

多孔硅酸钙/明胶复合支架制备 工艺及力学性能研究

李腾飞^{1,2}, 伍言龙^{1,2}, 赵广宾^{1,2}, 周昱^{1,2}, 刘亚雄³, 高琳^{1,2}, 丁信智⁴

(1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安; 3. 季华实验室, 528000, 广东佛山; 4. 台湾中山医科大学口腔医学院, 402, 台湾中山)

摘要: 针对可控复杂孔隙结构的多孔生物陶瓷支架难以通过传统方法制备、强度低、脆性大等问题,提出了一种将光固化工艺和渗透明胶工艺相结合的方法,制备了具有优异力学性能的多孔硅酸钙/明胶复合支架。通过扫描电子显微镜研究了不同明胶质量浓度复合支架的微观结构,探讨了明胶溶液质量浓度对多孔硅酸钙/明胶复合支架Z向和X-Y向力学性能的影响规律。结果表明:渗透明胶后,明胶填充了支架的部分微观孔隙并涂覆在支架表面。当明胶质量分数为5%和7.5%时,试样宏观孔隙连通性较好,强度和韧性得到了明显提高。此质量浓度范围内复合支架仍存在各向异性,在Z向的压缩强度提高了0.63~1.67倍,最高达到5.91 MPa,应力能密度提高了0.84~1.77倍,最高达到 $530 \times 10^4 \text{ J/m}^3$; X-Y向的压缩强度提高了1.56~2.07倍,最高达到10.01 MPa,应力能密度提高了1.51~3.33倍,最高达到 $10.75 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。因此,明胶质量分数为5%~7.5%是制备多孔硅酸钙/明胶复合支架的合适浓度。

关键词: 硅酸钙陶瓷;明胶;复合支架;光固化;力学性能

中图分类号: TQ174.5 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202104019 **文章编号:** 0253-987X(2021)04-0172-09



OSID 码

Fabrication Process and Mechanical Performance of Porous Calcium Silicate/Gelatin Composite Scaffold

LI Tengfei^{1,2}, WU Yanlong^{1,2}, ZHAO Guangbin^{1,2}, ZHOU Yu^{1,2},
LIU Yaxiong³, GAO Lin^{1,2}, DING Xinzhì⁴

(1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Ji Hua Laboratory, Foshan, Guangdong 528000, China; 4. Institute of Oral Science, Chung Shan Medical University, Chung Shan, Taiwan 402, China)

Abstract: To solve the poor mechanical performance and difficulty of fabrication of controllable complex porous bioceramic bone scaffolds by traditional methods, porous calcium silicate/gelatin composite scaffolds with excellent mechanical performance were developed with a two-step process: fabricating the porous calcium silicate scaffolds by digital light processing (DLP); immersing the porous calcium silicate scaffolds into a gelatin melt. The microstructure of composite scaffolds with different gelatin contents was observed by scanning electron microscope. The effects of gelatin contents on the mechanical performance in Z and X-Y directions of the porous calcium silicate/gelatin composite scaffolds were analyzed. The results show that gelatin

收稿日期: 2020-07-25。 作者简介: 李腾飞(1996—),男,硕士生;刘亚雄(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB1106904);国家自然科学基金资助项目(52075421);季华实验室建设资助项目(X200031 TM200)。

网络出版时间: 2020-12-22

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20201222.1325.008.html>

fills the microscopic pores and coats the surface of the scaffolds. When the gelatin mass fraction gets 5% and 7.5%, the samples are endowed with good pore connectivity, mechanical strength and toughness. However, the composite scaffolds still exhibit mechanical anisotropy. The compressive strength and strain energy density in the Z direction are increased by 0.63–1.67 times to 5.91 MPa and by 0.84–1.77 times to $5.30 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, respectively. The compressive strength and strain energy density in the X-Y direction are increased by 1.56–2.07 times to 10.01 MPa and by 1.51–3.33 times to $10.75 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, respectively. Thus, the appropriate gelatin content for preparing porous calcium silicate/gelatin composite scaffold is chosen as 5%–7.5%.

