



仿生矿化透明质酸钠复合材料的制备及其性能分析

陈思颖, 谢 番, 赵瑞波, 孔祥东

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 为了提升透明质酸钠(Sodium hyaluronate, SH)的力学性能,采用仿生矿化方法,将磷酸钙寡聚体(Calcium phosphate oligomers, CPO)与 SH 复合形成透明质酸钠复合材料(SH-CPO),对 SH-CPO 的形貌、结构、流变学特性及压缩性能进行了测试与表征。结果表明:SH 不仅与 CPO 具有良好的相互作用,能形成内部结构连续的复合材料,还能诱导 CPO 发生从无定形到结晶相的转变;在 SH 与 CPO 的质量比为 1:1~1:10 范围内,随着 CPO 投料比例的增加,制备的 SH-CPO 复合材料的黏度得到提升,压缩强度可达到 53.5 MPa。该研究制备的 SH-CPO 复合材料具有良好的力学性能,在生物医学材料领域中具有良好的应用潜力。

关键词: 仿生矿化;透明质酸钠;磷酸钙寡聚体;复合材料;力学性能

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)05-0292-08

引文格式: 陈思颖, 谢番, 赵瑞波, 等. 仿生矿化透明质酸钠复合材料的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 292-299.

Reference Format: CHEN Siying, XIE Fan, ZHAO Ruibo, et al. Preparation of biomimetic mineralized sodium hyaluronate composites and the analysis of their properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 292-299.

Preparation of biomimetic mineralized sodium hyaluronate composites and the analysis of their properties

CHEN Siying, XIE Fan, ZHAO Ruibo, KONG Xiangdong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the mechanical properties of sodium hyaluronate (SH), calcium phosphate oligomers (CPO) were combined with SH to form sodium hyaluronate composites (SH-CPO) by biomimetic mineralization method. The morphology, structure, rheological and compressive properties of the composites were characterized and tested. The results showed that SH interacted well with CPO and could form composites with continuous internal structure, inducing the transformation of CPO from amorphous to crystalline phase. In the 1:1~1:10 mass ratio range of SH to CPO, with the increase of CPO content, not only the viscosity of the prepared SH-CPO composites was improved, but also the compressive resistance could reach 53.5 MPa. The SH-CPO composites prepared in this study have good mechanical properties and application potential in biomedical materials.

Key words: biomimetic mineralization; sodium hyaluronate; calcium phosphate oligomers; composite materials; mechanical property

0 引 言

透明质酸(Hyaluronic Acid, HA)是一种线性

阴离子多糖,具有良好的生物相容性,广泛应用于眼科疾病治疗^[1-2]、术后组织黏连预防^[3-4]、伤口组织修复^[5-6]等医用领域。然而,透明质酸较差的机械强度

收稿日期: 2023-09-01 网络出版日期: 2023-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902289);浙江省自然科学基金项目(LQ19E020010)

作者简介: 陈思颖(1997—),女,湖北武汉人,硕士研究生,主要从事生物医用材料方面的研究。

通信作者: 赵瑞波, E-mail: rzhaob@zstu.edu.cn

限制了其在临床上的应用。为解决这一难题,研究人员采用化学交联方法对透明质酸分子链中的活性基团(如羧基、羟基等)进行化学修饰来提升透明质酸材料的力学性能^[7-8]。其中,戊二醛交联剂作为一种常用的化学交联剂^[9],可与透明质酸交联形成具有良好稳定性的水凝胶;丁二醇二缩水甘油醚(BDDE)交联剂能在碱性环境下开环,与透明质酸中的羧基结合形成醚键,可提升透明质酸水凝胶的机械性能^[10]。通过添加交联剂的方式对透明质酸进行化学改性,可以提升其力学性能,但存在制备过程复杂,可能引发潜在的安全隐患等问题。无机材料掺杂也是一种提高透明质酸力学性能的方式。Vallés-Lluch 等^[11]将纳米磷酸钙掺杂到透明质酸中,可显著提升复合材料的力学性能,在组织工程中展现出较好的应用潜力,但掺杂的无机材料在复合材料中结构连续性低且分布不均,限制了透明质酸材料力学性能的进一步提升^[12]。因此,寻找一种能安全快速提高透明质酸力学性能的方法,对拓展透明质酸材料在生物医学材料领域中的应用具有重要意义。

