\text{O}^{2-}$  相连接,形成配位阴离子  $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  配位数为 9,此连接使整个晶体结构中形成了平行于 *c* 轴的较大通道;另一种是通道离子  $\text{OH}^-$  与其周围上下两层的 6 个  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$  相连,构成  $\text{OH}^--\text{Ca}^{2+}(\text{II})_6$  阳离子配位八面体,角顶的  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$  则与其邻近的 4 个  $[\text{PO}_4^{3-}]$  中的 6 个角顶的  $\text{O}^{2-}$  及  $\text{OH}^-$  相连接,配位数为 7<sup>[18,19]</sup>。由于 HA 表面  $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$  和  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$  都可能出现在表面上<sup>[20]</sup>,使用硬脂酸进行表面处理时,当  $\text{OH}^-$  空缺,  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$  出现在表面时由于带正电荷,可以吸附硬脂



A: Before modification; B: Modified with stearic acid

图 5 *n*-HA 表面经硬脂酸处理前后的全扫描 XPS 能谱图Fig.5 XPS spectra of *n*-HA before and after modification

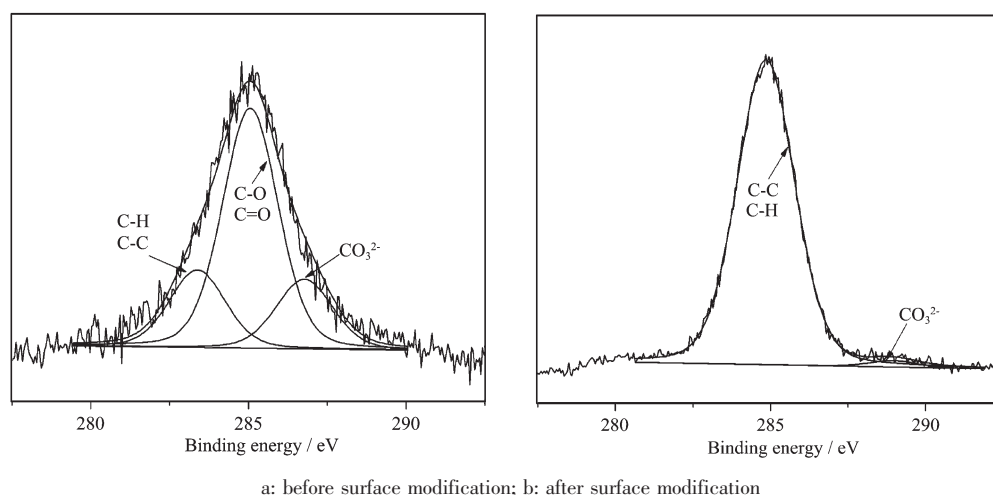
a: before surface modification; b: after surface modification

图 6 *n*-HA 表面改性前后  $\text{Ca}2p$  实验及拟合 XPS 能谱图Fig.6  $\text{Ca}2p$  element XPS fitting spectra of *n*-HA before and after modification

酸根( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$ )阴离子,从而形成一个新的化学环境;由于 C 的电负性(2.5)大于 H 的电负性(2.1),所以当  $\text{Ca}^{2+}$ (II)吸附硬脂酸根后与  $\text{Ca}^{2+}$ (II)相连的 O 周围电子云密度降低,由于 O 电负性(3.5)大于 Ca(1.0),从而较易吸引  $\text{Ca}^{2+}$ 周围的电子,使  $\text{Ca}^{2+}$ 周围的电子云密度降低,导致结合能升高。

图 7 为  $n$ -HA 表面改性前后  $\text{C}1\text{s}$  实验及拟合 XPS 能谱图。从图 7a 可以看出,改性前  $\text{C}1\text{s}$  XPS 能谱可拟合成 3 个谱峰,低结合能 283.35 eV 代表 C-C