Keywords: calcium silicate ceramics; gelatin; composite scaffold; light curing; mechanical property

硅酸钙陶瓷具有良好的生物相容性和生物降解性,它能够持续释放硅离子和钙离子,刺激细胞增殖、成骨分化和血管生成,是骨组织工程中良好的支架生物材料^[1-3]。虽然硅酸钙具有优异的生物相容性,但陶瓷普遍具有脆性大的问题^[4],尤其是具有高孔隙率的多孔生物陶瓷,强度和韧性不足成为了限制其应用的主要因素。

明胶作为胶原热变形或部分水解的产物,具有良好的生物相容性^[5-6]。有研究表明,含有明胶的复合材料支架能保证足够的强度,而且能有效结合生长因子,有利于组织工程骨的构建^[7]。刘斌等将明胶与磷钙陶瓷进行复合,发现复合后的支架不仅提高了磷钙多孔陶瓷的力学性能,而且改善了多孔陶瓷的细胞相容性^[8]。龚立等将多孔 β -TCP 陶瓷与明胶进行复合,复合后抗压强度提高了 23%^[9]。Theresa Reiter 等制备了明胶涂层的 45S5 生物活性玻璃骨植入支架,强度和韧性均得到增强^[10]。

上述研究中多孔陶瓷支架一般由有机泡沫浸渍法和致孔剂法获取,无法精确获得任意形状和孔隙的多孔支架结构,而光固化工艺能够严格控制支架的宏观结构,实现高精度高复杂度的多孔生物陶瓷支架打印^[11-12],且以上研究没有探究明胶质量浓度对复合支架的影响规律。

本文采用面曝光光固化工艺制备了多孔硅酸钙支架,并用不同质量浓度的明胶溶液对支架进行渗透处理。研究了不同质量浓度的明胶溶液对支架物相组成、质量、开孔孔隙率和微观结构的影响,分析了渗透明胶前后,复合支架在平行打印方向(Z向)和垂直打印方向(X-Y向)上力学性能的变化规律,最终制备了具有优异力学性能的多孔硅酸钙/明胶复合支架。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验采用硅酸钙粉体(中值粒径为 $56.89 \mu\text{m}$, 台湾中山医科大学提供),1、6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA,上海光易化工有限公司)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA,上海光易化工有限公司)作为有机单体,TEGO Dispers 685(佛山三升化工有限公司)作分散剂,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(819)作光引发剂,以上试剂均为分析纯。石墨(化学纯)作光抑制剂,明胶(药用级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)作复合涂层材料。

1.2 多孔硅酸钙/明胶复合支架制备

图 1 为多孔硅酸钙/明胶复合支架制备工艺流程。制备工艺分为两步:首先通过面曝光光固化打印工艺制备多孔硅酸钙支架;然后配置明胶溶液,通过渗透明胶工艺制备多孔硅酸钙/明胶复合支架。制备工艺具体步骤如下。

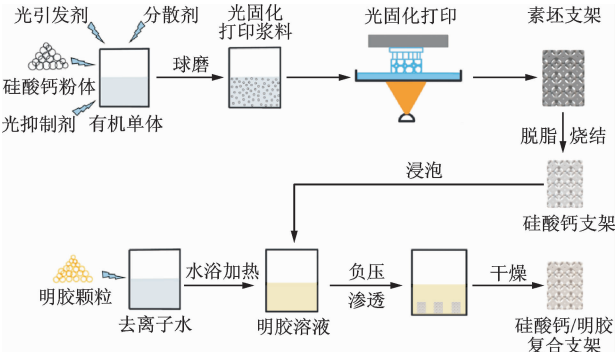


图 1 多孔硅酸钙/明胶复合支架制备工艺流程
Fig. 1 Schematic of the fabrication process of porous calcium silicate/gelatin composite scaffolds

