复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0060-08

可生物降解纳米羟基磷灰石/聚酯型弹性体复合材料的制备及性能

李 丽[1]，雷丽娟[1]，吴珺玥[1]，刘全勇[1]，张立群*[1,2]

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室，北京 100029；
2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室，北京 100029)

摘 要： 通过熔融缩聚法制备了纳米羟基磷灰石(n-HA)/聚 1，2-丙二醇-癸二酸-柠檬酸酯(1，2-PPSC)生物弹性体复合材料。用红外光谱(FTIR)和固体核磁共振光谱(^{13}C NMR)对复合材料的化学结构进行表征，用扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)对 n-HA 的形态及其在基体中的分散性进行表征。结果表明，n-HA 与癸二酸没有发生化学反应，n-HA 与 1，2-PPSC 基体无明显化学键生成，n-HA 均匀分散在 1，2-PPSC 基体中。动态力学性能(DMA)的测试结果表明，n-HA 与 1，2-PPSC 基体之间生成了良好的界面结合。差示扫描量热(DSC)分析和 DMA 的测试结果表明，n-HA/1，2-PPSC 复合材料玻璃化转变温度(T_g)随着 n-HA 质量分数的增加而降低，这是由于 n-HA 影响了聚合物酯化反应的进行，导致化学交联密度降低。n-HA 的加入提高了复合材料的亲水性，降低了复合材料的吸水率，减缓了复合材料的降解速率。复合材料的力学性能与基体相比有明显的提高，当 n-HA 质量分数为 20%时，复合材料的弹性模量提高 11.4 倍，拉伸强度提高 8.2 倍，且断裂伸长率基本不变。

关键词： 纳米羟基磷灰石；1，2-PPSC 生物弹性体；增强；生物降解；研磨

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and investigation of a biodegradable nano-hydroxyapatite/polyester elastomer composites

LI Li[1], LEI Lijuan[1], WU Junyue[1], LIU Quanyong[1], ZHANG Liqun*[1,2]

(1. Key Laboratory of Beijing City for Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory for Nano-materials of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nano-hydroxyapatite (n-HA)/poly ((1, 2-propanediol-sebacate)-citrate) (1, 2-PPSC) composites were synthesized by condensation of 1, 2-propanediol, sebacic acid, citric acid and n-HA. The structure was characterized by FTIR and ^{13}C NMR; the micromorphology of n-HA and the dispersion property of n-HA in n-HA/1, 2-PPSC composites were characterized by SEM and TEM. The results show that the chemical reactions between n-HA and sebacic acid never occur, n-HA and 1,2-PPSC matrix do not generate obviously chemical bond, and n-HA disperses uniformly in 1, 2-PPSC matrix. DMA shows that there is a good interfacial bonding between n-HA and 1, 2-PPSC matrix. DSC and DMA show that n-HA decreases the chemical cross-link density of the composites, so the T_g of the composites decreases with increasing of mass fractions of n-HA. N-HA improves the hydrophilicity, decreases water absorption and reduces the degradation rates of n-HA/1, 2-PPSC composites. Compared to the matrix, the mechanical properties of the composites are improved obviously; when the mass fraction of n-HA is 20%, the modulus of n-HA/1, 2-PPSC composites increases 11.4 times, the tensile strength of n-HA/1, 2-PPSC composites increases 8.2 times, while the elongation at break of n-HA/1, 2-PPSC composites is basically unchanged.

Keywords: n-HA; 1, 2-PPSC bioelastomer; reinforcement; biodegradation; grind up

收稿日期： 2008-09-18；**收修改稿日期：** 2009-01-13
基金项目： 北京市重点自然科学基金(2061002)；北京市科委研发攻关项目(Z08000003220000)；国家杰出青年基金(50725310)
通讯作者： 张立群，教授，长江学者，研究方向为弹性体的新型增强技术与理论，特种弹性体复合材料的制备与理论，功能性弹性体复合材料的制备与理论，绿色弹性体材料的制备技术与科学，基于生物质和具有生物功能的弹性体材料
E-mail：zhanglq@mail.buct.edu.cn

可生物降解聚合物[1-2]广泛用于生物医学领域，如外科缝合线、药物释放系统载体和组织工程三维支架等，在生物材料方面有着重要地位[3-5]。由于人体中许多组织和器官具有弹性，随着组织工程学对支架材料要求的不断提高，人们也逐渐认识到组织工程支架材料力学刺激对组织再造功能的重要性[6-8]。可生物降解弹性体将成为可生物降解聚合物发展的一个重要分支[9]。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite，HA)是动物和人体骨骼的主要无机矿物成分，具有良好的生物相容性、生物活性、骨传导性等[10]。自20世纪70年代中期美国和日本的学者研制成功人造多晶羟基磷灰石以来，这种生物材料已广泛用于外科手术中，作为人工骨骨骼和人工牙齿骨的填充、置换与结合材料。然而，单一HA在生理环境下的脆性及低疲劳强度限制了其在负荷下骨修复或骨替代的应用。因此，为了适应临床需要，基于HA的复合材料是近年来生物复合材料研究与开发的热点[11]。纳米HA(nano-HA)除了具有传统HA的特性外，在理化性质和生物学方面有更大的优越性。纳米晶体晶粒细小、数量多，增加了材料表面的粗糙程度；晶粒表面积巨大，处于晶粒表面的原子多，有利于与细胞黏附相关蛋白的相互作用，从而更有利于成骨细胞黏附[12]。