和 C-H 主中的 C,其中 C-H 要来自于测试时污染的碳,结合能 285.02 eV 代表 C-O 和 C=O 中的 C,高结合能 286.75 eV 则表示  $\text{CO}_3^{2-}$ 的 C,主要来自于  $n$ -HA 中  $\text{CO}_3^{2-}$ 。改性后  $\text{C}1\text{s}$  XPS 能谱可以拟合成 2 个谱峰,低结合能 284.85 eV 是硬脂酸中的 C-C 和 C-H 中 C 的谱峰,高结合能 288.95 eV 为  $n$ -HA 中  $\text{CO}_3^{2-}$ 的 C 谱峰。可以看出,改性前后  $\text{C}1\text{s}$  的 XPS 能谱发生了变化,说明 C 元素所处的化学环境发生了变化,这是由于有机分子硬脂酸覆盖在  $n$ -HA 表面引起的。



a: before surface modification; b: after surface modification

图 7  $n$ -HA 表面改性前后  $\text{C}1\text{s}$  实验及拟合 XPS 能谱图

Fig.7  $\text{C}1\text{s}$  element XPS fitting spectra of  $n$ -HA before and after modification

### 3.7 力学性能

表 2 为  $n$ -HA/PC 复合材料的力学性能。可以看出,与纯 PC 相比,改性  $n$ -HA 与 PC 形成的复合材料的拉伸强度变化不大,弯曲强度略有降低。当复合材料中  $n$ -HA 含量为 30wt%时,虽然其拉伸强度比人体致密骨低(89~114 MPa<sup>[22,23]</sup>),但复合材料的断裂伸长率及弯曲强度与人体自然骨相似(1%, 50~120 MPa<sup>[24]</sup>);而且复合材料的杨氏弹性模量显著提高, $n$ -

HA 含量为 30wt%时复合材料的杨氏弹性模量达到 4.5 GPa,与人体致密骨的杨氏模量范围相近(3.9~11.7 GPa<sup>[22,23]</sup>)。

一些生物陶瓷和金属常被用作骨修复材料和支架固定材料,然而由于其杨氏模量太高,与自然骨不匹配,常导致在植入后引起骨组织的应力吸收和应力屏蔽,从而引起植入体松动,使植入失败。所以作为生物骨修复材料不能片面追求高强度,与人体自

表 2 不同比例  $n$ -HA/PC 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of  $n$ -HA/PC composites with different weight ratios

| Sample     | $n$ -HA/PC | Tensile strength / MPa | Fracture elongation ratio / % | Tensile modulus / GPa | Bending strength / MPa |
|------------|------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|
| $n$ -HA/PC | 0/100      | 56.8 ± 1.5             | 2.4                           | 2.3 ± 0.1             | 86.1 ± 1.5             |
| $n$ -HA/PC | 10/90      | 60.1 ± 2.5             | 1.9                           | 3.1 ± 0.1             | 79.8 ± 2.5             |
| $n$ -HA/PC | 20/80      | 55.2 ± 2.5             | 1.6                           | 3.4 ± 0.1             | 79.5 ± 2.5             |
| $n$ -HA/PC | 30/70      | 49.2 ± 2.2             | 1.1                           | 4.5 ± 0.2             | 81.8 ± 2.5             |
| $n$ -HA/PC | 40/60      | 42.6 ± 1.8             | 1.0                           | 4.3 ± 0.2             | 73.5 ± 1.5             |
| $n$ -HA/PC | 10/90*     | 46.6 ± 1.2             | 1.0                           | 4.7 ± 0.2             | 69.4 ± 1.2             |

