

聚己内酯增强 β -磷酸三钙复合支架的制备及力学性能

陈若梦^{1,2}, 伍言龙^{2,3}, 赵广宾²

(1. 唐山学院河北省智能装备数字化设计及过程仿真重点实验室, 063000, 河北唐山;

2. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安;

3. 佛山大学机电工程与自动化学院, 528000, 广东佛山)

摘要: 针对生物陶瓷在大段骨缺损的修复重建中韧性不足的问题,采用数字光处理技术和涂层工艺,制备了集高强度韧性一体化的生物陶瓷 β -磷酸三钙/聚己内酯复合支架,并研究了聚己内酯涂层浓度对复合支架抗压抗弯性能和微观形貌的影响。实验结果表明:聚己内酯涂层可有效提高 β -磷酸三钙陶瓷支架的力学性能,复合支架的强度和韧性均与聚己内酯涂层浓度呈正相关性;随着聚己内酯涂层浓度的提高,复合支架的可靠性显著提高,涂层效果有明显的改善,但不均匀现象也越明显;结合力学性能和微观形貌评价发现,0.20 g/mL 聚己内酯增强 β -磷酸三钙复合支架的综合性能最佳。该研究可为制备满足骨生长到骨强化两阶段力学性能要求的复合支架提供参考。

关键词: 大段骨缺损;聚己内酯涂层; β -磷酸三钙复合支架;力学性能;微观形貌

中图分类号: Q811.2 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202403012 **文章编号:** 0253-987X(2024)03-0129-08

Preparation and Mechanical Properties of Polycaprolactone Enhancement β -tricalcium Phosphate Composite Scaffold

CHEN Ruomeng^{1,2}, WU Yanlong^{2,3}, ZHAO Guangbin²

(1. Key Lab of Intelligent Equipment Digital Design and Process Simulation, Tangshan University, Tangshan, Hebei 063000, China; 2. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. School of Mechatronic Engineering and Automation, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China)

Abstract: To address the insufficient toughness of bioceramics in the repair and reconstruction of large bone defects, a bioceramic β -tricalcium phosphate/polycaprolactone composite scaffold with high strength and toughness is fabricated using digital light processing technology and coating techniques. The effects of the concentration of polycaprolactone coating on the compressive and flexural properties and microstructure of the composite scaffold are studied. The results show that polycaprolactone coating effectively improves the mechanical properties of the β -tricalcium phosphate ceramic scaffold. Both the strength and toughness of the composite scaffold are positively correlated with the concentration of polycaprolactone coating. The reliability of the composite scaffold is improved and coating effectiveness is enhanced significantly with the increase of coating concentration, but unevenness becomes more pronounced. The evaluation of

收稿日期: 2023-07-12。 作者简介: 陈若梦(1987—),女,博士,讲师;伍言龙(通信作者),男,博士,讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52075421);广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2020B1515130002);季华实验室资助项目(X200031TM200)。

网络出版时间: 2023-11-30

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20231127.1013.002>

mechanical properties and microstructural morphology shows that the composite scaffold with a polycaprolactone concentration of 0.20 g/mL exhibits the best overall performance. This study lays a foundation for the fabrication of composite scaffolds that meet the mechanical property requirements of both bone growth and bone reinforcement stages.

Keywords: large bone defects; polycaprolactone coating; β -tricalcium phosphate composite scaffold; mechanical properties; micromorphology

在中国,每年骨组织缺损人数达到350万,且年增长率为7.3%,骨移植手术年平均甚至达到150万台。随着交通事故的增加和人口老龄化的到来,骨缺损呈加速增长趋势,导致骨移植手术数量仅次于输血而跃居第二位^[1-3]。

由于大段骨缺损修复重建对植入物力学和生物性能要求高,因此一直是临床中的难题。大段骨缺损修复重建实际上包括了骨生长和骨强化两个阶段,骨生长阶段主要体现为初期阶段植入物在新生骨组织(包括透明软骨)的生长和骨爬行替代,此时要求植入物具有良好的生物相容性,能与宿主骨之间通过新骨长入产生稳定连接;骨强化阶段则体现为植入中后期阶段,植入物中的新生骨组织在应力作用下逐渐成熟,成为具有承载能力的板层结构成熟骨组织,这就要求植入物具有一定的弹性变形,有利于新骨生长强化。

由此可见,大段骨缺损修复重建对于植入物的要求较高,既具有一定的生物相容性又具有良好的力学性能。众所周知,生物陶瓷的组成成分和结构与自然骨组织的成分相似,具有良好的生物相容性和骨诱导性,与骨组织能形成直接的骨性结合,因此被广泛用于小段骨缺损以及骨填充等领域,可满足骨修复初期阶段(骨生长)支架与宿主骨界面愈合和诱导新骨生长。由于其脆性大,难以提供有利于骨生长强化成熟的应变,在体内复杂应力下或在逐渐降解过程中极易发生灾难性的突然断裂,从而造成新骨骨折,难以实现骨修复后期阶段骨改建^[4-5]。高分子聚合物由于具有良好的弹性和韧性,可以满足骨强化阶段的力学性能要求,但是变形过大容易导致骨传导性差,难以实现骨修复初期阶段宿主骨与支架界面融合^[6-7]。