Lei Lijuan等[13]利用1，2-丙二醇、癸二酸和柠檬酸在没有催化剂存在下通过熔融缩聚反应合成了一种可生物降解的网络型聚酯弹性体(1，2-PPSC)。这种弹性体具有低硬度、高伸长率的特点，通过改变配比和后期固化时间可以调节其降解速率和力学性能。但是，由于材料中缺乏结晶和玻璃化微区，材料的强度比较低，因此需要进行增强处理。张立群等[14]分析了对橡胶进行增强的几个主要因素的作用和地位，认为粒径是橡胶增强的第一要素，纳米颗粒增强是橡胶高效增强的必要条件。本研究中将纳米羟基磷灰石与这种网络型聚酯(1，2-PPSC)复合，试图提高弹性体材料的力学性能，同时还可以增加材料的生物相容性。为改善纳米羟基磷灰石在基体中的分散性，将反应后期生成的熔融混合物用三辊研磨机研磨，使无机纳米粒子在1，2-PPSC基体中得到较均匀的分散，获得了较好的综合性能。

1　实验部分

1.1　主要原材料

1，2-丙二醇，≥99%，分析纯，北京化学试剂公司；癸二酸，分析纯，天津光复试剂研究所；柠檬酸，分析纯，北京世纪红星有限公司；纳米羟基磷灰石(n-HA)，南京海泰纳米材料有限公司；四氢呋喃，分析纯，北京世纪红星化工有限责任公司；去离子水，pH=7.4的磷酸盐缓冲溶液(PBS)，实验室自制。

1.2　试样制备

将0.2 mol 1，2-丙二醇和一定比例的纳米羟基磷灰石(n-HA质量分数分别为5%、10%、15%、20%)投入三口圆底烧瓶中，搅拌均匀，然后将0.1 mol癸二酸加入到1，2-丙二醇与羟基磷灰石的混合物中，继续搅拌，氮气保护，油浴加热，在130℃反应11 h得到双端羟基的聚酯二元醇与羟基磷灰石的混合物。将反应体系的温度降到80℃，向反应体系中加入0.09 mol柠檬酸，继续搅拌，氮气保护，油浴加热，在140℃反应2 h。将前面反应生成的混合物用三辊研磨机(秦皇岛市欧路化工机械有限公司生产)研磨10 min，然后倒入自制的聚四氟乙烯模具中。将模具放入120℃的真空干燥箱中，抽真空1.5 h排除研磨产生的气泡，然后在120℃常压交联一定时间，得到一系列不同羟基磷灰石含量的n-HA/1，2-PPSC复合材料。

1.3　分析与测试

采用德国Bruker公司生产的Tensor 27型红外光谱仪和AV600高分辨核磁共振光谱仪分析材料的化学结构。

采用德国METTLER TOLEDO公司生产的STARe System DSC测试仪测量复合材料的T_g。测试条件：温度先从室温升高到100℃，升温速率为20℃/min，在100℃保温3 min；再从100℃降低到−80℃，降温速率为20℃/min；然后将温度升高到100℃，升温速率为10℃/min。

采用法国家宝公司生产的DMA VA3000型动态力学分析仪测量复合材料的动态力学性能。DMA测量样品尺寸为15 mm×15 mm×1 mm(长×宽×厚)，测量条件：拉伸模式，温度−70～150℃，频率为3 Hz，升温速率为3℃/min，应变为0.1%。

采用英国剑桥公司生产的Cam-bridge S-

250MK3 型扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料在液氮下脆断面的微观相态。采用日本日立公司生产的 H800 型透射电子显微镜(TEM)表征羟基磷灰石的形态及其在复合材料中的分散情况。

采用深圳 SANS 有限公司生产的 CMT4104 型电子拉力机测试复合材料的力学性能。测试条件：哑铃形试样，23℃，50 N 传感器，拉伸速率为 50 mm/min。

采用德国 Dataphysics 公司生产的 OCA20 型视频光学接触角测定仪测定材料平滑表面在空气中的静态水接触角。

体外降解及吸水性能测试：用裁刀裁制直径为 10 mm 的小圆片，将小圆片称重 G_1，放入称量瓶中，加入 20 mL pH＝7.4 的 PBS 缓冲溶液，将称量瓶放置在 37℃的恒温培养箱中。为保持 pH 值恒定，定期更换 PBS 缓冲溶液。每隔一定的时间取出圆片，用滤纸吸去表面上的水，称重 G_2。然后将其放在真空干燥箱(温度 40℃、压强 1 kPa)中干燥至恒重 G_3，则失重率 $L=(G_1-G_3)/G_1\times100\%$。试样在不同降解时间的吸水率 $X=(G_2-G_1)/G_1\times100\%$。

