

文章编号: 1673-3851 (2015) 04-0468-07

致孔剂对多孔羟基磷灰石微球的孔结构的影响

余盛^a, 张勇^{a,b}, 姚菊明^{a,b}, 蔡玉荣^{a,b}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以间苯二酚、甲醛为原料制备间苯二酚-甲醛树脂微球,探讨碳酸钠、预聚合温度、表面活性剂浓度以及搅拌速度对微球尺寸的影响。以自制的羟基磷灰石粉末为原料,间苯二酚-甲醛树脂微球混合苕烯为致孔剂来制备具有多孔连通性结构的羟基磷灰石微球。结果表明:利用此种混合型致孔剂,既能使羟基磷灰石微球获得连通性孔结构,也能使其具有和间苯二酚-甲醛树脂微球尺寸类似的大孔洞。这种具备合适大孔且相互连通孔结构的羟基磷灰石微球在组织工程领域具有潜在的应用前景,其方法也为多孔材料的制备及结构优化提供了新的思路。

关键词:多孔材料; RF树脂微球; 羟基磷灰石; 致孔剂

中图分类号: TB383

文献标志码: A

0 引言

近年来,多孔材料由于具有相对密度低、比强度高、比表面积高、重量轻等优点而在组织工程领域引起了广泛的关注^[1]。目前国内外已有很多学者对多孔材料的制备及性能展开了研究。Hench等^[2]认为组织工程多孔材料中的大孔是有必要存在的,因为它能给组织提供充足的血液供应,以保持新生组织的活力和健康生长。而不同尺寸的大孔也具有相应的作用,据文献报道:尺寸为15~40 μm 的孔洞适合于纤维组织的生长,尺寸为40~100 μm 的孔洞适合于骨组织的生长,而血管组织只能在孔直径大于100 μm 时才能够长入^[3]。因此,根据不同的使用需求来制备孔径可控的多孔材料是十分有意义的。另外,多孔材料的高孔隙率以及孔洞之间的高连通性,有助于血液、营养物质的运输和代谢废物的排除,对其应用也有重要影响。于是,寻找出一种简单可行的方法来获得可调节孔径、孔洞高连通性及高孔隙率的多孔材料迫在眉睫。

近来,人们多采用模板法、相分离、乳液冷冻干燥、3D光刻和溶剂浇铸/粒子浸出等方法^[4-5]来制备

孔结构可控的多孔材料。其中,模板法中所使用的模板包括聚合物、晶体或微液滴等。一些纳米聚合物,尤其是树脂,由于它们的物理化学性能,例如形状、尺寸和表面电荷等相对稳定,而被广泛用作模板来制备多孔材料。基于热力学稳定性和对称性要求,常规的聚合方法,如乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合等,制备的聚合物颗粒通常为球形颗粒^[6],用于合成树脂微球的方法^[7-10]也有很多。但是,由于树脂微球合成过程中的变量较多,形貌、尺寸及均匀性不稳定,所以很少有人直接将树脂微球用作致孔剂。苕烯,是一种无毒的双环单萜烯类有机化合物,在低温环境下易形成枝晶且在60℃便可升华,因此它也被经常用作模板来制备具有连通性结构的多孔材料。可是,由于其枝晶形态本身的不稳定性,所以在实际应用过程中往往受到限制。

羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA),是人体骨骼、牙齿等硬组织的主要无机组成部分,其所含钙磷量与天然骨的无机成分极其相似,具有良好的生物相容性、生物活性、骨传导性等特点,因而是一种理想的组织工程骨修复支架材料^[11-14]。在本次研究中,首先探索合成尺寸可调的间苯二酚-甲醛(resorcinol-formaldehyde, RF)树脂微球的工艺参数,然后分别

收稿日期: 2014-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51202219, 51372226); 浙江省钱江人才项目(2013R10062); 浙江省自然科学基金项目(2013C33011)