近年来,生物陶瓷/高分子聚合物复合材料的研究引起了学者们的极大关注^[8-12]。将陶瓷和聚合物相结合,构建复合可降解骨修复支架,形成集强度、弹性、韧性和生物活性于一体的陶瓷-聚合物复合骨修复支架,对大段骨的修复应用具有重大意义。

本文旨在采用数字光处理技术(digital light processing, DLP)制备微观孔隙结构和宏观外形可控的 β -磷酸三钙(β -TCP)陶瓷支架,通过涂敷聚己内酯(PCL)涂层形成强度韧性一体化的 β -TCP/PCL复合植入物,并对复合植入物的力学性能以及微观形貌进行评价。

1 材料与方法

1.1 β -TCP 陶瓷支架的制备

采用光固化DLP技术制备孔隙率为58.8%的 β -TCP支架。采用平均粒径为1 000 nm的 β -TCP粉体(南京英皇纳米材料有限公司)、两种丙烯酸酯基单体(六亚乙烯二丙烯酸酯与三甲基丙烷三丙烯酸酯的质量比为1:1)、光吸收剂、光引发剂和石墨混合制备了陶瓷体积分数为52%的陶瓷悬浮液。为保证悬浮液的黏度足够低,陶瓷悬浮液应以1 000 r/min的速度球磨4 h。将球磨后的陶瓷悬浮液放在波长为405 nm的可见光DLP打印机中制备 β -TCP支架。打印结束后进行烧结,先将支架在无氧环境下以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至600 $^{\circ}\text{C}$ 并保温2 h,实现去除素胚中的聚合物;然后在有氧环境中以2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至1 100 $^{\circ}\text{C}$ 并保温2 h。制备过程的 β -TCP支架如图1所示,支架收缩率沿X方向为 $(15.8 \pm 0.61)\%$,沿Y方向为 $(15.4 \pm 0.42)\%$,沿Z方向为 $(16.0 \pm 2.64)\%$ 。

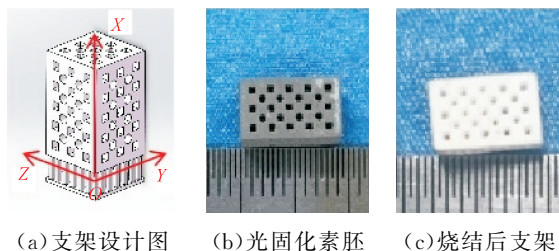


图1 β -TCP 陶瓷支架的设计及成品图

Fig. 1 Design and finished product of β -TCP ceramic scaffold

1.2 不同质量浓度 PCL 涂层增强 β -TCP 支架的制备

为了分析PCL涂层增强 β -TCP复合支架的制

备工艺及力学性能,配置 PCL 质量浓度(ρ_{PCL})分别为 0.05、0.10、0.20、0.30 g/mL 的 PCL 溶液。具体操作过程为:首先,将 PCL 颗粒(Capa 6000, Perstorp 公司,英国)在 70 °C 水浴环境下溶解于 N, N-二甲基甲酰胺溶液;然后,将 β -TCP 支架放置在溶液中,在 -0.1 MPa 和 200 °C 环境下抽真空 10 min;最后,将样品从真空干燥箱中取出冷却至室温。

1.3 力学性能测试

在通用试验机(CMT4304, Sans, 中国)上分别开展了压缩和三点弯曲实验,测试不同质量浓度 PCL 涂层增强 β -TCP 复合支架的单轴压缩和抗弯力学性能。每个实验参数测试 3 个样品,在垂直于打印平面方向施加压缩位移,加载速率为 0.5 mm/min^[13]。

根据抗压和抗弯实验,绘制应力-应变曲线,抗压、抗弯强度分别由应力-应变曲线得到的最大值确定。另外,采用应力到达最大时的应变能密度 G_{max} 和 20%应变下的应变能密度 G_{20} 来评估压缩试样的韧性性能^[14]。同样地,采用应力到达最大时的应变能密度 G_{max} 和 5%应变下的应变能密度 G_5 来评估弯曲试样的韧性性能^[15]。

为评价复合支架的可靠性,即缺陷分布,本文采用了两参数威布尔分布,威布尔模量越高表示强度分布越窄,材料的可靠性越好。函数表述如下式^[16-17]

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

式中: P 为断裂概率; m 为威布尔模量; σ 为实验测得的样本强度; σ_0 为断裂的名义强度。

对式(1)进行改写,得到

$$1 - P = \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (2)$$

求倒数后取两次自然对数,得到

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-P}\right) = m\ln\sigma - m\ln\sigma_0 \quad (3)$$

