复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 25 卷 第 6 期 12 月 2008 年
Vol. 25 No. 6 December 2008

文章编号：1000-3851(2008)06-0028-05

可吸收壳聚糖纤维增强壳聚糖棒材

申丙星[1,2]，胡晓兰*[1,2]，董炎明[1,2]

(1. 厦门大学 化学化工学院，厦门 361005；2. 厦门大学 材料学院 材料科学与工程系，厦门 361005)

摘 要： 在采用原位沉析法制备壳聚糖棒材的同时，加入壳聚糖纤维作为增强材料，制成了壳聚糖纤维增强的壳聚糖棒材复合材料。研究了壳聚糖纤维的长度及添加量对壳聚糖棒材力学性能的影响，通过扫描电镜观察分析了材料的断面形貌。结果表明，壳聚糖纤维能显著提高壳聚糖棒材的力学性能，壳聚糖棒材的弯曲强度随壳聚糖纤维添加量的增加先增加而后下降，随着壳聚糖纤维长度的增加而增加。当壳聚糖纤维(17 mm)质量分数为 5% 时，壳聚糖棒材的弯曲强度达到 134 MPa，与未增强的壳聚糖棒材相比，弯曲强度提高了 55.7%。这种纯天然的复合材料在可吸收内固定材料方面将具有广阔的用途。

关键词： 壳聚糖棒材；壳聚糖纤维；增强；骨钉

中图分类号： O636 **文献标志码：** A

Bioabsorbable chitosan rod reinforced by chitosan fiber

SHEN Bingxing[1,2], HU Xiaolan*[1,2], DONG Yanming[1,2]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The chitosan rods were prepared by in-situ precipitation, and then chitosan fibers were filled into the matrix to reinforce the chitosan composite rod. The mechanical properties of this composite rod were investigated, and the morphology of the fracture surfaces was observed by means of SEM. The results indicate that chitosan fiber can improve the mechanical properties of the chitosan composite rod obviously. It is shown that the flexural strength of the composite is improved firstly and then decreases with increasing the mass fraction of chitosan fiber. Compared with the chitosan rod without chitosam fiber, the flexural strength of the composite increases with increasing the length of chitosan fiber. The flexural strength of the composite increases by 55.7% when 5% mass fraction of chitosan fiber with the length 17 mm was filled. This kind of chitosan fiber/chitosan composite will be widely used in the field of internal fixation in surgery.

Keywords: chitosan rod; chitosan fiber; reinforcement; bone nail materials

在传统的骨折用材料市场上，金属材料如不锈钢、钴基合金、钛合金等作为骨折内固定材料在治疗骨折方面已经取得了巨大成功。金属内固定材料虽然具有一些显著的优点，但是这类材料与骨组织的生物相容性不好，会引起一系列的不良反应，而且最大缺点是不能降解，更不会被吸收，需要二次手术取出。目前用作可吸收骨折内固定材料的聚合物主要是聚乳酸类以及聚乙醇酸类，但是这类合成高分子产品价格较贵，而且在使用中均暴露出存在后期非感染性炎症的问题，据报道国外一些外伤中心已不再使用这些器件。壳聚糖作为一种在自然界中唯一大量存在的碱性多糖，具有很好的生物可降解性，其降解产物为氨基葡萄糖，对人体组织无毒、无害，具有优异的生物相容性。壳聚糖在吸收型植入材料方面的研究报道较多，但这些研究主要集中在一维的线材(如自吸收手术缝线[1-2])、二维的膜材(如人造皮肤[3-6])方面，而直接将壳聚糖三维成型，制成植入骨骼的内固定材料，目前国内外还鲜有报道。1996 年，张建湘[7]等人首次报道了一种壳聚糖棒材的制备工艺，并对壳聚糖棒材进行了

收稿日期： 2008-03-06；**收修改稿日期：** 2008-06-10
基金项目： 国家自然科学基金(20774077)；福建省自然科学基金(E0710025)；厦门大学科技创新项目(XDKJCX20053010)
通讯作者： 胡晓兰，博士，副教授，从事聚合物基复合材料研究 E-mail：xlhu@xmu.edu.cn

一系列体内外的生物学实验。结果表明，壳聚糖棒有良好的生物相容性和安全性，但其力学性能还有待于进一步改善。之后沈家骢[8-9]课题组也成功制备了壳聚糖棒材，得到的棒材主要力学性能与未增强的左旋聚乳酸(PLLA)棒材相比强度相当，但与用纤维增强的商品 BIOFIX 相比强度还有待进一步提高。