2　结果与讨论

2.1　红外光谱(FTIR)分析

图 1 为 n-HA、癸二酸、n-HA 与癸二酸在 160℃熔融 6 h 产物(癸二酸与 n-HA 质量比 1.5∶1)、1，2-PPSC 基体以及 n-HA/1，2-PPSC 复合材料的红外光谱图。图 1 中，曲线 a 中 3448 cm^{-1} 处为水和 n-HA 的 OH 共同产生的宽的弥散吸收峰，1632 cm^{-1} 处为水的 OH 吸收峰，1094 cm^{-1} 处为 PO_4^{3-} 的 P—O 的伸缩振动吸收峰；曲线 b、c 中 1700 cm^{-1} 处为羧酸的羰基吸收峰。曲线 c 与曲线 a 相比，3448 cm^{-1} 处的 OH 吸收峰及 1632 cm^{-1} 处水的 OH 吸收峰强度均减弱，这个减弱应该只是与水的 OH 吸收峰强度减弱有关。曲线 c 与曲线 b 相比，在 3572 cm^{-1} 处出现一个小峰，此峰为 OH 吸收峰，在 1094 cm^{-1} 处出现了 PO_4^{3-} 的 P—O 的伸缩振动吸收峰，这 2 个峰均为 n-HA 的特征峰。羧酸酯应该出现的位置为 1710～1780 cm^{-1}，在曲线 c 中没有酯基吸收峰的出现，因此可以推断癸二酸的羧基与羟基磷灰石的羟基之间没有发生或者很少发生酯化反应。曲线 d、e 中 1730 cm^{-1} 处出现的吸收峰为酯基吸收峰，基体和复合材料相比，酯基的吸收峰位置没有明显变化，说明羟基磷灰石与基体之间没有发生明显的化学反应，n-HA 与基体之间生成酯基的几率很小。

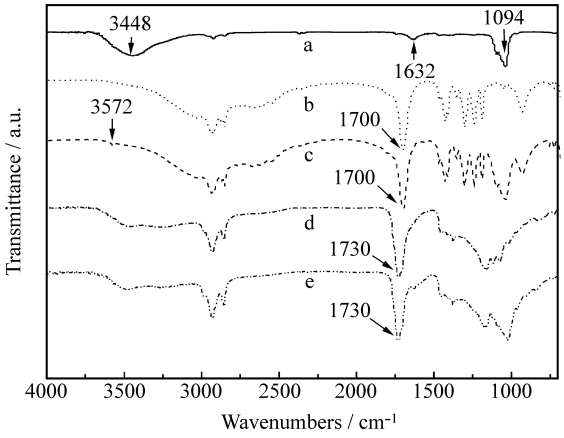


图 1　n-HA(a)、癸二酸(b)、n-HA 与癸二酸熔融 6 h 产物(c)、1，2-PPSC 基体(d)、n-HA/1，2-PPSC 复合材料(e)(15% n-HA)的红外光谱图

Fig. 1　FTIR spectra of n-HA (a), sebacic acid (b), the product of n-HA and sebacic acid which were melted for 6 hours (c), 1, 2-PPSC matrix (d) and n-HA/1, 2-PPSC composite (e) (15% n-HA)

2.2　核磁(^{13}C NMR)分析

图 2 为癸二酸以及癸二酸与 n-HA 熔融 6 h 产物的 ^{13}C NMR 谱图。图 2(a) 中化学位移为 24.8 ppm处为 c 位置对应的—CH_2—上的碳质子，31.1 ppm 处为 b 位置对应的—CH_2—上的碳质子，32.6 ppm 处为 a 位置对应的—CH_2—上的碳质子，34.5 ppm 处为 d 位置对应的—CH_2—上的碳质子，181.5和 182.2 ppm 处为 e 位置对应的羧基碳质子。

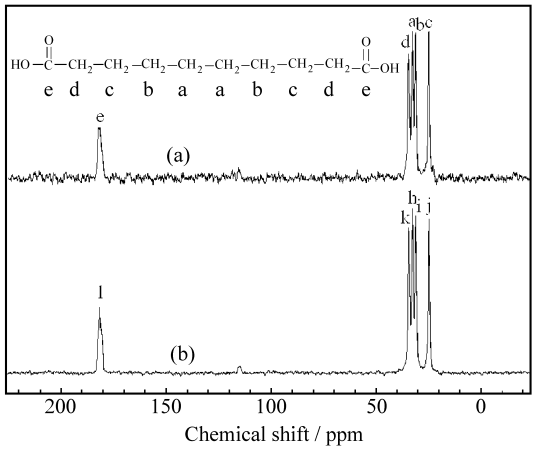


图 2　癸二酸(a)和 n-HA 与癸二酸熔融 6 h 产物(b)的^{13}C NMR 谱图

Fig. 2　^{13}C NMR spectra of sebacic acid (a) and the product of n-HA and sebacic acid which were melted for 6 hours (b)

