

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170612.001

羟基磷灰石的表面改性及其对聚乳酸基多孔支架性能的影响

程思敏^{1,2}, 陈丽杰², 洪阳阳^{1,2}, 宋国林², 刘海峰², 唐国翌^{*1,2}

(1. 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084; 2. 清华大学深圳研究生院新材料所, 深圳 518055)

摘要: 分别采用柠檬酸和硬脂酸对纳米羟基磷灰石(n-HA)进行表面处理, 并利用 TGA、FTIR、XPS 等研究了不同改性剂的改性效果, 发现柠檬酸和硬脂酸能够成功接枝在 n-HA 表面, 但硬脂酸的接枝率更高。将柠檬酸改性的 n-HA 与聚乳酸(PLA)共混制备复合材料, 通过 SEM 观察发现, 制备的 n-HA/PLA 复合材料在 n-HA 粉体添加量不超过 20wt% 时, 经处理后的 n-HA 粉体在基体中分散均匀, 两相界面处结合紧密。同时研究了 n-HA/PLA 复合材料制备多孔支架的 3D 打印成型工艺, 并测试了其力学性能, 结果表明, 采用熔融沉积 3D 打印技术制备的支架有良好的压缩模量, 但达到 10% 形变时所承受的压缩强度与 PLA 相比仍然有一定差距。

关键词: 羟基磷灰石(HA); 聚乳酸; 表面改性; 复合材料; 熔融沉积成型

中图分类号: TB332; TQ332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2018)05-1087-08

Surface modification of hydroxyapatite and its influences on the properties of poly(lactic acid)-based porous scaffolds

CHENG Simin^{1,2}, CHEN Lijie², HONG Yangyang^{1,2}, SONG Guolin²,
LIU Haifeng², TANG Guoyi^{*1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Advanced Materials Institute and Cleaner Production Key Laboratory, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Surface modifications of nano-hydroxyapatite (n-HA) were conducted in this study by using citric acid and stearic acid, respectively. The effects of different modifiers on the properties of n-HA were characterized by TGA, FTIR, XPS, and etc. The relevant results show that both citric acid and stearic acid could be successfully grafted onto the surface of hydroxyapatite, while the grafting ratio of stearic acid is relatively higher than that of citric acid. The composites were prepared by mixing PLA matrix with citric acid grafted n-HA. Through SEM, it is observed that the as-prepared composites containing n-HA powders less than 20wt% possess a uniform dispersibility and good inorganic/organic interfacial adhesion. The porous scaffold consisting of n-HA/PLA composites was prepared by 3D printing craft. The mechanical property evaluation results indicate that the as-prepared n-HA/PLA scaffold obtained from the fused deposition modeling 3D printing technique has a satisfactory compression modulus, although its compressive strength at 10% deformation is relatively lower than that of neat PLA scaffold.

Keywords: hydroxyapatite(HA); poly(lactic acid); surface modification; composites; fused deposition modeling

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)是人和动物骨骼的主要成分之一。人工合成的 HA 陶瓷

具有良好的生物相容性和骨诱导性, 但是力学性能较差, 不能作为人工骨的主要承重材料^[1]。聚乳酸

收稿日期: 2017-04-27; 录用日期: 2017-05-27; 网络出版时间: 2017-06-12 12:36

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170612.001>

基金项目: 深圳市基础研究项目(JCYJ201404171115840229); 深圳市国际合作研究项目(GJHZ20150316160614839); 深圳市科技计划技术开发项目(CXZZ20150402105414536)

通讯作者: 唐国翌, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属材料、相变材料、可生物降解材料 E-mail: tanggy@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式: 程思敏, 陈丽杰, 洪阳阳, 等. 羟基磷灰石的表面改性及其对聚乳酸基多孔支架性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1087-1094.

CHENG Simin, CHEN Lijie, HONG Yangyang, et al. Surface modification of hydroxyapatite and its influences on the properties of poly(lactic acid)-based porous scaffolds[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1087-1094 (in Chinese).

(Poly Lactic Acid, PLA)作为一种生物可降解性材料^[2-3],与HA陶瓷复合的材料不仅弥补了HA力学性能上的缺陷,而且其植入免取出的特点与人工金属骨相比,避开了后续处理问题,因此,HA/PLA复合材料得到了广泛的关注^[4-5]。但作为无机陶瓷的HA与有机物PLA之间相容性较差,相界面结合力弱,HA在树脂基体中难以分散均匀,导致力学性能恶化严重^[6]。改善HA表面性能能够使其与有机物结合更好,而良好的界面结合可赋予复合材料优良的力学性能。有许多研究者利用HA表面具有游离羟基的特点^[7-8],尝试在HA的表面接枝有机物,以期能够与PLA长链更好的结合。Borum等^[9]采用原硅酸四乙酯水解的方法在HA表面接枝硅基;Li等^[10]采用乳酸改性HA并与PLA制备复合材料,结果显示结合界面良好;Wang等^[11]用甲基丙烯酸甲酯在HA表面原位聚合的方式,在HA表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯长链;Boanini等^[12]用谷氨酸和天门冬氨酸等氨基酸接枝在HA表面;冯娇等^[13]用溶剂沉淀法制备了纳米HAP/聚酰胺6(PA6)复合粉末,防止粉体团聚,改善复合材料的性能。