壳聚糖纤维是一种具有很好力学性能的增强材料，利用壳聚糖纤维来增强其它聚合物的研究已有报道[10]。本研究中将壳聚糖纤维作为增强材料，制备一种壳聚糖纤维增强壳聚糖棒材的复合材料，使壳聚糖棒材的力学性能得到有效改善，从而满足其在植入机体内的力学性能要求，而且这种材料由于体系中只有壳聚糖纤维和壳聚糖本体，完全纯天然，生物可降解，具有良好的生物相容性，同时能满足其在植入机体内的医学性能要求。用这种生物可降解吸收的复合材料代替现用的金属材料制成内固定器件，可以避免体内因长期存在外来异物而产生的排异反应，同时也避免了二次手术，减轻病人的痛苦，在可吸收内固定材料方面必将具有越来越广阔的用途。实验从研究配方入手，研究了壳聚糖纤维添加量及其长度对壳聚糖棒材力学性能的影响，并结合扫描电镜的微观形貌分析，探讨了壳聚糖纤维的增强机制。

1 实验部分

1.1 原材料

壳聚糖粉末为济南海得贝海洋生物工程有限公司产品，旋转黏度 50 MPa·s (1 wt%壳聚糖，1 wt%乙酸，25℃)，脱乙酰度 90.2%。壳聚糖纤维，东华大学提供。其他试剂均为分析纯，使用前未经处理。

1.2 壳聚糖增强棒材的制备

参考文献方法[9]，称取一定量的壳聚糖粉末加入 2 wt%乙酸溶液中制成质量分数为 5%的壳聚糖浓溶液，往溶液中添加壳聚糖纤维，搅拌均匀，静止脱泡。取少量壳聚糖溶液注入模具，在氢氧化钠凝固液中先形成一层内膜，再将模具注满，封住上口，然后放入凝固液中并取下模具。12 h 后将壳聚糖凝胶棒放入蒸馏水中浸洗至中性，放入 60℃烘箱内烘干。

1.3 弯曲强度测试及形貌分析

参照 GB/T 1449－1983，测定样品的弯曲强度，测试方法为三点弯曲法[11]，跨度 40 mm，加载速度 4 mm/min。测定温度为 25℃，所有样品在测试前都在烘箱中 60℃下放置 4 h。使用 WDS-5 型万能材料试验机进行测试。

采用 XL30-ESEM 扫描电子显微镜，对材料弯曲断面(喷金处理)的微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 纤维含量对复合材料力学性能的影响

复合材料的力学性能受增强纤维含量的影响较大，实验对比了相同纤维长度(L＝5 mm、8 mm)时，纤维质量分数对复合材料性能的影响，结果见图 1。当壳聚糖纤维长度为 5 mm 时，随着纤维含量的增大，复合材料的弯曲强度增大，在纤维含量约为 8%时出现最大值，之后复合材料的弯曲强度随纤维含量的继续增大而呈下降趋势。当纤维长度为8 mm 时，也表现出同样的趋势。从表 1 壳聚糖纤维质量分数对复合材料弯曲弹性模量的影响可以看出，在纤维长度较短情况下，添加量较小时对复合材料的弯曲弹性模量的提高效果并不明显，而添加量较大时，对弯曲弹性模量的改善则较明显。

由此可见，壳聚糖纤维的加入，明显提高了复合材料的弯曲强度。当复合材料受到外力作用时，基体会把应力传递到弹性模量高的纤维上，拉断或使纤维滑移均需消耗较大的功，从而提高了复合材料的弯曲强度，另外添加的纤维在基体中还具有强烈的抑制裂纹扩展作用，也可大大提高复合材料的弯曲强度。所以，当纤维含量从 2%增加到 8%时，随着纤维含量增加，有更多纤维承担基体传递的载荷，相应的复合材料的弯曲强度提高，弯曲弹性模量也相应有所提高。但当纤维含量较高时，复合材料的成型变得困难，纤维的加入也会使材料的均一性下降，引入较多的缺陷。如图 1 所示，当纤维含量超过 8%后，纤维对复合材料的负面影响超过了增强作用，导致了力学性能的下降。

表 1 壳聚糖纤维含量对复合材料弯曲弹性模量的影响

Table 1 Influence of chitosan fiber mass fraction on the flexural elastic modulus of the composites

Fiber length/mm	Flexural elastic modulus/GPa					
	0%	2%	5%	8%	11%	14%
5	4.8	4.8	5.2	5.2	5.4	5.6
8	4.8	4.9	5.2	5.6	5.8	5.9