图 2(b)中的 h、i、j、k 和 l 峰的化学位移分别为 32.8、31.2、24.9、34.5 和 181.4 ppm。图 2(b)与图 2(a)相比，各峰的化学位移没有明显的变化，酯基的化学位移一般出现在 155～180 ppm，在这个范围内没有吸收峰出现，可以进一步说明 n-HA 和癸二酸之间无酯化反应发生。

2.3　差示扫描量热(DSC)分析

图 3 为 n-HA 质量分数不同的 n-HA/1，2-PPSC 复合材料的 DSC 曲线。由图 3 中各条曲线可以看出，随着 n-HA 质量分数的增加，复合材料的 T_g略有降低。复合材料的化学交联密度和复合材料中的物理作用共同影响其 T_g，物理作用包括 n-HA 纳米粒子之间的相互吸附作用以及 n-HA 的羟基与聚合物中的酯基、端羟基、端羧基之间可能形成强的范德华作用力等。一方面，加入 n-HA 可能会阻碍基体中酯化反应的进行，使复合材料的化学交联密度降低，导致 T_g下降；另一方面，复合材料中的物理作用导致 T_g升高。在本研究中，n-HA 降低基体体系化学交联密度的影响占据了上风，故而复合材料的 T_g随着 n-HA 质量分数的增加有所下降，但是幅度不大。

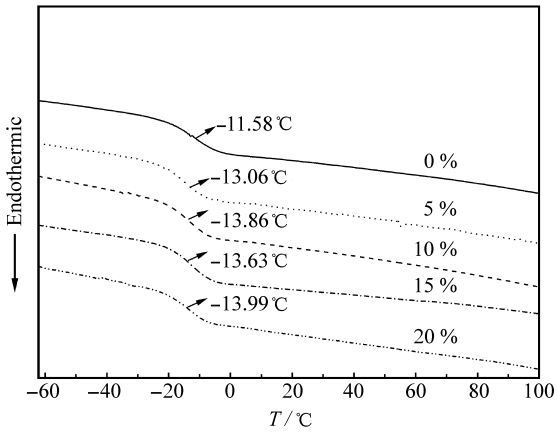


图 3　n-HA 质量分数不同的 n-HA/1，2-PPSC 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curves of n-HA/1，2-PPSC composites with different mass fractions of n-HA

2.4　动态力学性能(DMA)分析

图 4 为 1，2-PPSC 基体以及 n-HA 质量分数为 15%的复合材料的 tanδ-T 和 E'-T 曲线。从图 4(a)中可以看出，由于体积效应导致复合材料的损耗因子低于基体的损耗因子。基体的 T_g(10.5℃)温度高于 n-HA 质量分数为 15%复合材料的 T_g(5.8℃)温度，这与 DSC 的结果相一致，也可以证

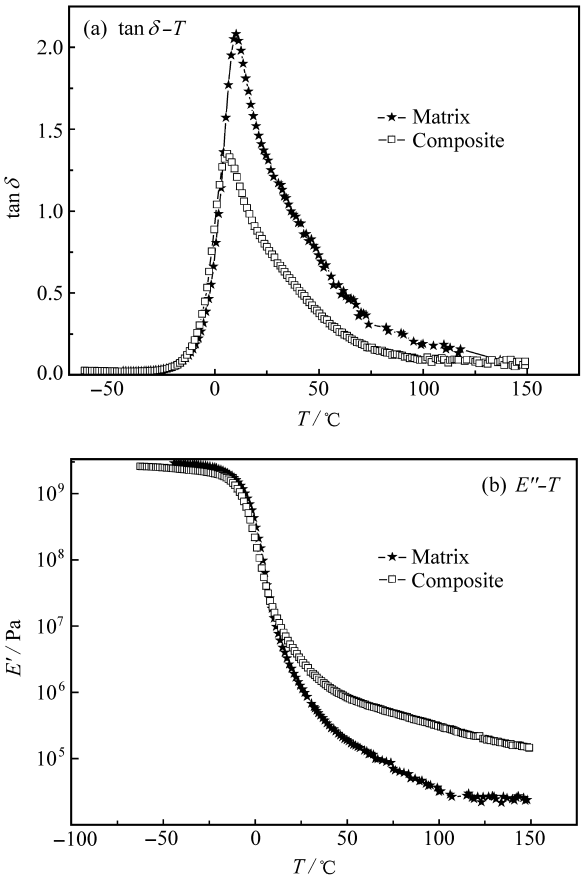


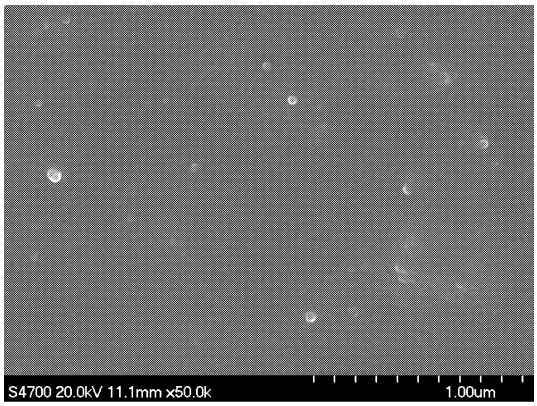
图 4　1，2-PPSC 基体以及 n-HA/1，2-PPSC 复合材料(15% n-HA)的 tanδ-T 和 E'-T 曲线