作者简介: 余盛(1990—),男,浙江余姚人,硕士研究生,主要从事生物医用无机材料制备及性能研究。

通信作者: 蔡玉荣, E-mail: caiyr@zstu.edu.cn

比较它与苧烯作为致孔剂在 HA 材料中所产生的不同孔结构,以期对多孔 HA 材料进行结构优化,使其具有合适的多孔结构。

1 实验部分

1.1 试剂

间苯二酚(上海阿拉丁试剂有限公司);甲醛(杭州高晶精细化工有限公司);碳酸钠(天津永大化学试剂有限公司);司班 80(Span80,天津光复精细化工研究所);吐温 80(Tween80,天津永大化学试剂有限公司);明胶(GEL,上海申能博彩生物科技有限公司);聚丙烯酸钠盐(PAA,SIGMA 公司);苧烯(camphene)、无水氯化钙、十二水合磷酸氢二钠、聚乙烯醇(PVA)、氢氧化钠、无水乙醇、Triton X-100 均由杭州米克化工仪器有限公司代理订购。所有药品试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 RF 树脂微球的制备

在室温条件下,将 4.85 g 间苯二酚和 7.16 g 甲醛水溶液(质量分数 37%)先后加入到 15 mL 去离子水中,在一定预聚合温度下搅拌 45 min,随后向将该混合溶液中添加去离子水,并定容至 50 mL,得到间苯二酚-甲醛溶胶溶液。另量取 300 mL 石蜡油,在其中添加一定量的表面活性剂 Span80,在 85℃水浴下搅拌 5 min,使石蜡油与表面活性剂混合均匀,然后将间苯二酚-甲醛溶胶溶液注入石蜡油,并以一定的搅拌速度搅拌,使其分散在油相中。搅拌 15 min 后,将烧杯放于 85℃烘箱内静置 2 d,最后取出橙色沉淀物并用 1% Tween80 溶液离心洗涤 3 次,干燥后即得 RF 树脂微球。

本实验在 RF 树脂微球的制备过程中分别考察了碳酸钠、预聚合温度、表面活性剂浓度及搅拌速度等变量对微球尺寸的影响,其中 0.03 g 的碳酸钠事先溶解在用来分散间苯二酚和甲醛的 15 mL 去离子水中,预聚合温度从预设室温(25℃)变化至 75℃,表面活性剂的浓度 1.7~5.0 g/L,搅拌速度 100~400 r/min。

1.2.2 HA 微球的制备

首先制备 HA 粉末。在室温条件下,用电位滴定仪将 500 mL 浓度为 60 mmol/L 的 Na_2HPO_4 水溶液缓慢滴加到 500 mL 浓度为 100 mmol/L 的 CaCl_2 水溶液中,然后用 1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值为 9.0,在搅拌条件下继续反应 6 h,待反应完全结束后,将反应体系放置在 37℃恒温箱中陈化 4 d,得到乳白色 HA 沉淀。将所得沉淀分别用

去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,再置于 60℃烘箱内干燥,最后研磨获得 HA 粉末。接着配制 10%明胶溶液作为粘合剂。在 50℃下,取 10 g 明胶固体颗粒加入到 90 mL 含有 2%PVA 的水溶液中,搅拌均匀,继而将 0.04 g 表面活性剂 Triton X-100 和 0.06 g 分散剂 PAA 加入其中,充分溶解后备用。

当使用 RF 树脂微球为致孔剂时,先将 0.2 g 一定尺寸的 RF 树脂微球与 0.5 g HA 粉末一起加入到 4 mL 10%明胶溶液中,并于 50℃下搅拌 4 h 后,将此悬浊液注射到 0℃的植物油中,并以 200 r/min 的转速搅拌使其分散,搅拌 10 min 后取出,用丙酮和无水乙醇清洗干净,然后将小球冷冻干燥,最后放入马弗炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 1200℃并保温 4 h,获得多孔 HA 微球。

当使用苧烯为致孔剂时,先将 3.5 g 苧烯固体置于 50℃水浴中融化,然后依次加入 0.5 g HA 粉末,4 mL 10%明胶溶液,在 50℃下搅拌 4 h,其余制备步骤与 RF 树脂微球为致孔剂时相同。