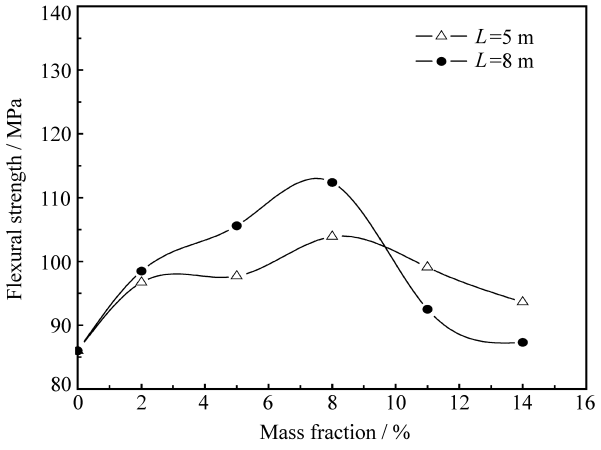


图 1　壳聚糖纤维含量对复合材料弯曲强度的影响

Fig. 1　Influence of chitosan fiber mass fraction on the flexural strength of the composites

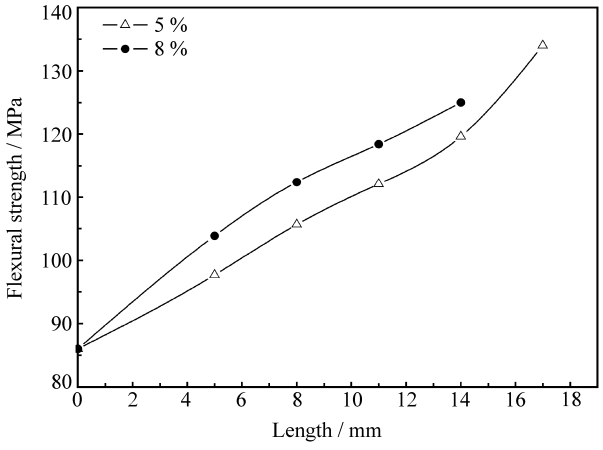


图 2　壳聚糖纤维长度对复合材料弯曲强度的影响

Fig. 2　Influence of chitosan fiber length on the flexural strength of the composites

2.2　纤维长度对复合材料力学性能的影响

纤维长度对纤维的增强效果影响很大。实验对比了相同纤维含量(5%、8%)时，纤维长度对复合材料力学性能的影响。图 2 壳聚糖纤维长度对复合材料弯曲强度的影响表明，复合材料的弯曲强度随着纤维长度的增加而增加。在纤维与树脂基体界面粘接相同情况下，纤维的长度增加了，当受到外力时树脂能传送到纤维的力增大，即在相同含量下，纤维在复合材料中所承受的力增大。另外产生应力集中的端点也减少，有效增强部分增大，因此复合材料的力学性能得到了有效的改善。但当纤维的长度增加到 14 mm 或 17 mm 时，纤维在基体中容易出现缠结现象，使复合材料的成型变得困难，对复合材料的力学性能造成影响。目前对复合材料的成型工艺改善工作仍在进行中，希望得到力学性能进一步改善的体系。表 2 为壳聚糖纤维长度对复合材料弯曲弹性模量的影响，可见，当纤维含量一定时，纤维的长度对复合材料的弯曲弹性模量影响较小。而弯曲弹性模量改变不大是因为模量是由微小形变引起的，当纤维能够很好的传递应力时，与纤维长度关系不大。

表 2　壳聚糖纤维长度对复合材料弯曲模量的影响

Table 2　The influence of chitosan fiber length on the flexural elastic modulus of the composites

Mass fraction/%	Flexural elastic moludus/GPa					
	0 mm	5 mm	8 mm	11 mm	14 mm	17 mm
5	4.8	5.2	5.2	5.1	5.4	5.3
8	4.8	5.2	5.3	5.6	5.6	—