Fig. 4　tanδ-T and E'-T curves of 1，2-PPSC matrix and n-HA/1，2-PPSC composite (15% n-HA)

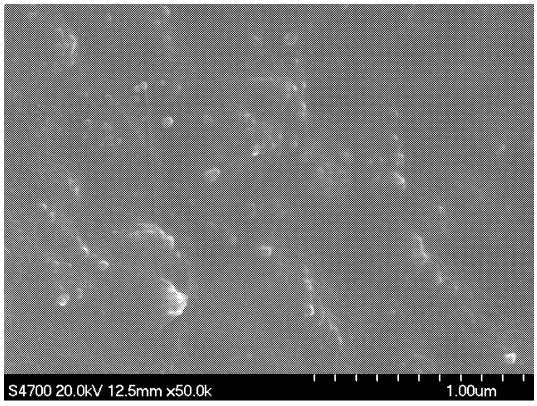
明加入 n-HA 使复合材料中聚合物的化学交联密度有所降低。从图 4(b)中 E'-T 曲线可以看出，温度升高到高弹态时，复合材料的储能模量远远高于基体，这是由于纳米羟基磷灰石的刚性以及纳米粒子与 1，2-PPSC 基体强的界面作用引起的。在 2.1节的红外分析中得出 n-HA 和基体之间没有明显的化学反应，因此界面作用主要是物理作用。

2.5　n-HA 及 n-HA/1，2-PPSC 复合材料的微观形貌分析

将处于固态的 n-HA 粉料与高分子复合，由于 n-HA 具有很大的比表面积和表面能，大部分 n-HA 晶体在复合前就已不再处于纳米级，而是形成了微米尺寸的团聚体，这将影响增强效果[15]。该反应体系随着反应时间的延长，生成物的黏度逐渐增加，后期用简单的熔融机械搅拌工艺，容易造成分布不均，甚至产生相分离。在反应后期，将具有一定的黏度但交联密度不大的 n-HA/1，2-PPSC



(a) n-HA / 1,2-PPSC composite (15% n-HA)



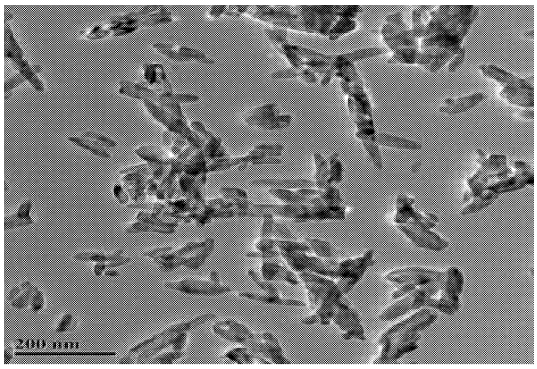
(b) n-HA / 1,2-PPSC composite (20% n-HA)

图 5　n-HA/1，2－PPSC 复合材料的断面 SEM 照片

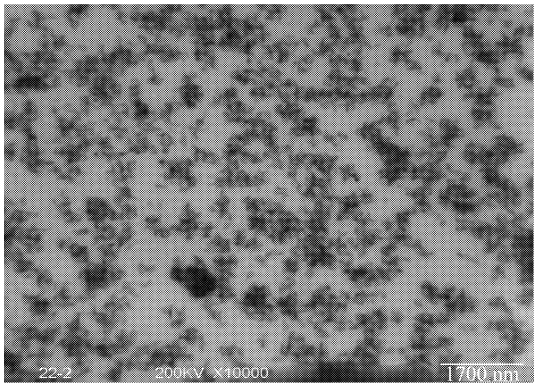
Fig. 5　SEM photographs of the fractured surfaces of n-HA/1，2－PPSC composites

