

文章编号: 1000-3851(2007)05-0061-05

碳纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸复合生物材料的力学性能和体外降解性能

沈烈¹, 乔飞¹, 张宇强¹, 张稚燕¹, 彭懋^{*1}, 朱飞燕²

(1. 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州310027; 2. 中国人民解放军第117医院感染科, 杭州310004)

摘要: 采用溶液共混法制备了碳纤维(CF)增强羟基磷灰石(HA)/聚乳酸(PLA)三元复合生物材料。研究了该复合材料的力学性能和体外降解性能。CF/HA/PLA复合材料具有优异的力学性能, 弯曲强度和弯曲模量均随着HA含量的增加先升高后降低, 存在一个峰值, 可分别达到430 MPa和26 GPa。在PBS模拟体液中降解3个月, 弯曲强度和弯曲模量分别下降到初始值的30%和36%。SEM照片显示, 降解是从复合材料的界面开始的, 降解3个月后, 界面结合处出现缝隙, 吸水率增加到5%, 质量损失只有1.6%。PBS模拟体液的pH值下降在0.1之内, 有利于骨折部位的愈合。实验结果表明, 该复合材料的机械性能满足骨折内固定材料技术指标的要求。

关键词: 复合材料; 聚乳酸; 碳纤维; 羟基磷灰石; 力学性能; 体外降解

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Mechanical properties and degradation properties in vitro of carbon fiber reinforced hydroxyapatite/ polylactide composite

SHEN Lie¹, QIAO Fei¹, ZHANG Yuqiang¹, ZHANG Zhiyan¹, PENG Mao^{*1}, ZHU Feiyan²

(1. Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Department of Infections Diseases, 117 Hospital of Chinese PLA, Hangzhou 310004, China)

Abstract: A novel composite of carbon fiber (CF) reinforced hydroxyapatite (HA)/ polylactide (PLA) degradable biomaterial was developed by solvent blending. The mechanical properties and degradation properties in vitro of the composite were researched. The CF/HA/PLA composites have excellent mechanical properties. As the hydroxyapatite mass fraction increases, there are respectively peak values with flexural strength and flexural modulus, including maximums of flexural strength of 430 MPa and flexural modulus of 26 GPa. After degrading in vitro for 3 months, the flexural strength and flexural modulus fall 30% and 36% respectively. The SEM photos indicate that the degradation begins from the interfaces of the composite, after degrading, there are gaps at the interfaces, and the water uptake increases to 5%, but the mass loss is only 1.6%. The pH values of the PBS drop less than 0.1, which can do some favors to the recoveries of the fracture. The results show that the mechanical properties of the composite can meet the requirements of internal fracture fixation.

Keywords: composites; polylactide; carbon fiber; hydroxyapatite; mechanical properties; degradation in vitro

聚乳酸(PLA)是近40年发展起来的新型可吸收聚合物, 具有无毒、无刺激和生物相容性好等特性, 在人体内可降解成乳酸, 而且可自然代谢, 无残留, 被广泛用作骨折修复材料、手术缝合线、控释药物等^[1]。尽管PLA具有很多优良的性能, 但由于单纯PLA的骨折内固定装置机械强度较低, 尚不能满足很多功能骨骼的固定要求, 目前主要采

用自增强^[2]或与其它材料(如碳纤维^[3-6]、天然纤维^[7])复合增强。自增强的PLA纤维价格相当昂贵, 而且目前国内尚不能生产。而碳纤维(CF)则以其高强度和优良的生物相容性成为首选的PLA增强材料^[8]。但是, 由于聚乳酸降解产物呈酸性, 易引起体内炎症反应, CF增强PLA的应用受到了限制。

收稿日期: 2006-12-11; 收修改稿日期: 2007-03-07

基金项目: 浙江省科技计划重点科研工业项目(2005C21049)

通讯作者: 彭懋, 博士, 副教授, 主要从事高分子复合材料研究 E-mail: peng_mao@zju.edu.cn

羟基磷灰石(HA) 由于具有良好的生物活性和骨传导性, 能够与骨直接形成键性结合, 被大量应用于骨替换植入材料^[9-11]。但其机械性能不佳, 易脆, 对负荷承载性差, 不能完全适于骨组织复原的要求。将 HA 与 PLA 复合, 可望提高材料韧性, 满足骨替换植入材料的机械强度要求^[12,13]; 同时, 可以解决 X 光对 PLA 仅有穿透力而造成显影观察困难的问题; PLA 的酸性降解产物可被 HA 缓冲^[14], 同时 HA 的骨诱导性可提供良好的骨细胞黏附生长环境, 复合物的多孔结构则为细胞生长、组织再生及血管化提供条件^[12,15,16], 符合骨组织工程的生物学要求, 有望成为骨组织工程中理想的支架材料。但是 HA/ PLA 复合材料的机械强度尚不理想, 尤其不能满足大块骨段固定强度的要求。