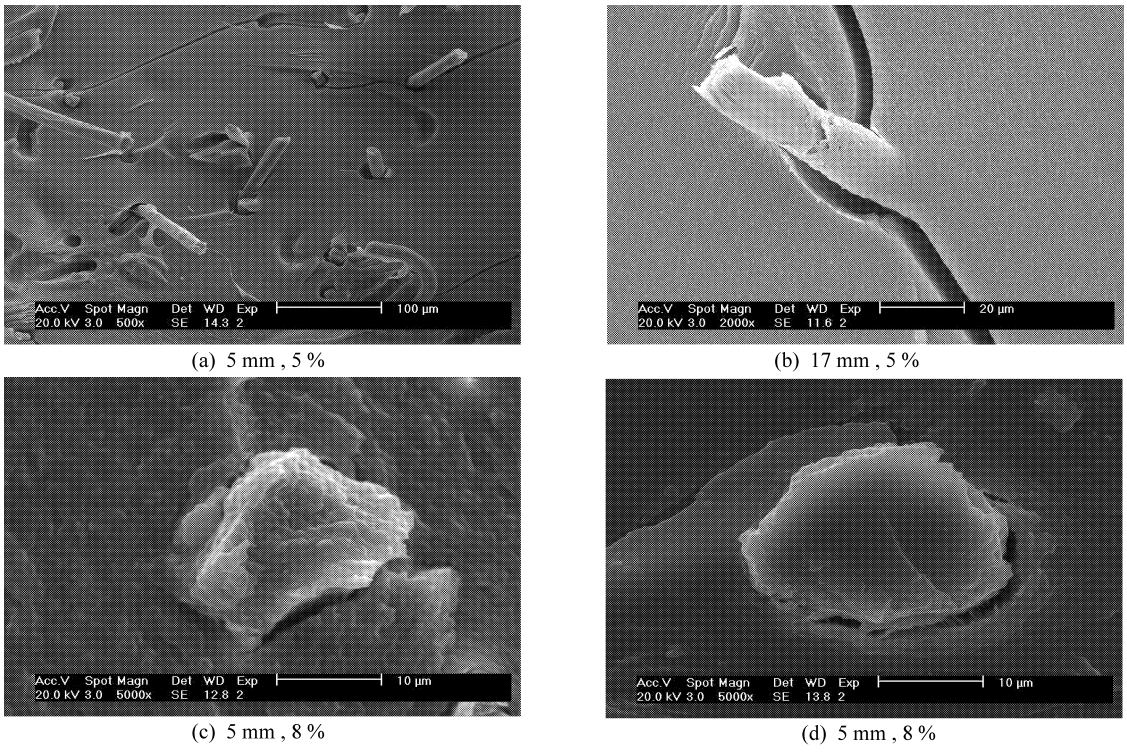
2.3　复合材料弯曲断裂行为

聚合物基复合材料通过界面使纤维和基体结合成一个整体，由于界面的存在，纤维和基体发挥的作用，是各自独立又相互依存的，应力是通过基体与纤维间的粘合键传递的。当材料受力后，由界面做媒介，控制了应力在纤维、基体之间传递，纤维也承受了一定的载荷，发挥了纤维的增强作用，表现出较高的力学性能。所以界面的粘结强度直接影响到复合材料的力学性能，良好的粘结界面能够很好地传递应力，而使材料具有较高的力学性能。

从图 3(a)观察到断面上既有纤维拔出，也有纤维断裂，纤维拔出或断裂都需要消耗能量，而使复合材料的力学性能提高；纤维在基体中分散比较均匀，这样也保证了较高的力学性能。

图 3(b)是断面上某一根被拔出的纤维，可以看到，纤维表面紧密地包裹着一层树脂基体，表明此时纤维与树脂粘结很好。图 3(c)是断面上某一根断裂的纤维，纤维的一面与基体树脂分离，有裂缝存在，这是由于复合材料在成型过程中，纤维与基体树脂受热体积收缩不匹配形成的；纤维的另一面与基体树脂结合较好，二者几乎看不到分界，可以认为纤维在基体中已经形成了良好的界面相，并具有一定的粘结强度。从图 3(d)可以观察到，该纤维的部分已与树脂基体形成了很好的界面连接，另一部分虽然有间隙，但从间隙中能明显观察到纤维与树脂之间形成的丝带状连接。

由于本实验中采用壳聚糖纤维增强壳聚糖基体，二者主成分相同，在复合材料的成型过程中，



(a) 5 mm , 5 %　(b) 17 mm , 5 %

(c) 5 mm , 8 %　(d) 5 mm , 8 %

图 3　壳聚糖纤维/壳聚糖复合材料弯曲断面电镜照片

Fig. 3　SEM photographs of flexural fracture of chitosan fiber/chitosan composites

将壳聚糖纤维加入到壳聚糖乙酸溶液中时，壳聚糖纤维发生了一定程度的溶胀，使得在采用原位沉析法制备壳聚糖纤维增强壳聚糖棒材的过程中，壳聚糖纤维与壳聚糖基体之间发生了强烈的扩散与渗透作用，使复合材料的界面粘结性大大改善。从图3(d)观察到的丝带状结构和部分紧密连接的界面正是由于这种纤维与基体之间的扩散与渗透作用造成的。