\*  $n$ -HA unmodified with stearic acid

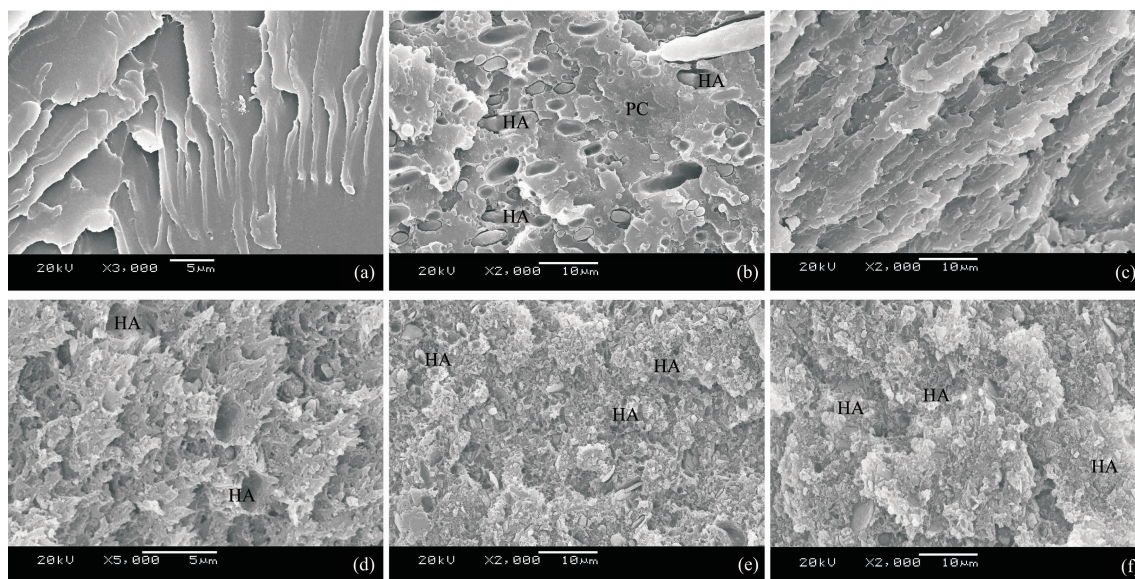
然骨相匹配的弹性模量和力学性能也是十分重要的考察指标。

### 3.8 SEM 观察

将弯曲样条断裂面表面镀金, 进行 SEM 观测, 结果如图 8 所示。

可以看出, 表面未改性的 *n*-HA 在 PC 基体中分

布不均匀(图 8(b)), 磷灰石发生团聚, 主要呈脆性断裂, 断裂面上可见断裂时磷灰石留下的孔洞, 说明未经表面处理的 *n*-HA 和聚合物之间界面结合较差。表面处理后的 *n*-HA 在 PC 基质中分布均匀, 其颗粒与聚合物基质间界面模糊, 断裂主要呈韧性断裂, 表明经过硬脂酸处理后的 *n*-HA 与聚合物间界面结合良好。



(a) PC(rupture); (b) *n*-HA/PC(10/90, *n*-HA unmodified with stearic acid); (c) *n*-HA/PC(10/90);  
(d) *n*-HA/PC(20/80); (e) *n*-HA/PC(30/70); (f) *n*-HA/PC(40/60)

图 8 不同重量比 *n*-HA/PC 复合材料的 SEM 断面形貌

Fig.8 SEM morphology of the fractured surfaces of *n*-HA/PC composites with different weigh ratios

无机粒子在聚合物基质中良好的分散性是影响复合材料力学性能的一个重要因素。从图 8 可以看到, *n*-HA 改性粒子在复合材料中分散较均匀, 无明显界面, 复合材料的断裂明显呈韧性断裂, 随着无机粒子 *n*-HA 含量增加, 复合材料的断裂也逐渐向韧性与脆性断裂共存转变。

## 4 结 论

通过本文研究, 可得出如下结论:

(1) 硬脂酸可吸附在 *n*-HA 表面, 形成硬脂酸钙包覆层, 从而改善 *n*-HA 的表面亲疏水性能。其与 *n*-HA 的结合方式主要是 Ca(II) 离子很容易在磷灰石表面与羧基形成憎水性的脂肪酸钙保护层。

(2) 使用硬脂酸对 *n*-HA 进行表面改性时, XPS 实验结果显示, Ca 结合能升高, 说明 Ca 的化学环境发生了变化, 分析可知是由于 *n*-HA 表面的 Ca(II) 离子与硬脂酸之间形成离子键结合。

