

· 研究简报 ·

生物医用聚乳酸纤维增强壳聚糖棒材

胡晓兰, 谢鹏辉, 林 勤, 王雯皓, 申丙星, 董炎明

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用原位沉析法制备了聚乳酸纤维/壳聚糖复合棒材,对复合棒材的微观形貌、力学性能进行了表征。有机聚乳酸纤维和有机壳聚糖基体具有良好的相容性,纤维表面还会因氢键等作用 and 基体产生物理吸附及一定的分子链缠结,SEM 结果表明,纤维与基体间形成了良好的界面作用。复合棒材因聚乳酸纤维的加入有效地提高了弯曲强度和模量。当添加 8% (质量分数) 11 mm 长的纤维时,复合材料弯曲强度达到 108.9 MPa,比壳聚糖提高了 54.9%,复合棒材弯曲模量达到 4.74 GPa,比壳聚糖提高了 170.9%。聚乳酸纤维和壳聚糖均具有良好的生物相容性和可降解性,这种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;聚乳酸纤维;增强;骨钉

中图分类号: O 636

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479 (2010) 02-0293-04

骨折内固定材料主要有金属型、陶瓷型和高分子内固定材料。不锈钢、钛合金等金属内固定材料由于应力遮挡易诱发骨质疏松,造成骨折愈合延迟,同时需二次手术取出,且其生物相容性较差。生物陶瓷能被人体逐步转化为自然成分的骨移植替代材料,但陶瓷材料的脆性大,对应力集中和过载敏感限制了它的应用。高分子内固定材料现在是骨折内固定材料的主要发展方向。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,但是这些合成高分子产品价格较贵,而且在使用中暴露出存在后期非感染性炎症的问题,有报道国外一些外伤中心已不再使用这些器件。

壳聚糖(Chitosan, CS)是一种在自然界中唯一大量存在的碱性多糖,具有很好的生物相容性和生物可降解性。CS 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二维的线材(如自吸收手术缝线^[1])和二维的膜材(如人造皮肤^[2-4])方面。由于 CS 在成型工艺上的限制,其在三维材料方面的研究报道较少。1996 年张建湘等^[5]首次报道了一种 CS 棒材的制备工艺,初步的动物实验表明这种 CS 内固定钉能保证骨骼的顺利愈合,但钉的强度尚不能满足人体骨折内固定的要求。李保强等^[6]也成功制备了 CS 棒材,得到的棒材主要力学性能与未增强的左旋聚乳酸

(PLLA)棒材的强度相当,但与用纤维增强的商品 BIOFIX 相比强度还有待进一步提高。本课题组应用 CS 纤维对 CS 进行了增强研究,发现 CS 纤维对 CS 棒材具有很好的增强效果^[7],此复合棒材的弯曲强度接近密质骨,但弯曲模量尚未及密质骨的一半。聚乳酸(Polylactic acid, PLA)纤维是一种具有优良生物相容性、低毒性和生物降解性的材料,在医疗、医学领域具有广泛的应用,其非织造布已用作手术衣、手术覆盖布、口罩等,纤维也已用作手术缝合线、纱布、绷带等。PLA 纤维具有比 CS 纤维更高的力学性能,而且 PLA 纤维的耐湿性较好,对复合材料性能的改善具有良好的潜力。本文利用原位沉析法^[8]制备了一种三维的 CS 棒材,用 PLA 纤维对 CS 棒材进行增强改性,得到了力学性能有效提高的复合棒材。这种可降解、可生物吸收的复合棒材有望在吸收型内固定材料方面得到应用。

1 实验部分

CS 粉末,济南海得贝海洋生物工程有限公司,旋转粘度 50 MPa·s (1% (质量分数) CS, 1% (质量分数) 乙酸, 25℃), 脱乙酰度 90.2%。PLA 纤维,无锡市益宏化纤有限公司,直径 10~20 μm。其他试剂为分析纯,使用前未经处理。

CS 棒材的制备采用文献[8]方法,其中改变 CS 乙酸溶液的质量分数为 4%。PLA 纤维/CS 复合棒材的制备方法参照文献[7],称取一定量的 CS 粉末加入到 2% (质量分数) 乙酸溶液中制成 4% (质量分数) CS

收稿日期:2009-07-17

基金项目:福建省自然科学基金(E0710025);厦门大学科技创新项目(XDKJ CX20053010)

Email:xlhu@xmu.edu.cn

浓溶液,往溶液中添加 PLA 纤维,搅拌均匀,超声波及真空脱泡.取少量 CS 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 CS 凝胶棒放入蒸馏水中浸洗至中性,60 ℃ 烘箱内烘干.