本实验分别采用柠檬酸和硬脂酸对HA进行表面改性,并与PLA复合,对比其改性效果。熔融沉积技术是一种将半熔融丝材从喷嘴处挤出,形成精确的薄层并层层叠加,最终成型的3D打印技术^[14]。基于熔融沉积工艺制备HA/PLA复合材料的人工骨支架,可以实现其复杂多孔结构的成型,孔隙贯通程度较好,孔隙率与孔分布可控,对目前组织工程学研究的人工骨支架成型技术具有重要意义^[15]。

1 实验材料及方法

PLA,美国NatureWorks公司,分子量 $138\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,熔融指数 $14\text{ g}\cdot(10\text{ min})^{-1}$;纳米级HA(n-HA),呈针状,长为150 nm,直径为20 nm,南京埃普瑞纳米材料有限公司;柠檬酸,分析纯,天津大茂化学试剂厂;硬脂酸,分析纯,天津大茂化学试剂厂。

将适量HA溶于乙醇中,搅拌预热0.5 h,加入柠檬酸或硬脂酸,在55℃下搅拌反应2 h。将所得样品抽滤后在55℃恒温箱中放置24 h,进一步延长表面处理剂与HA之间的酯化反应,增加表面接枝率。取出样品后反复研磨、洗涤,在80℃真空干

燥箱中干燥24 h得到改性后的HA。制备不同种类和不同浓度改性剂改性的HA,如表1所示,改性前后的样品经灼烧后发现颜色有所变化,未改性n-HA样品呈现白色粉末状,而改性后n-HA样品均呈灰色,这是由于改性后表面接枝有机物高温分解在n-HA表面碳化形成。将所得粉末以不同比例与PLA颗粒在密炼机中于175℃、60 r/min转速下共混10 min,制备HA/PLA复合材料。

表1 改性羟基磷灰石(HA)不同样品的制备

Table 1 Preparation of different samples of (HA) after modification

	n-HA	g-HA-1	g-HA-2	g-HA-1*
Mass ratio($M_p : M_g$)	—	10 : 1	10 : 1	5 : 1

Notes: n-HA—Unmodified nano HA; g-HA-1—Modified by citric acid; g-HA-2—Modified by stearic acid; M_p —Mass of n-HA particles; M_g —Mass of citric acid or stearic acid.

使用FTIR对样品进行红外表征,型号为Bruker Vector 70型,生产厂家为德国布鲁克公司;用TGA对表面改性前后的n-HA进行分析,型号为Mettler Toledo DSC/TGA1型,生产厂家梅特勒-托利多公司,从室温以10℃/min升温至800℃,气氛为Ar;X射线光电能谱仪(XPS)测试改性对于粉体表面化学环境的变化,型号为PHI QuanteraSXM,生产厂家为日本ULVAC-PHI公司;用材料试验机测试多孔支架的力学性能,型号为Instron E3000,生产厂家为英斯特朗实验设备贸易有限公司,压缩强度按GB/T 1041—2008^[16]进行测量;利用SEM观测粉体在基体中的分散情况,型号为Hitachi S-4800,生产厂家为日本日立公司。

2 结果与讨论

2.1 n-HA官能团表征与分析

图1为改性前后n-HA粉体FTIR表征图谱。可知,n-HA改性前, $3\ 424\text{ cm}^{-1}$ 处为其表面羟基的吸收峰, $1\ 044\text{ cm}^{-1}$ 处为 PO_4^{3-} 特征峰。g-HA-1图谱与改性前n-HA图谱对比可发现,在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,应归属为柠檬酸分子中的酯基C=O吸收峰;且 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰明显变窄,强度降低,这说明n-HA表面羟基与柠檬酸中的羧基发生了酯化反应。g-HA-2图谱中在 $1\ 692\text{ cm}^{-1}$ 处也出现了新的吸收峰,应归属为硬脂酸和HA表面O—H反应后形成的酯基峰^[17]。红外表征的结果显示,柠檬酸和硬脂酸成

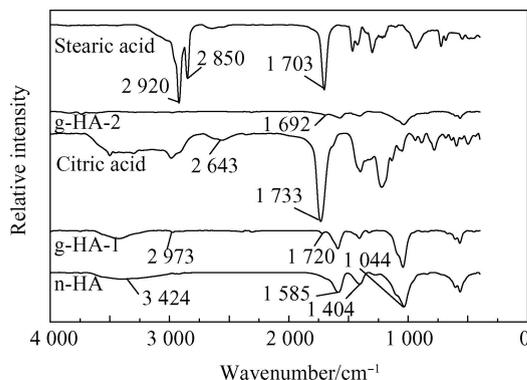


图1 改性前后 n-HA 的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of n-HA before and after modification

