

文章编号:1004-7220(2011)03-0341-08

多孔生物陶瓷与 PVA 水凝胶复合材料的 制备与力学性能分析

刘金龙, 张德坤, 葛世荣
(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: 目的 将多孔生物陶瓷和聚乙烯醇(PVA)水凝胶交联成为一个仿生软骨-硬关节双层结构,并对该结构的微观形貌和力学性能进行分析。方法 以羟基磷灰石(HA)为基体,采用添加碳酸氢铵(NH_4HCO_3)晶粒造孔的方式制备不同孔隙率的多孔羟基磷灰石生物陶瓷,以聚乙烯醇(PVA)为主要原料,环氧丙烷为交联剂,在多孔生物陶瓷表面及基体内交联制备出 PVA 水凝胶形成双层结构,对试样的断面形貌进行表征,对试样的拉伸强度和剪切强度等性能进行测试分析。结果 交联的 PVA 水凝胶可以渗入到生物陶瓷基体表层以下的孔隙中,并且陶瓷基体和 PVA 水凝胶有很好的结合。随着多孔生物陶瓷孔隙率的增大,试样的最大拉伸和剪切负载均增大,平均孔隙率为 70% 试样的最大拉伸和剪切负载分别为 153.61 N 和 64.46 N;而相应的拉伸和剪切强度略有下降,平均孔隙率为 30% 试样对应的最大拉伸和剪切强度分别为 2.12 MPa 和 1.13 MPa。两者的失效形式均是因为裂纹的扩展,断口的微观形貌表明,断裂面存在明显的裂纹和内部缺陷,同时可观察到裂纹源和扩展方向。结论 考虑到多孔生物陶瓷基体的强度,平均孔隙率为 50% 的多孔生物陶瓷的渗入效果适中,试样的拉伸强度和剪切强度、多孔生物陶瓷基体的压缩强度也有一定的保证,选择孔隙率为 50% 的试样较为合适。

关键词: 多孔生物陶瓷; PVA 水凝胶; 拉伸强度; 剪切强度; 力学性能; 裂纹扩展; 孔隙率
中图分类号: R 318.01 文献标志码: A

Preparation and mechanical properties analysis of porous biological ceramics and PVA hydrogel composite material

LIU Jin-long, ZHANG De-kun, GE Shi-rong (School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Objective To cross-link the porous biological ceramics and PVA hydrogel to form a double layer construction between the artificial cartilage and hard joint, and to analyze its morphologies and mechanical properties. **Methods** With hydroxyl apatite (HA) as the substrate, the porous hydroxyl apatite biological ceramics with different porosities were prepared by using NH_4HCO_3 crystal grains as the pore-formed material. The poly vinyl alcohol (PVA) and epoxypropane were used as the primary material and cross-linking agent, respectively. The PVA hydrogel with double layer construction was cross-linked and prepared on the porous biological ceramics surface. The fracture appearances of the test specimen section were characterized. The performances of anti-tensile strength and anti-shear strength for PVA hydrogel were analyzed. **Results** The cross-linked PVA hydrogel could permeate in the biological ceramics substrate, and the union between ceramic substrate and PVA hydrogel performed well. With the porosity of the porous biological ceramics increasing, the tension load and shear load of the PVA hydrogel samples both increased, and with the average porosity of 70%, the samples' biggest tension load and shear load were 153.61 N and 64.46 N, respectively. But the corresponding tensile strength and shear

收稿日期:2011-01-25; 修回日期:2011-03-04

基金项目:江苏省自然科学基金项目(创新学者攀登计划项目)(BK2008005)。

通讯作者:刘金龙, Tel: (0516)83591881; E-mail: liujlong@cumt.edu.cn。

strength both decreased and with the average porosity of 70%, the samples' biggest tensile strength and shear strength were 2.12 MPa and 1.13 MPa, respectively. The failure mode of both tension and shear tests for PVA hydrogel samples was due to the crack propagation, and the fracture morphologies showed that obvious cracks and internal defects appeared on the fracture surface, while the source of the crack and the direction of the crack propagation could be observed. **Conclusions** Considering the compression strength of porous biological ceramics, the permeation effect on the porous biological ceramic substrate with the average porosity of 50% is moderate to be used, which ensures the appropriate shear and tensile strength of PVA hydrogel samples and the compression strength of porous biological ceramic.