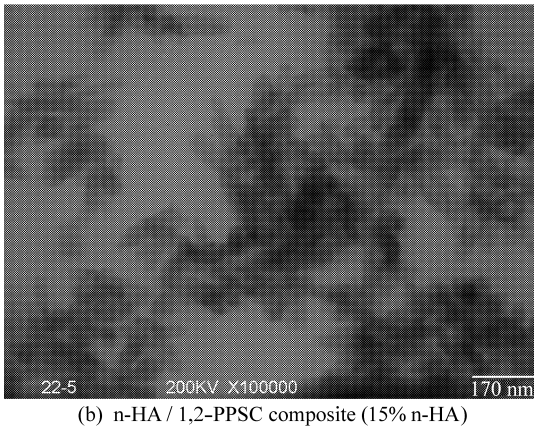
混合物放于三辊研磨机上研磨 10 min，使纳米粒子在高剪切下进行分散，期望得到分散性较好的 n-HA/1，2－PPSC 复合材料。图 5 为 n-HA 质量分数分别为 15％和 20％的 n-HA/1，2－PPSC 复合材料断面的电镜照片。从图 5 中可以看出，n-HA 质量分数为 15％时，n-HA 在复合材料中分散比较均匀，未见明显的团聚体；n-HA 的质量分数增加到 20％时，在复合材料中虽然出现少量 n-HA 粒子团聚体，但是 n-HA 分散比较均匀。n-HA 与 1，2-PPSC 基体的界面结合较好。

图 6 为 n-HA 和 n-HA/1，2－PPSC 复合材料的 TEM 照片。从图 6(a)可以看出，n-HA 晶体呈针状或者短棒状，直径约为 25～40 nm，长度约为 80～150 nm。从图 6(b)可以看出，n-HA 以交联网络的形式分布在基体中。该反应为缩合聚合反应，在复合材料的制备过程中，整个体系处于一种长期无强烈搅拌且高温的状态，已分散的纳米粒子由于剧烈的热运动会产生聚集现象，形成团聚体或网络



(a) n-HA





(b) n-HA / 1,2-PPSC composite (15% n-HA)

图 6　n-HA(a)和 n-HA/1，2－PPSC 复合材料(b)的 TEM 照片

Fig. 6　TEM photographs of n-HA (a) and n-HA/1，2－PPSC composite (b) (15％ n-HA)

状分散结构。采用研磨法制备的复合材料，纳米粒子在强的高剪切下可以得到很好的分散。从图 6 反应的情况来看，虽然 n-HA/1，2－PPSC 复合材料中有一些团聚体存在，但是大部分 n-HA 在基体中分散比较均匀，基本上以纳米尺寸存在。

2.6　复合材料的力学性能分析

表 1 为复合材料的拉伸性能。从表 1 中可以看出，n-HA 质量分数从 0％升高到 20％的过程中，复合材料的拉伸强度和弹性模量都随 n-HA 质量分数的增加而增加，复合材料的拉伸强度最高可提

表 1　复合材料的拉伸性能

Table 1　Tensile property of n-HA/1，2－PPSC composites

Mass fraction of n-HA/%	0	5	10	15	20
Tensile strength/MPa	0.89±0.05	1.61±0.10	3.05±0.16	5.10±0.23	8.21±0.35
Tensile modulus/MPa	0.29±0.09	0.38±0.03	0.87±0.04	1.53±0.12	3.60±0.08
Elongation at break/%	289±6	320±13	295±12	307±16	256±14

高 8.2 倍，弹性模量可提高 11.4 倍。这归因于纳米粒子对弹性体可产生显著增强的机制[16]。Lei Lijuan 等[13]制备了固化时间分别为 24、28 和 36 h 的 1，2－PPSC 弹性体，弹性模量分别为 0.62、0.76和 1.06 MPa，而我们所制备的材料，在研磨的过程中可能会有分子链的断裂，交联密度较低，因此制备的 1，2－PPSC 弹性体和 n-HA 质量分数较低的 n-HA/1，2－PPSC 复合材料的弹性模量比较低。复合材料的断裂伸长率随着 n-HA 质量分数的增加呈现波动变化。

2.7　复合材料的亲水性能分析

为考察材料的亲水性，测试材料光滑表面的水接触角。图 7 为 n-HA/1，2－PPSC 复合材料的水接触角-纳米羟基磷灰石质量分数的关系曲线。可以看出，无论是基体还是复合材料，水接触角均大于 90°，总体上材料具有憎水性。该反应为多元酸和多元醇的缩合聚合反应，生成的基体和复合材料中均含有大量憎水的酯基，因此材料表现出憎水特性。随着 n-HA 质量分数的增加，复合材料的水接触角减小，这是因为 n-HA 的加入给材料带来了大量的 OH，OH 与水相互作用，形成了大量氢键，使材料的亲水性得到改善。另外，n-HA 的加入降低了复合材料的化学交联密度，憎水的酯基减少，也会提高复合材料的亲水性。