生物矿化是生命体利用有机分子调控无机矿物形成硬组织材料(如牙齿、骨等)的主要过程^[13]。仿生矿化方法在制备具有高韧性、高力学强度材料领域具有良好的应用潜力^[14]。Liu 等^[15]成功制备了多种含氧酸盐寡聚体材料(如磷酸钙寡聚体、碳酸钙寡聚体等),并将磷酸钙寡聚体(Calcium phosphate oligomers, CPO)与聚乙烯醇、海藻酸钠复合形成具有连续结构和高力学性能有机无机杂化材料^[16]。由于寡聚体尺寸小(约 1 nm)、比表面积高,可增加无机单元与有机基质之间的接触面积,从而减少有机-无机复合界面的缺陷,并增强复合材料内部的相互作用^[17]。因此,将 CPO 与透明质酸钠(Sodium Hyaluronate, SH)复合有望提高材料的力学性能。

本文以 CPO 与 SH 为原料,通过 SH 的羧基、羟基分别与 CPO 中的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 的相互作用,诱导 CPO 与 SH 矿化复合,制备透明质酸钠复合材料(SH-CPO)。通过 TEM、XRD、FT-IR 和 SEM 表征复合材料的形貌和结构,通过流变学特性测试、力学性能测试分析复合材料的黏性、弹性和压缩强度变化,以探索加入不同质量的 CPO 对复合材料流变学特性及力学性能的影响。本文提出的复合材料制备方法简单,为 SH 在生物医学材料领域中的拓展提供新思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

无水氯化钙、三乙胺和正磷酸(上海泰坦化学有限公司);无水乙醇(杭州米克化工有限公司)和透明质酸钠(100~150 kDa,上海叶源生物科技有限公司)。所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 CPO 的制备

CPO 制备方法参考文献^[15],具体方法如下:将 8.88 g 的无水氯化钙溶解于 1.60 L 无水乙醇中,搅拌 2 h 后形成透明溶液,将 221.79 mL 三乙胺(TEA)加入到无水氯化钙溶液中,磁力搅拌 30 min,制得溶液 A。将 4.18 mL 正磷酸加入到 80 mL 无水乙醇中,混合均匀制得溶液 B,将溶液 B 缓慢滴加到保持搅拌的溶液 A 中,混合完成后以 600 r/min 的转速搅拌,12 h 后停止反应。以 6000 r/min 的转速离心溶液 5 min,弃上清后得到胶状 CPO。上述反应均在常温下进行。

1.2.2 SH-CPO 及 SH-磷酸钙颗粒复合材料的制备

SH-CPO 复合材料具体合成方案如下:将 2.00 g SH(100~150 kDa)溶解于 200 mL 去离子水中,常温下以 800 r/min 的速率搅拌 12 h 形成透明凝胶溶液,各取 40 mL SH 加入 100 mL 烧杯中。将制备好的 CPO 用乙醇离心重悬洗涤两次,去除上清,将 SH 和 CPO 按照质量比 1:1、1:5、1:10 和 1:20 加入到烧杯中混合,在 1200 r/min 的搅拌速率下常温搅拌 48 h 得到均匀的 SH-CPO 复合材料。在保持制备条件不变的情况下,将 4.00 g 磷酸钙颗粒(CaP)加入到装有 40 mL 的 SH 溶液的烧杯中,得到 SH-CaP 复合材料。SH-CPO 复合材料的合成路线示意图见图 1,不同原料质量比制备的复合材料样品名称见表 1。

1.3 测试与表征

1.3.1 透射电子显微镜表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 日本)观察磷酸钙寡聚体、经过磷钨酸负染方式处理后的 SH 和经过超纯水稀释后的 SH-CPO 复合材料的微观形貌和衍射花样。

1.3.2 X 射线粉末衍射测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, A8 Advance, 美国)对自然干燥后的 SH-CPO 复合材料进行晶体结构分析。衍射角 2θ 范围为 $3^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 0.2 步/s。