(3) 将硬脂酸改性后的 *n*-HA 与 PC 复合, 可制备出两相间分散均匀、相间界面结合良好的 *n*-HA/

PC 复合材料。实验结果表明, 改性 *n*-HA 在 PC 基质中分散均匀。两相间无明显界面, 复合材料的断裂呈明显的韧性断裂, 随着 *n*-HA 无机粒子含量增加, 复合材料的断裂也逐渐向韧性与脆性断裂共存转变。

### 参考文献:

- [1] Hulbert S F, Bokros J S, Hench L L, et al. Vincenzini P, ed. *High. Tech. Ceramics*. Italy: Milan Press, **1986**.189~190
- [2] Verheyen C C P M, de Wijn J R, Van Blitterswijk C A, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1993**,**27**:433~444
- [3] Ylinen P. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **1994**,**5**(9):522~528
- [4] ZHANG Li (张利), LI Yu-Bao (李玉宝), ZHOU Gang (周钢), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(5):1197~1202
- [5] Liu Q, Wijn J R de, Bakker D, et al. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **1996**,**7**(9): 551~557
- [6] QUAN Da-Ping(全大萍), LIAO Kai-Rong(廖凯荣), LU Ze-Jian(卢泽俭), et al. *Acta Materiae Compos. Sin. (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2001**,**18**(2):22~26

- [7] LIAO Jian-Guo(廖建国), WANG Xue-Jiang(王学江), ZUO Yi(左奕), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**, **23**(1):145~149
- [8] LIU Xia(刘霞), RAO Guo-Ying(饶国英). *China Plastics Industry(Suliao Gongye)*, **2003**, **31**(1):5~7
- [9] DU Zhen-Xia(杜振霞), JIA Zhi-Qian(贾志谦), RAO Guo-Ying(饶国英), et al. *Modern Chemical Industry(Xiandai Huagong)*, **2001**, **21**(4):42~44
- [10] WANG Xue-Jiang(王学江), WANG Jian-Xin(汪建新), LI Yu-Bao(李玉宝), et al. *Chinese High Technology Letters(Gaojishu Tongxun)*, **2000**, **10**(11):92~94
- [11] Meyer J L, Fowler B O. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**:3029~3035
- [12] Li Y B. *Thesis for the Doctorate of University of Leiden*. **1994**.
- [13] Liu Q, de Wijn J R, de Groot K, et al. *Biomaterials*, **1998**, **19**:1067~1072
- [14] Montel G, Bonel G, Heughebaert M, et al. *J. Crystal Growth*, **1981**, **53**:74~99
- [15] Pascalis E P, Betts F, DiCarlo E, et al. *Calcif. Tissue. Int.*, **1997**, **61**:480~486
- [16] Danilchenko S N, Kukharensko O G, Moseke C, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2002**, **37**(11):1234~1240
- [17] Heughebaert M, LeGeros R Z, Gineste M, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1988**, **22**(S14):257~258
- [18] LI Shi-Pu(李世普). *Introduction of Biomedical Material (生物医用材料导论)*. Wuhang: Wuhan University of Technology Press, **2000**.88~89
- [19] GUO Ying(郭英), LI Yan(李酃), LI Le(李乐). *J. Civil Aviation University of China (Zhongguo Minhang Daxue Xuebao)*, **2007**, **25**(4):26~30
- [20] Kawasaki T, Niikura M, Kobayashi Y. *J. Chromatography*, **1990**, **515**:125~148
- [21] WU Bi-Yao(吴璧耀), ZHANG Chao-Can(张超灿), ZHANG Wen-Gong(章文贡), et al. *Organic-inorganic Hybridization Material and Application(有机-无机杂化材料及其应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.16
- [22] Jarcho M. *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **1981**, **157**:259~278
- [23] YU Yao-Ting(俞耀庭). *Bio-medical Materials(生物医用材料)*. Tianjin: Tianjin University Press, **2000**.121
- [24] LI Yu-Bao(李玉宝). *Biomaterials(生物医学材料)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.27,41