当使用 RF 树脂微球混合苧烯为致孔剂时,先将 3.5 g 苧烯固体置于 50℃水浴下融化,然后依次加入 0.2 g 一定尺寸的 RF 树脂微球,0.5 g HA 粉末以及 4 mL 10%明胶溶液,继续在 50℃下搅拌 4 h,其余制备步骤与 RF 树脂微球为致孔剂时相同。

1.2.3 测试与表征

采用 JSM-5610LV 扫描电子显微镜观察 RF 树脂微球以及多孔 HA 微球的微观形貌;采用 Nicolet5700 红外光谱仪对 RF 树脂进行红外光谱分析(FT-IR),KBr 压片,光谱范围 500~4000 cm^{-1} ;采用 CANON PowerShot A4000 IS 数码相机拍摄不同预聚合温度下的溶胶溶液(凝胶)颜色;采用图形分析软件 Image-Pro Plus (IPP)分析 RF 树脂微球的球形度以及平均粒径;根据获得的颗粒平均直径的数据,绘制相应的粒径分布曲线,而颗粒的球形度可通过以下公式计算:

$$\varphi = \frac{4\pi \times A}{P^2} \quad (1)$$

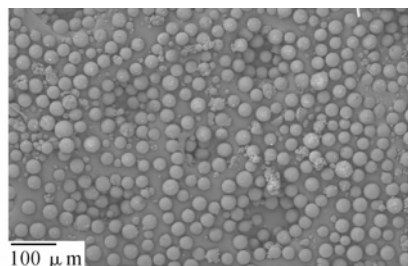
其中: φ 表示颗粒的球形度, A 表示颗粒的投影面积, P 表示颗粒的周长。

2 结果与讨论

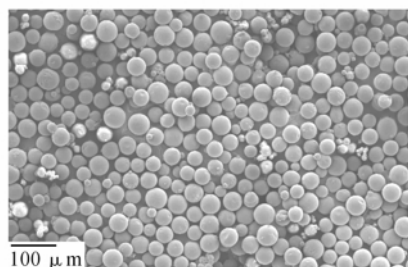
2.1 RF 树脂微球的形貌

多孔基质上孔的形状和尺寸与所用致孔剂颗粒的形状和尺寸密切相关。本实验通过油包水微乳液体系中的溶胶凝胶法来制备得到球形 RF 树脂颗

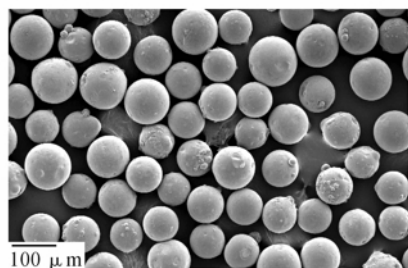
粒。图1是三种不同反应条件下制得的不同尺寸的RF树脂微球。通过图形分析软件IPP和公式(1),计算出三组微球的球形度分别为0.94、0.92和0.97。理论上,球形度的计算数值越接近于1,则颗粒的球形度就越好,根据公式(1),可以推算出球体的球形度为1。例如与球体相近的椭球体(短半轴长 $0.75L$,长半轴长 L)的球形度为0.9072。这一结果表明,反应条件对微球的球形度没有明显的影响(三种不同反应条件下, φ 值仅从0.92变化到0.97),而三种反应条件下得到的微球都具有良好的类球形形貌,说明这种制备方法可以比较容易获得球形度良好的RF树脂微球颗粒。从图1 SEM照片中还可以发现,每组微球的尺寸也都比较均匀,只是在不同组别间,微球的尺寸存在着较为明显的差异。用IPP对图1(a)、(b)和(c)三组微球的尺寸进行分析,其所对应的平均直径分别是45、69、126 μm 。其尺寸变化主要源于反应条件的变化。这表明,RF树脂微球的形貌不易发生改变,而其尺寸却可通过改变反应条件来进行调控。为此,下文将集中讨论影响RF树脂微球尺寸变化的因素。