用 CF 增强 HA/ PLA 复合材料能够显著提高复合材料的力学性能, 满足作为骨折内固定材料所需的力学强度。与已有 CF 增强 PLA 复合材料和 HA/ PLA 复合材料相比, 能够克服酸性过大引起体内炎症、机械强度低、在 X 光片上显影差等缺点, 有望成为既具有生物活性, 又具有可吸收性和降解性的高强度骨折内固定材料。迄今, 相关研究在国内外尚未见报道。

1 实验部分

聚乳酸(PLA), 分子量 10 万, 浙江海正生物材料股份有限公司提供; 羟基磷灰石(HA), 国药集团化学试剂有限公司; 碳纤维 T300, 长连续纤维, $\phi = 7 \sim 8 \mu\text{m}$, $\rho = 1.78 \text{ g/cm}^3$, 日本东丽公司。

1.1 碳纤维表面处理

将碳纤维在浓硝酸中 70℃ 下回流氧化 5 h, 再用大量去离子水洗涤, 所得产物鼓风干燥 24 h。用美国 QUANTACHROME 仪器公司 AUTOSORB-1-C 型气体吸附仪测定氧化前后比表面积的变化。

1.2 CF/HA/PLA 复合材料制备

按照 HA/ PLA 质量比分别为 2.5/ 97.5、5/ 95、10/ 90、15/ 85、20/ 80、25/ 75 和 30/ 70 的配比称取 HA 和 PLA, 先将 PLA 溶解在氯仿中成糊状溶液, HA 在少量氯仿中超声分散 15 min 后, 加入到 PLA 溶液中搅拌 4 h, 按体积分数 20% 称取 CF, 用上述混合液浇膜形成预浸渍带, 挥发溶剂; 为了减少样条气泡, 在室温下冷压 10 min, 然后在 170℃、4~8 GPa 下热压 20 min, 转移到冷压机上冷却至室温。采用 SANS-CMT4204 型万能电子实验机三

点法测定样品(2 mm×3 mm×40 mm) 的弯曲强度, 取同组分 5 根样条强度的平均值。

1.3 体外降解实验

选取 HA/ PLA 质量比为 15/ 85、CF 体积分数为 20% 三元复合材料样条(2 mm×3 mm×40 mm) 35 根。配制磷酸盐缓冲溶液(PBS), 把样条浸入 PBS 溶液(调节初始 pH 值为 7.40) 中, 每根样条 10 mL PBS 溶液, 放置于温度 37℃ 的恒温箱中, 每周更换一次 PBS 溶液, 3 个月内, 隔几周随机取 5 根样条, 采用 SANS-CMT4204 型万能电子实验机测定弯曲强度, 取弯曲强度的平均值。用日本电子公司 JSM-5510LV 型扫描电镜观察复合材料不同降解时间纤维纵向剖面的形貌。

选取 HA/ PLA 质量比为 15/ 85、CF 体积分数为 20% 三元复合材料样条(2 mm×3 mm×40 mm) 10 根, 编号, 在电子天平上称取初始重量, 浸泡在 100 mL PBS 溶液中, 每周更换一次 PBS 溶液, 用 pH 计测定 PBS 溶液的 pH 值, 定期测定样条的湿重, 再把这些样条 50℃ 真空干燥至恒重, 测量其干重, 计算质量损失和失重率, 并取 10 根样品的平均值。吸水率($W_A\%$) 和失重率($W_L\%$) 的计算公式^[15] 分别如下:

$$W_A\% = 100(W_s - W_r)/W_0 \quad (1)$$

$$W_L\% = 100(W_0 - W_r)/W_0 \quad (2)$$

其中: W_s 为湿重; W_r 为残重; W_0 为初重。

2 结果分析

2.1 碳纤维的表面处理

CF 经浓硝酸表面处理前表面平滑, 而经浓硝酸氧化处理后的表面出现很多孔状凹槽, 粗糙度大大增加。根据比表面积分析, 未处理的 CF 比表面积为 $0.289 \text{ m}^2/\text{g}$, 而经过浓硝酸氧化处理的 CF 比表面积增加到 $1.172 \text{ m}^2/\text{g}$, 是处理前的 5 倍左右。这样就在很大程度上增加了 CF 和基体的接触面积, 加强了纤维和基体之间的机械互锁作用^[4]。