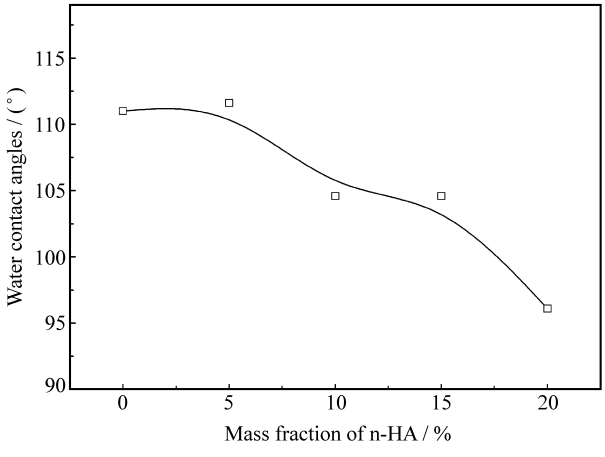


图 7　水接触角-纳米羟基磷灰石质量分数的关系曲线

Fig. 7　Relationship of water contact angles with mass fraction of n-HA

2.8　降解过程中复合材料的吸水率及失重率分析

图 8 为复合材料的吸水率-降解时间的关系曲线和失重率-降解时间的关系曲线。随着 n-HA 质量分数的增加，复合材料的化学交联密度降低，吸水率应该升高；但是 n-HA 与基体间强烈的物理作用以及 n-HA 在复合材料中的体积效应又会使吸水率降低。在两者相互竞争的作用下，复合材料在相同降解时间的吸水率呈现出了随着 n-HA 质量

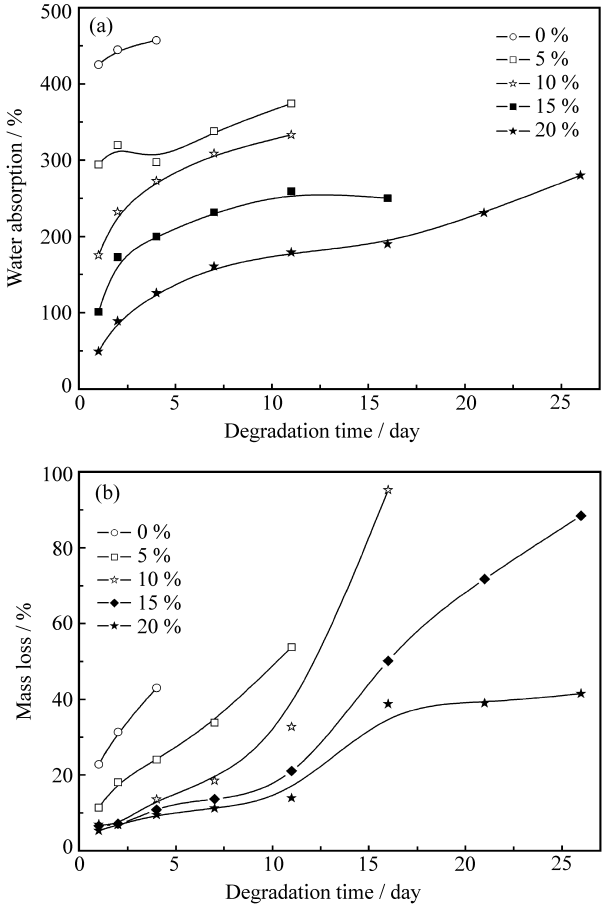


图 8　复合材料的吸水率-降解时间的关系曲线(a)和失重率-降解时间的关系曲线(b)

Fig. 8　Relationships of water absorption (a) and mass loss (b) with degradation time of n-HA/1，2－PPSC composites

分数增加而降低的结果。吸水曲线为降解失重和吸水增重的综合结果。图 8(a)中 n-HA 质量分数为 0%～10%的复合材料吸水没有达到平衡就截止，这是因为复合材料降解太快，无法称其质量，因此无法得到长时间吸水率的值。随着 n-HA 质量分数的增加，由于 n-HA 和基体的总体相互作用增强，复合材料在降解过程中抵抗破坏的能力也增强，可以得到长时间的吸水曲线。复合材料在降解开始时主要是溶胶部分的析出，后期的降解为凝胶部分的降解。从图 8(b)可以看出，基体因为缺少无机粒子和基体界面间的相互作用，降解速度非常快，降解 7 d 时已经无法从称量瓶中取出。与基体相比，由于复合材料中 n-HA 与 1，2-PPSC 基体的相互作用，溶胶被溶解掉的时间和复合材料降解完全需要的时间都随着 n-HA 质量分数增加而延长。随着降解时间的延长，凝胶与 n-HA 的界面被逐渐破坏，在某一时间，交联网络大部分被同时破坏，失重率大幅度上升，宏观表现为材料被完全破坏，已经无法从称量瓶中取出。

3　结　论

(1) 采用熔融缩聚工艺，并在固化成型之前将反应生成的混合物用三辊研磨机研磨，可制备出无机粒子分散均匀、界面结合较好的 n-HA/1，2-PPSC 复合材料。n-HA 与癸二酸没有发生酯化反应，n-HA 与基体之间没有发生明显的化学反应，n-HA与基体之间存在物理作用。

(2) n-HA 的加入，使复合材料的化学交联密度降低的同时也会与基体产生物理作用，两者相互竞争的结果使复合材料的 T_g 随着 n-HA 质量分数的增加而降低。

