

PEEK-HA-CF 复合材料的力学性能和 体外生物活性*

冯 惺 隋国鑫 杨 锐

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘 要 制备 PEEK-HA-CF 复合材料, 研究了引入 CF 对其力学性能和体外生物活性的影响. 结果表明, CF 的引入显著提高了 PEEK-HA-CF 的强度和模量, 且其强度和模量在一定范围内具有更大的可设计性, 能够在较宽的范围内满足与人体承力骨力学性能的良好匹配; PEEK-HA-CF 复合材料具有良好的生物活性.

关键词 复合材料, PEEK-HA, PEEK-HA-CF, 力学性能, 体外生物活性

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2008)01-0018-08

Mechanical properties and *in vitro* bioactivity of carbon fibre-reinforced polyetheretherketone-hydroxyapatite (PEEK-HA) composites for biomedical applications

FENG Xing SUI Guoxin* YANG Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

* Supported by the Pilot Project of Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences No.KGCX2-SW-602-4. Manuscript received January 9, 2007; in revised form August 24, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83978040, E-mail: gxsui@imr.ac.cn

ABSTRACT The mechanical properties and *in vitro* bioactivity of PEEK-HA and PEEK-HA-CF composites were comparatively studied, and the effects of the inclusion of CF on the mechanical properties and *in vitro* bioactivity of PEEK-HA composite were investigated. It is revealed that the mechanical properties of PEEK-HA-CF composite are mainly dominated by the loading of CF. The strength and modulus of the PEEK-HA-CF composite are improved significantly with the inclusion of CF. In addition, the PEEK-HA-CF composite can be designed by adjusting the loading of HA and CF to present the strength and the modulus varying in a certain range, which makes the PEEK-HA-CF composite well matched with the load-bearing human bone in the mechanical properties for a wide range. It is also revealed that PEEK-HA-CF is with good *in vitro* bioactivity.

KEY WORDS composite materials, PEEK-HA, PEEK-HA-CF, mechanical properties, *in vitro* bioactivity

Bonfield^[1] 在羟基磷灰石改性高密度聚乙烯方面的探索性工作开创了聚合物生物医用复合材料的研究领域. 采用羟基磷灰石改性的聚合物生物医用复合材料在骨科修复材料方面具有非常广阔的应用前景, 但是其强度和模量不能满足人体承力骨骼对力学性能的要求. PEEK 是一种熔点高、模量高、强度高、加工性能优异的热塑性工程塑料. PEEK 的耐腐蚀性

好, 除了浓硫酸外, 几乎不溶于其它溶剂, 在人体体液中具有非常稳定的结构, 不溶解也不降解. 与其它树脂基生物医用复合材料相比, PEEK-HA 复合材料的力学性能已有较大的提高, 并具有良好的生物活性^[2-4]. 但是 HA 的填加显著降低了 PEEK 的强度, 使其强度不能达到人体承力骨的性能要求. 碳纤维 (CF) 是一种性能优异的增强纤维, 长碳纤维增强树脂类复合材料具有优异的力学性能^[5,6]. 本文用短碳纤维增强 PEEK-HA 制备 PEEK-HA-CF 复合材料, 研究短 CF 对 PEEK-HA 复合材料力学性能和生物活性的影响.

* 中国科学院知识创新工程方向性项目 (KGCX2-SW-602-4) 资助.
2007 年 1 月 9 日收到初稿; 2007 年 8 月 24 日收到修改稿.
本文联系人: 隋国鑫, 研究员

1 实验方法

1.1 复合材料的制备

实验用材料: 聚醚醚酮为 PEEK450G 和 PEEKCA30(CF 质量分数为 30%, 下同), 羟基磷灰石 (HA) 粉末的形貌为近球形颗粒, 平均粒径为 $7.5 \mu\text{m}$.

将在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 3 h 的 PEEK 加入温度为 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 的转矩流变仪 (XSS-300) 中, 其转速为 32 r/min. 待 PEEK 处于完全熔融状态后, 按一定比例逐步加入经干燥处理的 HA 粉末. 混合均匀后, 将 PEEK-HA 混合物取出, 粉碎, 烘干后备用.

同样地, 将在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 3 h 的 PEEK450G 和 PEEKCA30 按一定比例加入温度为 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 的转矩流变仪 (XSS-300) 中, 其转速为 32 r/min. 待 PEEK 树脂处于完全熔融状态后, 按一定比例逐步加入经干燥处理的 HA 粉末. 混合均匀后, 得到 PEEK-HA-CF 混合物, 粉碎、烘干后备用.

将粉碎、烘干后的 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 预混料在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥处理 3 h, 用螺杆式注塑机将其注射成型为各种试样. 随着复合材料中 HA 含量的增大, 注塑温度在 $350\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内适当调整.