2.2 复合材料的弯曲性能

图 1 为 CF/ HA/ PLA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量随羟基磷灰石含量变化图。由图 1(a) 可见, 当 HA 含量较低时, 弯曲强度随着 HA 含量的增加而增加; HA 含量为 15% 时弯曲强度达到最大值; 随后弯曲强度又随 HA 含量的增加而降低。弯曲模量也出现了相似的变化趋势, 见图 1(b)。这种趋势同文献[12,17] 中报道的 HA/ PLA 复合材

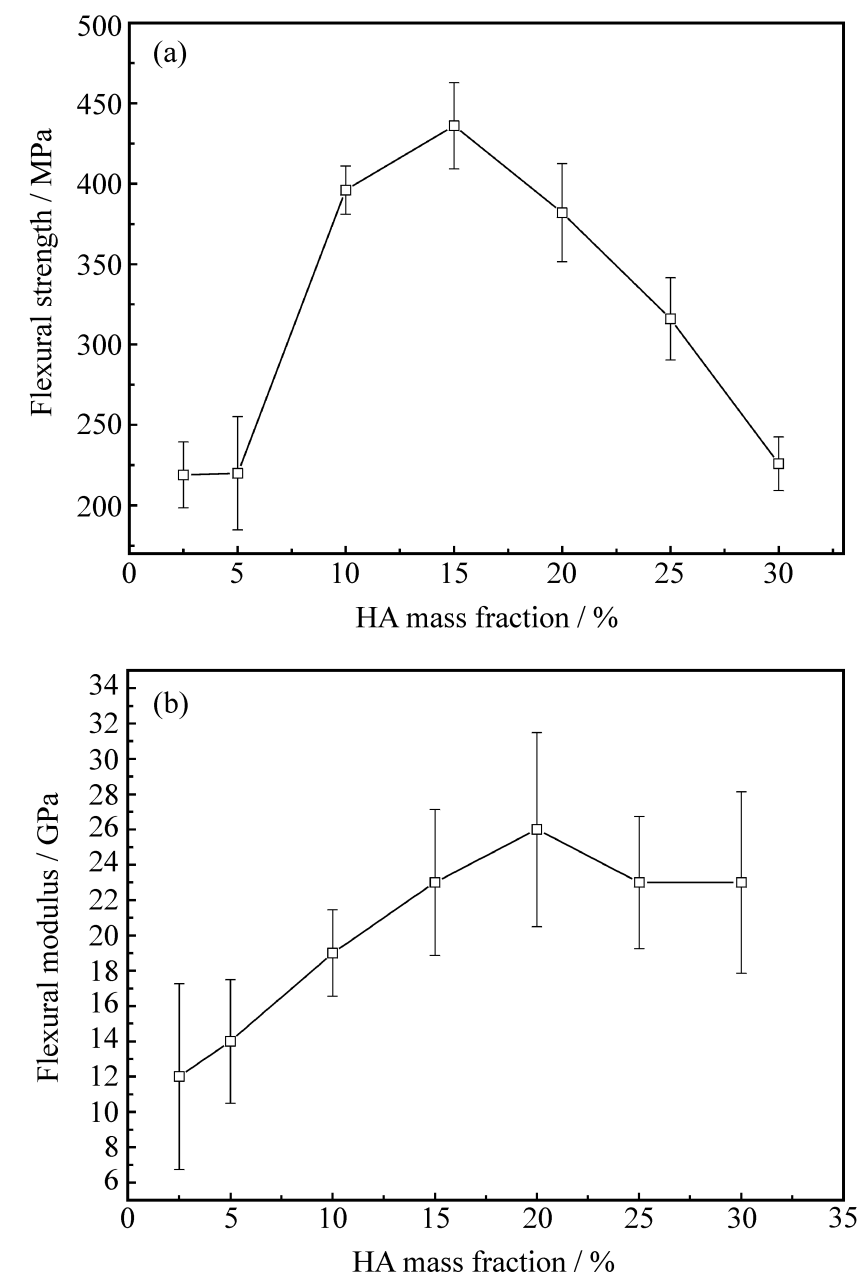


图1 CF/ HA/ PLA 复合材料的弯曲强度(a) 和弯曲模量(b) 随羟基磷灰石含量的变化关系(CF 体积分数20%)