1.4 微观形貌观察

采用扫描式电子显微镜(S-3000N, Hitachi, 日本)和场发射扫描电镜(SU-8010, Hitachi, 日本),

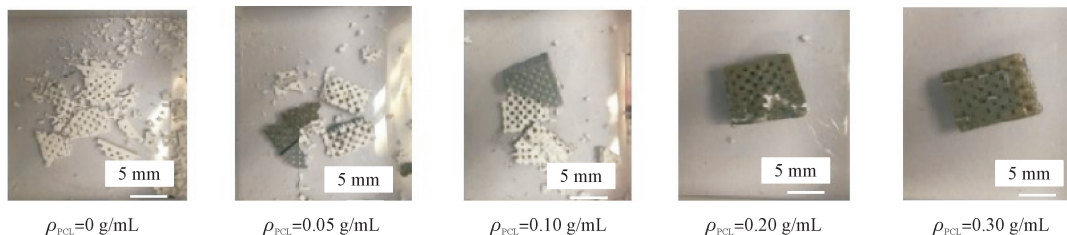
对不同质量浓度的 PCL 涂层增强 β -TCP 支架进行形态学表征,分析其增强增韧机理。对样本进行喷金后,通过导电胶布将其固定在样品盘上进行检测,分别在 5 000、200 和 850 倍下观察其外表面及孔隙内部的微观形貌。

2 实验结果

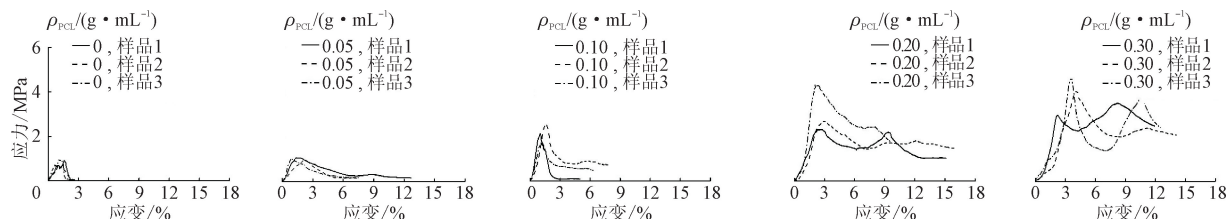
2.1 抗压性能测试

受压是骨组织最常见的受力形式,足够的抗压能力是骨植入物需要具备的基本条件,因此,检验抗压性能是筛选骨植入物合格与否的基础。

图 2 给出了不同质量浓度 PCL 涂层增强 β -TCP 复合支架的抗压实验结果。由图 2(a)可见,在抗压实验后,PCL 质量浓度 ρ_{PCL} 为 0 和 0.05 g/mL 的复合支架发生粉碎, ρ_{PCL} 为 0.10 g/mL 的复合支架区域性断裂,而 ρ_{PCL} 为 0.20。与 0.30 g/mL 的复合支架虽整体形态保持良好,但其内部陶瓷结构已经断裂,整体形态的保持仅依靠着 PCL 材料的连接作用,这与图 2(b)应力-应变曲线的结果相一致,在压头行程相近的情况下, ρ_{PCL} 为 0.05 和 0.10 g/mL 的复合支架和 0 g/mL 的支架一样会在较高的压力下直接发生脆断,说明低浓度涂层对于抗压性能的改善作用较小。相比之下, ρ_{PCL} 为 0.20 与 0.30 g/mL 的复合支架的应力随应变先线性增加,然后小幅度下降又上升,直到应力达到最大值后再缓慢下降,即使应变达到 5%,复合支架依旧保持着一定的残余抗压强度,且残余抗压强度随着 PCL 含量增加而增加,表明 PCL 涂层在陶瓷支架失效后还能将支架连接在一起,保持了支架的完整性和力学性能。值得注意的是, ρ_{PCL} 为 0.30 g/mL 下的复合支架在应力-应变曲线达到最大压缩强度后出现了陡降,这是由于 ρ_{PCL} 为 0.30 g/mL 的溶液流动性很差而黏度很高,导致支架内部的涂层效果可能不是很均匀,因此在无涂层区域易产生脆断现象,说明涂层效果对抗压性能有着重要影响。



