

PLLA/ β -TCP 复合骨折内固定材料的制备与性能研究^{*}董 刚¹ 尹光福²

(1 河南科技大学医学技术与工程学院 河南 洛阳 471003 2 四川大学材料科学与工程学院 四川 成都 610064)

摘要: 本研究对传统的骨折内固定材料进行了分析, 对其存在的问题进行了总结。提出了利用复合材料之间可以取长补短的优势来克服单纯的聚乳酸材料所存在的问题这一研究设想。本研究通过在聚乳酸中加入少量的 β -磷酸三钙, 使二者之间达到有机的结合, 以得到一种新的性能优异的复合骨折内固定材料。对研究结果的分析表明所得到的复合材料能基本满足骨折内固定的要求。

关键词: 聚乳酸; β -磷酸三钙; 复合材料; 骨折内固定

中图分类号: Q66; R683 文献标识码:

Research on the preparation and performance of the PLLA/ β -TCP Internal fracture fixation Composite materials

DONG Gang¹, YIN Guang-fu²

(1 College of Medical technology & Engineering, Henan university of Science & technology, Luoyang Henan 471003 China

2 College of Materials Science, & Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610064 China)

ABSTRACT: The research analyzed the traditional internal fracture materials and summarized its questions. The research imagine which can get over the questions on the PLLA utilizing composites strongpoints is brought forward in this study. We gained a new Internal fracture fixation Composite materials of outstanding performance by adding a little β -TCP into PLLA, and making them unite. The result indicate the composites can satisfy the Internal fracture fixation need.

Key words: PLLA; β -TCP; Composite materials; Internal fracture fixation

1 引言

对骨折内固定材料的探索一直是生物医用材料领域的研究热点之一。传统的金属内固定物存在很多缺点。因此研究出一种可被人体降解吸收的骨折内固定材料成为了众多科研工作者的目标。

自聚乳酸(PLA)问世以来, 使这一目标的实现成为了可能。

调节材料的化学组成和控制它们的相态结构, 对材料的性能进行调控, 是当前 PLA 骨科材料研究中最重要内容。有人曾利用消旋的 PDLLA 降解快于 PLLA 的性质用自增强(SR)技术制备了 PLLA/PDLLA 复合材料, 以改善 PLLA 的降解性能, 但力学强度下降, 不足以用于皮质骨的固定且力学保持性能低^[1]。Tomala 等^[2]研制的 SR-PLLA96 棒材则是用 DLA(4%)—LLA(96%)的共聚物加工而成, 材料保持了 100% PLLA 的性能, 弯曲强度达到 230MPa 以上。

降解实验中前 24 周内弯曲和剪切强度均下降不大, 共聚显著降低了材料的结晶性, 从而可望改善 PLLA 的吸收性, 降低炎症反应。

炎症反应的克服还有用药物分子接枝 PLA 的方法, 如用水杨酸内酯与 PLA 共聚。近年卢泽俭、廖凯荣等^[3]人则用甲壳胺、羟基磷灰石与 PDLLA 复合的方法, 主要利用甲壳胺的氨

基碱性和 HA 的碱性中和 PLLA 产生的酸, 达到减少非炎症反应的目的。

1.1 研究设想

作为临床使用的 PLA 可降解吸收材料, 不但要求高强度和高模量, 其性能又应是可调。包括初始力学强度和降解时间、力学保持时间的可调, 要达到依不同的部位及伤势来使用不同性能的材料。在具有足够力学性能的基础上控制降解与愈合时间相适, 从而解决 PLLA 吸收时间过长并可能引发炎症反应的问题。

基于这样的设想, 本研究采用 PLLA 和 β -TCP 的复合来制备骨折内固定复合材料。目的就是为了得到生产工艺简单、价格低廉、力学性能优异、对聚乳酸的降解速度可控制与骨折愈合匹配, 而且能为新骨生长提供 Ca、P 离子的这样一种骨折内固定材料。

2 复合材料的制备

2.1 原材料

氯仿(分析纯), PLLA 由成都迪康中科生物科技有限公司提供, 白色粉末状固体, 几乎无色。

β -磷酸三钙为自己制备, 白色粉末状物质, 杂质含量<1%, 粒径分布为 0.2—10 μ m, 分散性较好。

* 基金项目: 国家高技术“863”计划资助项目(2002AA326080); 教育部优秀青年教师基金资助项目(2002123); 四川省杰出青年基金(2001—2)资助项目。