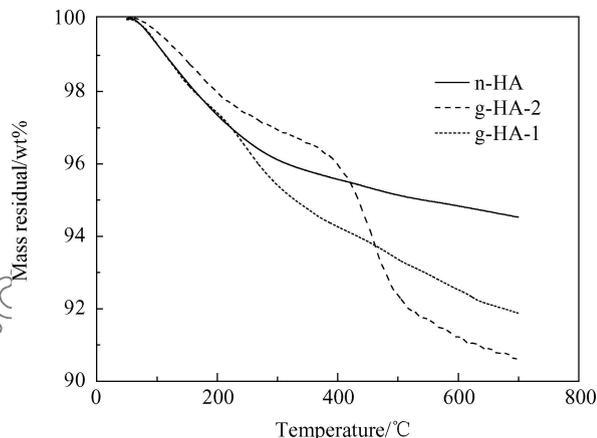


图2 未改性 n-HA 及改性 n-HA 的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA curves of unmodified n-HA and modified n-HA

功接枝在 n-HA 表面。

2.2 n-HA 表面接枝率

进一步计算不同改性剂处理 HA 表面的接枝率, 结果如表 2 所示。图 2 为柠檬酸和硬脂酸对 n-HA 改性前后的 TGA 曲线。可以看出, 硬脂酸和柠檬酸都成功接枝在了 n-HA 表面, 但硬脂酸改性 HA 的 TGA 曲线分两个失重阶段: 第一阶段与柠檬酸改性 HA 类似, 由表面羟基与改性剂接枝反应生成酯基的热分解引起; 第二阶段主要是由硬脂酸中长脂肪链的烷烃热分解引起。

根据粉体的失重率来计算粉体的表面接枝效率^[18], 表 2 计算结果显示, 硬脂酸的表面接枝率为 3.90wt%, 优于柠檬酸(2.66wt%), 但改变柠檬酸在溶剂中的浓度对改性效果的影响比较小, 可见当柠檬酸的浓度达到一定值后, n-HA 的表面吸附接枝度达到饱和, 改性效果将不会发生太大改变^[19]。

表 2 不同种类改性剂和不同浓度改性剂改性 n-HA 的效果

Table 2 Effects of different modifiers and different mass ratios of modifier to n-HA

	n-HA	g-HA-1	g-HA-2	g-HA-3
Mass loss/wt%	5.49	8.15	9.39	7.64
Grafted ratio/wt%	—	2.66	3.90	2.15

2.3 n-HA 表面元素

未改性的 n-HA 主要含有 H、Ca、O、P 四种元素, 图 3 为采用不同改性剂处理的 n-HA 及未改性 n-HA 的 C1s 峰的 XPS 实验拟合图谱。可知, 未改性 n-HA 中出现了 C 元素的电子结合能谱, 是由于 n-HA 暴露于空气中, 易吸收空气中的 CO₂, 发生潮解和被碳源污染, 推测结合能 284.15 eV 处

为来自外源物 C 元素中 C—C 基, 286 eV 处为污染 C 被氧化后的 C—O 中的 C 元素, 高结合能 288.20 eV 处为 n-HA 残留的 CO₃²⁻ 中的 C 元素。图 3(a) 为采用柠檬酸改性的 g-HA, 其 C1s 峰与未改性 n-HA 相比发生了明显变化, 由于 g-HA-1 中 C 元素存在四种不同的化学态, 将其拟合为 4 个峰。除了在 n-HA 中出现的 CO₃²⁻ (288.45 eV) 和 C—C (284.20 eV) 外, 285.50 eV 处出现的 C—O 来自柠檬酸与—OH 相连的 C, 而 287.82 eV 处出现了新峰, 由于—COO 基团中 C 原子电子云密度比 C—OH 低, 比 CO₃²⁻ 中碳原子电子云密度高, 因此将 287.82 eV 处新峰归属为柠檬酸中—COO 基团的 C 元素。这一结果证明, n-HA 接枝上柠檬酸后引起了表面 C 元素化学环境的变化。图 3(b) 为硬脂酸改性的 g-HA, 与图 3(c) 相比可以看出, 位于 284.90 eV 处的 C—C 峰强度显著增加, 这说明 n-HA 表面接枝硬脂酸后, 被长链脂肪烷烃包覆, 但由于接枝率较低, 所形成的酯基中的 C 元素被增强的 C—C 峰覆盖, 因此 g-HA-2 的 C1s 峰只存在两处结合能峰。在改性前后的 n-HA 中 O 元素也存在不同的化学态, 因此对 O1s 的 XPS 图谱进行分峰拟合。鉴于文献报道中 PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 中 O 元素的电子结合能较为相近^[20], 将 530.26 eV 处低结合能峰归属为 n-HA 中电负性大的 PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 的 O 元素, 而高结合能 531.40 eV 对应为 n-HA 的—OH 中的 O 元素结合能。g-HA-1 中出现了位于 532.40 eV 处高结合能的新峰, 归属为柠檬酸中 COO—基团中的 C—O 结合能。由于亲水性的 n-HA 表面接枝有机物后, 颗粒极性变小, 羟基周围