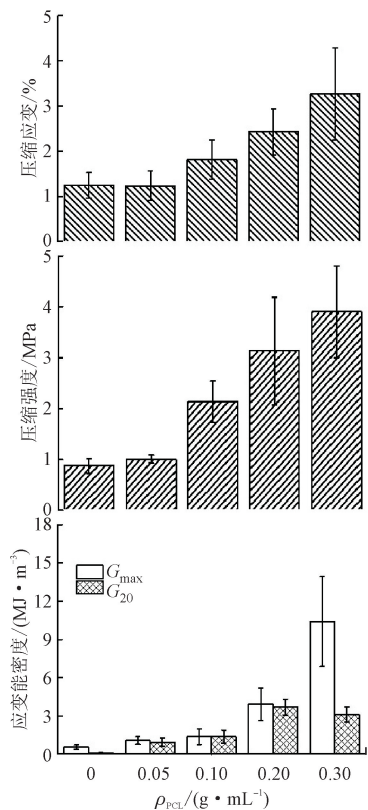
(a) 抗压实验后不同质量浓度 PCL 复合支架宏观形貌



(b)不同质量浓度 PCL 复合支架抗压性能应力-应变曲线

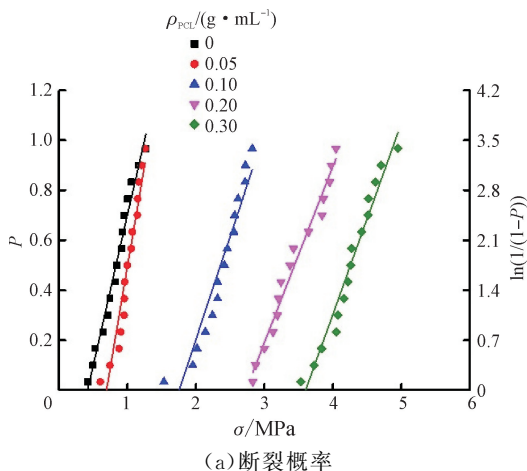
图 2 PCL 增强 β -TCP 复合支架抗压实验结果Fig. 2 Compressive test results of PCL enhanced β -TCP composite scaffold

进一步分析了复合支架的抗压性能评价结果,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着涂层材料 PCL 质量浓度的增加,压缩应变随之增加,这表明 PCL 涂层有效增加了样件的韧性。同时发现,涂层材料 PCL 质量浓度对复合支架抗压性能具有显著影响, ρ_{PCL} 为 0.10 g/mL 的增强支架的抗压强度是未涂层陶瓷支架的 2 倍以上。应变能密度统计结果表明: ρ_{PCL} 为 0.05 和 0.10 g/mL 的复合支架增幅较小,但 ρ_{PCL} 为 0.20 g/mL 下的复合支架应变能密度增幅较大,是无涂层支架的 2 倍以上。

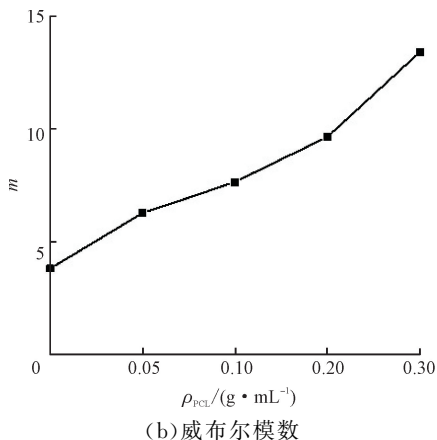
图 3 PCL 增强 β -TCP 复合支架抗压性能评价结果Fig. 3 Compression performance evaluation results of PCL enhanced β -TCP composite scaffold

压缩强度可靠性分析,即威布尔统计如图 4 所示, ρ_{PCL} 为 0 g/mL 时的支架,其威布尔模量仅为 3.8,与直写 3D 技术制备的 β -TCP 陶瓷支架的威布尔模量 3.1 相当^[18],而 ρ_{PCL} 为 0.05、0.10、0.20 和 0.30 g/mL

时的复合支架威布尔模量分别为 6.3、7.6、9.65 和 13.41,表明随着 PCL 质量浓度的提高,支架的稳定性也在不断提高。



(a)断裂概率



(b)威布尔模数

图 4 压缩强度威布尔统计

Fig. 4 Weibull statistics of compressive strength

2.2 抗弯性能测试

大段骨缺损情况下,植入体内的支架不仅受到压力,有时还会受到弯曲力的作用。因此,在进行了支架的抗压性能评价后,需要通过三点弯曲实验对支架进行断裂韧性的抗弯性能评价,具体实验结果如图 5 所示。

弯曲实验后支架的宏观形貌如图 5(a)所示,可见 ρ_{PCL} 为 0、0.05 和 0.10 g/mL 的复合支架在弯曲实验后都完全断裂,而 ρ_{PCL} 为 0.20 和 0.30 g/mL 的

复合支架在弯曲实验后(应变大于 5%)仍保持相互连接,并未完全断裂。弯曲力学实验结果如图 5(b)所示,应力-应变曲线显示, ρ_{PCL} 为 0 g/mL 的陶瓷支