作者简介: 董刚(1977—), 男, 讲师。研究方向: 生物材料

(收稿日期: 2006—04—17 接受日期: 2006—05—19)

2.2 仪器设备

PLLA/ β -TCP 复合骨折内固定材料制备过程中所需的主要仪器设备如下:

- (1) 三角瓶, 用于配制聚乳酸的氯仿溶液;
- (2) 平板玻璃, 用于摊开分散, 但未成型的复合材料, 以得到均匀的复合薄膜材料;
- (3) 超声波分散器, 普通搅拌器, 用于无机粉末材料在聚合物中分散;
- (4) 烘箱, 用于模具和复合材料的预加热;
- (5) 可控温成型压机 (Max temperature = 250℃, Max pressure = 50MPa), 用于对复合材料进行热压成型。

2.3 复合材料的制备工艺

本研究采用“溶液浇铸成膜—膜粉碎—粒料预热—高温低压模压成型”的方法制备出 β -TCP/PLLA 复合骨折内固定材料。将 PLLA 溶解在氯仿中, 形成一定浓度的溶液, 然后把 β -TCP 粉末按照不同的比例加入到 PLLA 氯仿溶液中, 在超声条件下搅拌 50 分钟, 将混合溶液倒在平板玻璃上流延成膜, 待氯仿挥发后剪碎成小颗粒 ($d < 1\text{mm}$)。再装入模具中加热, 模压成型。分别模压成 $\Phi 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的圆柱形棒材和 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$ 的长方形棒材的 β -TCP/PLLA 复合骨折内固定材料。

3 试验结果及分析

3.1 复合材料断面的扫描电镜结果

图 1 和图 2 显示了 β -TCP 含量分别为 20% 的复合材料在扫描电镜下观察到的断面情况。分别为放大倍数为 500 和 1000 倍时材料断面的扫描电镜照片。从中可以清楚地看到, 在复合材料中, PLLA 聚合物基质与 β -TCP 粉末都形成了较好的结合, 且 β -TCP 粉末在聚合物中分散也比较均匀。但是从放大 1000 倍的照片来看, 很存在一些孔洞, 有些可能是材料, 在液氮冷冻断开后, 颗粒附着在另一断面, 或者脱落后留下的孔洞。还有可能就是在材料的成形过程中, 裹入了空气, 形成了小的孔, 这些如果属于前一种情况, 对复合材料的强度可能没有什么影响, 但是假如是后一种情况, 则会影响材料的力学性能。所以在成形的过中应该尽可能的使材料达到致密。从扫描电镜图片可以看出, 本研究中所制备的复合材料, 还是比较致密的, 明显的比较大的缺陷基本不存在。

3.2 力学性能测试结果分析

复合材料的性能受两种材料本身固有的性能所影响, 因此这两种材料所占比例的变化必定对材料的最终性能产生影响。在本研究所制备的复合材料中 β -TCP 是作为一种添加剂所使用的, 占主要部分的是聚乳酸。我们所主要控制的指标力学性能也来自聚乳酸。为了得到一个合理的含量参数我们进行了大量的实验对比。材料预加热时间控制在 15min, 保压压力为 5MPa, 在不同的预加热温度条件下分别取 β -TCP 的含量为 0% (以纯聚乳酸作为对比)、20%、30%、40%、50%, 5 个不同的含量作为对比。对所制的得复合材料分别进行了抗弯和抗压强度的测试, 所得数据绘制成如下的曲线。

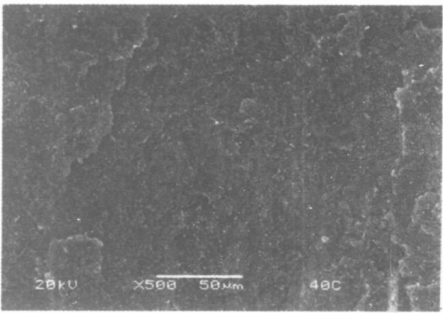


图 1 复合材料断面扫描电镜照片(500k)
Fig 1 SEM micrograph of composite (500k)