Key words: Porous biological ceramics; PVA hydrogel; Tensile strength; Shear strength; Mechanical Properties; Crack propagation; Porosity

目前,对人工关节的生物摩擦学研究主要集中在摩擦副材料选择、磨损性能评价和关节表面耐磨改性等。但是人工关节在人体内的磨损过快和磨屑引发的“磨屑病”仍然是影响关节置换寿命的难题^[1-4]。因此,研究少磨损、低危害的人工关节具有重要的意义。从改善润滑机制出发,仿照人体类天然关节的软骨组织结构,基于天然关节的新型关节材料的仿生设计,进行新型软/硬关节面组合人工关节制造,则是解决人工关节磨损和无菌性松动问题的最佳选择^[5]。就目前国内外的研究来看,用于人工关节软骨的材料主要是聚乙烯醇水凝胶^[6],但如何将人工关节软骨材料和硬面关节材料结合起来仍是一个难题。顾正秋等^[7]研究了人工软骨(聚乙烯醇水凝胶)与金属基片(或底层骨)的机械-化学连接,首先使水凝胶与金属纤维网实现微观机械嵌锁连接,然后用骨水泥(PMMA)将纤维网面与底层骨(或金属)黏接,这种方法可实现人工软骨与底层骨(或金属)的机械-化学连接。Bavaresco等^[8]采用多孔超高分子聚乙烯(UHMWPE)板为基体,在其表面聚合了一层1 mm厚的聚甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),并对试样的摩擦学性能进行了研究,表明该试样具有良好的结合力和较低的摩擦系数。Rafaec等^[9]采用马来酸酐接枝的方法在聚乙烯(PE)表面逐层制备了聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA),形成一种微观上锚链接试样的PVA-CO-PAA-PE复合人工软骨材料,并对试样的表面微观结构做了研究,表明这种复合材料聚合度良好,层面清晰,具有一定强度。Bergbreiter等^[10]采用氧化处理和掺入多羟基的低聚体物工艺,在聚乙烯薄膜和粉体表面交联锚接了丙烯酸膜。Kim等^[11]在聚乙烯表面共价接枝了聚醚酰亚胺层。本文将把仿生关节软骨和硬质关

节视为一个完整的功能单元,首先制备出多孔羟基磷灰石生物陶瓷作为基体,采用化学交联的方式制备PVA水凝胶,利用多孔陶瓷的孔隙使液态的水凝胶渗入其中,交联成为一个仿生软骨-硬关节双层结构,并对该结构的微观形貌和力学性能进行分析。

1 实验部分

1.1 试样制备^[12-14]

使用HA微粉、 NH_4HCO_3 晶粒、聚乙烯醇(PVA)、生物玻璃粉作为实验原料,以羟基磷灰石(HA)为基体,采用添加碳酸氢铵(NH_4HCO_3)晶粒,并加热去除的方法制备多孔羟基磷灰石(HA)陶瓷,使用SX 3-6-14型快速升温电阻炉对压制好的试样进行高温烧结,制备过程中加入一定量的生物玻璃来增加其强度,添加一定量的聚乙烯醇来提高其结合性能和改善贯通性。通过调整各原料的比例分别制备出平均孔隙率为30%、50%、70%的多孔生物陶瓷。为了增加多孔生物陶瓷的孔隙和贯通性,在表层渗入交联PVA水凝胶前,对多孔生物陶瓷试样进行扩孔。取多孔生物陶瓷试样用超声波清洗5 min,然后在80℃干燥2 h。将试样放入浓度为1%的乙酸溶液,进行扩孔,超声波震荡时间为10 min;取出后用去离子水清洗3遍,然后超声波清洗5 min,放入干燥箱80℃下干燥2 h,试样备用。

按比例称取质量分别为30、45、60 g的聚乙烯醇2099和去离子水270、255、240 mL,在烧杯中混合均匀后放入电子恒温水浴锅,使用电动搅拌器进行搅拌至PVA完全溶解。为了补充蒸发的水分,保证PVA溶液的质量分数,在溶解过程中每隔一定时间对烧杯及溶液进行称重,按比例补充92℃的去离子水(在水浴锅的另一孔槽中保温)。PVA完全溶

解后停止搅拌,将烧杯从水浴锅中取出,静置 0.5 h 脱去气泡。每 100 mL PVA 中加入 9 mL 环氧丙烷,将溶液混合且缓慢搅拌,再加入不低于环氧丙烷摩尔量的 KOH 浓溶液(可以过量),一边加入一边缓慢搅拌尽量使内部的气泡数量较少,直到溶液混合均匀,然后静置 0.5 h,制备出 PVA 溶液。把处理好的多孔生物陶瓷试样放入固定容器,在上面均匀铺盖一层配置好的交联 PVA 溶液,然后放入超净工作台,静置反应至少 72 h 固化,PVA 溶液形成水凝胶并交联在多孔生物陶瓷试样上,待整体固化的试样放入去离子水中反复清洗,尽量去掉多余的 KOH 成分,并浸泡在去离子水中待用。通过调整铺盖在多孔生物陶瓷上交联 PVA 溶液的量,制备出厚度为 2 mm 的 PVA 水凝胶。