1.2 力学性能的测试

复合材料的拉伸和弯曲实验在 WSM-20KB 型万能材料实验机上进行. 实验参照标准 ASTM D638 和 ASTM D790 进行, 横梁的移动速率是 5 mm/min , 拉伸实验的标距长度为 50 mm , 弯曲实验的跨距为 64 mm . 在弯曲实验中, 当试样的弯曲挠度超过 3 cm 后仍然没有断裂, 则实验中止. 每种材料至少测量 7 个样品, 将测量结果的平均值作为实验结果.

用 SSX-550 扫描电子显微镜观察拉伸、弯曲断口的微观形貌, 观察前对断口进行喷金处理. 将 CF 材料试样冷冻并沿注塑方向脆断, 用 SEM 观察脆断断口. 用 SEM 背散射电子像观察 HA 和 CF 在复合材料中的分布.

1.3 材料的体外生物活性检验

在模拟体液 (SBF) 环境中, 在具有生物活性的材料表面有羟基磷灰石沉积. 本文通过体外生物活性实验检验材料的生物活性.

结合文献 7 和 8 的配方, 制备实验用 SBF 溶液. 配制 SBF 溶液所用的化学药品: NaCl, 分析纯; NaHCO_3 , 分析纯; KCl, 分析纯; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; Na_2SO_4 , 分析纯; 三 (羟甲基) 氨基甲烷 (Tris-(hydroxymethyl)aminorethane, Tris), 优级纯. 配制

SBF 溶液的药品用量见表 1, 在配制 SBF 时, 用电子恒温水浴锅来保持配制过程中 SBF 温度不变, 用数显 pH 计 DHS-25 和探头 E-201-C 将 SBF 溶液的最终 pH 值调校为 7.4.

表 1 1000 mL SBF 溶液的配方表

Table 1 Order, amount and purity of reagents for preparing 1000 mL of SBF

Order	Reagent	Amount	Purity
1	NaCl	8.035 g	Analytical
2	NaHCO_3	0.355 g	Analytical
3	KCl	0.225 g	Analytical
4	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.231 g	Analytical
5	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.311 g	Analytical
6	CaCl_2	0.292 g	Analytical
7	Na_2SO_4	0.072 g	Analytical
8	Tris		50 mmol/L
9	1.0 mol/L-HCl		45 mmol/L

将 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 复合材料分别切割成约 $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的小方块, 经过 200#、400#、800# 砂纸打磨至平整后, 用清水洗去表面附着的沙砾. 然后将清洗好的小方块放入乙醇溶液中超声振荡约 5 min, 取出后用去离子水清洗干净, 备用. 制备好的样品放入盛有大约 35 mL SBF 溶液的聚乙烯塑料瓶中, 放入温度保持在 $36.5\text{--}37 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的 DH2500 型恒温培养箱中. 每经过 1 d、3 d、7 d、14 d 后将样品从溶液中取出, 用去离子水冲洗干净后晾干. 样品晾干后喷金用 SEM 观察样品表面.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观形貌

图 1 中较亮的白色斑点是 HA 颗粒, 较暗的条形带状图案是 CF. 从图 1 可见, 复合材料中 HA 颗粒的分布较为均匀, CF 的分布也很均匀. 但是, 由于所观察的表面为近注塑样件的表面, CF 不具有明显的取向分布.

图 2 给出了 75PEEK-5HA-20CF 复合材料冷冻并沿注塑方向脆断后, 在距离表面 $1/4$ 和 $1/2$ 厚度处的纵剖面的 SEM 照片. 可以看出, 试样内部的纤维按照注塑方向择优排列. 流体流动时, 在紧靠物体表面的薄层内, 流速从零增加到与来流速度同数量级的数值, 这一薄层称为附面旋流层. 因此, 在有旋运动的作用下, 注塑试样表面纤维的取向必然不具有单一的方向, 而呈随机分布. 在注塑过程中, 试样中心和 $1/4$ 处的流体是无旋流动, 因此在流体冷却、凝固过程中, 流体内部的纤维按照来流方向 (注塑方向)