弯曲性能参照 GB/T1449—2005,样品在测试前 60 ℃ /4 h 处理.用 XL30-ESEM 扫描电子显微镜,观察材料弯曲断面(喷金处理).

2 结果与讨论

2.1 复合材料微观形貌分析

在原位沉析棒材的过程中,PLA 纤维不会溶解在成型过程中使用的乙酸溶液和碱凝固液中. PLA 纤维是有机纤维,与有机 CS 基体具有良好的相容性,在棒材沉析过程中,PLA 纤维的表面还会因氢键等作用与 CS 基体产生一定的物理吸附作用,进而发生一定的分子链缠绕.如图 1a 中所见,复合棒材在破坏时,PLA 纤维和 CS 基体间发生粘连、撕扯.图 1b 中也可以观察到纤维和基体间形成的锯齿形界面.图 1c 中观察到复合棒材在破坏过程中 PLA 纤维发生明显的韧性变形后拉断的形貌,这是在 PLA 纤维表面和 CS 基体产生良好物理吸附作用后,纤维承担载荷,有机纤维的断

裂韧性较高,被拉断时破坏的表现.

2.2 纤维含量对复合棒材弯曲性能的影响

为了得到力学性能增强的 PLA 纤维改性 CS 棒材,实验考察了纤维含量对复合棒材弯曲性能的影响,结果如图 2、3.通过选取 8 mm 长度的纤维对 CS 进行增强,结果表明,当纤维添加量达到 8% (质量分数) 时,复合棒材的力学性能达到最佳值.当 8 mm 纤维含量达到 8% (质量分数) 时,复合材料的弯曲强度达到 100.1 MPa,相对于 CS 基体棒材(70.3 MPa),复合材料的弯曲强度提高了 42.4%.而此时复合棒材的弯曲模量达到 3.48 GPa,相对于 CS 基体棒材(1.75 GPa),提高了 98.9%.继续增大纤维的添加量至 11% (质量分数) 时,复合棒材在成型过程中气泡排除困难,导致材料中缺陷增加,影响了复合棒材的最终性能,弯曲强度下降到 76.5 MPa.

2.3 纤维长度对复合棒材弯曲性能的影响

从纤维长度对复合棒材弯曲性能的影响来看(图 4、5),纤维添加量为 8% (质量分数) 时,纤维的长度在 11 mm 时复合棒材达到最大的弯曲强度.之后随着纤维长度的进一步增大,纤维在 CS 溶液中易产生一定的缠绕,带来一定的成型困难,使弯曲强度降低.当纤维长度为 11 mm 时,复合材料的弯曲强度达到

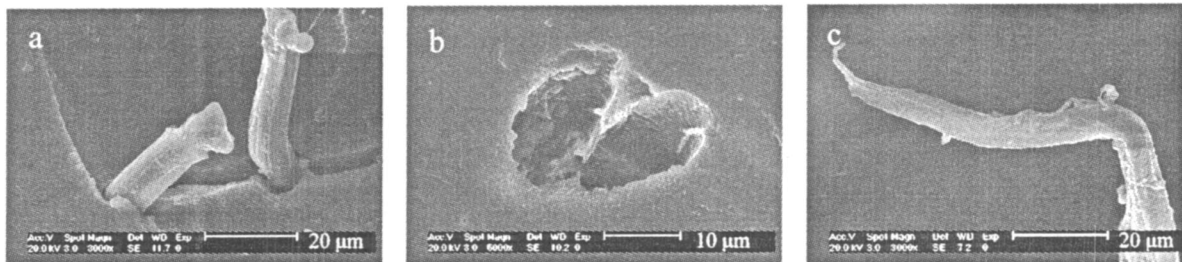


图 1 PAL 纤维/CS 棒材的弯曲断面 SEM 照片
Fig. 1 SEM pictures of PLA fiber/CS composites

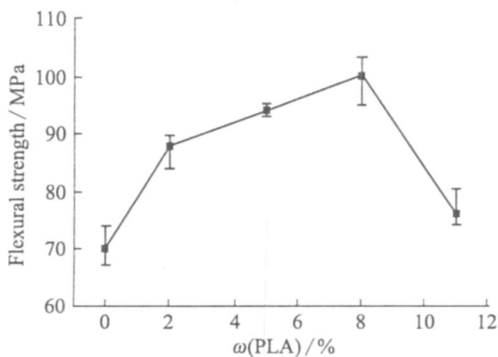


图 2 PLA 纤维含量对弯曲强度的影响
Fig. 2 Effects of PLA fiber content on flexural strength of the composites