试样浸泡一段时间后,取出并垂直切开一个断面,利用数码相机和 S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM),对断面表面的宏观和微观形貌进行观察。将切开的试样在干燥箱 60 °C 下干燥 24 h,然后喷金并放入扫描电镜中观察。

1.2 试样表面 PVA 层的拉伸强度测试

作为植入体材料,实际运动中要受到一定的拉力,因此测试交联 PVA 水凝胶试样在受拉应力下的变形和受力情况也是很有必要的。实验室中简化拉伸实验方法,在电子万能材料试验机 WDW-20 上开展,首先下部用夹具夹住交联 PVA 水凝胶试样的陶瓷基体,试样上部用 AB 胶将 PVA 水凝胶和一平面粘结块黏结在一起,粘结块再固定在试验机上(见图 1)。

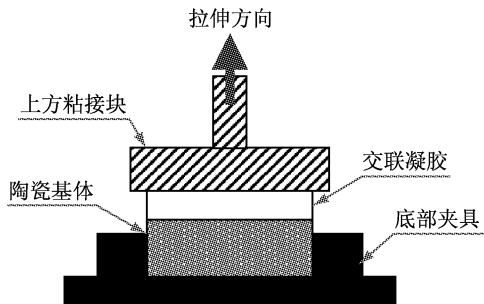


图 1 交联 PVA 水凝胶试样的拉伸实验示意图
Fig. 1 Schematic diagram of tension test for cross-linked PVA hydrogel sample

拉伸试验按照国家标准 GB/T528-1998 进行,

拉伸速度为 30 mm/min,拉伸强度按下式计算:

$$T = F_m / Wt \quad (1)$$

式中: T 为拉伸强度 (MPa); F_m 为记录的最大力 (N); W 为裁刀狭小平行部分宽度 (mm); t 为试验长度部分的厚度 (mm), Wt 可以看作是试样的表面积。

1.3 试样表面 PVA 层的剪切强度测试

作为植入体材料,实际运动中在很多情况下还要受到压应力和各个方向的剪切应力,采用简化实验方法在电子万能材料试验机 WDW-20 上开展交联 PVA 水凝胶试样的抗剪切实验,其原理图如图 2 所示。首先用夹具夹住交联 PVA 水凝胶试样的陶瓷基体,将 PVA 水凝胶表面用 AB 胶和一平面粘结片黏结在一起,粘结片再固定在上夹具上,上固定夹具由试验机控制向下运动使交联 PVA 水凝胶试样的陶瓷基体和水凝胶之间产生剪切,剪切速度为 30 mm/min,剪切强度按下式计算:

$$\tau = P/A \quad (2)$$

式中: P 为切向负载, A 为切断面面积。

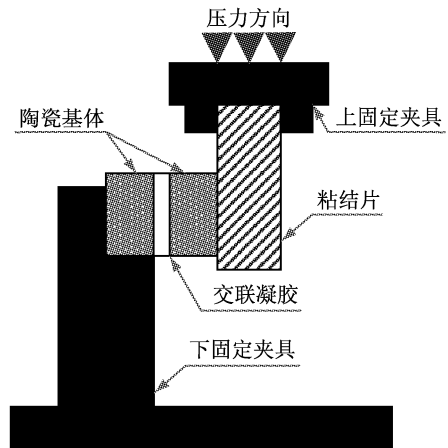


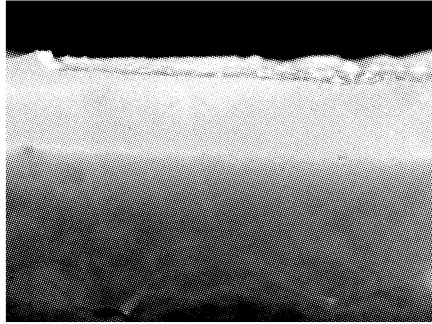
图 2 交联 PVA 水凝胶试样的剪切实验示意图
Fig. 2 Schematic diagram of shear test for cross-linked PVA hydrogel sample

2 结果与讨论

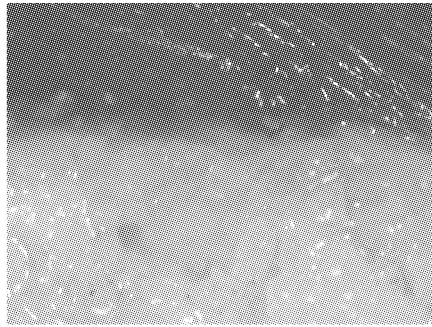
2.1 试样断面的宏观及微观形貌

交联 PVA 水凝胶试样切面的宏观形貌如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,陶瓷表面以上有约为 2 mm 左右的交联 PVA 水凝胶层,交联的 PVA 水凝胶层表面具有较好的平整度。由图 3(b)可以看出,