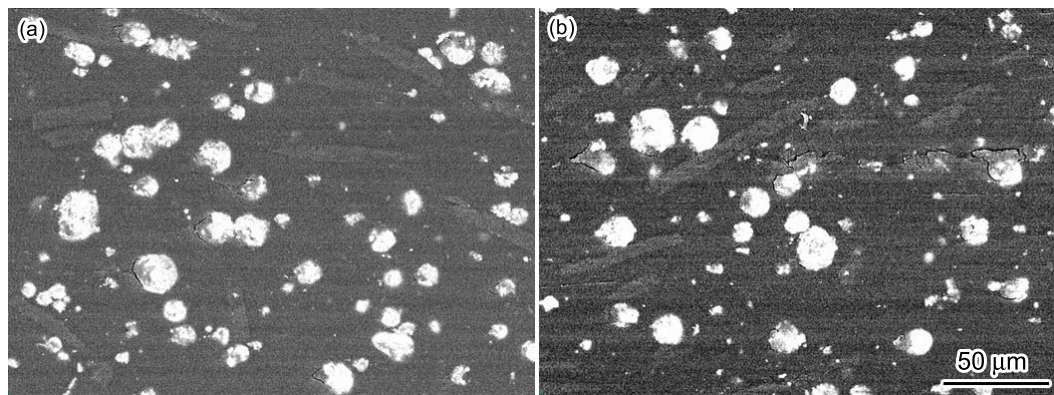


图 1 PEEK-HA-CF 复合材料中 HA 和 CF 分布的 SEM 背散射照片

Fig.1 Typical SEM back-scattered electron images showing the HA and CF distributions in the PEEK-HA-CF composites with different PEEK-HA-CF ratios, (a) 75-15-10, (b) 70-20-10

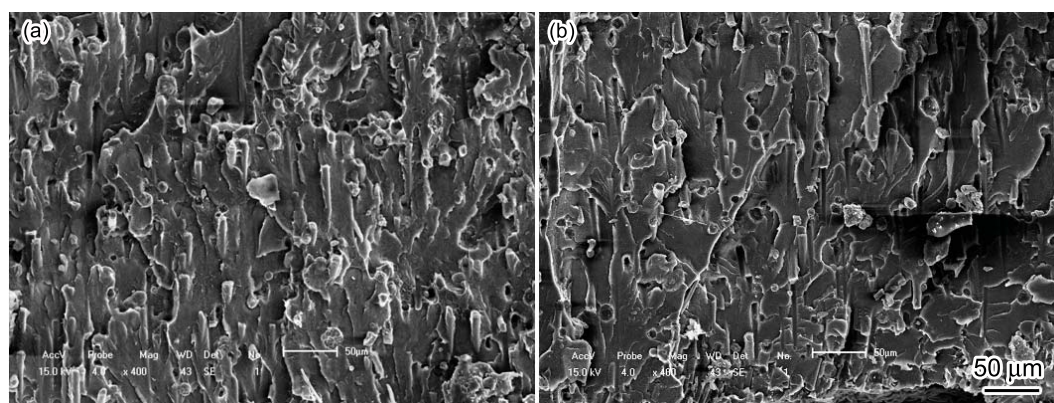


图 2 75PEEK-5HA-20CF 复合材料沿注塑方向纵剖面的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of cryo-fractured surface parallel to mould filling direction (MFD) of 75PEEK-5HA-20CF composite, (a) core, (b) one-fourth of thickness from the surface

表 2 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 复合材料的力学性能数据

Table 2 The mechanical properties of PEEK-HA and PEEK-HA-CF composites

	Tensile modulus /Error(GPa)		Tensile strength /Error(MPa)		Flexural modulus /Error(GPa)		Flexural strength /Error(MPa)	
95PEEK/05HA	3.6	0.2	91.8	0.2	3.5	0.1	143.2	1.8
90PEEK/10HA	4.5	0.3	87.4	0.8	3.5	0.0	141.9	0.9
80PEEK/20HA	5.1	0.1	79.1	0.2	4.0	0.1	143.6	1.5
70PEEK/30HA	5.7	0.3	71.6	0.6	4.5	0.0	139.4	1.5
60PEEK/40HA	6.9	0.1	64.1	0.3	5.7	0.0	136.9	0.8
50PEEK/50HA	8.7	0.4	55.6	0.3	7.1	0.1	122.8	2.2
85PEEK/05HA/10CF	9.0	1.1	120.8	0.9	6.6	0.1	191.2	1.4
80PEEK/10HA/10CF	9.4	0.4	118.2	1.1	6.9	0.1	190.7	1.1
75PEEK/15HA/10CF	10.3	0.2	128.8	0.7	6.9	0.2	187.8	1.9
70PEEK/20HA/10CF	11.3	0.1	129.7	1.1	7.9	0.1	194.2	1.2
80PEEK/05HA/15CF	11.3	0.4	148.6	2.6	7.6	0.1	217.9	5.5
75PEEK/10HA/15CF	12.2	0.1	150.7	2.2	8.2	0.3	220.4	1.0
75PEEK/05HA/20CF	14.8	0.4	173.0	0.3	10.4	0.2	247.1	4.2

择优取向. 这是试样表面处纤维虽然分布均匀却取向混乱, 而试样中心及 1/4 处的纤维不仅分布均匀, 而且取向和试样的注塑方向一致的根本原因.