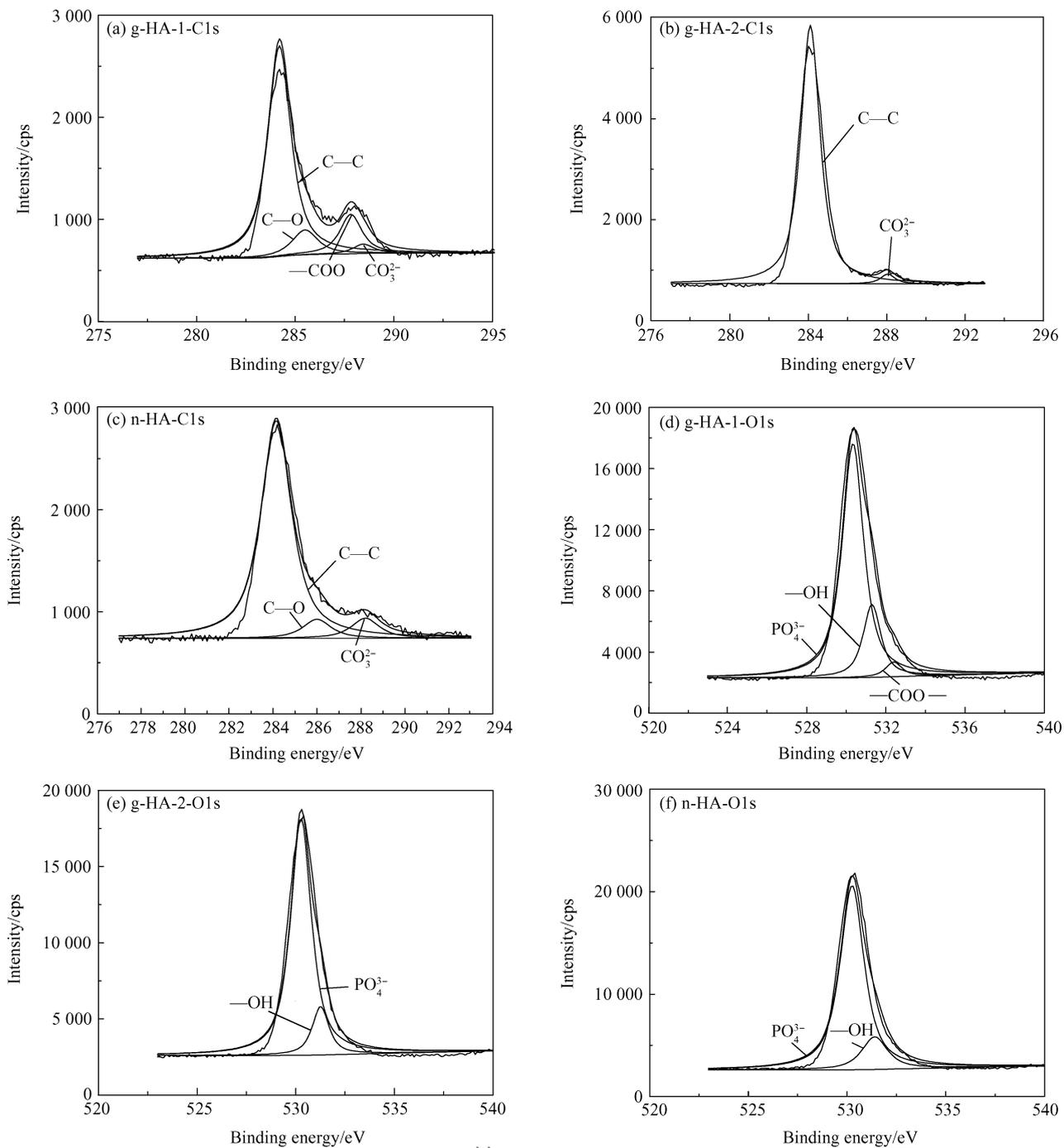


图3 未改性 n-HA 及改性 n-HA 的 C1s 和 O1s 的 XPS 图谱
 Fig. 3 XPS spectra of C1s and O1s from unmodified n-HA and modified n-HA

电子云密度增加,使 g-HA-1 和 g-HA-2 中—OH 的 O 元素电子结合能降低,而被有机物包裹在内层的 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 中 O 元素电子结合能位置基本不发生变化。g-HA-2 的 PO_4^{3-} 中 O 与—OH 中 O 峰面积比为 6.09 : 1, 相比于 n-HA 中 PO_4^{3-} 中 O 与—OH 中 O 峰面积比 5.26 : 1 有所上升, 这正是因为硬脂酸与 n-HA 表面游离—OH 反应, 所

以 n-HA 表面—OH 数目减少。

表面接枝对于 Ca 和 P 的影响较小,但由于柠檬酸根和硬脂酸根吸附的位置距离 Ca 较近, 并且 H 的电负性小于 C 的电负性, 围绕在 Ca 周围的电子云密度受此影响将会减小, 导致 Ca 的结合能少许增加。XPS 对改性前后粉体表面化学元素的电子结合能数据和元素含量如表 3 和表 4 所示。可