Fig.1 The dependence of flexural strength (a) and flexural modulus (b) on HA mass fraction of CF/ HA/ PLA composites (CF volume fraction 20%)

料相似, 但弯曲强度约为 HA/ PLA 复合材料的4~6 倍。CF 在 CF/ HA/ PLA 复合材料中起增强的作用, 这也是这种材料相对于 HA/ PLA 材料强度增加的主要原因。HA 为刚性粒子, 可以提高复合材料的弯曲模量; 但另一方面, HA 的加入, 减弱了纤维和基体间界面结合, 同时增加了复合材料的缺陷, 当达到一定的含量时, HA 粒子的分散性降低, 引起应力集中, 使得材料的弯曲性能下降。这两种机制相互竞争, 导致了弯曲强度和弯曲模量呈现出先增加再下降的变化趋势。

2.3 复合材料的体外降解特性

三元复合材料的体外降解实验主要从材料强度和模量的衰减、质量损失、吸水率和浸泡溶液的pH 值的变化来考察^[2,14,15]。图2 为 CF/ HA/ PLA 复合材料在37℃ PBS 模拟体液中弯曲强度和弯曲模量随浸泡时间的变化关系。从图2 可以看出, 随

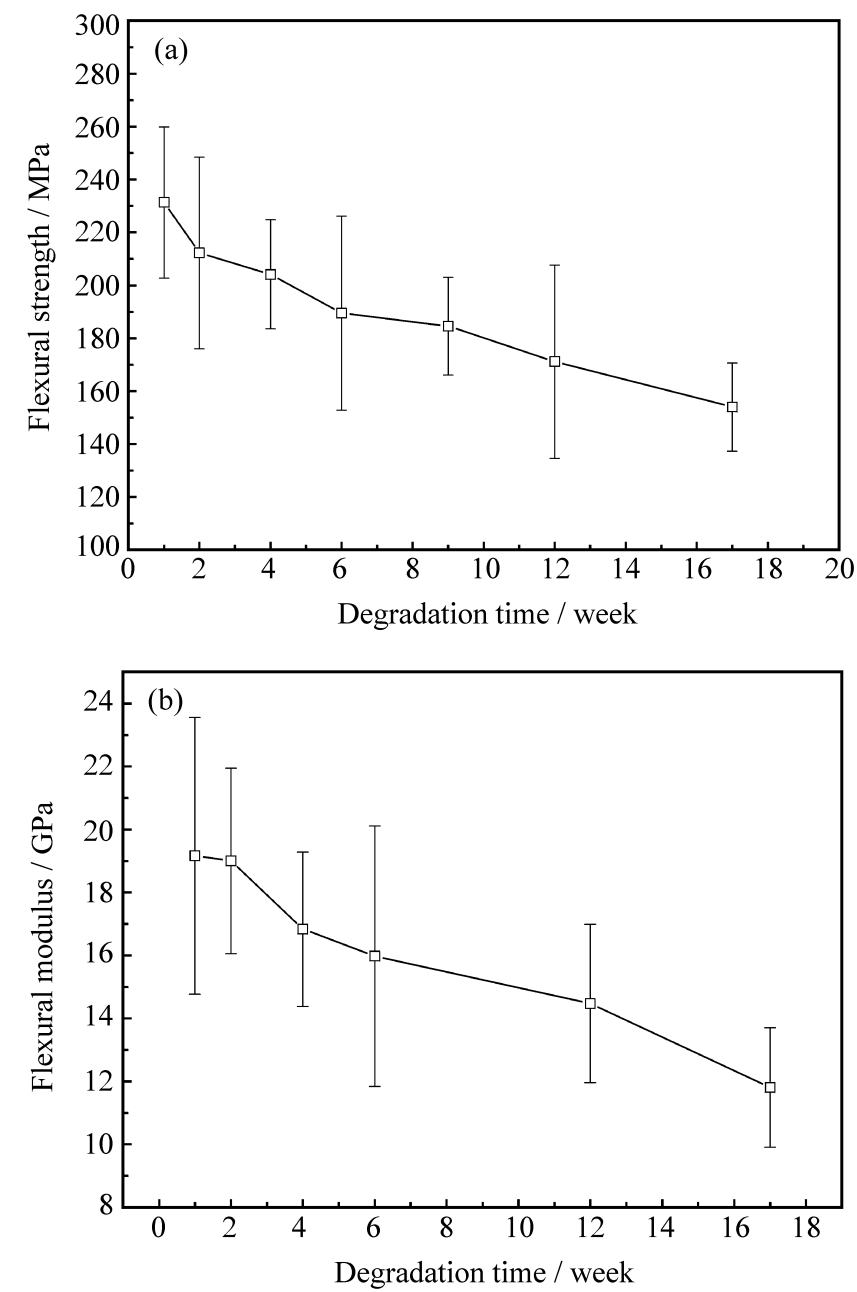


图2 CF/ HA/ PLA 复合材料在37℃ 磷酸盐缓冲溶液(PBS) 模拟体液中弯曲强度(a) 和弯曲模量(b) 随浸泡时间的变化 (CF 体积分数20%, HA/ PLA 质量比 15/ 85)

Fig.2 Changes in flexural strength and flexural modulus of CF/ HA/ PLA during the degradation in phosphate buffer solution (PBS) at 37℃ (CF volume fraction 20%, HA/ PLA mass ratio 15/ 85)

着降解时间的延长, 复合材料的弯曲强度和弯曲模量不断下降, 在降解17 周后, 弯曲强度从230 MPa 下降到160 MPa 左右, 下降幅度为30%; 弯曲模量则从19 GPa 下降到12 GPa, 下降幅度为36%。与文献[3,5] 中报道的C/ PLA 复合材料相比较而言, 初始强度相似, 但 CF/ HA/ PLA 复合材料具有更好的力学性能保持性, 这对骨折的愈合有利。图3 为 CF/ HA/ PLA 复合材料在37℃ PBS 模拟体液中吸水率和质量损失随浸泡时间的变化。从图3 可知, 随着降解时间的延长, 复合材料的吸水率和质量损失都呈现出上升的趋势, 浸泡到15 周后, 吸水率增加到5%, 质量损失只有1.6%。图4 为样条的纵向剖面形貌。可以看到, 降解第1 周时, 纤维和基体之间的结合很紧密; 浸泡降解17 周后, 纤维