2.2 CF 含量对 PEEK-HA-CF 力学性能的影响

表 2 给出了 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸模量、拉伸强度、弯曲模量和弯曲强度的测试数据. 可以看出, HA 的加入可以提高 PEEK 的拉伸模量, 并且随着 HA 含量的增加而增加, 如图 3 所示. 但是与人体承力骨的拉伸模量 15-20 GPa 相比, PEEK-HA 复合材料的拉伸模量还是显得很低. 从表 2 还可以看出, HA 的加入降低了 PEEK 的拉伸强度 (图 4). 强度下降的原因是近球形 HA 颗粒的长径比近于 1, 不具有对拉伸强度的增强作用 [3]. 随着 HA 含量的增加, PEEK-HA 复合材料弯曲性能的变化趋势同拉伸性能的变化规律基本一致.

表 2 表明, 各组 PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸和弯曲性能都比 PEEK-HA 的高, 说明 CF 的引入有显著的增强作用. 由图 5 可以看出, 当 HA 含量保持 5% 不变时, 随着 CF 含量的增加, PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸强度也线性增加. 当 CF 含量为 20% 时, 复合材料的拉伸强度已超过了 170 MPa. 与 HA 含量为 5% 的 PEEK-HA 复合材料的拉伸强度 92 MPa 相比, 含有 CF 的 PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸强度要高很多, 说明 CF 的增强效果十分显著. 同时, 这个数值与人体承力骨拉伸强度 120-150 MPa^[10] 相当. 图 6 表明, 当增强相 CF 含量不变时, HA 含量的变化对复合材料拉伸强度的影响很小. 这表明, 在一定的含量范围内 CF 的含量对 PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸强度起决定性作用.