陶瓷基体表层以下也有交联的 PVA 水凝胶渗入,陶瓷基体和水凝胶有很好的结合。



(a)



(b)

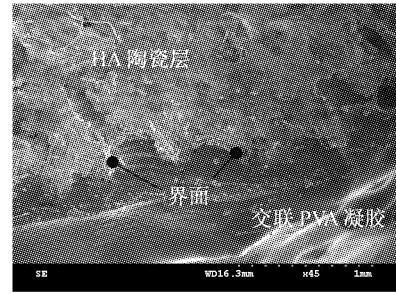
图3 交联 PVA 水凝胶切面的宏观形貌 (a) PVA 水凝胶结合界面, (b) 陶瓷基体内部

Fig. 3 Macroscopic morphologies of sample section of cross-linked PVA hydrogel (a) Union interface of PVA hydrogel, (b) Inside of ceramic substrate

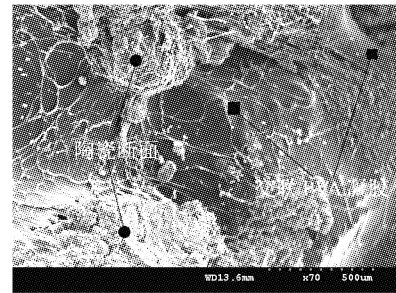
图4是交联 PVA 水凝胶试样断面 SEM 照片。由图4可以看出,多孔生物陶瓷基体内部存在 200 ~ 500 μm 的孔洞,在这些孔洞里面有 PVA 水凝胶的渗入,说明多孔生物陶瓷的孔洞大小可以让水凝胶渗入其中,而且表层以下渗入比较完全,中间渗入量少很多,因为 PVA 水凝胶的表面张力远高于水,所以只有较大的孔洞才比较容易渗透。

2.2 交联 PVA 水凝胶的拉伸强度分析

多孔生物陶瓷基体表面的气孔可以看作是一个个孔洞,当 PVA 水凝胶渗入到这些孔洞后并和陶瓷基体表面的 PVA 水凝胶层形成一体。在交联 PVA 水凝胶试样承受拉应力时,其抗拉载荷除了试样表面 PVA 水凝胶和陶瓷基体表面一定的粘结力外,还有就是陶瓷基体孔洞内的 PVA 水凝胶被拉出并伸长的力。其受力过程可简化为4个阶段(见图5),



(a)



(b)

图4 交联 PVA 水凝胶断面 SEM 照片 (a) PVA 水凝胶结合界面, (b) 陶瓷基体内部

Fig. 4 SEM photos of sample section of cross-linked PVA hydrogel (a) Union interface of PVA hydrogel, (b) Inside of ceramic substrate

图中和每个孔洞连接的 PVA 水凝胶被简化为一个圆柱体。图5(a)为当试样没有拉伸位移时,上下硬基体之间的距离为 h_0 , 即 PVA 水凝胶的厚度为 h_0 ; 图5(b)为当 PVA 水凝胶被拉伸到 h_1 时, PVA 水凝胶变形明显,圆柱体逐渐变细; 图5(c)为当 PVA 水凝胶被拉伸到 h_2 时, PVA 水凝胶处于类似屈服状态, 拉伸形变变缓; 图5(d)为当 PVA 水凝胶被拉伸到 h_3 时, 拉伸力超过了圆柱体的拉伸强度, 圆柱体在随后的拉伸中迅速断裂, 试样承受的负载急速下降, 最终全部圆柱体断裂, 负载为 0。

图6分别为平均孔隙率为 30%、50%、70% 的多孔生物陶瓷制备出的交联 PVA 水凝胶的拉伸受力图。图6(a)为交联 PVA 水凝胶层的拉伸受力图, 图6(b)为对应形变的各个阶段描述。从图6可以看出, 实际的拉伸过程与图5的过程相似, 可分3个阶段。开始时, 拉伸负载有个快速的上升阶段; 但是持续时间很短, 大约只有 0.7 s, 约 0.35 mm 的行程。此阶段应是 PVA 水凝胶内部链段的一个舒展过程。随后很长一个过程为近似指数形式的增长阶