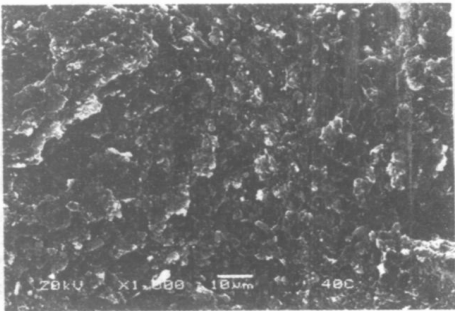


图 2 复合材料断面扫描电镜照片(1000k)
Fig 2 SEM micrograph of composite (1000k)

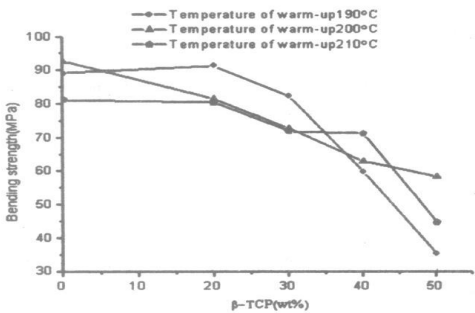


图 3 复合材料抗弯强度
Fig 3 The Bending strength of composites

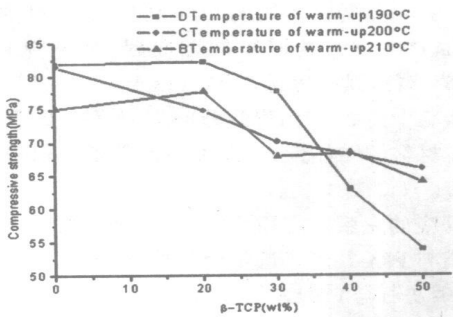


图 4 复合材料抗压强度
Fig 4 The Compressive strength of composites

(下转第 11 页)

港红树林滩涂大型底栖动物研究结果相一致^[9]。

本研究还表明,大型底栖动物的群落结构存在着地点的差异^[10]。这主要是不同地点存在底质、潮位线和红树植物群落的差异。蔡立哲等研究了香港东部红树林区大型底栖动物种类组成与数量分布特点,认为环境因素如底质、盐度和潮汐的不同导致底表动物群落组成的差别^[11]。高爱根等研究了西门岛红树林区大型底栖动物的群落结构,结果表明底栖动物种类与红树林发育状况呈负相关,底栖动物生物量与红树林发育状况呈正相关^[9]。本研究发现不管是春季还是夏季,两个红树剖面大型底栖动物群落结构之间差异极显著。这是由于德耀和红寨村两个红树林剖面,虽属于同一海域,但红树植物群落不同(白骨壤、木榄及红海榄在德耀村剖面占优势,秋茄树、桐花树、木榄在红寨村剖面占优势)^[12],底质差别较大,导致底栖动物群落结构的差异。实际上,底质、潮位线和红树植物群落三个因素是相互联系的,在高度发育的红树林区(平均树高大,平均密度小),底质多为淤泥土壤,土壤酸度大,砂粒含量低、粉粒含量高、透气性极差并有臭气溢出,严重制约了底内动物的生存,因此群落以底表动物为主。而在发育较差的红树林区(平均树高小,平均密度大),底质多为泥沙质土壤,土壤酸度小,砂粒含量高、粉粒含量低、质地较疏松,通气性较好,适宜底内动物的生存,群落中底内种类明显增加。至于潮位线,红树植物群落会沿着潮位线高程的下降,从岸缘到海缘形成一个生态系列^[1],因此植物群落的类型不同,该处的潮位线一般也不同,从而造成不同地点大型底栖动物的群落结构之间的差异。

当然,底质、潮位线和红树植物群落是影响该林区大型底栖动物的群落结构的主要因素,但不是全部因素,其他次要因素(如环境污染程度差异)也对其群落结构差异产生一定程度的影响,值得我们去进一步深入探讨。在两次野外采样中,作者发现湛江红树林自然保护区大型底栖动物大部分经济种类个体数目极少,生物量较低,并多为琵琶拟沼螺、珠带拟蟹守