从图 7 和 8 可见, HA 和 CF 含量的增加都使

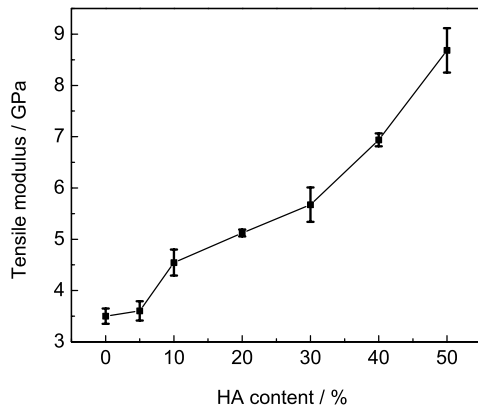


图 3 PEEK-HA 复合材料的拉伸模量与 HA 含量的关系

Fig.3 Tensile modulus versus HA content in PEEK-HA composites

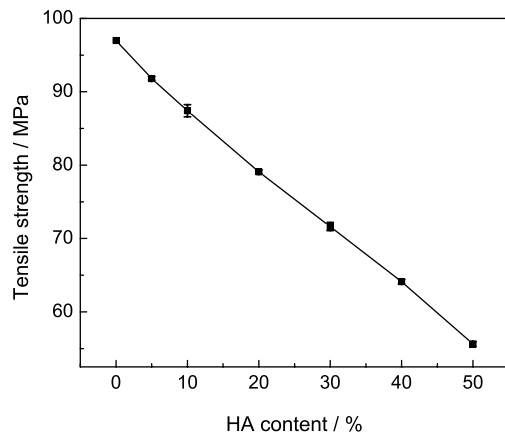


图 4 PEEK-HA 复合材料的拉伸强度与 HA 含量的关系

Fig.4 Tensile strength versus HA content in PEEK-HA composites

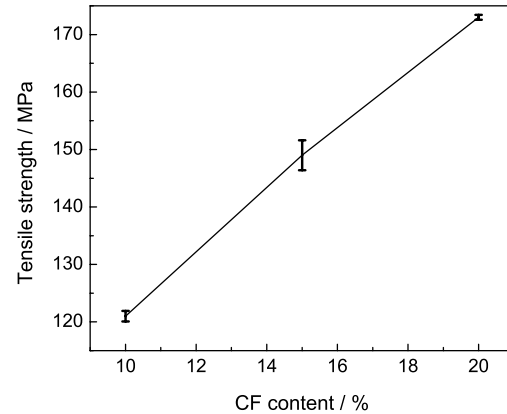


图 5 PEEK-(5%)HA-CF 复合材料的拉伸强度与 CF 含量的关系

Fig.5 Tensile strength versus CF content in the composites containing 5% HA

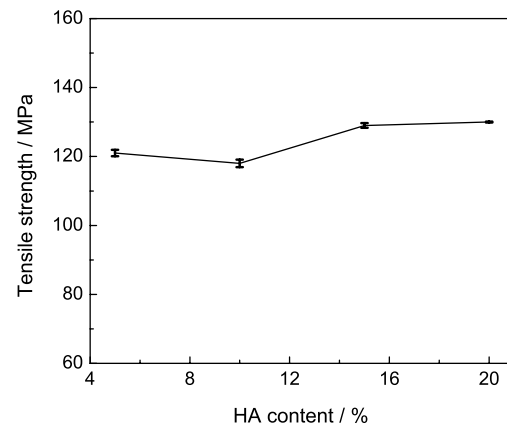


图 6 PEEK-HA-(10%)CF 复合材料的拉伸强度与 HA 含量的关系

Fig.6 Tensile strength versus HA content in the composites containing 10% CF

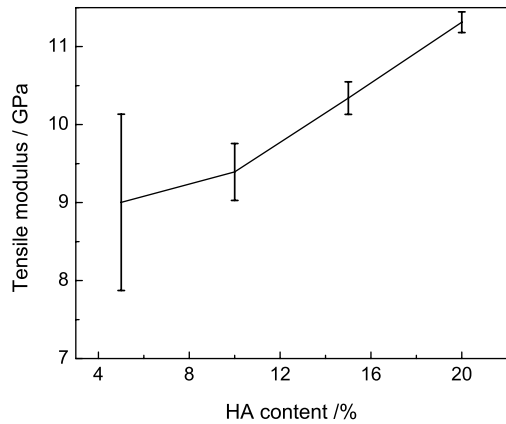


图7 PEEK-HA-(10%)CF 复合材料的拉伸模量与 HA 含量的关系

Fig.7 Tensile modulus versus HA content in the composites containing 10% CF

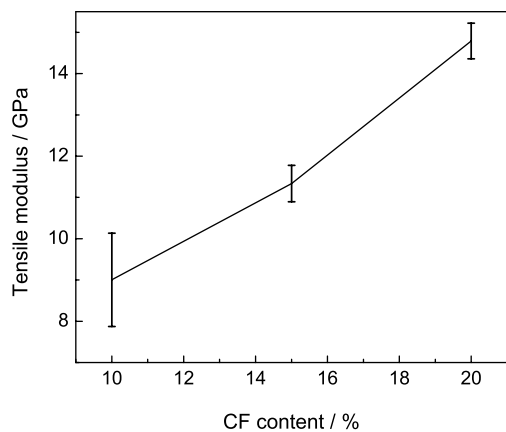


图8 PEEK-(5%)HA-CF 复合材料的拉伸模量与 CF 含量关系

Fig.8 Tensile modulus versus CF content in the composites containing 5% HA

PEEK-HA-CF 复合材料体系的拉伸模量提高,但是后者比前者的效果更显著. CF 的含量增加时, PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸模量从 9.0 GPa 线性增加到 14.8 GPa, 达到了对骨替代材料弹性模量的要求^[10].

从图 9 可以看到, 80PEEK-5HA-15CF 复合材料的拉伸断口有大量的 CF 拔出后留下的孔洞, 拔出的 CF、HA 颗粒分布其间. 这说明, 在拉伸过程中 CF 几乎没有发生断裂; 分布在断口上的 HA 颗粒和 HA 颗粒拔出后留下的少量浅坑^[2] 说明, HA 颗粒也影响复合材料的拉伸行为. 由于所添加的 HA 和 CF 对 PEEK 塑性变形的抑制作用, PEEK-HA-CF 复合材料的塑性急剧降低, 因此拉伸断口呈现出脆性断裂的特征.

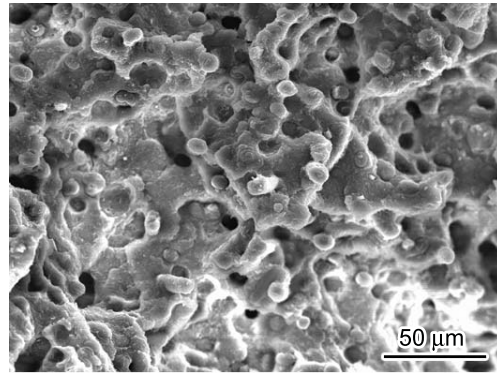


图9 80PEEK-5HA-15CF 复合材料的拉伸断口形貌

Fig.9 SEM image of tensile fracture surface of 80PEEK-5HA-15CF composite

对 PEEK-HA-(10%)CF 和 PEEK-(5%)HA-CF 复合材料弯曲性能的研究发现, PEEK-HA-CF 复合材料的弯曲性能随着 CF 和 HA 含量变化的规律与其拉伸性能的变化规律是一致的. 并且在 PEEK-HA-CF 复合材料体系中, CF 对其弯曲性能的影响是起决定作用的. 在总体上, PEEK-HA-CF 复合材料的弯曲强度高于拉伸强度, 而弯曲模量要小于拉伸模量. 这与 PEEK-HA 复合材料一致, 也是短纤维和颗粒增强聚合物复合材料的一个共同特点.

从图 10 可见, 当 HA 含量较低时, 断口处基体发生很大的塑性变形, 材料表现出塑性断裂的特征 (图 10a). 随着 HA 含量的增加, 断口的塑性断裂特征减弱 (图 10b). 当 HA 含量较高时, 断口处基体没有明显的塑性变形, 材料表现为脆性断裂的特征 (图 10c 和 10d). 这表明, 随着 HA 含量的逐渐增大, 复合材料的脆性逐渐提高.