知, 纯 n-HA 表面 C 元素含量为 14.18wt%, g-HA-1 表面 C 含量为 16.40wt%, g-HA-2 表面 C 元素含量为 24.36wt%, C 含量都发生了显著增加, 其中采用硬脂酸改性后的烷基链较长, C 元素含量变化十分显著。证明硬脂酸与柠檬酸都成功接枝于 n-HA 表面。这是因为 HA 表面接枝偶联剂, 所以其表面 Ca、O、P 原子数减少, 而 C 原子数相对增加, 引起 C 峰增强。

表 3 未改性 n-HA 和改性 n-HA 元素的 XPS 峰位、半峰宽和峰面积

Table 3 Elemental binding energy, full width at half maximum and the area of peaks of all the elements in unmodified n-HA and modified n-HA

	Position/eV	Full width at half maximum	Area	
1	284.15	1.65	5 168.76	
	286.00	1.59	423.41	
	288.20	1.56	431.75	
	284.20	1.39	3 598.72	
C1s	285.60	1.54	836.51	
	287.82	1.32	586.70	
	288.45	1.24	285.27	
	284.10	1.17	8 762.25	
	3	288.05	0.86	240.94
	1	530.26	1.45	38 315.60
531.40		1.56	288.23	
530.34		1.29	28 958.60	
O1s	2	531.30	1.07	7 466.46
	532.40	0.97	1 381.91	
3	530.27	1.25	28 588.08	
	531.26	1.05	4 693.12	
	1	346.38	1.70	30 500
349.97		1.60	13 000	
Ca2p	2	346.50	1.63	25 236.54
	350.05	1.49	10 268.17	
	346.40	1.69	25 500	
3	350.02	1.37	9 300	
	1	132.57	1.83	8 500
P2p		2	132.55	1.85
	3	132.50	1.90	7 000

Notes: 1—n-HA; 2—g-HA-1; 3—g-HA-2.

表 4 改性前后 n-HA 表面元素含量的变化

Table 4 Change of elemental composition of n-HA before and after modification

Element	C	O	P	Ca
n-HA	14.18	57.35	11.39	17.07
g-HA-1	16.40	57.38	10.30	15.91
g-HA-2	24.36	50.05	10.41	15.18

2.4 HA/PLA 复合材料断面形貌

图 4 为 g-HA-1 含量分别为 10wt%、20wt%、

25wt% 和 30wt% 的 g-HA-1/PLA 复合材料薄片淬冷脆断后, 其断面的 SEM 图像。当 g-HA-1 含量为 10wt% 时, 可见其分散性较好, 粉体分散均匀, 团聚量较少, 粉体粒径分布均匀。当含量达到 20wt% 时, SEM 图像显示已经有不少微米级团聚, 并且分散良好的颗粒大幅减少。当粉体含量达到 25wt% 时, 已经发生大面积团聚, 出现诸多微米级团聚体。含量达到 30wt% 时, g-HA-1 与基体甚至不能形成连续相, 出现严重的分相和团聚, 粉体严重过量。SEM 图像结果显示, 随着粉体量添加, 粉体团聚的现象越来越严重, 极限添加量为 20wt%, 超过此添加量, g-HA-1/PLA 复合材料中 HA 粒子与基体间相界面粘结力下降, 存在明显的空隙并脱出。

2.5 HA/PLA 复合材料的 3D 打印成型工艺

考虑到 HA/PLA 复合材料作为骨支架材料的生物相容性和毒性, 本研究选用柠檬酸处理的 HA 与 PLA 复合, 基于 g-HA-1:PLA=20:80(质量比)的配方制备复合材料, 采用熔融沉积技术制备多孔骨支架。用两种不同打印模型: 标准圆台型(Standard Sweep Cylinder, SSC)和圆柱型(Sweep Cylinder, SC), 对比不同孔隙度和不同模型的支架力学性能。

图 5 为不同打印温度下用 g-HA-1/PLA 复合材料打印出的 SSC 模型。可见, 180℃ 打印出的模型孔隙清晰, 但模型顶部出现较多断丝情况, 说明熔融温度较低, 无法顺利出丝。185℃ 下的模型孔隙清晰, 顶面断丝情况良好, 温度适宜打印。190℃ 下的模型显示出顶面模糊的状况, 丝材过度熔融, 导致无法实现精细打印。因此选用 185℃ 作为 g-HA-1/PLA 复合材料的打印温度。

图 6 为两种模型分别用纯 PLA 和 g-HA-1/PLA 复合材料在 185℃ 下打印出的多孔支架模型。可以发现, 用 g-HA-1/PLA 复合材料制备的支架与纯 PLA 制备的支架相比孔隙清晰。经测量, 纯 PLA 支架的孔径尺寸约为 450 μm × 650 μm, g-HA-1/PLA 复合材料支架的孔径尺寸约为 620 μm × 1 000 μm, g-HA-1/PLA 复合材料支架孔隙略大于相同模型和工艺下制备的纯 PLA 支架孔隙, 推测是由于采用的丝材直径小于纯 PLA 丝材以及纯 PLA 挤出膨胀效应更为明显的原因^[21]。