(a) 3.3 g/L的Span80 200 rpm, 添加碳酸钠, 25 $^{\circ}\text{C}$



(b) 3.3 g/L的Span80 100 rpm, 添加碳酸钠, 25 $^{\circ}\text{C}$



(c) 1.7 g/L的Span80 200 rpm, 添加碳酸钠, 25 $^{\circ}\text{C}$

图1 不同反应条件下所制得的三种RF树脂微球

2.2 RF树脂微球的尺寸

2.2.1 碳酸钠对微球尺寸的影响

图2为添加碳酸钠前后RF树脂微球的粒径分布曲线。从图2可以看出,在添加催化剂碳酸钠后,RF树脂微球的尺寸大大增加。在其它反应条件保持不变的情况下,未添加碳酸钠所制得的RF树脂微球平均直径仅为3 μm ,而在添加碳酸钠后平均直径增长到了15 μm 。

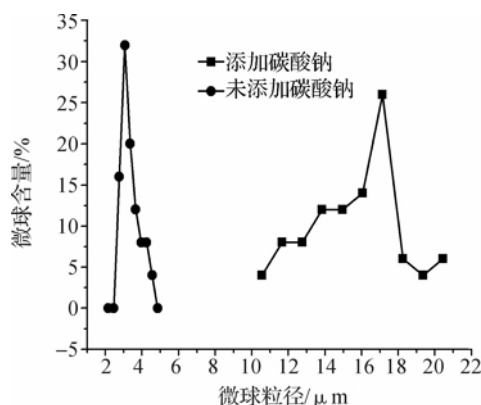


图2 添加碳酸钠前后RF树脂微球的粒径分布

注:5.0 g/L的Span80,200 r/min,25 $^{\circ}\text{C}$ 。

RF树脂的形成过程主要包括羟甲基衍生物的加成反应和形成亚甲基与亚甲基醚桥接化合物的缩合反应^[15],具体反应机理如图3。在间苯二酚和甲醛的聚合反应中,碳酸钠是一种最为常见的碱性催化剂。首先,这类碱性催化剂激活了一小部分的间苯二酚,为单体粒子的生长提供场所^[16-17];然后,这些单体粒子会形成高交联的聚合物胶体粒子;最后,这些优先形成的胶体粒子又会互相聚集从而形成更大的颗粒。

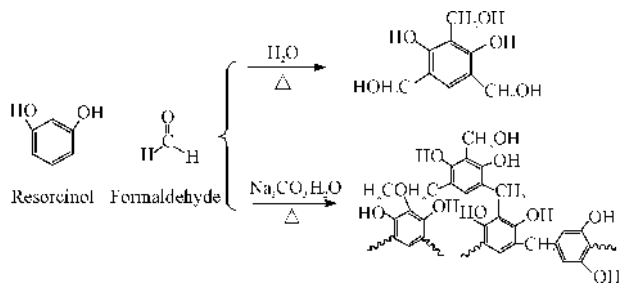


图3 RF树脂反应机理

图4分别是添加碳酸钠前后RF树脂微球的红外谱图。图4两条谱线大体相似:在2923 cm^{-1} 处有亚甲基的伸缩振动吸收峰;在1614 cm^{-1} 和1470 cm^{-1} 处有苯环的碳碳双键振动吸收峰;在1218 cm^{-1} 处有酚羟基伸缩振动吸收峰;在1094 cm^{-1} 处有较强的羟甲基伸缩振动吸收峰^[18]。但是与未添

加碳酸钠的 RF 树脂微球的谱图比较,添加了碳酸钠的树脂微球谱图上,在 2923 cm^{-1} 和 1094 cm^{-1} 处的吸收波峰相对更为强烈,而这两个波峰分别来自于亚甲基和羟甲基的伸缩振动。这证明了在添加碳酸钠后,RF 树脂具有更高的聚合度,而具有高聚合度、高交联结构的 RF 树脂所形成的微球通常会具有更大的尺寸。