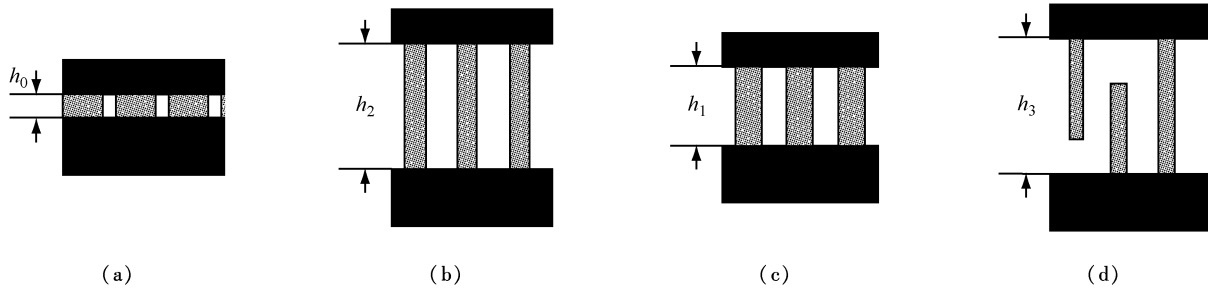
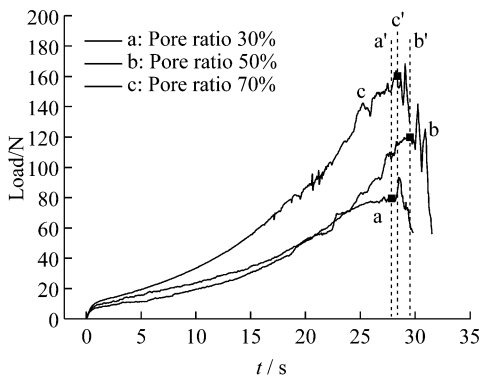
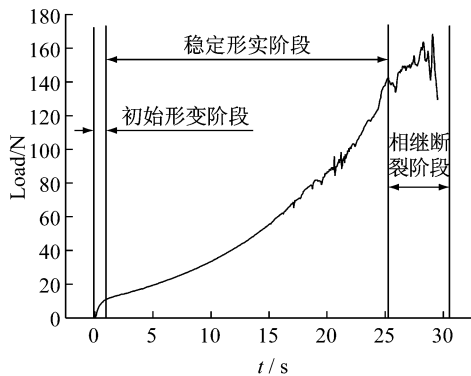


图5 交联 PVA 水凝胶的拉伸断裂示意图 (a) 未拉伸, (b) 拉伸到 h_1 , (c) 拉伸到 h_2 , (d) 拉伸到 h_3

Fig.5 Schematic diagram of tension and fracture for cross-linked PVA hydrogel sample (a) No stretch, (b) Stretch at h_1 , (c) Stretch at h_2 , (d) Stretch at h_3



(a)



(b)

图6 交联 PVA 水凝胶的拉伸受力曲线 (a) 拉伸受力曲线, (b) 拉伸形变的各个阶段

Fig.6 Curves of tension test of cross-linked PVA hydrogel sample (a) Tensile curves, (b) Tensile deformation at each stage

段,可能存在内部缺陷的原因,这个过程中也有很少量的 PVA 水凝胶断裂。当有 PVA 凝胶部分断裂时,负载出现明显的波动。图中 a'、b'、c' 对应长度分别为 3 种试样的最大拉伸长度,此后虽然负载还有一定的波动,但整体呈急剧下降的趋势。

对于不同的孔隙率,多孔生物陶瓷与 PVA 水凝胶之间的拉伸强度有所不同,实验数据如表 3 所示。图 7 显示了不同孔隙率的交联 PVA 水凝胶试样的最大拉伸负载与拉伸强度。从图 7 可以看出,最大拉伸负载随着孔隙率的增加而增大,而相对的拉伸强度呈小量降低的趋势。对于 3 种不同孔隙率的试样来说,虽然 70% 孔隙率的多孔陶瓷可以渗入较多的交联 PVA 凝胶,提高了最大拉伸负载,但是其陶瓷基体强度却是最低的;而 30% 左右的陶瓷基体强度较高,但是陶瓷与水凝胶之间的结合效果却不甚理想,渗入量较少,导致其拉伸负载过低。相比之下,50% 左右的生物陶瓷基体的渗入效果适中,试样的拉伸强度和多孔生物陶瓷基体的压缩强度也有一定的保证。

表3 交联 PVA 水凝胶的拉伸实验数据

Tab.3 Tension test data of cross-linked PVA hydrogel sample

孔隙率 /%	试样表面积/mm ²	表面孔面积/mm ²	垂直方向伸长/mm	拉伸应变量/%	最大拉伸负载/N	拉伸强度/MPa
25 ~ 30	126.83	38.049	13.85	462	80.748	2.12323
45 ~ 50	124.38	60.252	14.7	490	122.658	2.03576
67 ~ 72	118.93	79.752	14.25	475	153.606	1.92606

图 8 显示了交联 PVA 水凝胶断裂后断口的微观形貌。从图 8 可以看出,断裂面存在明显的裂纹和内部缺陷,同时可观察到裂纹源和扩展方向,整个断裂面类似于侧面撕开的形貌。裂纹的形成可能是水凝胶分子链破坏的结果,或是存在的孔洞和缺陷在应力集中时诱发次级断裂形成。交联 PVA 水凝胶分子链在外力作用下,扩展的次级裂纹与主裂纹相交遗留下来的痕迹构成了裂纹形态^[15]。