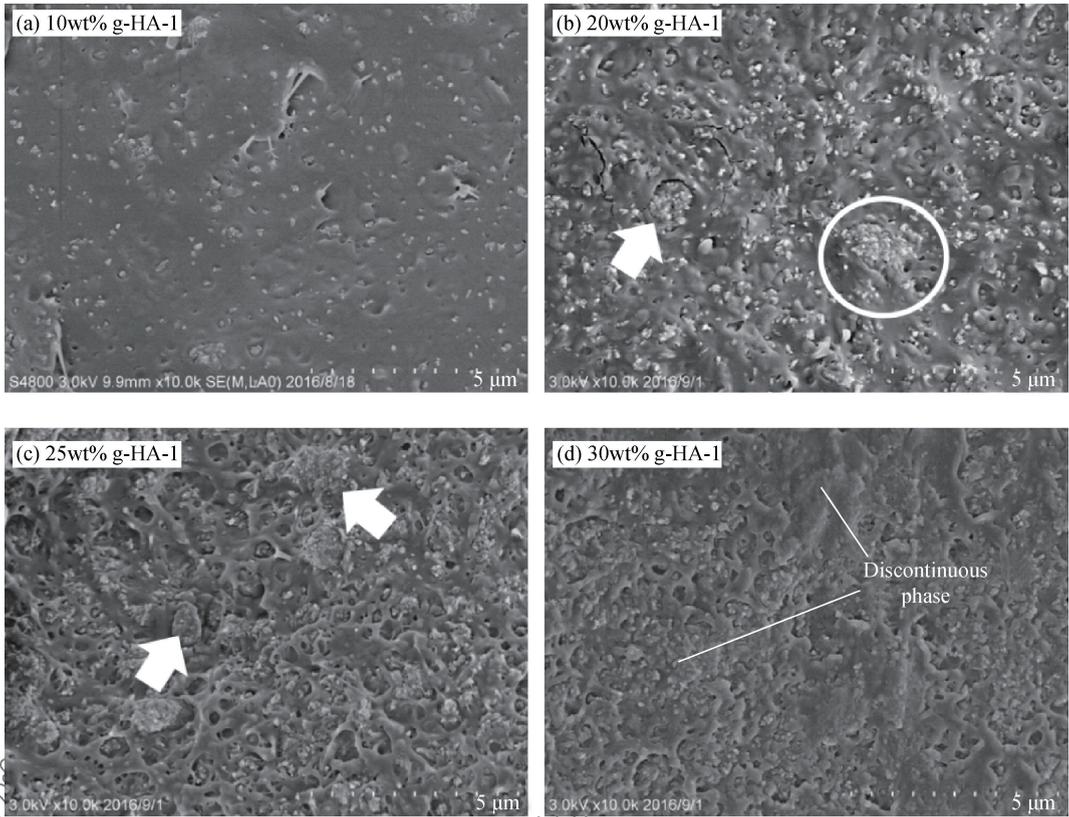


图4 不同 g-HA-1 粉体含量的 g-HA-1/PLA 复合材料断面 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of g-HA-1/PLA composites with different mass fraction of g-HA-1

PLA 和 g-HA-1/PLA(20 : 80) 复合材料的不同模型多孔支架的力学性能如表 5 所示。g-HA-1/PLA 复合材料支架 SSC 模型虽然有一定的压缩强度,但其 10%形变时所能承受的压缩强度低于纯 PLA 所制备支架,同时与 g-HA-1/PLA 所制备 SC 模型相比,SSC 模型具备更大的压缩强度和压缩模量,更适合作为骨支架模型。造成 g-HA-1/PLA 复合材料支架强度较低的原因有以下两点:(1) 由于 g-HA-1 粉体量的添加不可避免的导致 g-HA-1/PLA 复合材料力学强度的降低^[22]; (2) g-HA-1/PLA 复合材料制备支架时采用的丝材直径小于纯 PLA 的丝材直径,导致打印机在挤出过程中进丝量较少,挤压力不够,挤出丝过细,最终成品的孔隙尺寸较大,受力面积也小于纯 PLA 支架的受力面积,导致其压缩强度较低。根据 SSC 和 SC 模型力学性能的数据可知,模型的工艺对骨支架的强度影响也较大。由于测试样品为多孔支架,非实心标准化板材,孔结构和打印精度对支架力学性能影响很大,因此造成标准方差偏大。