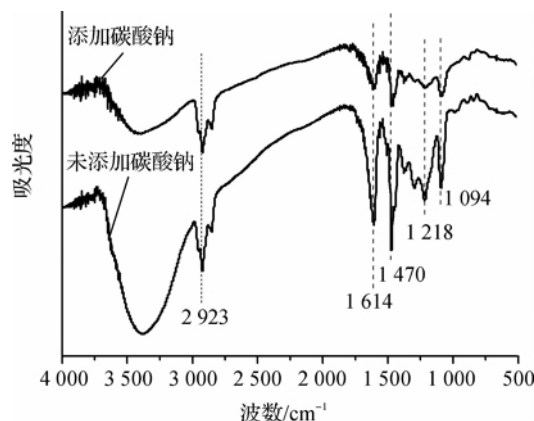


图4 添加碳酸钠前后 RF 树脂微球的红外谱图

2.2.2 预聚合温度对微球尺寸的影响

图5为在不同预聚合温度下制得的 RF 树脂的外观照片。图5可以看到,当预聚合温度从 25°C 变化到 50°C 时,树脂溶液的颜色是逐渐变深的,继续上升至 75°C 后,液态的溶胶转变成了红色的固态凝胶。这可能是因为随着温度的增加,预聚合反应速率也随之提高,晶胞发生聚集并形成了大量高粘性的小分子颗粒^[19],由于粘性的增大,小分子颗粒间互相凝结,从而导致溶胶溶液的颜色产生了变化。图6为 25°C 和 50°C 下 RF 树脂微球的粒径分布,其平均直径分别是 $16\text{ }\mu\text{m}$ 和 $21\text{ }\mu\text{m}$; 50°C 下所形成的微球尺寸较大,这是由于该温度下的溶胶溶液具有较高的黏度,使得微球内部更为紧密,因此在相同转速的剪切力作用下,微球不易分裂。

2.2.3 表面活性剂浓度对微球尺寸的影响

在 RF 树脂微球的制备过程中,表面活性剂在微乳液液滴的表面形成了界面张力,阻止了液滴与液滴间的再次聚集,以此来稳定油包水体系中所形成的微球^[7]。随着表面活性剂浓度的降低,微乳液的表面能和界面张力随之降低,液滴间相互聚合的可能性增加,因而最终所形成的微球尺寸也将增加。本实验用 Span80 作为表面活性剂,不同 Span80 浓度下 RF 树脂微球的粒径分布见图7。图7可以看出,保持其他反应条件不

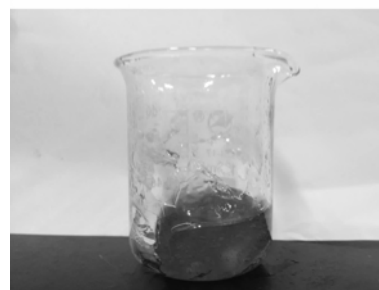
变,当 Span80 的浓度由 1.7 g/L 增加大到 5.0 g/L 时,RF 树脂微球的平均尺寸从 $126\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $16\text{ }\mu\text{m}$ 。