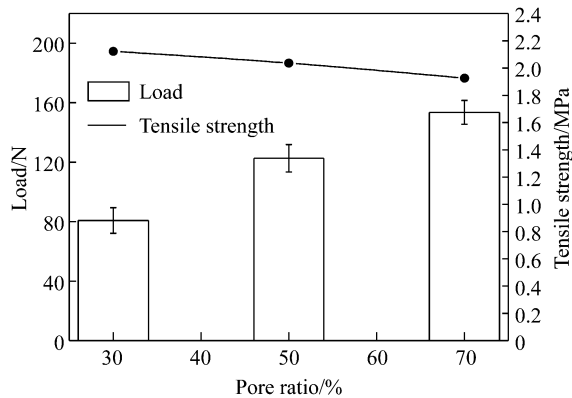


图7 交联 PVA 水凝胶的负载与拉伸强度
Fig.7 Load and tensile strength of cross-linked PVA hydrogel sample

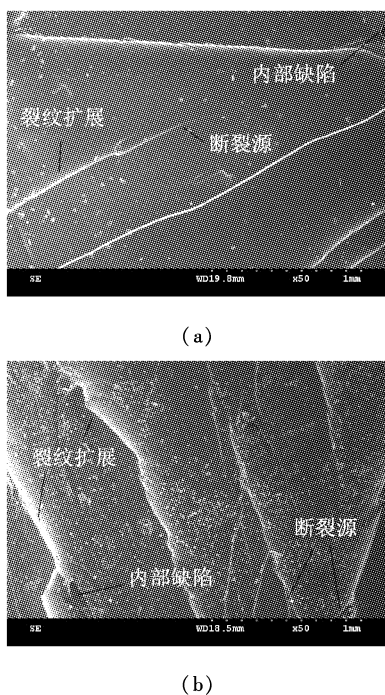


图8 交联 PVA 水凝胶的断裂形貌 (a)断口1,(b)断口2
Fig.8 Fracture morpologies of cross-linked PVA hydrogel sample (a) Section 1, (b) Section 2

在交联 PVA 水凝胶的内部有裂纹和孔洞等细小缺陷存在时,断裂源就主要位于这些应力集中部位即银纹断裂源,交联 PVA 水凝胶的银纹破坏可能是由以下两种原因引起的:一是交联 PVA 水凝胶分子链化学键断裂的结果,二是交联 PVA 凝胶分子链之间滑移的结果。此外对于交联 PVA 凝胶而言,材料内部可以看到有结晶出现,而且交联 PVA 凝胶分

子的结晶能力随温度的降低而逐渐增强。结晶度增加,使分子间的作用力增强,分子链滑移减小,而材料破坏总是沿着最有利于其发生的方向进行,因此层状晶体之间的结合相对来说是不稳定的,破坏也容易沿着其界面处发生。

2.3 交联 PVA 水凝胶的剪切强度分析

图9 为不同孔隙率的交联 PVA 水凝胶试样的剪切受力图。从图9 可以看出,随着多孔生物陶瓷孔隙率的增加,多孔生物陶瓷基体承受的最大切向负载也增大。试样在实验初期所受的切向负载随时间增长迅速,到一定时间后缓慢增加和无序的下降。这是因为试样开始受到剪切载荷时并未有内部断裂,整体受力明显并增加,到达最大切向负载时,前端交联 PVA 水凝胶圆柱体断裂,受力明显下降,并呈无序波动,而后内部沿边界相继断裂,直到切向负载为0。

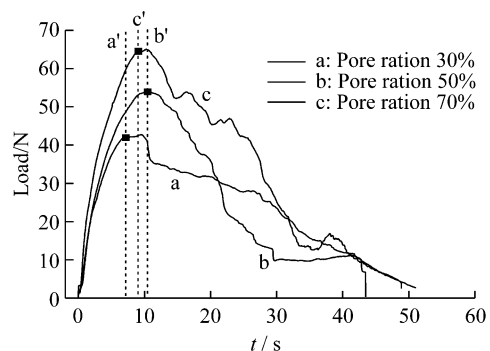


图9 交联 PVA 水凝胶的剪切受力图
Fig.9 Curves of shear test of cross-linked PVA hydrogel sample