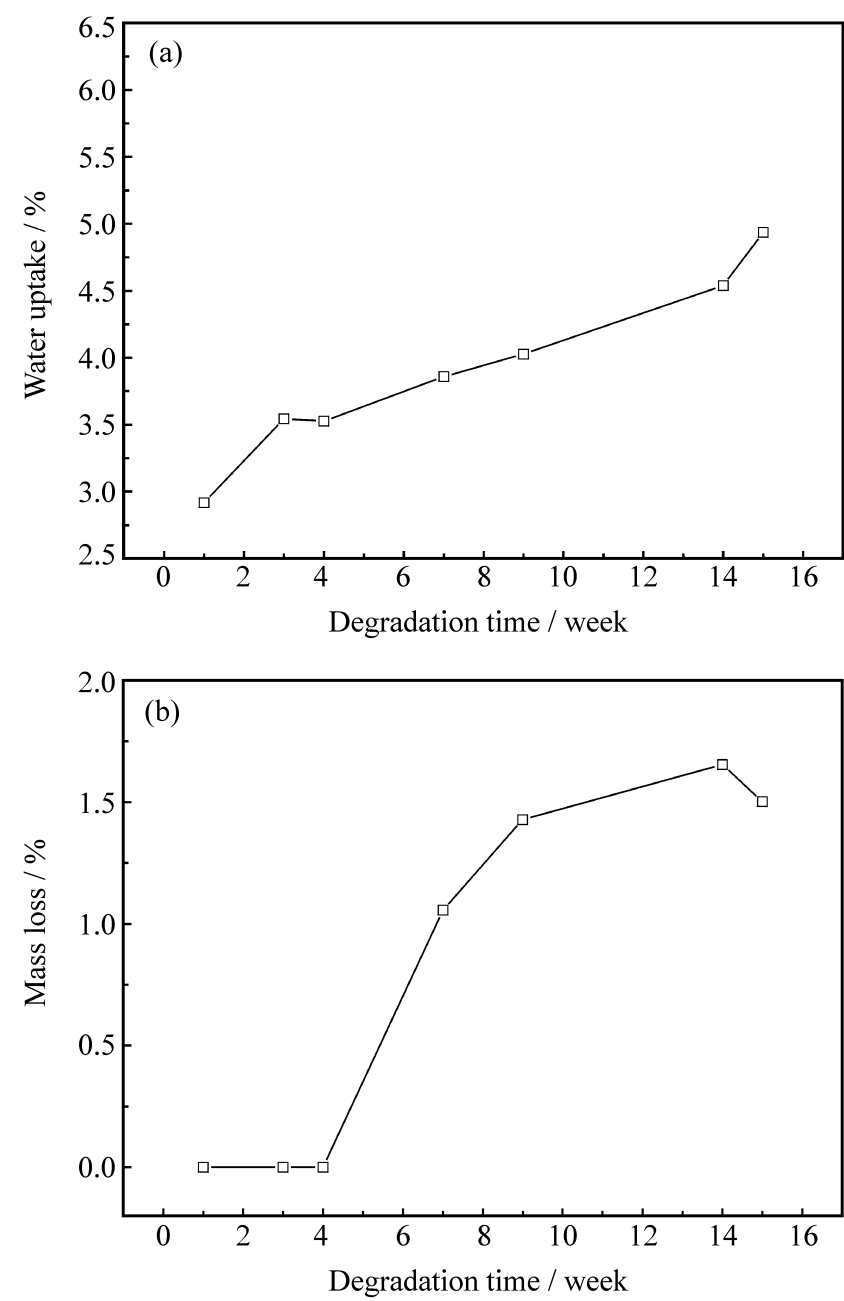


图3 CF/ HA/ PLA 复合材料在37℃ PBS 模拟体液中吸水率(a) 和质量损失(b) 随浸泡时间的变化
(CF 体积分数20 % , HA/ PLA 质量比 15/ 85)
Fig.3 Changes in water uptake (a) and mass loss (b) during the degradation in PBS at 37℃
(CF volume fraction 20 % , HA/ PLA mass ratio 15/ 85)

和基体之间出现了孔隙。界面降解是复合材料强度下降的重要因素，从SEM 照片可以证明这一点。界面的结合强度降低，材料强度也跟着降低；同时界面存在吸水效应^[5]，复合材料中基体和纤维之间存在很多的界面，界面因毛细作用吸水，水分子沿着界面扩散到复合材料内部，使吸水率不断升高。图5 为复合材料降解过程中pH 值的变化。13 周内PBS 浸泡液的pH 值下降在0.1 之内，表明在降解过程中由于HA 呈碱性，中和了PLA 降解产物的部分酸性^[14-16]。