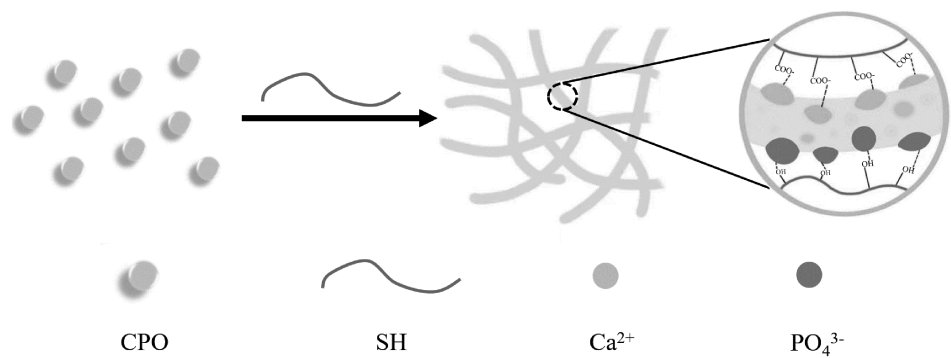


图 1 SH-CPO 复合材料的合成路线示意图

表 1 不同原料质量比的复合材料及名称

名称	$m(\text{SH}):m(\text{CPO})$	SH 质量/g	CPO 质量/g
SH-CPO-1	1:1	0.4	0.4
SH-CPO-5	1:5	0.4	2.0
SH-CPO-10	1:10	0.4	4.0
SH-CPO-20	1:20	0.4	8.0

1.3.3 傅里叶红外光谱测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolte 5700, 美国)对自然干燥后的 SH-CPO 复合材料进行结构分析,波长范围设置为 $4000\sim500\text{ cm}^{-1}$,每次测试前均进行背景采集及基线校正。

1.3.4 场发射扫描电子显微镜表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM 500, 德国)观察 SH、SH-CaP 和 SH-CPO-10 复合材料的微观形貌。

1.3.5 流变学特性测试

使用旋转流变仪(RH. MCR52, 澳大利亚)对 SH 和 SH-CPO 复合材料的流变学特性进行测试,

剪切速率设置为 $0.1\sim100\text{ s}^{-1}$,频率范围设置为 $0.1\sim10\text{ Hz}$ 。

1.3.6 力学性能测试

采用万能试验机(UTM, 5943, 美国)对常温干燥后的 SH-CPO 复合材料的力学性能进行测试,压缩速率设置为 10 mm/min ,压缩应变为 50%时停止检测。

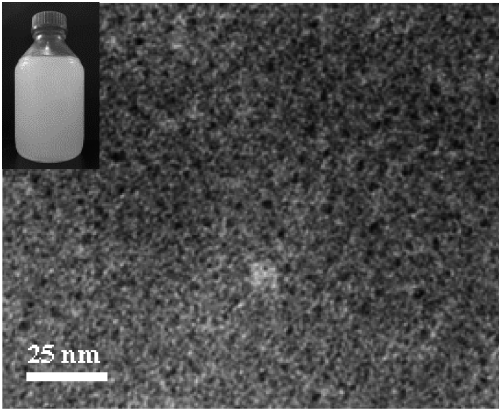
1.3.7 体视显微镜表征

采用体视镜(NSZ-608T, 中国)观察 SH-CPO 复合材料在压缩前后的外观变化。

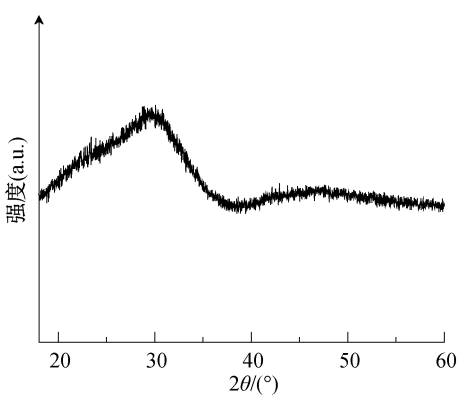
2 结果与讨论

2.1 CPO 结构分析

图 2 为 CPO 的 TEM 图和 XRD 谱图。从图 2(a)可知,CPO 的内部结构为单分散的纳米颗粒,尺寸大约为 $1\sim2\text{ nm}$ 。从图 2(b)可知,CPO 是一种非晶态材料,该结果与前人报道的结果相一致^[15]。



(a) CPO的TEM图



(b) CPO的XRD谱图

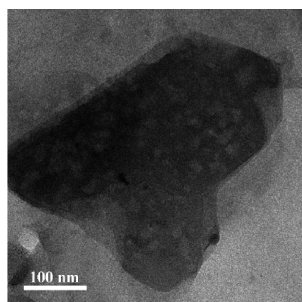
图 2 CPO 的 TEM 图和 XRD 谱图

2.2 SH-CPO 复合材料形貌及结构分析

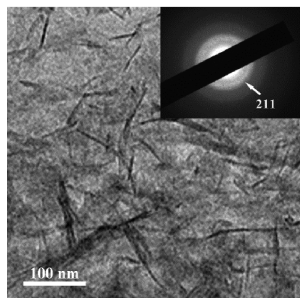
图 3(a)为 SH 的 TEM 图 SH 呈随机线圈状,与文献报道结果相一致^[18];图 3(b)—(e)为 SH-CPO 复合材料的 TEM 图,SH 能与 CPO 发生矿化