(a) 25°C



(b) 50°C



(c) 75°C

图5 不同预聚合温度下制得的 RF 树脂

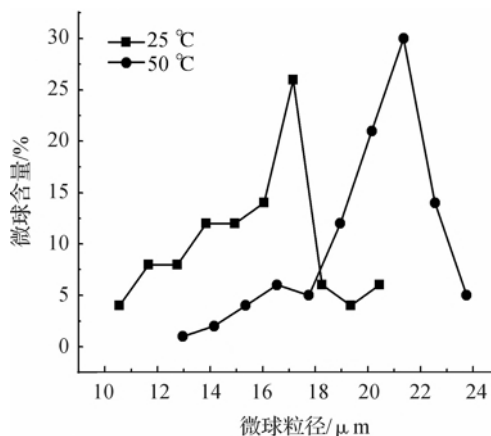


图6 不同温度下 RF 树脂微球的粒径分布
注: 5.0 g/L 的 Span80, 200 r/min , 添加碳酸钠。

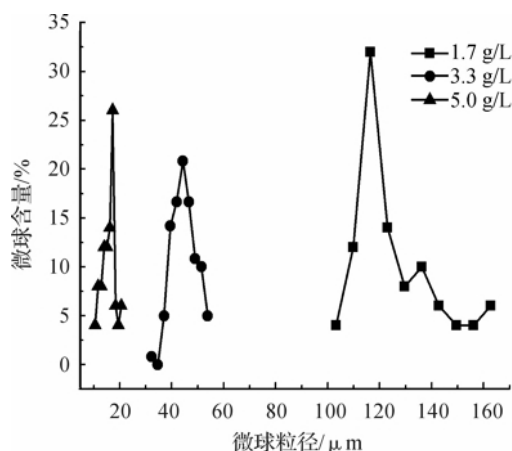


图7 不同Span80浓度下RF树脂微球粒径分布

注:200 r/min,添加碳酸钠,25℃。

2.2.4 搅拌速度对微球尺寸的影响

保持其他反应条件不变,当转速从100 r/min增加到400 r/min时,RF树脂微球的尺寸由69 μm 减小到了28 μm (图8)。这是因为RF树脂微球是通过其溶胶溶液在高剪切力的作用下分裂而形成的小液滴,较高的转速产生了较强的剪切作用力,因而更易使溶液从大液滴分裂成小液滴,继而形成较小尺寸的微球^[20]。

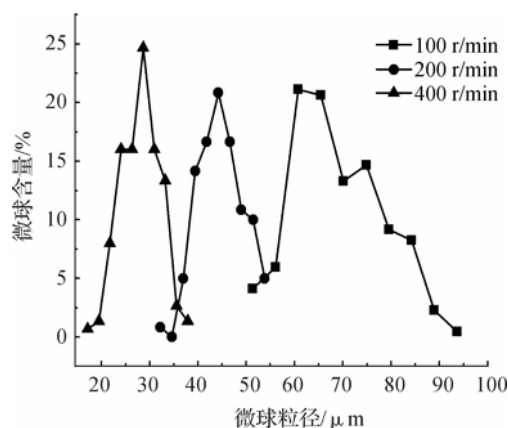


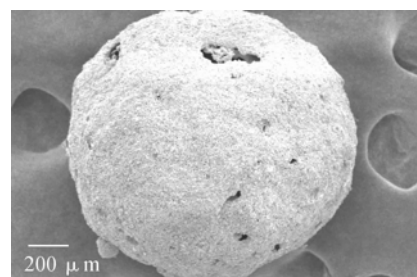
图8 不同搅拌转速下RF树脂微球的粒径分布

注:3.3 g/L的Span80,添加碳酸钠,25℃。

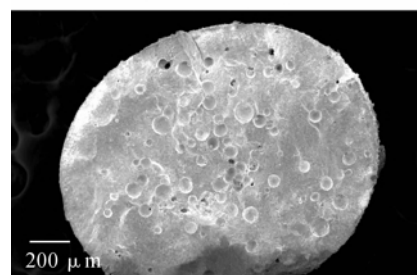
2.3 致孔剂对多孔HA微球孔结构的影响

2.3.1 以RF树脂微球为致孔剂制备HA微球

本实验制备的一系列RF树脂微球经高温烧结后可被彻底气化排除,于是首先尝试选用RF树脂微球为模板占位制孔来获得多孔HA微球,图9为HA微球整体及内部形貌。图9可以看到,HA微球内部产生了与所选RF树脂微球尺寸及形状相似的大孔,但是连通性较差,大孔与大孔间无孔道相连接。这种无连通性的大孔结构使细胞或组织在HA微球内部无法交换营养物质,更无法进行集落生长,限制了多孔HA微球在组织工程中的应用。