3　结　论

(1) 壳聚糖纤维对壳聚糖棒材的力学性能改善明显。在实验范围内，壳聚糖棒材的弯曲强度随壳聚糖纤维添加量的增加先增加而后发生下降，而随着壳聚糖纤维长度的增加而增加。当壳聚糖纤维(17 mm)质量分数为 5%时，壳聚糖棒材弯曲强度达到 134 MPa，与未增强壳聚糖棒材(86.7 MPa)相比提高了 55.7%。复合材料的弯曲弹性模量随壳聚糖纤维含量的增大而逐渐增大，在相同纤维含量下，模量受纤维长度的影响较小。

(2) 由于壳聚糖纤维和壳聚糖基体的主成分相同，在复合材料形成过程中纤维与基体发生强烈扩散和渗透，形成良好的粘结界面，使材料具有较高的力学性能。

参考文献：

[1] Singh D K, Ray A R. Biomedical application of chitin, chitosan and their derivatives [J]. JMS-Rev Macromol Chem Phys, 2000, 40(1): 69-75.

[2] 卢凤琦，曹宗顺. 生物降解性防术后粘连膜的实验研究 [J]. 生物医学工程学杂志，1996，13(4)：375-377.
Lu Fengqi, Cao Zongshun. Studies on biodegradable membrane for the prevention of postsurgical adhesions [J]. Journal of Biomedical Engineering, 1996, 13(4): 375-377.

[3] 卢凤琦，曹宗顺，庄昭霞，牟忠祥，封锡志. 壳聚糖膜的降解与生物相容性研究 [J]. 生物医学工程学杂志，1998，15(2)：183-185.
Lu Fengqi, Cao Zongshun, Zhuang Zhaoxia, Mou Zhongxiang, Feng Xizhi. Biodegradation and biocompatibility of a chitosan film [J]. Journal of Biomedical Engineering, 1998, 15(2): 183-185.

[4] 卢凤琦，曹宗顺. 壳聚糖明胶混合膜的制备及其生物降解性研究 [J]. 生物医学工程学杂志，1998，15(4)：323-324.
Lu Fengqi, Cao Zhongshun. Preparation of chitosan-gelatin mixed film and study on it's biodegradability [J]. Journal of Biomedical Engineering, 1998, 15(4): 323-324.

[5] 郑　化，杜予民，余家会，肖　玲. 交联壳聚糖膜的制备及其性能的研究 [J]. 高等学校化学学报，2000，21(5)：809-812.

Zheng Hua, Du Yumin, Yu Jiahui, Xiao Ling. The properties and preparation of crosslinked chitosan films [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2000, 21(5): 809-812.

[6] Hu Q L, Fang Z P, Zhao Y, Xu C W. A new method to prepare chitosan membrane as a biomedical material [J]. Ch J Polym Sci, 2001, 19(5): 467-470.

[7] 张建湘，汤　健，徐　斌，等. 壳聚糖棒材的组织相容性和安全性评价 [J]. 生物医学工程学杂志，1996，13(4)：293-297.
Zhang Jianxiang, Tang Jian, Xu Bin, et al. Biocompatibility and safety evaluation of chitosan rod [J]. Journal of Biomedical Engineering, 1996, 13(4): 293-297.

[8] 李保强，胡巧玲，钱秀珍，方征平，沈家骢. 原位沉析法制备可吸收壳聚糖/羟基磷灰石棒材 [J]. 高分子学报，2002(6)：828-833.
Li Baoqiang, Hu Qiaoling, Qian Xiuzhen, Fang Zhengping, Shen Jiacong. Bioabsorbable chitosan/hydroxyapatite composite rod prepared by in-situ precipitation for internal fixation of bone fracture [J]. Acta Polymerica Sinica, 2002 (6): 828-833.

[9] 胡巧玲，钱秀珍，李保强，沈家骢. 原位沉析法制备壳聚糖棒材的研究 [J]. 高等学校化学学报，2003，24(3)：528-531.
Hu Qiaoling, Qian Xiuzhen, Li Baoqiang, Shen Jiacong. Studies on chitosan rods prepared by in situ precipitation method [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2003, 24(3): 528-531.

[10] 段　亮，徐志飞，孙　康，等. 甲壳素短纤维增强聚己内酯复合材料的制备及生物学评价 [J]. 生物医学工程学杂志，2006，23(3)：565-568.
Duan Liang, Xu Zhifei, Sun Kang, et al. Preparation and biological evaluation of chitin short fiber reinforced polycaprolactone composite [J]. Journal of Biomedical Engineering, 2006, 23(3): 565-568.

[11] Saikku-Backstrom A, Pohjone T, Tormala P, Raiha J E, Rokkanen P. Material properties of absorbable self-reinforced fibrillated poly-96L/4-D-lactide (SR-PLA96) rods [J]. Journal of Material Science: Material Medicine, 1999, 10(1): 1-8.