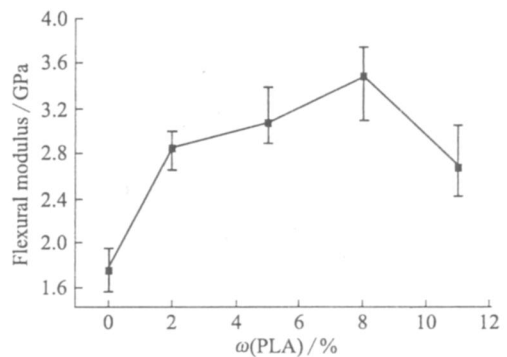


图 3 PLA 纤维含量对弯曲模量的影响
Fig. 3 Effects of PLA fiber content on flexural modulus of the composites

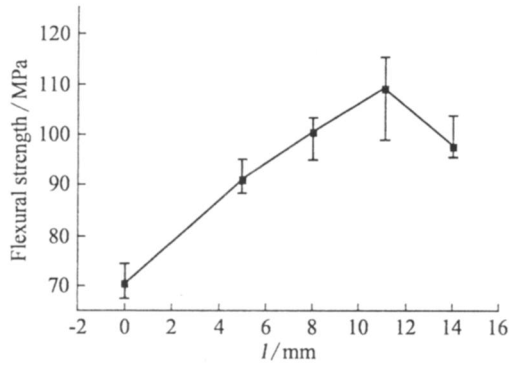


图 4 PLA 纤维长度对弯曲强度的影响

Fig. 4 Effects of PLA fiber length on flexural strength of the composites

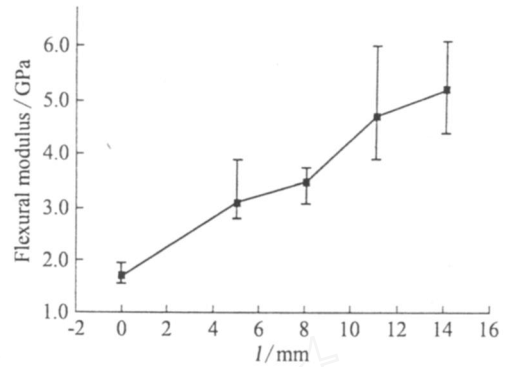


图 5 PLA 纤维长度对弯曲模量的影响

Fig. 5 Effects of PLA fiber length on flexural modulus of the composites

108.9 MPa, 相对于 CS 基体棒材 (70.3 MPa), 复合材料的弯曲强度提高了 54.9%。而对比弯曲模量, 随纤维长度的增加, 复合棒材的弯曲模量几乎呈线性增大。11 mm 长的纤维使复合棒材的弯曲模量达到 4.74 GPa, 相对于 CS 基体棒材 (1.75 GPa), 提高了 170.9%。

2.4 潜在骨替代材料性能比较

表 1 比较了本课题组制备的几种 CS 棒材以及文献中的几种骨替代材料的性能。骨水泥和 PMMA 的强度和模量偏小^[8], Spence 等用羟基磷灰石 (HA) 制备的复合材料力学性能也较低^[9]。胡巧玲等^[10]制得的 CS 棒材及复合材料的力学性能比 Spence 的有了很大的提高。本课题组利用混合方法制备的 HA/CS 复合棒材, 虽力学性能较文献^[10]有了较大提高, 但复合材料与基体相比增幅很小。胡巧玲等^[10]的研究表明利用原位增强能得到比混合增强更好的效果。本课题组最近的研究工作采用溶析法制备了原位增强的 HA/CS

复合棒材, 力学性能增大 1 倍以上, 此部分研究正在进行中。本课题组利用具有良好生物降解性能的 PLA 纤维和 CS 纤维^[7]对 CS 进行力学性能改性, 也得到了很好的结果。

3 结论

利用原位沉析法制备了 PLA 纤维/CS 复合棒材, 对复合棒材的微观形貌进行分析发现, 应用此成型方法, PLA 纤维和 CS 基体间形成良好的界面连接。复合棒材的弯曲强度和弯曲模量得到有效提高, 当添加 11 mm 长的纤维 8% (质量分数) 时, 复合材料的弯曲强度达到 108.9 MPa, 相对于 CS 基体棒材 (70.3 MPa), 复合材料的弯曲强度提高了 54.9%; 而此时复合棒材的弯曲模量达到 4.74 GPa, 相对于 CS 基体棒材 (1.75 GPa), 提高了 170.9%。