对于不同孔隙率的交联 PVA 水凝胶试样,多孔生物陶瓷与 PVA 水凝胶之间的剪切强度有所不同,实验数据如表4 所示。图10 显示了不同孔隙率的交联 PVA 水凝胶试样的最大剪切负载与剪切强度。从图10 可以看出,最大剪切负载随着孔隙率的增加而增大。对于最大剪切强度,3 种不同孔隙率的差别不是很大。平均孔隙率为70%左右的试样,虽然陶瓷基体可以渗入较多的交联 PVA 水凝胶,增加了最大剪切负载,但是陶瓷基体的强度却是最低的,而且剪切过程中有少部分试样的陶瓷基体有破损,这是由于陶瓷中孔隙大,整体强度偏低,导致部分陶瓷基体失效。而平均孔隙率为30%左右的试样,陶瓷基体强度较高,但是陶瓷与水凝胶之间的结合效果

却不甚理想, 渗入量较少, 导致其最大剪切负载过低。相比之下, 50% 左右的生物陶瓷基体的渗入效果适中, 试样的剪切强度和多孔生物陶瓷基体的压缩强度也有一定的保证。

表 4 交联 PVA 水凝胶的剪切实验数据

Tab.4 Shear test data of curves of cross-linked PVA hydrogel sample

孔隙率/ %	试样面积/ mm ²	大致孔面 积/mm ²	最大剪切 负载/N	剪切强度 ($\tau =$ P/A)/MPa
25 ~ 30	124.7	37.37	42.317	1.13232
45 ~ 50	112.3	49.53	53.543	1.08111
67 ~ 72	103.6	66.41	64.461	0.97061

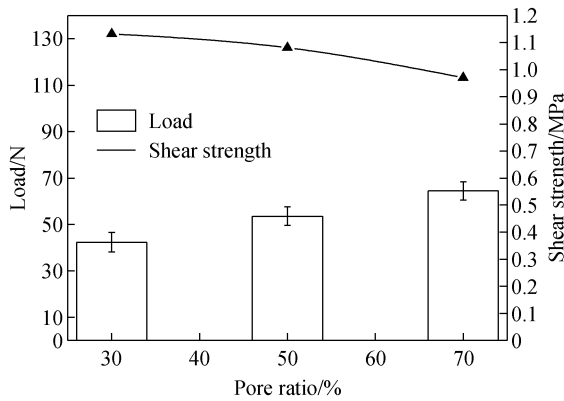


图 10 交联 PVA 水凝胶的负载与剪切强度

Fig.10 Load and shear strength of cross-linked PVA hydrogel sample

交联 PVA 水凝胶在实际剪切实验过程中并不是单个孔洞的圆柱体参与剪切力, 也不是所有孔道的圆柱体都参与整个剪切受力的过程。为了更好地描述这个过程, 交联 PVA 水凝胶的单侧面剪切力假设模型如图 11 所示, 图中 1, 2, 3, ..., n 分别为嵌有的水凝胶圆柱体标号, 其理想状态下为多个圆柱体承受剪切力。图 11(a) 为当实验开始阶段, 所有水凝胶圆柱体都受力, 那么整体可承受的负载较高, 受力比较稳定。从图 9 也可以看出, 在初始阶段试样负载曲线平滑, 上升速率很快。图 11(b) 中随着试样的侧移边界差值 h_e 变大, 而此时水凝胶层厚度 h 基本无变化, 当 h_e 增大到一定值后, 标号 1 圆柱体达到其断裂强度时, 就会按图中的撕裂模型断裂, 而

此时总体的负载会达到最大值, 因为在此之后试样可承受的剪切强度会降为最大剪切强度的 $n - 1/n$ 。当 h_e 持续增大时, 标号 2, 3, 4, ..., n 圆柱体会相继发生断裂。

对于上述模型可以理解为纯剪切情况下的线变量, 在这个过程中标号 1, 2, 3, ..., n 圆柱体将分别处于不同的应力状态, 而且在断裂之前这种应力状态是呈递减趋势。对于单排线性排列的情况, 厚度不变时, 这种可能的状态下总的应力负载状态可以认为是单个简单剪切状态的线性叠加。

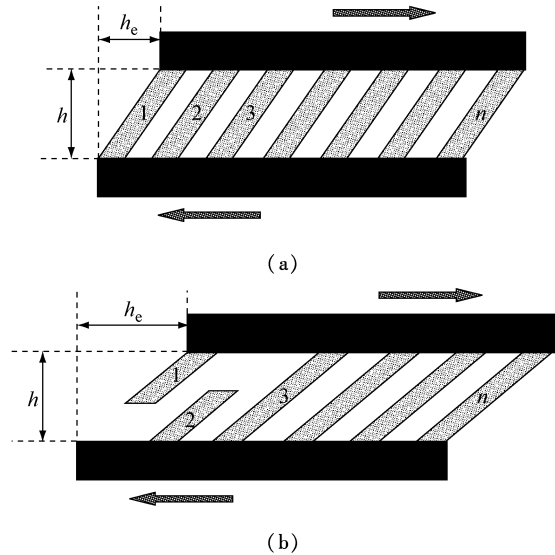


图 11 交联 PVA 水凝胶的复数线性剪切模型 (a) 未剪切时, (b) 剪切变形后

Fig.11 Complex line shear model of cross-linked PVA hydrogel sample (a) No shear, (b) After shear deformation