螺等无经济价值的种类,绝大部分经济种类种质资源处于濒危状态。因此,急需加强红树林区大型底栖动物的生境保护和环境污染整治,同时加强红树林大型底栖动物生物学与生态学的研究,增殖其有经济价值的种类,开发与利用红树林生态系统的环境经济价值。

参考文献

- [1] 林鹏著.中国红树林生态系[M].北京:科学出版社,1997,115
- [2] 高爱根,陈全震,曾江宁,等.西门岛红树林区大型底栖动物的群落结构[J].海洋学研究,2005,23(2):33-39
- [3] 梁超愉,张汉华,顾晓勇,等.雷州半岛红树林滩涂底栖生物多样性初步研究[J].海洋科学,2005,29(2):18-31
- [4] 韩维栋,蔡英亚,刘劲科,等.雷州半岛红树林海区的软体动物[J].湛江海洋大学学报,2003,23(1):1-7
- [5] 韩维栋,刘劲科,蔡英亚,等.雷州半岛红树林区软体动物多样性与生物量研究[J].林业科技,2004,29(1):17-21
- [6] Pinkas L, Oliphant M S, verson I L K. Food habits of albacore, bluefin tuna, and bonito in California waters[J]. California Department of Fish and Game Fish Bulletin, 1971, (152):1-105
- [7] Clarke K R, Warwick R M. Change in marine communities: an approach to statistic analysis and interpretation[M]. Plymouth, U K: Plymouth Marine Laboratory, 1994
- [8] 周红,张志南.大型多元统计软件 PRIMER 的方法原理及其在底栖群落生态学中的应用[J].青岛海洋大学学报,2003,33(1):58-64
- [9] 邹发生,宋晓军,陈伟,等.海南东寨港红树林滩涂大型底栖动物多样性的初步研究[J].生物多样性,1999,7(3):175-180
- [10] 唐以杰,林炜,陈浩芬.上川岛潮间带不同生境底栖软体动物物种多样性初步研究[J].生物磁学,2004,5(1):4-7
- [11] 蔡立哲,谭凤仪,黄玉山.香港东部红树林区大型底栖动物种类组成与数量分布特点[J].厦门大学学报,1998,37(1):115-121
- [12] 缪绅裕,陈桂珠,陈正桃,等.广东湛江保护区红树林种群生物量及其分布格局[J].广西植物,1998,18(1):19-23

(上接第6页)

从图3和图4中我们可以清晰地看出,随着 β -TCP在复合材料中含量的提高,复合材料的抗弯强度,和抗压强度都呈明显的下降趋势。当 β -TCP在复合材料中的含量应大于20%之后,复合材料的强度下降是很明显的。

4 结论

本研究制备出了 β -TCP/PLLA复合骨折内固定材料。当 β -TCP在复合材料中的含量在20%以下,其抗弯强度 $\geq 80\text{MPa}$,抗压强度 $\geq 75\text{MPa}$,基本满足人体骨折内固定的要求。 β -TCP在复合材料中的含量应低于20%,否则初始强度将会下降,成形温度区间,应该选择在PLLA处于黏流态这一温度区间。在PLLA处于黏流态的时候只需要极低的压力所得到的复合材料的强度就比较高了。

5 展望

β -TCP/PLLA复合骨折内固定材料无疑是当前或今后一段时期研究的热点之一。对 β -TCP粉体与PLLA的结合方面还需要进行研究,以提高 β -TCP/PLLA复合材料界面粘结强度,改善复合材料的力学性能。 β -TCP的加入是否能对PLLA的降解速率进行调控,还需要降解实验进行验证。

参考文献

- [1] Andriano, Kirk P, Pohjonen, Timo, et al. Processing and characterization of absorbable polylactide polymers for use in surgical implants[J]. Journal of Applied Biomaterials, 1994, 5: 133-140
- [2] Saikkur Backstrom, A., Tulamo, R-M., et al. Material properties of absorbable self-reinforced fibrillated poly-96L/4D-lactide (SR-PLA96) rods: A study in vitro and in vivo, 1999, 10: 1-8
- [3] 廖凯荣,唐舫成.甲壳素和甲壳胺对聚乳酸体外降解的影响[J].生物医学工程杂志,1999,16(3):267-270