(1)面曝光光固化工艺制备多孔硅酸钙支架。①按表 1 配置陶瓷浆料。将树脂单体 1、6-己二

醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯按质量 1 :1混合,向混合后的树脂中加入分散剂、光引发剂、光阻剂、石墨。将陶瓷粉体加入到上述混合的溶液中,球磨后得到混合均匀的陶瓷浆料。②打印陶瓷素坯。将处理好的 STL 模型导入到光固化成型机器(M-Jewelry U60,中国)的控制软件中,对模型进行分层处理。将硅酸钙陶瓷浆料倒入光固化成型机器的料槽中,调整打印参数,设置曝光时间为 3.7 s,层厚为 15 μm ,对陶瓷素坯进行打印。③素坯的脱脂与烧结。将陶瓷素坯放入烧结炉,以 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 600 $^{\circ}\text{C}$,保温 60 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 1 200 $^{\circ}\text{C}$,保温 60 min 后随炉冷却,使陶瓷支架在高温下脱脂并实现致密化。其中,脱脂和烧结曲线由差示扫描量热仪(DSG)和热重分析仪(TG)的结果分析确定。

表 1 陶瓷浆料成分及质量

Table 1 Composition and content of ceramic slurry		
材料与试剂	试剂名称	质量/g
树脂单体	1,6-己二醇二丙烯酸酯	11.000
树脂单体	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	11.000
陶瓷粉体	硅酸钙	31.260
分散剂	TEGO Dispers 685	0.783
光引发剂	双苯基氧化膦	0.330
光抑制剂	石墨	0.044

(2)渗透明胶工艺制备多孔硅酸钙/明胶复合支架。①将明胶颗粒溶于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中,配置不同质量分数(5%,7.5%,10%)的明胶溶液。②将陶瓷试样分别放入不同质量浓度的明胶溶液中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中真空处理 10 min。③将陶瓷试样取出,表面用滤纸拭干,放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱 3 h,除去内部多余的明胶溶液。④重复第②③步骤 2 次,最后一次将陶瓷试样放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱 12 h,最终得到 3 组不同质量分数的多孔硅酸钙/明胶复合支架(5%明胶、7.5%明胶和 10%明胶)。

1.3 性能表征

采用阿基米德排水法测量陶瓷试样的开孔孔隙率;采用微米 X 射线三维成像系统(Y. CHEETAH, 德国)逆向建模,计算陶瓷试样的宏观孔隙率;采用电子称测量渗透明胶前后陶瓷试样的质量;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,SU-8010,日立)观察试样的微观结构;采用 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 ADVANCE,中国)分析样件的物相组成;采用生物力学试验机(PLD-5,西安力创)测试陶瓷试样

的压缩强度,陶瓷试样的设计孔隙率为 70%,设计尺寸为 8 mm $\times$ 6 mm $\times$ 6 mm,加载速率为 0.5 mm/min,加载方向为平行打印方向(Z 向)加载和垂直打印方向(X-Y 向)加载。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钙支架宏观微观形貌

图 2 为多孔硅酸钙支架素坯和烧结后试样的宏观与微观形貌。从图 2a 和图 2d 可以看出,素坯与烧结后的试样均有相互连通的宏观孔隙,其中素坯最大的宏观孔隙尺寸在平行打印方向和垂直打印方向上分别约为 1 292 μm 和 1 438 μm (见图 2b),烧结后最大的宏观孔隙尺寸在平行打印方向和垂直打印方向上分别变约为 961 μm 和 1 185 μm (见图 2e),产生了 25.62%和 17.59%的收缩。平行打印方向的线性收缩率大,一方面是因为打印层间存在大量树脂基有机物,脱脂烧结过程中树脂基有机物挥发,致使层间收缩变大^[13];另一方面是由于在单层固化时,陶瓷颗粒排布不均匀造成的^[14]。另外,烧结后试样最小的宏观孔隙尺寸可达约 180 μm (见图 2e),这些宏观孔隙有利于营养物质输送、细胞的迁移以及血管生成^[15-16]。此外,由于固化层与 FEP 膜分离时脱膜力不足,易在素坯的表面产生较多的微裂纹。烧结过程中,陶瓷颗粒间的树脂挥发排出,支架发生收缩,随着温度进一步上升,陶瓷颗粒之间开始相互融合,使层与层间的粘结更加紧密,微裂纹大量减少^[17]。如图 2c 和图 2f 所示,在素坯和烧结试样表面可以清晰地看到分层结构,其中素坯试样的单层层厚约为 14.7 μm ,烧结后试样的单层层厚收缩约为 11.0 μm ,收缩率为 25.2%,与宏观孔隙尺寸收缩基本一致。从烧结试样的微观形貌可知,硅酸钙陶瓷支架表面存在大量的微观孔隙,这些微观孔隙有利于细胞的黏附、增殖和分化,刺激骨生长^[18-19],但微观孔隙的大量存在会降低支架的力学性能。通过光固化打印工艺可制备出具有高精度的多孔硅酸钙支架,烧结后支架表面存在较多微观孔隙。