架达到应力最大值后立即失去承载能力,而复合支架虽在应力达到最大值后也会快速下降,但在应变超过 5%后仍存在一定的残余应力。

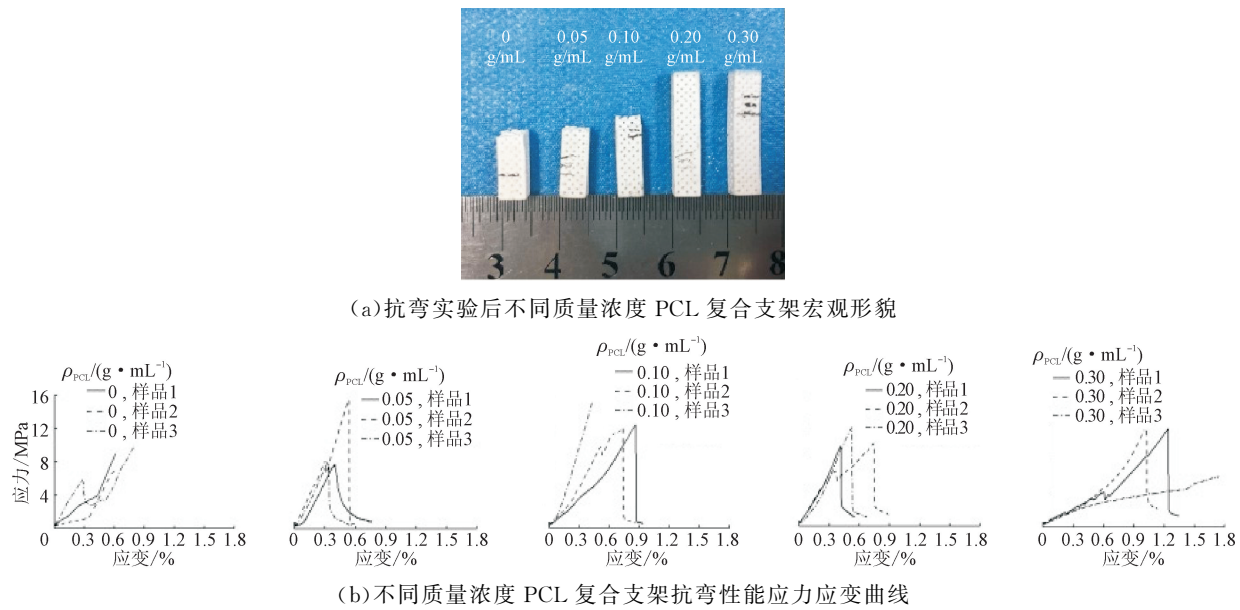


图 5 PCL 增强 β -TCP 复合支架抗弯实验结果
Fig. 5 Bending test results of PCL enhanced β -TCP composite scaffold

对复合支架三点弯曲实验结果进一步处理,得到抗弯性能评价结果如图 6 所示。从图 6 中可以看

出,涂层 PCL 质量浓度对复合支架弯曲强度影响较不明显,当 ρ_{PCL} 为 0.10 g/mL 时,支架的断裂强度最大值达到 (13.06 ± 1.62) MPa;随着质量浓度的增加,断裂强度出现了小幅下降,但始终稳定在 11 MPa 左右。同样地,PCL 质量浓度对断裂弯曲应变的影响也一直不大,当 ρ_{PCL} 在 0.20 g/mL 及以下时,断裂弯曲应变在 0.5%~0.6%左右,直到 ρ_{PCL} 达到 0.30 g/mL 时才出现了较大的增长,应变达到 $(1.136 \pm 0.15)\%$ 。

然而,涂层增强后的复合支架断裂应变能密度得到大幅度提高, ρ_{PCL} 为 0.30 g/mL 的复合支架是无涂层支架断裂应变能密度的 3 倍以上,且实验结果表明,断裂应变能密度和 PCL 质量浓度具有正相关性。

2.3 微观形貌

在 SU-8010 型 SEM 下观察复合支架表面微观形貌如图 7 所示,随着 ρ_{PCL} 的增加,涂层效果越发明显。 ρ_{PCL} 为 0.05 g/mL 条件下,复合支架表面微结构中存在零碎涂层;当 ρ_{PCL} 为 0.10 g/mL 时,开始出现丝状 PCL 材料;当 ρ_{PCL} 为 0.20 g/mL 时,丝状 PCL 材料大量存在,且可以清晰地看到涂层具有一定的厚度;当 ρ_{PCL} 达到 0.30 g/mL 时,虽然由于 PCL 材料过多已经难以获得清晰图像,但是仍能看到 PCL 涂层进一步加厚,且出现了 PCL 材料聚集现象。

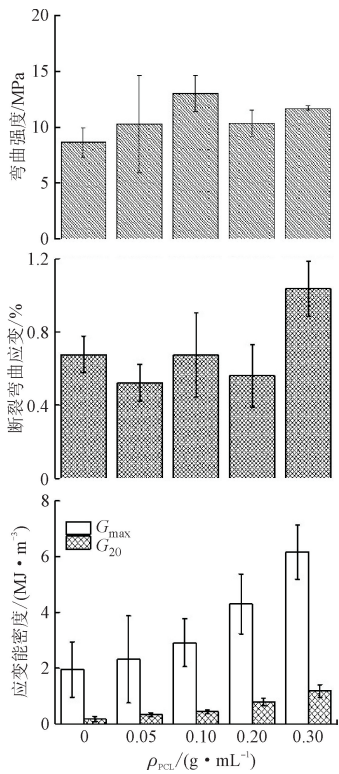


Fig. 6 Bending performance evaluation results of PCL enhanced β -TCP composite scaffold