2.3 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 的体外生物活性

把各种组份的 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 样品都浸泡在 SBF 中, 经一定时间浸泡后取出, 在 SEM 下观察样品表面. 结果表明, 对于浸泡 1 d 的样品, 在 HA 含量高的样品表面有斑驳的 HA 生成, 而 HA 含量较低的样品表面没有明显的变化. 浸泡 3 d 后, 在 HA 含量高的样品上生长的 HA 层变厚, 覆盖面增加; HA 含量低的样品也在样品中 HA 颗粒附近出现新生的 HA 晶体. 浸泡 7 d 后, HA 含量较高的样品上生成的 HA 层已基本覆盖样品表面, HA 含量较低的样品上生成的 HA 也开始形成斑驳的连片. 浸泡 14 d 后, 几乎所有的样品表面都形成了较完整的 HA 覆盖层. 图 11 给出了浸泡 14 d 的几组样品表面 HA 的 SEM 形貌图片. 从低倍形貌图可以看出, 60PEEK-40HA 和 50PEEK-50HA 这两种 HA 含量较高的复合材料

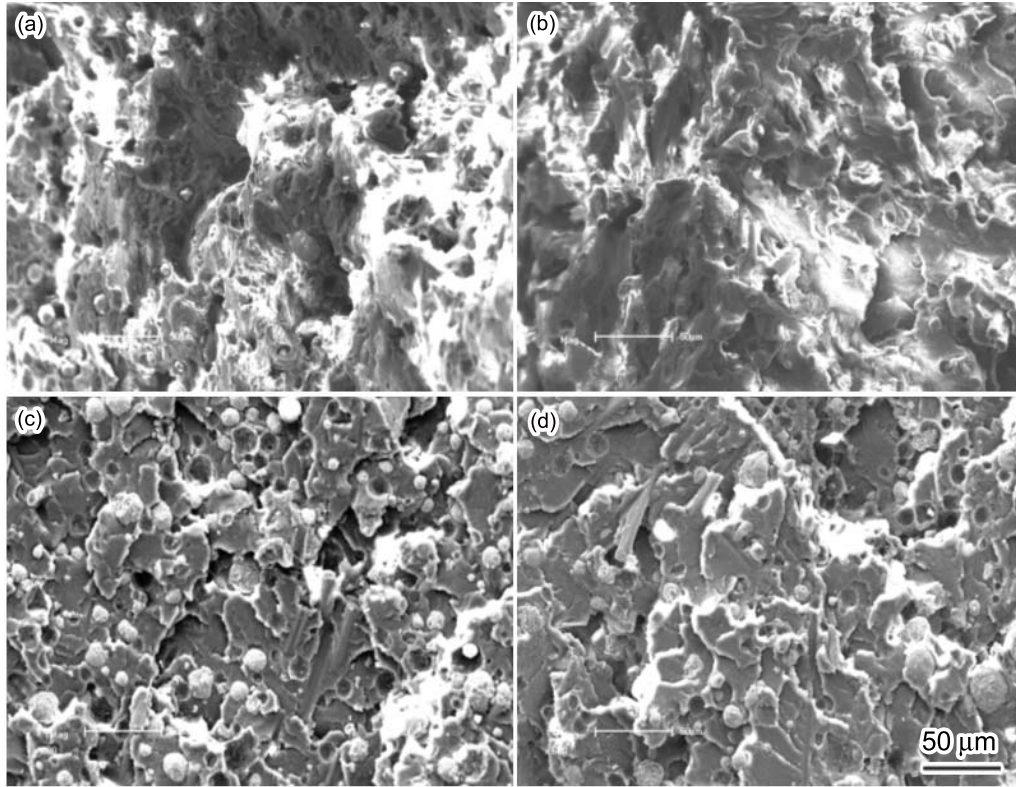


图 10 PEEK-HA-CF 复合材料的弯曲断口形貌

Fig.10 SEM images of flexural fracture surfaces of PEEK-HA-CF composites. (a) 85PEEK-5HA-10CF, (b) 80PEEK-10HA-10CF, (c) 75PEEK-15HA-10CF and (d) 70PEEK-20HA-10CF

表面生长的 HA 都完全覆盖了试样的表面, 并且 HA 层厚度的增加导致其表面出现了较大的裂纹; 而含 CF 的三种复合材料的 HA 含量较低, 其表面上的 HA 层上的裂纹较小, 说明其 HA 层的厚度也较小. 从高倍形貌图还可以看出, 各种组份复合材料表面生长的 HA 都具有相同的微观形态. 上面观察结果表明, PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 复合材料都具有较好的生物活性, 并且其生物活性的大小取决于 HA 的含量.