2.2 对物相组成的影响

不同质量浓度多孔硅酸钙/明胶复合支架的 XRD 分析如图 3 所示。与标准卡对比可知,硅酸钙支架的物相为单相的 CaSiO_3 ,与明胶复合后,特征峰没有发生改变,说明渗透明胶工艺不会影响硅酸钙陶瓷本身的特性。XRD 图谱中未见明显的明胶衍射峰,这可能是因为明胶本身是弱结晶物质,且在复合支架中含量较少,因此无法被检测到^[20]。

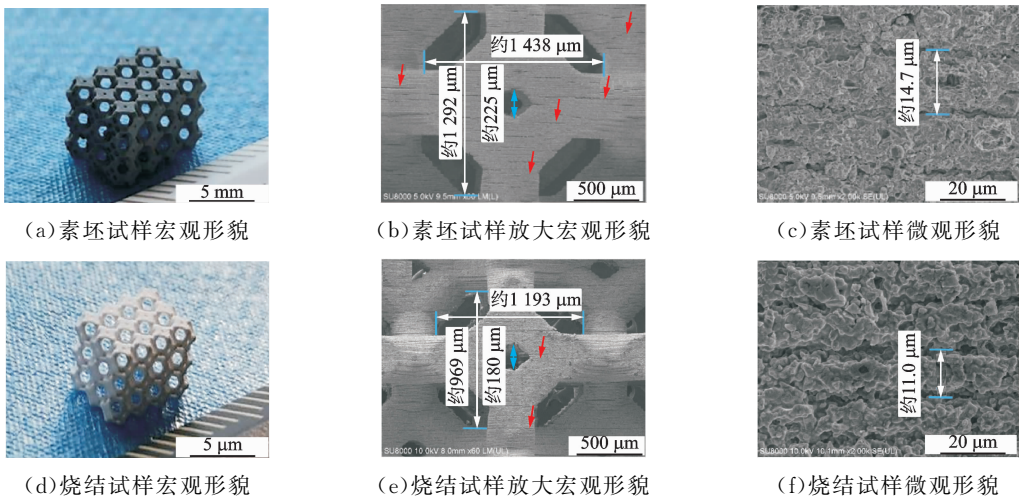


图 2 多孔硅酸钙支架素坯和烧结试样的宏观形貌与微观形貌

Fig. 2 Macro- and micro-morphology before and after sintering for porous calcium silicate/gelatin composite scaffolds

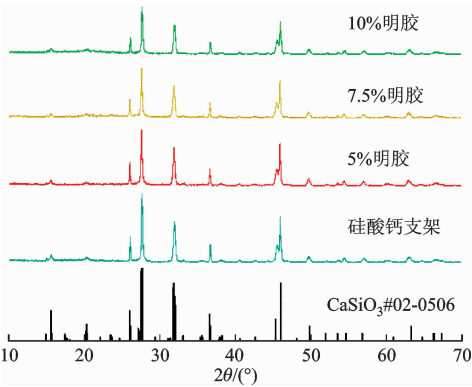


图 3 复合支架及硅酸钙支架的 XRD 图谱对比

Fig. 3 XRD spectrum of the calcium silicate scaffolds and the calcium silicate/gelatin composite scaffolds with different gelatin mass fraction