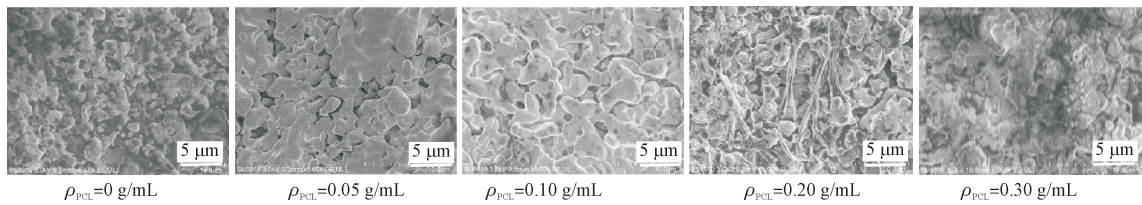


图 7 不同质量浓度复合支架表面微观形貌

Fig. 7 Surface microstructure of composite scaffold

采用扫描式电子显微镜 S-3000 N 进一步观察复合支架宏观孔内 PCL 涂层状况,如图 8 所示。在 ρ_{PCL} 为 0.05 g/mL 下,孔壁 PCL 涂层量很少,这也解释了 ρ_{PCL} 为 0.05 g/mL 与无涂层支架的抗压性能和抗弯性能无较大差别现象。相比于 ρ_{PCL} 为 0.05 g/mL 的涂层,可以看到 ρ_{PCL} 为 0.10 g/mL 下孔壁涂层的面积和厚度都有了较大提高。 ρ_{PCL} 为 0.20 g/mL 的支架涂层厚度进一步增加,而且涂层区域也相对较大,由于质量浓度的增加,涂层工艺带来的涂层厚度梯度结构也更加明显,接近支架底部的孔壁涂层厚度明显增加,这说明涂层工艺虽然采用了真空处理,但仍然不能避免重力产生的影响。随着 ρ_{PCL} 进一步增加到 0.30 g/mL,涂层的厚度进一步增加,但涂层空白区域却明显增加,涂层的梯度结构也更加明显。

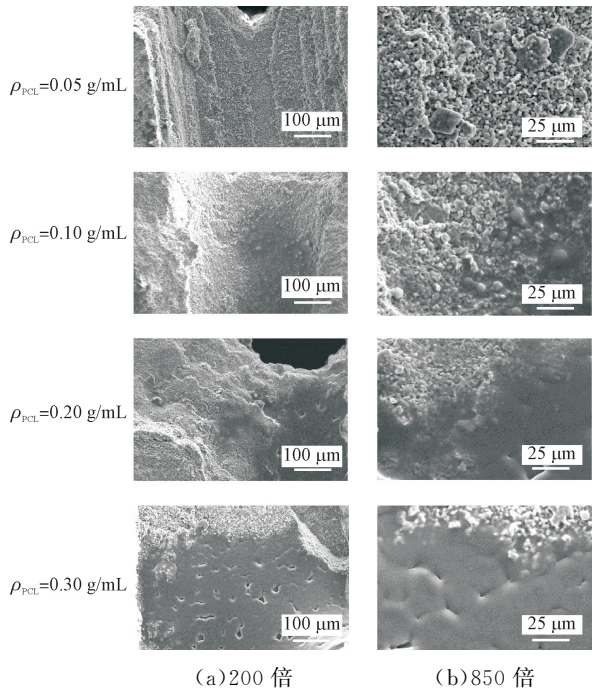


图 8 不同质量浓度复合支架孔隙内部微观形貌

Fig. 8 Internal micromorphology of composite scaffold

3 讨 论

为解决大段骨缺损修复重建过程中骨生长和骨

强化两个阶段对植入物的要求,本文提出了基于陶瓷数字光固化结合真空涂层工艺的方法,制造出集强度和韧性一体的 PCL 增强 β -TCP 复合支架,并研究了 PCL 涂层浓度对复合支架力学行为的影响。

β -TCP 有着优异的骨传导特性,且降解周期在 0.5~1.5 a,有利于在骨修复初期阶段(骨生长)支架与宿主骨界面愈合和诱导新骨生长,而 PCL 材料具有良好的弹性和韧性,降解产物为中性,且降解周期为 2~4 a,有利于中后期阶段(骨强化)将应力应变传递给新生骨组织,促进新骨改建^[18-21]。因此, PCL 增强 β -TCP 复合支架能够满足骨植入物对骨生长和骨强化两阶段的降解顺序的要求。