3 结 论

通过溶液共混法制备了CF 增强 HA/ PLA 三元复合生物材料。CF 经过浓硝酸氧化，表面粗糙

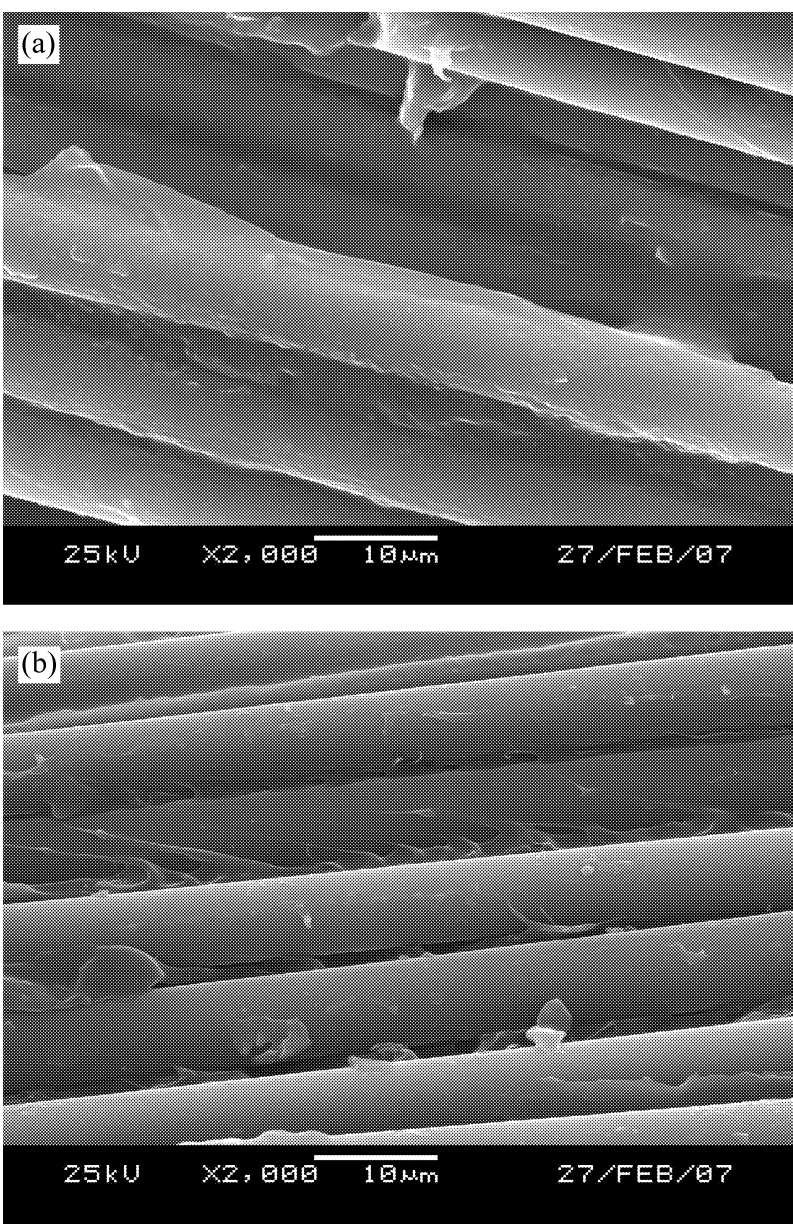


图4 CF/ HA/ PLA 复合材料降解1 周(a) 和降解17 周(b) 纤维纵向剖面扫描电镜照片
(CF 体积分数20 % , HA/ PLA 质量比 15/ 85)

Fig.4 SEM images of the CF/ HA/ PLA composites degraded in PBS for 1 week (a) and 17 weeks (b)
(CF volume fraction 20 % , HA/ PLA mass ratio 15/ 85)

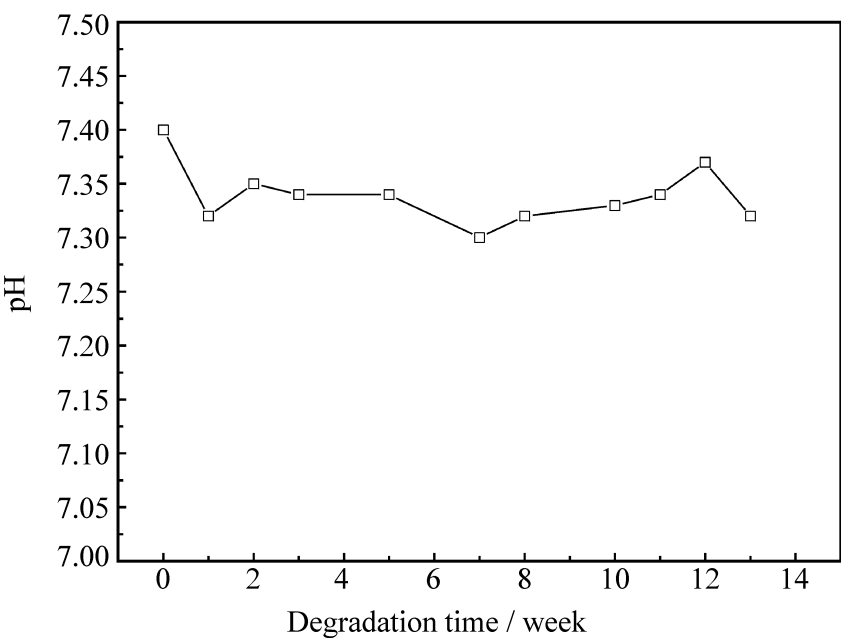


图5 PBS 浸泡液的pH 值随降解时间的变化
(CF 体积分数20 % , HA/ PLA 质量比 15/ 85)

Fig.5 Changes in pH values of PBS during the degradation time
(CF volume fraction 20 % , HA/ PLA mass ratio 15/ 85)

度增加,提高了纤维与聚合物基体的界面结合力,得到的复合材料具有优异的力学性能,弯曲强度和弯曲模量分别达到430 MPa 和26 GPa。CF/ HA/ PLA 复合材料在PBS 模拟体液中浸泡3 个月后,浸泡液的pH 值基本不变。由于纤维和基体之间界面出现缝隙,结合强度下降导致弯曲强度和弯曲模量分别下降到初始值的30 % 和36 %。该复合材料具有较好的机械强度保持性。

参考文献:

- [1] Kulkarni R K, Moore E G, Hegyelli A F, et al. Biodegradable poly (lactic acid) polymers [J]. *Bio medical Materials Research*, 1971, 5(3): 169-181.
- [2] Saikku A, Ckstrom B A, Tulamo R M. Material properties of absorbable self-reinforced fibrillated poly-96L/4-D-lactide (SR-PLA96) rods; A study in vitro and in vivo [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999, 10(1): 1-8.
- [3] 齐锦刚, 曹丽云, 王建中, 苍大强. 碳纤维增强聚乳酸复合材料体外降解特性[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(2): 34-37.
- Qi Jingang, Cao Liyun, Wang Jianzhong, Cang Daqiang. In vitro degradation characteristic of carbon fiber reinforced polylactide (C/PLA) composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(2): 34-37.
- [4] 万怡灶, 王玉林, 李来凤, 周福刚. 界面状态对C/PLA 复合材料降解特性的影响[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(3): 268-272.
- Wan Yizao, Wang Yulin, Li Laifeng, Zhou Fugang. Influence of interfacial condition on in vitro degradation behavior of C/PLA composites [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(3): 268-272.
- [5] 王玉林, 万怡灶, 李群英, 成国祥, 姚康德. C/PLA 复合材料的体外降解特性研究[J]. *功能材料*, 2001, 32(5): 553-555.
- Wang Yulin, Wan Yizao, Li Qunying, Cheng Guoxiang, Yao Kangde. Study on in vitro degradation behavior of C/PLA composite [J]. *Functional Materials*, 2001, 32(5): 553-555.
- [6] 周福刚, 董向红, 万怡灶, 王玉林, 王 勤. 碳纤维增强聚乳酸(C/PLA)复合材料的力学性能(I) [J]. *材料工程*, 2000(5): 16-18.
- Zhou Fugang, Dong Xianghong, Wan Yizao, Wang Yulin, Wang Qin. Mechanical performance of carbon fiber-reinforced polylactide matrix (C/PLA) composites (I) [J]. *Materials Engineering*, 2000(5): 16-18.
- [7] Oksman K, Skrifvars M, Selin J F, et al. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(9): 1317-1324.
- [8] 万怡灶, 王玉林, 韩可瑜, 辛景义, 成国祥, 姚康德. 碳纤维增强聚合物复合材料骨折内固定板的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(1): 35-38.
- Wan Yizao, Wang Yulin, Han Keyu, Xin Jingyi, Cheng Guoxiang, Yao Kangde. Development of carbon fiber reinforced polymer composite bone plate for fracture fixation polymer [J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, 17(1): 35-38.
- [9] Suchanek W, Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(1): 94-117.
- [10] Lucheyne P, Qu Q. Bioactive ceramics: The effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(23/24): 2287-2303.
- [11] Eise U, Osborn J F, Duwe F. Hydroxyapatite ceramic as a bone substitute [J]. *Int Orthop*, 1990, 14(3): 329-338.
- [12] Hikinani Y, Okuno M. Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLA): Basic characteristics [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(9): 859-877.
- [13] Grjaticovic N, Uskokovic D. Synthesis and application of hydroxyapatite/polylactide composite biomaterial [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 238(3): 314-319.
- [14] 廖凯荣, 赵剑豪, 罗丙红, 卢泽俭. 聚乳酸/羟基磷灰石复合材料的研究. 聚(D, L-乳酸)/羟基磷灰石复合材料的体外降解行为[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2001, 40(1): 44-47.
- Liao Kairong, Zhao Jianhao, Luo Binghong, Lu Zejian. Studies of polylactide/hydroxyapatite composites in vitro degradation behavior of poly (D, L-lactide)/hydroxyapatite composites [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2001, 40(1): 44-47.
- [15] 郭晓东, 郑启新, 杜靖远. 可吸收羟基磷灰石/聚DL-乳酸骨折内固定材料机械强度和生物降解性研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2001, 20(1): 23-26.
- Guo Xiaodong, Zheng Qixin, Du Jingyuan. Studies on mechanical strength and biodegradability of absorbable hydroxyapatite/poly (D, L-lactide) composites as material for internal fracture fixation: In vitro and in vivo studies [J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 2001, 20(1): 23-26.
- [16] Hao J, Liao W, Wang Y. Preparation and degradation characteristic study of bone repair composite of DL-polylactic acid/hydroxyapatite/decalcifying bone matrix [J]. *Chin J Traumatol*, 2002, 5(6): 369-373.
- [17] Gong Z K, Zhang P, He C, Qiu X, Liu A, Chen L, Chen X, Jing X. Nano-composite of poly (L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: Mechanical properties and biocompatibility [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(32): 6296-6304.