(a) 微球整体形貌



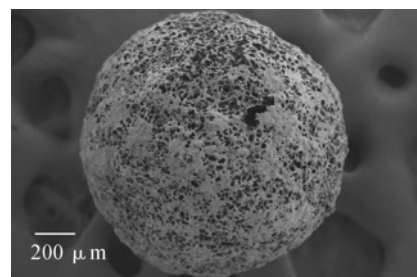
(b) 微球剖面形貌

图9 以平均粒径45 μm 的RF树脂微球为致孔剂制备的HA微球的扫描电镜图

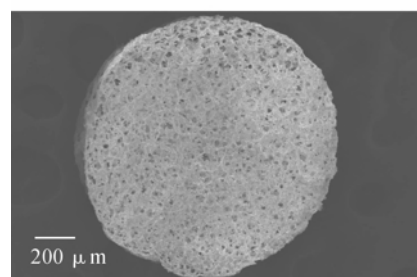
2.3.2 以苡烯为致孔剂制备HA微球

苡烯作为致孔剂被广泛应用于生物陶瓷如氧化铝、羟基磷灰石及聚合物之中。由于其在低温下可形成枝晶且在60℃便能升华,所以尝试由它制孔生成具有连通性结构的多孔HA微球。

图10为用苡烯为致孔剂制备得到的HA微球整体及内部形貌。图10可以看到,HA微球内部存在着相互连通的微孔。这是因为,微球在冷冻干燥前的低温预处理过程中均匀混合在内部的苡烯转变成了枝晶结构,低温固化在HA微球的内部,在其后



(a) 微球整体形貌



(b) 微球剖面形貌

图10 以苡烯为致孔剂制备的HA微球的扫描电镜图

的冷冻干燥以及烧结处理中,枝晶结构的苧烯被完全除去,从而在 HA 微球内部形成了相互连通的微孔结构。但是从 SEM 图中可以发现,这些微孔孔径都小于 $10\ \mu\text{m}$,在 HA 微球内部并不存在满足组织工程所需的大孔结构,这种无大孔的微孔结构未能给细胞或组织提供合适的生长环境,同样限制了其在组织工程中的应用。

2.3.3 以 RF 树脂微球混合苧烯为致孔剂制备 HA 微球

为了获得既具有连通结构又具有合适大孔的多孔连通性 HA 微球,本实验尝试将 RF 树脂微球混合苧烯来作为致孔剂制备 HA 微球。选取了平均粒径较大的 $126\ \mu\text{m}$ 的 RF 树脂微球与苧烯混合,使大小孔之间有明显的区分。试样经冷冻干燥以及高温烧结处理,在 HA 微球中产生的孔结构如图 11 所示。图 11 可以看到,此混合致孔剂所形成的孔结构结合了 RF 树脂微球与苧烯制孔的优点,大孔及连通微孔同时存在,使 HA 微球较好地满足了组织工程对于多孔支架的要求,成为一种潜在的理想的生物支架以及药物载体。

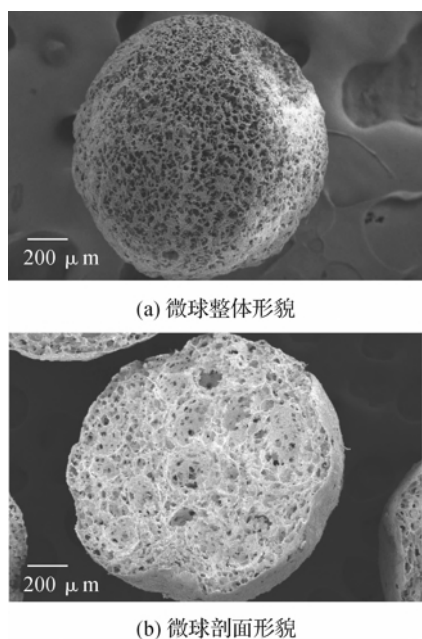


图 11 RF 树脂微球混合苧烯为致孔剂制备的 HA 微球的扫描电镜图

3 结 论

以间苯二酚和甲醛为原料,用油包水微乳液体系的溶胶凝胶法制备 RF 树脂微球,所得微球形度良好、尺寸均匀,且可以通过添加碳酸钠,改变预聚合温度、表面活性剂浓度和搅拌速度等反应条件来调控微