在本文的抗压抗弯性能实验研究中发现,PCL 涂层对 β -TCP 陶瓷支架的强度、模量和韧性都有显著增强。这主要归纳为两个原因:一是 PCL 材料对 β -TCP 陶瓷支架具有微裂纹修复作用;二是 PCL 材料的固有属性。PCL 涂层对 β -TCP 陶瓷支架强度和模量的改善作用在实验样件失效形式上体现的尤为明显,随着 PCL 涂层质量浓度增加,受力后的实验样件不再发生脆断,当 PCL 涂层质量浓度达到 20 g/mL 及以上时,实验样件能够保持完整性,说明高质量浓度的 PCL 对于失效部位具有修复作用,同时力学性能的改善也是 PCL 涂层对陶瓷支架初始裂纹修复结果的体现。另外,PCL 涂层增强后的 β -TCP 陶瓷支架的韧性明显提高,这与 PCL 材料的固有属性密切相关。PCL 本身具有超高的韧性,断裂延伸率超过 200%^[22],由于 PCL 涂层对陶瓷支架产生了强韧作用,因此一定质量浓度的 PCL 涂层所具有的韧性可以增加复合支架产生变形所消耗的能量,而且本文中所研究的不同涂层质量浓度的复合支架的应变能密度都超过了自然松质骨的应变能密度(1.0~1.2 MJ/m³)^[23]。力学实验中复合支架表现出良好的抗压抗弯性能,可为支架在骨成熟阶段提供良好的力学支撑;应变能密度分析说明复合支架具有一定的韧性,可以提供良好弹性支撑,使力学刺激逐渐转移到新生骨上,促进骨重建。以上分析均

表明复合支架可以在一定程度上满足骨植入物对骨修复中骨生长到骨强化两阶段的力学要求。

同时,在本文可靠性研究中,发现陶瓷支架的威布尔模量主要取决于材料本身属性和制造工艺过程中产生的缺陷,经过 PCL 涂层的复合支架可靠性显著提高,说明陶瓷支架内部的部分缺陷会被 PCL 涂层修复,本研究中 ρ_{PCL} 为 0.20 g/mL 及以上质量浓度的 PCL 复合支架的威布尔模量高于人体皮质骨的威布尔模量($m=8$)^[24-25]。可靠性研究也进一步揭示了复合支架中陶瓷支架的制备工艺对复合支架可靠性的影响,与同类研究相比,本文采用的光固化打印工艺制备的陶瓷支架的可靠性高于挤出工艺^[14]。但是值得注意的是,宏观孔隙率的增加将会存在稳定性和可靠性降低的风险,需要在后续研究中进一步确认。

通过对复合支架表面和宏观孔内壁的微观形貌观察,进一步阐明了抗压和抗弯性能与 PCL 质量浓度的关系,也直接体现了涂层工艺特点。在弯曲实验中复合支架失效状态随着 PCL 涂层质量浓度的增加表现出显著区别,结合微观形貌观察可推断为渗透到陶瓷微观结构的 PCL 纤维的桥接和缺陷修复作用下改变了样本破坏时支架的断裂形式。本研究的复合支架微观结构和自然皮质骨微观形貌相似,均是由无机材料和有机高分子材料组成,有机高分子在无机材料中呈纤维状,通过裂纹桥接和缺陷修复机理起到增强增韧作用。但值得注意的是,涂层的区域不连续及梯度结构说明涂层工艺需要进一步优化,例如在 ρ_{PCL} 为 0.20 g/mL PCL 涂层中 PCL 材料表现出丝状连接,无涂层空白区域也开始表现明显,但是不连续的涂层在实现增强力学性能的同时,也保证了生物性能。这是因为 β -TCP 具有生物活性但 PCL 材料不具有,适当的 β -TCP 暴露,有助于复合支架生物性能的表达。

4 结 论

通过 PCL 涂层工艺实现了增强 β -TCP 复合支架的构建,研究了不同 PCL 涂层浓度对复合支架力学和微观结构的影响规律,得到以下结论。

(1)通过涂层工艺实现了 PCL 增强 β -TCP 复合支架的构建,初步验证了在 220 °C 和 -0.1 MPa 的高温真空环境中,熔融 PCL 能够实现陶瓷支架宏观孔隙的涂层效果。

(2)通过抗压抗弯力学性能分析,发现 PCL 增

强 β -TCP 复合支架随着涂层 PCL 质量浓度的增加,复合支架的强度、模量、韧性和可靠性都进一步增加,尤其是 PCL 质量浓度为 0.20 g/mL 及以上涂层质量浓度增强的 β -TCP 复合支架,其综合力学性能符合骨植入物力学要求。

(3)通过微观结构分析,发现 PCL 增强 β -TCP 复合支架随着涂层 PCL 质量浓度的增加,涂层的均匀性有所改善,当 ρ_{PCL} 为 0.20 g/mL 时 PCL 增强的 β -TCP 复合支架涂层效果最好。

参考文献:

- [1] 聂磊. 高活性多孔磷钙基载药复合骨支架的制备及性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [2] 辛雷, 苏佳灿. 人工骨修复材料的现状与展望 [J]. 创伤外科杂志, 2011, 13(3): 272-275.
XIN Lei, SU Jiacaan. Current status and prospect of artificial bone repair materials [J]. Journal of Traumatic Surgery, 2011, 13(3): 272-275.
- [3] 韦章澳, 徐凌寒, 吴子辰, 等. 无机非金属材料人工骨修复材料的体内应用 [J]. 中国组织工程研究, 2022, 26(16): 2584-2589.
WEI Zhangao, XU Linghan, WU Zichen, et al. Application of inorganic nonmetallic artificial bone materials in vivo [J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2022, 26(16): 2584-2589.
- [4] CAO Shuaishuai, HAN J, SHARMA N, et al. In vitro mechanical and biological properties of 3D printed polymer composite and β -tricalcium phosphate scaffold on human dental pulp stem cells [J]. Materials, 2020, 13(14): 3057.
- [5] DIENEL K E G, VAN BOCHOVE B, SEPPÄLÄ J V. Additive manufacturing of bioactive poly(trimethylene carbonate)/ β -tricalcium phosphate composites for bone regeneration [J]. Biomacromolecules, 2020, 21(2): 366-375.
- [6] 崔靖园, 陈璨, 杨洋, 等. 医用级聚乳酸合成及改性研究进展 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 268-272.
CUI Jingyuan, CHEN Can, YANG Yang, et al. Research progress of the synthesis and modification of biomedical PLA [J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 268-272.
- [7] BARTNIKOWSKI M, DARGAVILLE T R, IVANOVSKI S, et al. Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 96: 1-20.
- [8] DA FONSECA G F, AVELINO S D O M, MELLO D

- D C R, et al. Scaffolds of PCL combined to bioglass: synthesis, characterization and biological performance [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2020, 31(5): 41.
- [9] BOHNER M, SANTONI B L G, DÖBELIN N. β -tricalcium phosphate for bone substitution: synthesis and properties [J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 113: 23-41.
- [10] ABDAL-HAY A, SHEIKH F A, GÓMEZ-CEREZO N, et al. A review of protein adsorption and bioactivity characteristics of poly ϵ -caprolactone scaffolds in regenerative medicine [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 162: 110892.
- [11] SARETIA S, MACHATSCHEK R, LENDLEIN A. Degradation kinetics of oligo(ϵ -caprolactone) ultrathin films: influence of crystallinity [J]. *MRS Advances*, 2021, 6(33): 790-795.
- [12] GATTO M L, FURLANI M, GIULIANI A, et al. Biomechanical performances of PCL/HA micro-and macro-porous lattice scaffolds fabricated via laser powder bed fusion for bone tissue engineering [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 128: 112300.
- [13] SADEGHZADE S, EMADI R, SOLEIMANI B, et al. Two-step modification process to improve mechanical properties and bioactivity of hydroxyfluorapatite scaffolds [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19756-19763.
- [14] MARTÍNEZ-VÁZQUEZ F J, PERERA F H, MIRANDA P, et al. Improving the compressive strength of bio-ceramic robocast scaffolds by polymer infiltration [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(11): 4361-4368.
- [15] LIU Kang, WANG Jinfeng, FANG Shiyao, et al. Effect of polycaprolactone impregnation on the properties of calcium silicate scaffolds fabricated by 3D printing [J]. *Materials & Design*, 2022, 220: 110856.
- [16] LAWN B. 脆性固体断裂力学 [M]. 龚江宏, 译. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [17] EQTESADI S, MOTEALLEH A, PAJARES A, et al. Improving mechanical properties of 13-93 bioactive glass robocast scaffold by poly (lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone) melt infiltration [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 432(Part A): 111-119.
- [18] SEYEDEH S M, SEYEDEH S S. Electrospun biodegradable scaffolds based on poly (ϵ -caprolactone)/gelatin containing titanium dioxide for bone tissue engineering application; in vitro study [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A Pure and Applied Chemistry*, 2023, 60(4): 270-281.
- [19] GEOGHEGAN N, O'LOUGHLIN M, DELANEY C, et al. Controlled degradation of polycaprolactone-based micropillar arrays [J]. *Biomaterials Science*, 2023, 11(9): 3077-3091.
- [20] WOODRUFF M A, HUTMACHER D W. The return of a forgotten polymer: polycaprolactone in the 21st century [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(10): 1217-1256.
- [21] HONG J K, COOKE S L, WHITTINGTON A R, et al. Bioactive cellulose nanocrystal-poly (ϵ -Caprolactone) nanocomposites for bone tissue engineering Applications [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 605924.
- [22] LEE B T, VAN QUANG D, YOUN M H, et al. Fabrication of biphasic calcium phosphates/polycaprolactone composites by melt infiltration process [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, 19(5): 2223-2229.
- [23] YUNUS BASHA R, T S S K, DOBLE M. Design of biocomposite materials for bone tissue regeneration [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 57: 452-463.
- [24] MICHAL D, HRUŠECKÝ R, KOŠTÁL P, et al. Analysis of shape and dimensional deformation of the model with a precision circular hole produced by digital light processing (DLP) additive technology [J]. *Materials Science Forum*, 2020, 994: 213-220.
- [25] PAN Mingzhu, HUA Shuaibin, WU Jiamin, et al. Preparation and properties of T-ZnO_(w) enhanced BCP scaffolds with double-layer structure by digital light processing [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(4): 570-581.

(编辑 武红江 李慧敏)