PMMA-HA 和 PE-HA 复合材料体系的生物活性的大小都与 HA 的含量有关^[11,12]. 在体外生物活性实验中, 具有较高 HA 含量的 PMMA-8.8%HA(体积分数, 下同) 和 PE-40%HA 都具有更好的生物活性, 其表面生长的骨胶原蛋白的生长情况都比 HA 含量低的 PMMA-HA 和 PE-HA 表面生长的骨胶原蛋白的生长情况要好. 这说明, HA 的含量越高, 复合材料的生物活性越好, 与骨的结合更紧密. 同时, 具有较低 HA 含量的 PMMA-4.4%HA 和 PE-20%HA 也

具有一定的生物活性. Khor 等^[2-4]发现, HA 含量为 10%(20%, 质量分数) 的 PEEK-HA 复合材料浸泡 1 周后, 其表面生长出了良好的 HA 层, 并且在 4 周后, 其表面形貌和 HA 含量高达 40% 的 PEEK-HA 复合材料的表面形貌近乎一样. 这说明, 在生物复合材料中 HA 的含量是其生物活性的重要决定因素. 生物活性的高低决定了在体液环境下 HA 生长的速度.

对于 PEEK-HA-CF 复合材料体系, CF 的加入使复合材料的模量、强度等力学性能得到大幅提高, 但是也使复合材料的成型加工变得更加困难. 因此 PEEK-HA-CF 复合材料中的 HA 的含量不能过高, 这对提高复合材料的生物活性不利. 在本文研究的 PEEK-HA-CF 复合材料中, HA 的体积分数都低于 10%, 最低的甚至在 2% 左右, 意味着 PEEK-HA-CF 的生物活性比较低. 但是经过 14 d 的浸泡后, 在复合材料表面仍然可以获得完整的 HA 覆盖层. 这表明, 只要浸泡足够长的时间, PEEK-HA-CF 的相对较低的生物活性仍可以促进新生 HA 的生成.