3 结论

本文以羟基磷灰石为基体, 采用添加碳酸氢铵晶粒造孔的方式制备了不同孔隙率的多孔羟基磷灰石生物陶瓷, 交联的 PVA 水凝胶可以渗入到生物陶瓷基体表层及以下的孔隙中, 并且陶瓷基体和 PVA 水凝胶有很好的结合。对于不同孔隙率的多孔生物陶瓷试样表面制备的交联 PVA 水凝胶层, 最大拉伸负载和剪切负载均随着孔隙率的增加而增大, 平均孔隙率为 70% 的试样的最大拉伸和剪切负载分别为 153.61 N 和 64.46 N; 但相应的拉伸和剪切强度略有下降, 平均孔隙率为 30% 的试样对应的最大拉伸强度和剪切强度分别为分别为 2.12 MPa 和

1.13 MPa。但考虑到多孔生物陶瓷基体的强度,选择中等孔隙率50%的试样较为合适。交联PVA水凝胶断裂后断口的微观形貌表明,两者的失效形式均是因为裂纹的扩展,但是过程有所不同。断裂面存在明显的裂纹和内部缺陷,同时可观察到裂纹源和扩展方向,拉伸的断裂过程表现为一种“撕裂”的迅速扩展方式,而剪切表现为相继的孔单体失效而导致负载的不断下降。

参考文献:

- [1] Xiong DS, Ge SR. Friction and wear properties of UHMWPE/Al₂O₃ ceramic under different lubricating conditions [J]. *Wear*, 2001, 250(1-12): 242-245.
- [2] Ge SR, Wang QL, Zhang DK, *et al.* Friction and wear behavior of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO₂ ceramic [J]. *Wear*, 2003, 255(2): 1069-1077.
- [3] Roy DB. Analysis of particles in acetabular components from patients with osteolysis [J]. *Clin Ortho Relat Res*, 1997, 338: 109-118.
- [4] Shanbhag AS, Hasselmann CT, Rubash HE, *et al.* Inhibitions of wear debris mediated osteolysis in a canine total hip arthroplasty mode [J]. *Clin Orthop*, 1997, 344: 33-43.
- [5] 王成焘. 天然与人工关节中的摩擦学问题[J]. *医用生物力学*, 2009, 24(5): 317-325.
- Wang CT. Tribology problems in natural and artificial joint [J]. *J Med Biomech*, 2009, 24(5): 317-325.
- [6] 李锋, 周海宇, 苏永琳, 等. 人膝关节软骨与聚乙烯醇水凝胶人工软骨压缩实验比较研究[J]. *医用生物力学*, 2009, 24(6): 448-451.
- Li F, Zhou HY, Su YL, *et al.* Study on the compression properties between articular cartilage and polyvinyl alcohol hydrogel as artificial cartilage [J]. *J Med Biomech*, 2009, 24(6): 448-451.
- [7] 顾正秋, 肖久梅, 娄思权, 等. 人工软骨(聚乙烯醇水凝胶)与金属基片(或底层骨)的机械-化学连接[J]. *生物工程医学工程学杂志*, 2001, 18(2): 169-172.
- [8] Bavaresco VP, Zavaglia CAC, Reis MC, *et al.* Study on the tri-biological properties of pHEMA hydrogel for use in artificial articular cartilage [J]. *Wear*, 2008, 265(3-4): 269-277.
- [9] Rafael S, Edvani CM, Adley FR. Multiple hydrophilic polymer ultra-thin layers covalently anchored to polyethylene films [J]. *Polymer*, 49(2008): 4066-4075.
- [10] Bergbreiter DE, Danielle BD, Kippenberger AM. New routes to hyperbranched poly(acrylic acid) surface grafts on polyethylene films and powders [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(23): 8686-8691.
- [11] Kim YS, Liao KS, Jan CJ, *et al.* Conductive thin films on functionalized polyethylene particles [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(13): 2997-3004.
- [12] 王崧全, 张德坤, 张劲松. NH₄HCO₃/PVA 复合造孔制备多孔HA陶瓷的生物活性评价[J]. *生物医学工程学杂志*, 2010, 27(6): 1280-1285.
- [13] 王崧全, 张德坤, 张劲松. 碳酸氢铵和聚乙烯醇复合造孔制备多孔陶瓷及其性能[J]. *材料导报*, 2010, 24(5): 40-43.
- [14] 张劲松. 多孔生物陶瓷和PVA凝胶的制备及其交联性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学硕士学位论文, 2009.
- [15] 吕锡慈. 高分子材料的强度与破坏[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988.