形成纤维状复合材料。图 3(b)—(e)内插图为纤维状复合物区域的选区电子衍射结果,SH-CPO 中均出现羟基磷灰石(HAP)(211)晶面,SH-CPO-5 和 SH-CPO-10 结果中出现羟基磷灰石(002)晶面,证

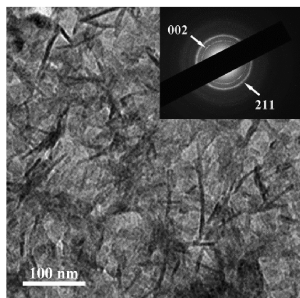
明 SH 具有诱导 CPO 矿化并向羟基磷灰石晶体转变的作用效果。



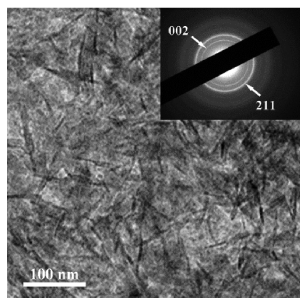
(a) SH



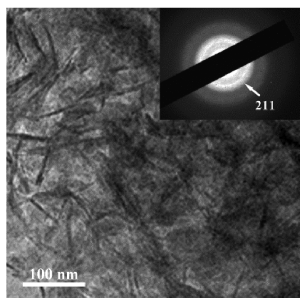
(b) SH-CPO-1



(c) SH-CPO-5



(d) SH-CPO-10



(e) SH-CPO-20

图 3 SH、SH-CPO 复合材料的 TEM 图

图 4 为 SH-CPO 复合材料的 XRD 谱图。由图 4 可知:SH 没有明显结晶峰,SH-CPO 复合材料中均出现(002)和(211)晶面的衍射特征峰;除此之外,SH-CPO-5 在 $2\theta=47^\circ$ 处出现(222)晶面的衍射特征峰,SH-CPO-10 在 $2\theta=47^\circ$ 和 $2\theta=49^\circ$ 处出现(222)和(213)晶面的衍射特征峰。通过与羟基磷灰石晶体 PDF 卡比对,XRD 结果显示复合材料中出现的衍射峰为羟基磷灰石的(002)、(211)、(222)和(213)晶面的特征衍射峰^[19],表明 SH 在与 CPO 反应过程中,CPO 发生了从无定形相到结晶相的转变,与图 3 中选区电子衍射结果一致;但当 SH 和 CPO 投料比为 1:20 时,高浓度 CPO 发生团聚,在与 SH 复合时影响有机/无机界面的微观复合,影响复合材料中 CPO 的结晶过程,导致在该投料比下复合材料的 XRD 谱图中仅出现(002)和(211)晶面的衍射特征峰,且特征峰的强度降低。

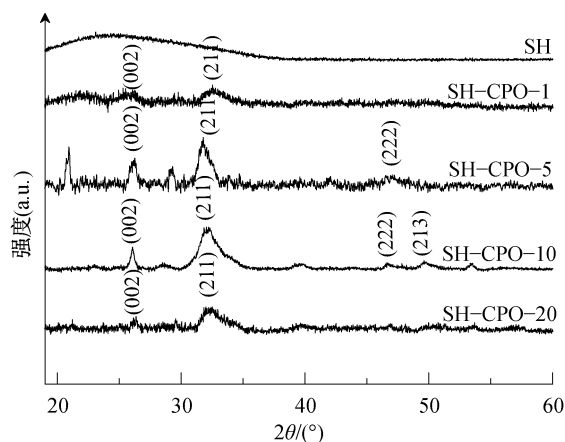


图 4 SH 及 SH-CPO 复合材料的 XRD 谱图

图 5 为 SH-CPO-10、SH 和 CPO 的红外光谱图。由图 5 可知:SH 在 1666 cm^{-1} 和 1047 cm^{-1} 处出现吸收峰,分别为透明质酸钠分子链中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动^[20-21];CPO 在 587 cm^{-1} 处出现吸收峰,归因于 PO_4^{3-} 中 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动^[21]。对比 SH 和 CPO 红外光谱曲线可发现,复合材料中上述 3 个特征峰均出现红移现象,这是由于 PO_4^{3-} 和 $-\text{OH}$ 之间形成的氢键作用以及 Ca^{2+} 和 $-\text{COOH}$ 之间的相互作用^[22-24],表明成功合成了 SH-CPO 复合材料。