表 1 CS 复合材料力学性能比较

Tab. 1 Mechanical properties of CS matrix composites

样品名称	弯曲强度 / MPa	增幅 / %	弯曲模量 / GPa	增幅 / %
骨水泥 ^[8]	36.5		1.31	
PMMA ^[8]	41.5		2.21	
CS/HA (70 30) * ^[9]	19		1.0	
CS 棒材 ^[6]	80 ± 12		3.9 ± 0.5	
CS/HA (100 5) * (混合) ^[10]	68 ± 2		3.2 ± 0.2	
CS/HA (100 5) * (原位) ^[10]	86 ± 7		3.4 ± 0.1	
HA/CS ^[11]	86	7.5	3.4	37
购买 HA/CS (本课题组)	92.2	7.2	3.4	6
CS 纤维 (11 mm 8%) / CS ^[7]	118.4	37.7	5.6	16.6
PLA (11 mm 8%) / CS (4 100) *	108.9	54.9	4.74	170.9
松质骨 ^[12]	2 ~ 13		1 ~ 2.4	
密质骨 ^[12]	126 ~ 150		13 ~ 18	

注: *表示比值均为质量比。

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, 庄昭霞, 等. 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.
- [3] 郑化, 杜予民, 余家会, 等. 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.
- [4] Hu Q L, Fang Z P, Zhao Y, et al. A new method to prepare chitosan membrane as a biomedical material [J]. Ch J Polym Sci, 2001, 19(5): 467-470.
- [5] 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.
- [6] 李保强, 胡巧玲, 钱秀珍, 等. 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(6): 828-833.
- [7] 申丙星, 胡晓兰, 董炎明. 可吸收壳聚糖纤维增强壳聚糖棒材[J]. 复合材料学报, 2008, 25(6): 28-32.
- [8] 胡巧玲, 钱秀珍, 李保强, 等. 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.
- [9] Spence M L, McCord M G. A novel composite for bone replacement[C]// Proceedings of the 1997 16th Southern Biomedical Engineering Conference. Biloxi: IEEE, 1997: 257-259.
- [10] Hu Q L, Li B Q, Wang M, et al. Preparation and characterization of biodegradable chitosan/hydroxyapatite nanocomposite rods via in situ hybridization: a potential material as internal fixation of bone fracture [J]. Biomaterials, 2004, 25(5): 779-785.
- [11] 李保强, 胡巧玲, 汪茫, 等. 原位复合法制备层状结构的壳聚糖/羟基磷灰石纳米材料[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1949-1952.
- [12] Thomas I. Mechanical properties of open-pore titanium foams[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, 81(4): 964-970.

Bioabsorbable Poly(lactic Acid) Fiber Reinforced Chitosan Composite Rod for Biomedical Materials

HU Xiao-lan, XIE Peng-hui, LIN Qin, WANG Wen-hao,
SHEN Bing-xing, DONG Yan-ming
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A poly(lactic acid) fiber reinforced chitosan composite was fabricated by in-situ precipitation for internal fixation of bone fracture. Scanning electron microscopy (SEM) was done to characterize surface morphology of the poly(lactic acid) fiber/chitosan composites. It would be good compatibility between organic poly(lactic acid) fibers and organic chitosan matrix. SEM images revealed that a good interfacial interaction was obtained in the composites by the in-situ precipitation processing. And a ductile fracture of poly(lactic acid) fiber was observed via SEM image due to physical adsorption and macromolecule chain intertwist between the interfaces of the poly(lactic acid) fiber and the chitosan matrix. Considering that fiber length and concentration are important factor in the fiber enhanced polymer matrix composites, poly(lactic acid) fiber length and concentration were studied chiefly in the composites. The results of mechanical properties indicated that the poly(lactic acid) fiber showed significant improvement in the poly(lactic acid) fiber/chitosan composites. There was a optimum value in the effects on poly(lactic acid) fiber concentration on flexural strength and flexural modulus. However, the flexural modulus of the composites were increased with increasing poly(lactic acid) fiber length in no more than 14 mm. The flexural strength and flexural modulus of the composite with 8% (by mass) poly(lactic acid) fiber in 11 mm length were 108.9 MPa and 4.74 GPa, respectively, which were 54.9% and 170.9% higher than neat chitosan rod. This kind of biodegradation and bioabsorbable chitosan matrix reinforced composite will be widely used in the field of internal fixation in surgery.

Key words: chitosan rod; poly(lactic acid) fiber; reinforcement; bone nail materials