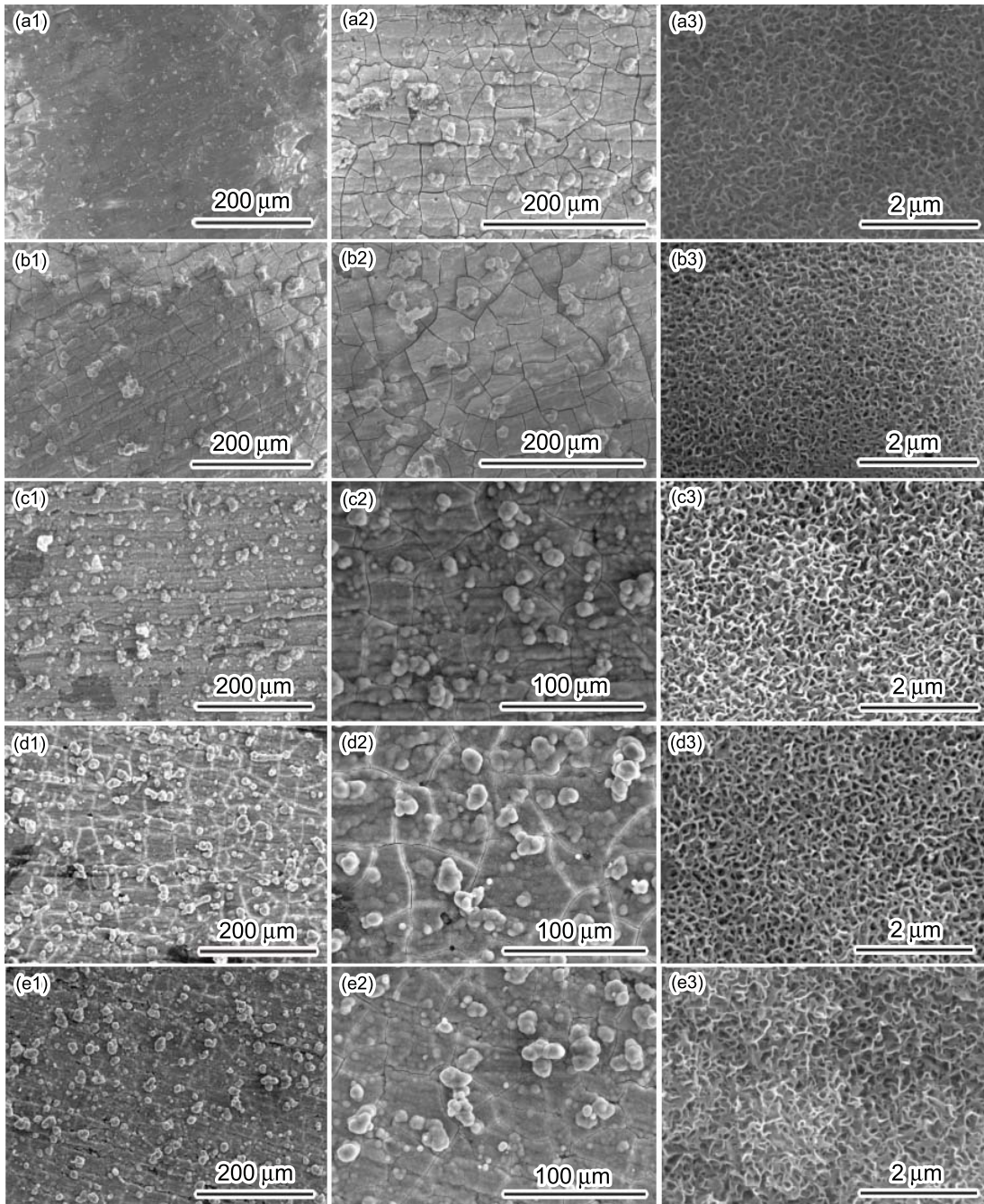


图 11 PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 复合材料在 SBF 中浸泡 14 d 后的表面形貌 (1,2,3 表示同一样品在不同的放大倍数下的形貌)

Fig.11 SEM images of PEEK-HA and PEEK-HA-CF composite samples soaked in SBF after 14 d. (a1,a2,a3) 60PEEK-40HA, (b1, b2, b3) 50PEEK-50HA, (c1, c2, c3) 70PEEK-20HA-10CF, (d1,d2,d3) 75PEEK-10HA-15CF, (e1,e2,e3) 75PEEK-5HA-20CF

3 结 论

1. CF 的引入可显著提高 PEEK-HA-CF 复合材料的拉伸和弯曲性能, 其强度和模量随 CF 含量的增加而同时得到提高. 当 CF 含量相同时, HA 含量的增加可提高 PEEK-HA-CF 复合材料的弹性模量,

而其拉伸强度和弯曲强度变化不大.

2. PEEK-HA 和 PEEK-HA-CF 复合材料都具有良好的生物活性, HA 的含量越高生物活性越好. 在 CF 含量不变的情况下, 提高 HA 的含量使 PEEK-HA-CF 复合材料具有更高的弹性模量和生物活性.

3. PEEK-HA-CF 复合材料具有比 PEEK-HA

复合材料更加优异的力学性能,能更好地与人体骨骼的力学性能匹配。

参 考 文 献

- 1 W.Bonfield, Composites for bone replacement, *Journal of Biomedical Engineering*, **10**, 552(1988)
- 2 M.S.Abu Bakar, M.H.W.Cheng, S.M.Tang, S.C.Yu, K.Liao, C.T.Tan, K.A.Khor, P.Cheang. Tensile properties, tension-tension fatigue and biological response of polyetheretherketone-hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants, *Biomaterials*, **24**, 2245(2003)
- 3 M.S.Abu Bakar, P.Cheang, K.A.Khor, Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite-polyetheretherketone biocomposites, *Composites Science and Technology*, **63**, 421(2003)
- 4 S.C.Yu, K.P.Hariram, R.Kumar, P.Cheang, K.A.Khor, In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites, *Biomaterials*, **26**, 2343(2005)
- 5 K.Fujihara, Zheng-Ming Huang, S.Ramakrishna, K.Satknanantham, H.Hamada, Feasibility of knitted carbon/PEEK composites for orthopedic bone plates, *Biomaterials*, **25**, 3877(2004)
- 6 K.Fujihara, Zheng-Ming huang, Stiffness and strength design of bone plates, *Composites Science and Technology*, **65**, 73(2005)
- 7 T.Kokubo, H.Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity, *Biomaterials*, **27**, 2907(2006)
- 8 T.Kasuga, M.Sawada, M.Nogami, Y.Abe, Bioactive ceramics prepared by sintering and crystallization of calcium phosphate invert glasses, *Biomaterials*, **20**, 1415(1999)
- 9 N.Sato, T.Kurauchi, O.Kamigaito, Mechanism of fracture of short glass fiber-reinforced polyamide thermoplastic, *Journal of Materials Science*, **19**, 1145(1984)
- 10 YANG Zhiming, Artificial materials for bone repair from clinical point of view, *Materials Review*, **14**(3), 6(2000) (杨志明, 从临床观点探讨人工骨材料研究, *材料导报*, **14**(3), 6(2000))
- 11 M.J.Dalby, L.Di Silvo, E.J.Harper, W.Bonfield, Increasing hydroxyapatite incorporation into poly(methylmethacrylate) cement increases osteoblast adhesion and response, *Biomaterials*, **23**, 569(2002)
- 12 L.Di Silvo, M.J.Dalby, W.Bonfield, Osteoblast behaviour on HA/PE composites surfaces with different HA volumes, *Biomaterials*, **23**, 101(2002)