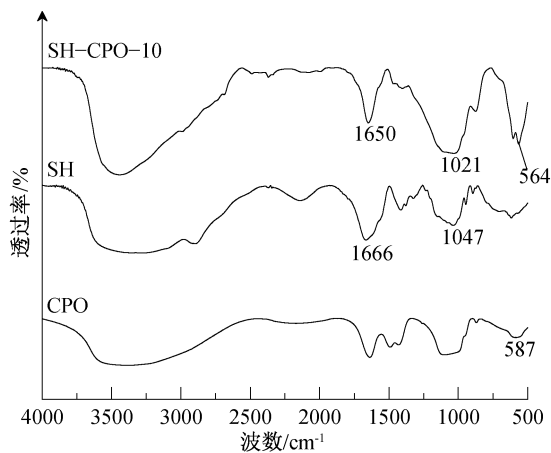


图 5 SH-CPO-10、SH 和 CPO 的红外光谱图

图 6 为 SH、SH-CPO-10 和 SH-CaP 的 SEM 图。由图 6 可知:SH 的内部结构平整,在加入 CPO 后复合材料表面呈现出均匀且连续的结构特征并无明显缺陷,而 SH-CaP 表面粗糙且排列无序,表明将 CPO 添加到有机网络中可以获得内部结构均匀且连续的复合材料。

2.3 SH-CPO 复合材料流变学特性分析

图 7(a)为 SH 和 SH-CPO 复合材料的黏度与剪切速率曲线。由图 7(a)可知:SH 和 SH-CPO 复合材料的黏度均随着剪切速率的增加而下降,表现

出剪切稀化行为;SH-CPO-10 的剪切黏度最高,表明 CPO 与 SH 之间存在相互作用,增加 CPO 的投料比例会使得复合材料内部分子间的相互作用力增强,从而提高复合材料的剪切黏度;此外,在 SH 和 CPO 质量比为 1:20 时,SH-CPO-20 的剪切黏度并没有得到进一步提升,表明过量的 CPO 会发生团聚,在聚合物基体中无法均匀分散,导致 SH-CPO 复合材料内摩擦力减小,黏度降低。图 7(b)为 SH 和 SH-CPO 复合材料的模量-频率曲线。由图 7(b)可知:随着频率的增加,SH 和 SH-CPO 复合材料的

储能模量(G')始终大于损耗模量(G''),表明随着频率的增加,SH 和 SH-CPO 复合材料的弹性行为始终大于黏性行为。在 SH 和 CPO 质量比为 1:1~1:10 范围内,SH-CPO 复合材料的 G' 随着 CPO 投料比例的增加明显增加,进一步表明 SH-CPO 复合材料的弹性随着 CPO 投料比例的增加得到提高;SH-CPO-20 的 G' 低于 SH-CPO-10 的 G' ,进一步表明过量的 CPO 会减弱其与 SH 反应过程中有机组分和无机组分的分子间吸引力,抑制 SH-CPO 复合材料的剪切黏度和弹性的提升。