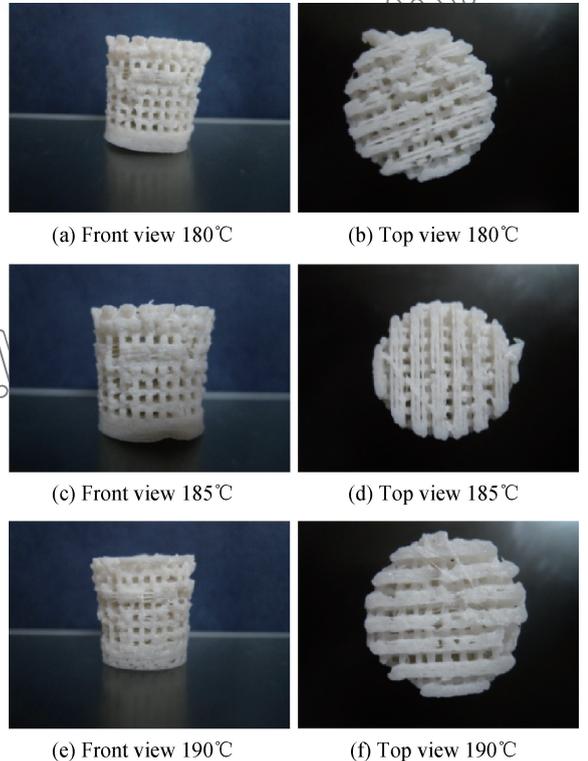


图5 g-HA-1/PLA(20 : 80)不同打印温度打印出的标准圆台型 (SSC)模型

Fig. 5 Standard sweep cylinder(SSC) models made by g-HA-1/PLA(20 : 80) deposited under different extruder temperatures

表 5 g-HA-1/PLA 复合材料和 PLA 所制备支架抗压性能对比

Table 5 Comparison of scaffolds deposited by g-HA-1/PLA composites and PLA

		Compressive strength at 10% deformation/MPa	Standard deviation of compressive strength	Compression modulus E /MPa	Standard deviation of compression modulus	Maximum stress/kN
SSC	1	4.36	0.34	263.87	2.33	1.09
		3.68		259.21		1.12
	2	16.10	0.305	260.25	220.34	5.73
		15.49		700.92		4.45
SC	1	3.85	0	43.88	0	1.45
		13.95		187.79		4.44
	2	18.95	2.5	330.32	171.27	5.41

Notes: SSC—Standard sweep cylinder; SC—Sweep cylinder; 1—g-HA-1/PLA(20:80); 2—PLA.

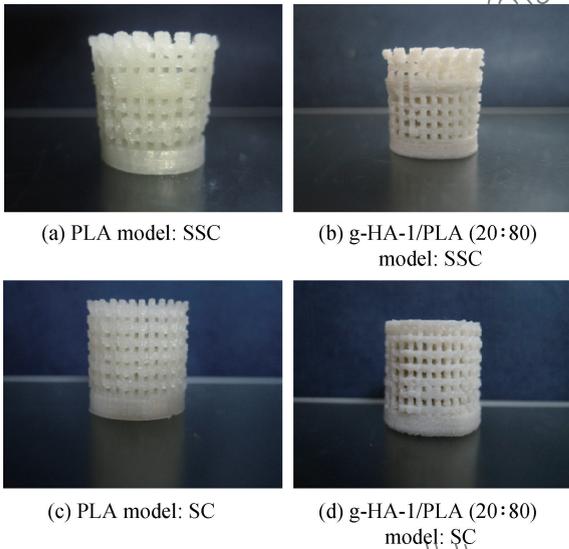


图 6 PLA 和 g-HA-1/PLA(20:80)打印的不同模型多孔支架对比

Fig. 6 Comparison of porous scaffolds deposited by PLA and g-HA-1/PLA(20:80) of different models

3 结论

(1) 纳米羟基磷灰石(n-HA)表面的羟基游离形成空位, 柠檬酸与硬脂酸可吸附其上, 发生脱水缩合反应, 形成酯键, 使 n-HA 表面成功接枝改性剂。

(2) 柠檬酸改性的 n-HA(g-HA-1)与聚乳酸(PLA)基体复合制备的复合材料(g-HA-1/PLA), 随着 g-HA-1 粉体添加量增多, g-HA-1 团聚的面积越来越大, 直至无法形成连续相, 最适宜添加量为 20wt%。

(3) 向 PLA 基体中加入 20wt% g-HA-1 制备 g-HA-1/PLA(质量比 20:80)复合材料, 用其所制备的多孔支架压缩强度低于纯 PLA 所制备支架, 但具有良好的压缩模量, 并且孔隙清晰, 质量良好。

参考文献:

- [1] FU Q, SAIZ E, RAHAMAN M N, et al. Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: State of the art and future perspectives[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2011, 31(7): 1245-1256.
- [2] 谌鹏宇, 唐国选, 宋国林. PLA/PBS/BP 复合材料的结构与性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(07): 89-94.
- [3] ZHAN P Y, TANG G Y, SONG G L. Study on structure and properties of PLA/PBS/BP composite[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(07): 89-94 (in Chinese).
- [4] 郑霞, 李新功, 吴义强, 等. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能[J]. 复合材料学报, 2011, 31(2): 362-367.
- [5] ZHENG X, LI X G, WU Y Q, et al. Natural degradation properties of bamboo fibers/poly(lactide) biodegradable composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 362-367 (in Chinese).
- [6] 廖建国, 李玉宝, 毛学江, 等. 纳米羟基磷灰石/聚碳酸酯复合生物材料 II: 体外生物活性[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 68-72.
- [7] LIAO J G, LI Y B, WANG X J, et al. Nano-hydroxyapatite/polycarbonate composites II: Bioactivity in vitro[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 68-72 (in Chinese).
- [8] 全大洋, 廖凯荣, 卢泽俭, 等. 聚 DL-丙交酯/羟基磷灰石(PDLLA/HA)复合材料 IV: HA 表面处理及 PDLLA 界面作用研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(2): 22-26.
- [9] QUAN D P, LIAO K R, LU Z J, et al. Poly(DL-lactide)/hydroxyapatite composite IV: Surface modification of hydroxyapatite and its effect on the interfacial interaction of the composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2001, 18(2): 22-26 (in Chinese).
- [10] 蔡美平. 羟基磷灰石/聚乳酸复合材料制备的研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(10): 26-28.
- [11] CAI M P. Progresses in the preparation of hydroxyapatite/poly(lactide) composites[J]. Guangzhou Chemical Industry,

- 2010, 38(10): 26-28 (in Chinese).
- [7] 沈卫, 顾燕芳, 刘昌胜, 等. 羟基磷灰石的表面特性[J]. 硅酸盐通报, 1996, 15(1): 45-52.
SHEN W, GU Y F, LIU C S, et al. Surface characteristics of hydroxyapatite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1996, 15(1): 45-52 (in Chinese).
- [8] KAY M I, YOUNG R A, POSNER A S. Crystal structure of hydroxyapatite[J]. Nature, 1964, 204(496): 1050-1052.
- [9] BORUM L, WILSON O C. Surface modification of hydroxyapatite Part II: Silica[J]. Biomaterials, 2003, 24(21): 3681-3688.
- [10] LI J, LU X L, ZHENG Y F. Effect of surface modified hydroxyapatite on the tensile property improvement of HA/PLA composite[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(2): 494-497.
- [11] WANG Y, ZHANG X, YAN J, et al. Surface modification of hydroxyapatite with poly(methyl methacrylate) via surface-initiated ATRP[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6233-6238.
- [12] BOANIMI E, FINI M, GAZZANO M, et al. Hydroxyapatite nanocrystals modified with acidic amino acids[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 2006(23): 4821-4826.
- [13] 冯娇, 刘海蓉, 李永生, 等. 纳米羟基磷灰石/聚酰胺6医用复合材料的制备及性能表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1602-1610.
FENG J, LIU H R, LI Y S, et al. Preparation and properties characterization of nano hydroxyapatite/polyamide 6 biomedical composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1602-1610 (in Chinese).
- [14] 张文毓. 快速成形技术及其应用[J]. 航空制造技术, 2011, 8(9): 50-53.
ZANG W Y. Rapid prototyping technology and its application [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011, 8(9): 50-53 (in Chinese).
- [15] 戴刚, 石宗利, 李起鸿, 等. 新型骨与软骨组织工程支架材料制备及其性能研究[J]. 第三军医大学学报, 2002, 24(5): 502-505.
DAI H, SHI Z L, LI Q H, et al. Preparation and properties of novel scaffold composites for bone and cartilage tissue engineering[J]. Acta Academiae Medicinae Militaris Tertia, 2002, 24(5): 502-505 (in Chinese).
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 塑料压缩性能的测定: GB/T 1041—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics; Determination of compressive properties; GB/T 1041—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [17] JIANG L X, JIANG L Y, XU L J, et al. Effect of a new surface-grafting method for nano-hydroxyapatite on the dispersion and the mechanical enhancement for poly(lactide-co-glycolide)[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(2): 133-141.
- [18] DIAO H, SI Y, ZHU A, et al. Surface modified nano-hydroxyapatite/poly(lactide acid) composite and its osteocyte compatibility [J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2012, 32(7): 1796-1801.
- [19] 冉旭, 何进. 硬脂酸对纳米羟基磷灰石表面的改性机理[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 23-25.
RAN X, HE J. Mechanism of surface modification of nano-hydroxyapatite with stearic acid[J]. Materials Review, 2011, 25(17): 23-25 (in Chinese).
- [20] 廖建国, 王学江, 左奕, 等. 硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 145-149.
LIAO J G, WANG X J, ZUO Y, et al. Surface modification of nano-hydroxyapatite with silane agent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(1): 145-149 (in Chinese).
- [21] 刘勇, 王庆海, 李静. 聚乳酸在挤出过程中的降解[J]. 塑料, 2011, 40(3): 71-72.
LIU Y, WANG Q H, LI J. Degradation of poly lactic acid during extrusion [J]. Plastics, 2011, 40(3): 71-72 (in Chinese).
- [22] JIANG L, XIONG C, CHEN D, et al. Effect of n-HA with different surface-modified on the properties of n-HA/PLGA composite[J]. Applied Surface Science, 2012, 259(259): 72-78.