(3) 将 n-HA 加入到 1，2-PPSC 基体中，可以有效提高材料的拉伸强度和弹性模量。当 n-HA 质量分数增加到 20%时，与基体相比，拉伸强度提高了 8.2 倍，弹性模量提高了 11.4 倍，并且其断裂伸长率没有明显变化。

(4) 通过调节 n-HA 质量分数可以改善复合材料的亲水性能，调节复合材料的吸水性能和降解性能。在 n-HA 质量分数由 0%升高到 20%的过程中，n-HA 质量分数越高，复合材料的亲水性越好，导致其化学交联密度降低，使在同一降解时间的吸水率越低，降解速度越慢。

参考文献：

[1] Fisher J P, Holland T A, Dean D, et al. Photoinitiated cross-linking of the biodegradable polyester poly (propylene fumarate) Ⅱ: In vitro degradation [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(5): 1335-1342.

[2] Iwasaki Y, Nakagawa C, Ohtomi M, et al. Novel biodegradable polyphosphate cross-linker for making biocompatible hydrogel [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(3): 1110-1115.

[3] Kazuhiko H, Mie S, Takayuki S, et al. Synthesis of novel block copolymers containing polyamide-4 segments and control of their biodegradability [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6): 3492-3498.

[4] Liu Y, Guo L K, Huang L, et al. Preparation and properties of a biodegradable polymer as a novel drug delivery system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(11): 3150-3156.

[5] Engelmayr G C, Hildebrand D K, Sutherland F W H. A novel bioreactor for the dynamic flexural stimulation of tissue engineered heart valve biomaterials [J]. Biomaterials, 2003, 24(14): 2523-2532.

[6] Lee S D, Hsiue G H, Chang P C T, et al. Plasma-induced grafted polymerization of acrylic acid and subsequent grafting of collagen onto polymer film as biomaterials [J]. Biomaterials, 1996, 17(16): 1599-1608.

[7] Lee S D, Hsiue G H, Kao C Y, et al. Surface modification of silicon rubber membrane by graft polymerization of HEMA via glow discharge [J]. Biomaterials, 1996, 17(9): 587-595.

[8] Yang Jian, Antonio R W, Guillermo A A. Novel citric acid-based biodegradable elastomer for tissue engineering [J]. Advanced Materials, 2004, 16(6): 511-516.

[9] Amsden B, Wang S, Wyss U. Synthesis and characterization of thermoset biodegradable elastomers based on star-poly (ε-caprolactone-co-D, L-lactide) [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1399-1404.

[10] 吕彩霞，姚子华. 纳米羟基磷灰石/壳聚糖-硫酸软骨素复合材料的制备及其性能研究 [J]. 复合材料学报，2007，24(1)：110-114.
Lü Caixia, Yao Zihua. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/chitosan-chondroitin sulfate composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 110-114.

[11] 罗平辉，赵玉涛，戴起勋，等. 羟基磷灰石/聚合物可降解生物复合材料的研究进展 [J]. 材料导报，2006，20(11)：357-361.
Luo Pinghui, Zhao Yutao, Dai Qixun, et al. The research progress of biodegradable hydroxyapatite/polymer bio-composite materials [J]. Materials Review, 2006, 20(11): 357-361.

[12] 王　新，刘玲蓉，张其清. 纳米羟基磷灰石-壳聚糖骨组织工程支架的研究 [J]. 中国修复重建外科杂志，2007，21(2)：120-124.

Wang Xin，Liu Lingrong，Zhang Qiqing. A study on nano-hydroxyapatite-chitosan scaffold for bone tissue engineering [J]. Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery，2007，21(2)：120-124.

[13] Lei Lijuan，Ding Tao，Shi Rui，et al. Synthesis，characterization and in vitro degradation of a novel degradable poly ((1,2-propanediol-sebacate)-citrate) bioelastomer [J]. Polymer Degradation and Stability，2007，92(3)：389-396.

[14] 张立群，吴友平，王益庆，等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术 [J]. 合成橡胶工业，2000，23(2)：71-77.
Zhang Liqun，Wu Youping，Wang Yiqing，et al. The nano-reinforcing and nano-compounding technique of rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry，2000，23(2)：71-77.

[15] 许凤兰，李玉宝，姚晓明，等. 纳米羟基磷灰石/聚乙烯醇复合人工角膜材料 [J]. 复合材料学报，2005，22(1)：27-31.
Xu Fenglan，Li Yubao，Yao Xiaoming，et al. Nano hydroxyapatite/polyvinyl alcohol composite for keratoprodthesis [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(1)：27-31.

[16] 张立群，王振华，吴友平，等. 橡胶纳米增强中的逾渗行为及其机理 [J]. 合成橡胶工业，2008，31(4)：245-250.
Zhang Liqun，Wang Zhenhua，Wu Youping，et al. Percolation phenomena and mechanism in the rubber reinforcement with different nano fillers [J]. China Synthetic Rubber Industry，2008，31(4)：245-250.