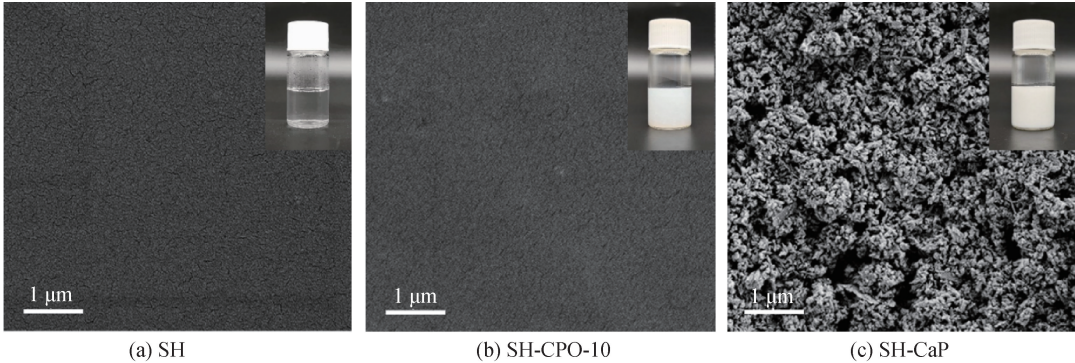


图 6 SH、SH-CPO-10 和 SH-CaP 的 SEM 图

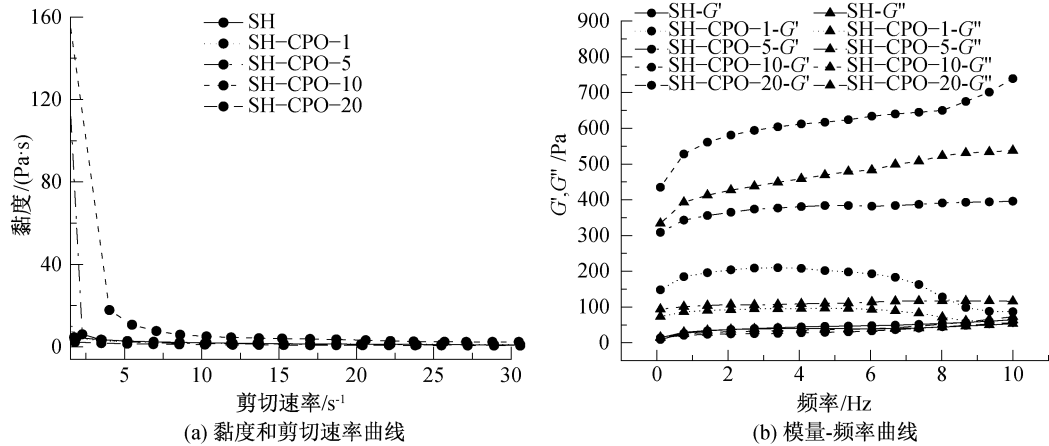


图 7 SH 及 SH-CPO 复合材料的流变学特性曲线

2.4 SH-CPO 复合材料力学性能分析

图 8 为 SH-CPO 复合材料压缩前后对比图。由图 8 可知:SH-CPO-1 和 SH-CPO-5 由于受到外部力量挤压,在撤去压缩应力后出现起皱和断裂现象,而在 SH 和 CPO 质量比为 1:10 和 1:20 时,SH-CPO 复合材料均发生横向变形,表明随着 CPO 投料比例的增加,SH-CPO 复合材料内分子间作用力得到提升。

图 9 为 SH-CPO 复合材料的压缩应力-应变曲线。由图 9 可知:SH-CPO 复合材料的压缩强度随 CPO 投料比例的增加呈增强趋势,SH-CPO-1 的压

缩强度为 1.2 MPa,随着 CPO 投料比例的增加,SH-CPO-10 的压缩强度增加至 53.5 MPa;由于复合材料的力学性能与材料内部结构密切相关^[25],在 SH 和 CPO 投料比为 1:1~1:10 范围内,随着 CPO 投料比例的增加,与 SH 发生反应的无机组分增加,从而提高了 SH-CPO 复合材料的压缩强度。SH-CPO-20 的压缩强度并没有因为加入更多的 CPO 而得到显著提升,表明在 CPO 投料比例过多的情况下分散性较差,与聚合物之间的界面作用受到影响^[26],表明 CPO 过量会影响 SH-CPO 复合材料的压缩强度进一步提升。