球的尺寸,满足模板法制备孔径可控材料时对于致孔剂的要求。使用制备得到的具有合适尺寸的 RF 树脂微球混合苧烯作为致孔剂,同样采用微乳液法制备 HA 微球,在经过一定的冷冻干燥和烧结后,可以获得具有连通性微孔和大孔结构的多孔连通性 HA 微球。该种结构的 HA 微球在组织工程支架、细胞载体及其他多孔材料领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Langer R. Tissue engineering[J]. Science, 1993, 260: 920-926.
- [2] Hench L L. Bioceramics: from concept to clinic[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(7): 1487-1510.
- [3] Liu D M. Porous hydroxyapatite bioceramics[J]. Key Engineering Materials, 1995, 115: 209-232.
- [4] 李冰一, 蔺嫦燕. 组织工程支架材料的研究进展[J]. 生物医学工程与临床, 2007, 11(3): 241-246.
- [5] 闫顺璞, 何文, 张旭东, 等. 多孔羟基磷灰石的制备工艺研究[J]. 山东陶瓷, 2008, 31(2): 22-25.
- [6] 陈冬, 马育红, 石艳, 等. 悬浮聚合制备大尺寸梭形聚苯乙烯粒子新方法及其机理研究[J]. 高分子学报, 2013(6): 765-773.
- [7] Wang J, Chen Q, Liu X, et al. Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(3): 1035-1041.
- [8] Horikawa T, Hayashi J, Muroyama K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin[J]. Carbon, 2004, 42(1): 169-175.
- [9] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of the stober method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5947-5951.
- [10] Lu W, Qian C, Bi L, et al. Biomolecule-based formaldehyde resin microspheres loaded with Au nanoparticles: a novel immunoassay for detection of tumor markers in human serum[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 53: 346-354.
- [11] 贺超良, 汤朝晖, 田华雨, 等. 3D 打印技术制备生物医用高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2013(6): 722-732.
- [12] Burg K J L, Porter S, Kellam J F. Biomaterial developments for bone tissue engineering[J]. Biomaterials,

- 2000, 21(23): 2347-2359.
- [13] Zhao J, Duan K, Zhang J W, et al. Preparation of highly interconnected porous hydroxyapatite scaffolds by chitin gel-casting[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(3): 697-701.
- [14] Wang P P, Li C H, Gong H Y, et al. Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process[J]. *Powder Technology*, 2010, 203: 315-321.
- [15] Pekala R W, Schaefer D W. Structure of organic aerogels: 1 morphology and scaling[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(20): 5487-5493.
- [16] Al-Muhtaseb S A, Ritter J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(2): 101-114.
- [17] Hammer J. Inertial confinement fusion quarterly report: October-December 1996 [R]. USA, CA, Lawrence Livermore National Lab, 1997.
- [18] 覃小红, 申明霞, 张 辉, 等. 间苯二酚-甲醛树脂聚合反应的研究[J]. *橡胶工业*, 2004, 51(6): 345-347.
- [19] 傅和青, 张心亚, 黄 洪, 等. 乳液聚合的影响因素[J]. *涂料工业*, 2004, 33(12): 53-55.
- [20] Yang Y Y, Chung T S, Bai X L, et al. Effect of preparation conditions on morphology and release profiles of biodegradable polymeric microspheres containing protein fabricated by double-emulsion method [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(12): 2223-2236.

Influence of Pore-foaming Agent on Pore Structure of Porous Hydroxyapatite Microsphere

YU Sheng^a, ZHANG Yong^{a,b}, YAO Ju-ming^{a,b}, CAI Yu-rong^{a,b}

(a. College of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Resorcinol-formaldehyde resin microspheres are prepared by using resorcinol and formaldehyde as raw materials. The effects of sodium carbonate, pre-polymerization temperature, surfactant concentration, and stirring speed on the size of microspheres are investigated. The obtained RF resin microspheres together with camphene are used as pore-foaming agent to fabricate porous hydroxyapatite microspheres by taking hydroxyapatite as raw material. Results show that the mixed pore-foaming agent can make hydroxyapatite microspheres gain connective pore structure and own large pores with the size similar to resorcinol-formaldehyde resin microspheres. Such hydroxyapatite microspheres have potential application prospect in tissue engineering field. The method also offers new ideas for preparing porous materials and structure optimization.

Key words: porous materials; RF resin microspheres; hydroxyapatite; pore-foaming agent

(责任编辑: 张祖尧)