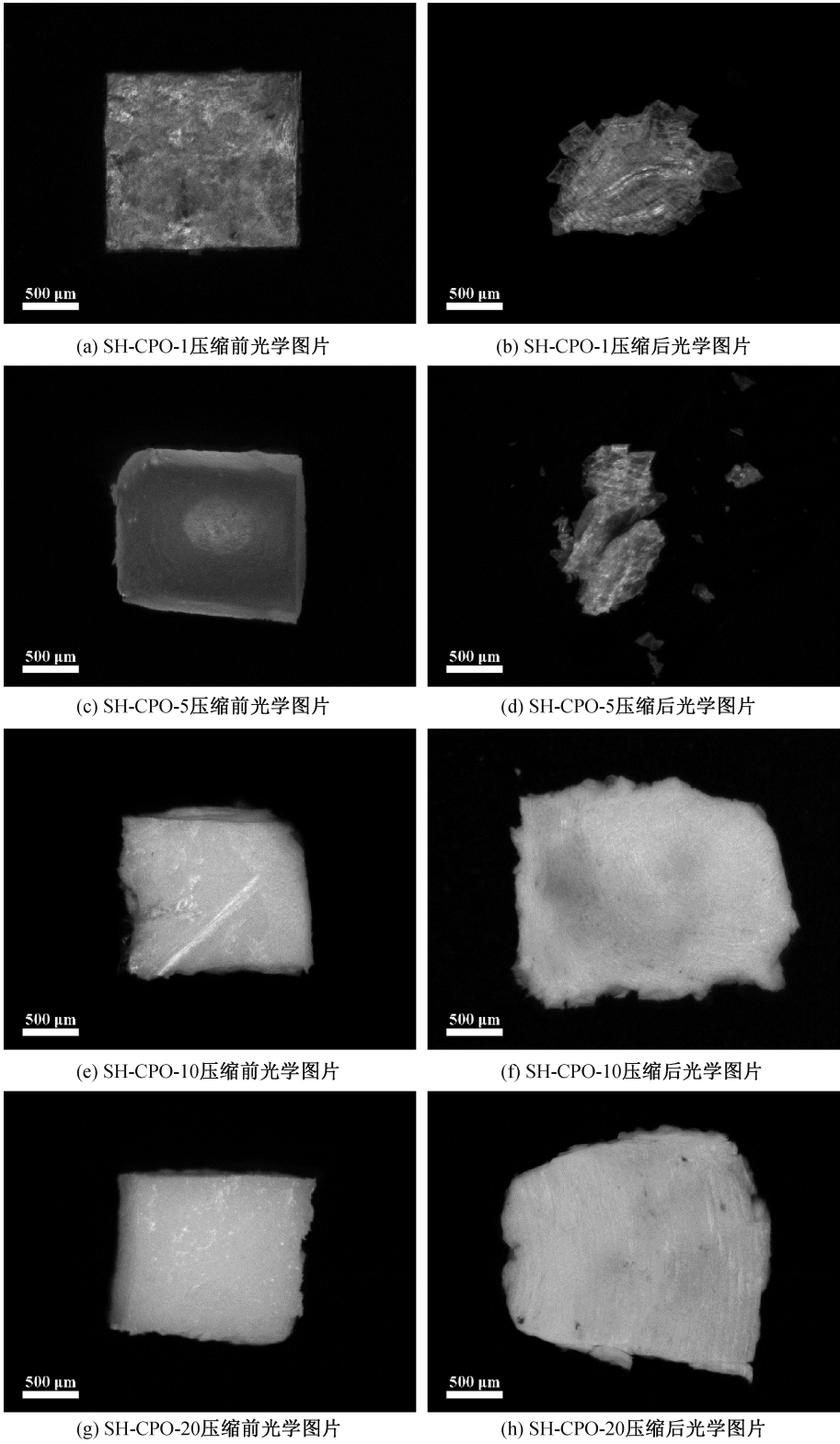


图 8 SH-CPO 复合材料压缩前后对比图

3 结 论

本文以 CPO 与 SH 为原料,通过改变 CPO 的投料比例,采用仿生矿化方法制备了不同 CPO 质量比的 SH-CPO 复合材料,并分析复合材料的形貌结

构、流变学特性和力学性能,主要结论如下:

a) CPO 与 SH 具有良好的分子间相互作用,SH 不仅能与 CPO 反应后形成纤维状复合材料,还能诱导 CPO 向羟基磷灰石晶体转变。

b) 与 SH-CaP 复合材料相比,通过仿生矿化方

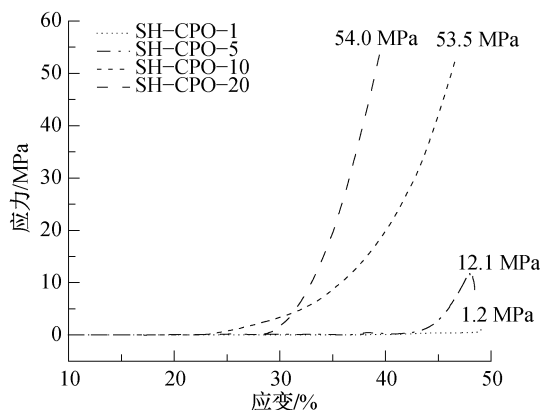


图 9 SH-CPO 复合材料的应力-应变曲线图

式制备的 SH-CPO 复合材料内部结构连续且更加均匀。

c) CPO 投料比例的增加能够显著增强 SH-CPO 复合材料的剪切黏度、弹性,压缩强度得到提升,其中 SH-CPO-10 的黏弹性得到显著提升,压缩应力提高到 53.5 MPa。

本文制备的 SH-CPO 复合材料内部结构连续,且具有良好的力学性能,为将来拓展 SH 复合材料在生物医学材料领域中的应用提供了新思路。

参考文献:

- [1] Chae J J, Jung J H, Zhu W, et al. Drug-free, nonsurgical reduction of intraocular pressure for four months after suprachoroidal injection of hyaluronic acid hydrogel[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(2): 2001908.
- [2] Raia N R, Jia D, Ghezzi C E, et al. Characterization of silk-hyaluronic acid composite hydrogels towards vitreous humor substitutes[J]. *Biomaterials*, 2020, 233: 119729.
- [3] Cai Z X, Tang Y M, Wei Y, et al. Physically cross-linked hyaluronan-based ultrasoft cryogel prepared by freeze-thaw technique as a barrier for prevention of postoperative adhesions[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(12): 4967-4979.
- [4] Li Z Y, Liu L X, Chen Y M. Dual dynamically crosslinked thermosensitive hydrogel with self-fixing as a postoperative anti-adhesion barrier[J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 110: 119-128.
- [5] Jin Y J, Koh R H, Kim S H, et al. Injectable anti-inflammatory hyaluronic acid hydrogel for osteoarthritic cartilage repair[J]. *Materials Science and Engineering: C-Materials for Biological Applications*, 2020, 115: 111096.
- [6] Galarraga J H, Locke R C, Witherel C E, et al. Fabrication of MSC-laden composites of hyaluronic acid

hydrogels reinforced with MEW scaffolds for cartilage repair[J]. *Biofabrication*, 2022, 14(1): 041406.

- [7] Burdick J A, Prestwich G D. Hyaluronic acid hydrogels for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(12): 41-56.
- [8] Khanlari A, Schulteis J E, Suekama T C, et al. Designing crosslinked hyaluronic acid hydrogels with tunable mechanical properties for biomedical applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132 (22): 42009.
- [9] Crescenzi V, Francescangeli A, Taglienti A, et al. Synthesis and partial characterization of hydrogels obtained via glutaraldehyde crosslinking of acetylated chitosan and of hyaluronan derivatives [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4 (4): 1045-1054.
- [10] Choi S C, Yoo M A, Lee S Y, et al. Modulation of biomechanical properties of hyaluronic acid hydrogels by crosslinking agents [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2015, 103(9): 3072-3080.
- [11] Vallés-Lluch A, Poveda-Reyes S, Amorós P, et al. Hyaluronic acid-silica nanohybrid gels[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(12): 4217-4225.
- [12] Li Z Y, Su Y L, Xie B Q, et al. A tough hydrogel-hydroxyapatite bone-like composite fabricated in situ by the electrophoresis approach[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(12): 1755-1764.
- [13] Cao H, Pan H H, Tang R K. Materials enhanced by biomimetic mineralization [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(11): 1957-1973.
- [14] 金晔丽, 潘海华, 唐睿康. 仿生矿化与硬组织修复[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(7): 719-734.
- [15] Liu Z M, Shao C Y, Jin B, et al. Crosslinking ionic oligomers as conformable precursors to calcium carbonate[J]. *Nature*, 2019, 574(7778): 394-398.
- [16] Yu Y D, Guo Z X, Zhao Y G, et al. A flexible and degradable hybrid mineral as a plastic substitute[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2107523.
- [17] Yu Y D, Kong K R, Tang R K, et al. A bioinspired ultratough composite produced by integration of inorganic ionic oligomers within polymer networks[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7926-7936.
- [18] Fessler J H, Fessler L I. Electron microscopic visualization of the polysaccharide hyaluronic acid[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1966, 56: 141-147.
- [19] Yu Y D, He Y, Mu Z, et al. Biomimetic mineralized organic-inorganic hybrid macrofiber with spider silk-like supertoughness[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020,

- 30(6): 201908556.
- [20] Ghobashy M M, El-Sawy N M, Kodous A S. Nanocomposite of cosubstituted carbonated hydroxyapatite fabricated inside Poly (sodium hyaluronate-acrylamide) hydrogel template prepared by gamma radiation for osteoblast cell regeneration [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 183: 109408.
- [21] Svarca A, Grava A, Dubnika A, et al. Calcium phosphate/hyaluronic acid composite hydrogels for local antiosteoporotic drug delivery [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 917765.
- [22] Wang Y J, Zhang X N, Song Y H, et al. Ultrastiff and tough supramolecular hydrogels with a dense and robust hydrogen bond network [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(4): 1430-1440.
- [23] Fazal T, Murtaza B N, Shah M Z, et al. Recent developments in natural biopolymer based drug delivery systems [J]. RSC Advances, 2023, 13(33): 23087-23121.
- [24] Papageorgiou S K, Kouvelos E P, Favvas E P, et al. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy [J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(4): 469-473.
- [25] Wegst U G K, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials [J]. Nature Materials, 2015, 14(1): 23-36.
- [26] Zeng X F, Chen J F, Zhao H Y. Microstructure and mechanical properties of Nano- CaCO_3 -PVC composites [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2001, 28(4): 1-3.

(责任编辑:张会巍)