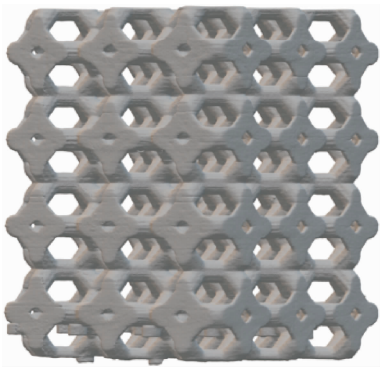


图 4 多孔硅酸钙支架烧结试样重建模型

Fig. 4 Reconstruction model of sintered porous calcium silicate scaffold

2.3 对开孔孔隙率和质量的影响

陶瓷支架的开孔孔隙率由宏观孔隙及微观孔隙所决定。将烧结后的多孔硅酸钙支架采用微米 X 射线三维成像系统进行扫描并重建模型,如图 4 所示。根据重建模型的体积,得到烧结后多孔硅酸钙支架的宏观孔隙率为 $(71.81 \pm 0.75)\%$,大于设计孔隙率的 70%。这可能是因为光固化打印浆料中添加了石墨作为光抑制剂,有效抑制了陶瓷悬浮液中的光散射现象,提高了打印精度,但同时降低了固化宽度,因此最终试样的宏观孔隙率略大于设计孔隙率^[21]。根据阿基米德排水法测得多孔硅酸钙支架的开孔孔隙率为 $(79.68 \pm 0.01)\%$,因此支架的微观孔隙率约为 7.87%。图 5 显示硅酸钙/明胶复合支架质量随明胶质量浓度增加而增大,开孔孔隙率随明胶溶液质量浓度的增加而降低,并且开孔孔隙率降低趋势与复合支架质量增长趋势具有较好的一致

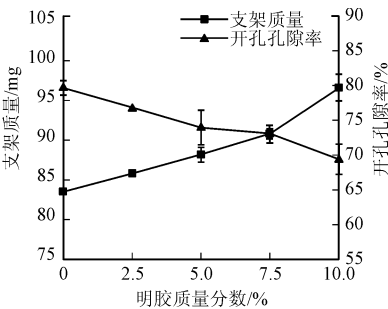


图 5 明胶质量浓度对复合支架质量和开孔孔隙率的影响

Fig. 5 Effect of gelatin mass fraction on the weight and open porosity of porous calcium silicate/gelatin composite scaffolds

性。其中 5% 和 7.5% 明胶两组试样的开孔孔隙率降低了 $(5.56 \pm 1.50)\%$ 和 $(6.88 \pm 0.44)\%$,这主要是因为 5% 和 7.5% 明胶溶液具有较好的流动性,黏度低,明胶填充了复合支架表面部分微观孔隙(见图 6 中 b_3 、 b_4 、 c_3 、 c_4),但对宏观孔隙影响小,因此开孔

孔隙率降低较少。当明胶溶液质量浓度继续增加时,10%明胶组试样开孔孔隙率降低了 $(10.19 \pm 1.17)\%$,多于5%和7.5%明胶两组试样。这是因为明胶溶液黏度随质量浓度指数趋势增大,高黏度的明胶不仅填充了更多的微观孔隙(图6中 d_3),对宏观孔隙也有部分堵塞(图6中 d_1)。因此,为了保证复合支架宏观孔隙的连通及宏观孔隙率的稳定,5%和7.5%明胶溶液渗透处理多孔硅酸钙支架更适宜。

2.4 对微观特征的影响

图6为未渗透明胶的硅酸钙支架及渗透后不同明胶质量浓度硅酸钙/明胶复合支架的SEM图像。未渗透明胶的硅酸钙支架组试样具有连通的宏观孔隙,分层结构明显,在层间和打印面表面均有大量的微观孔隙。渗透后,5%和7.5%明胶两组试样宏观孔隙基本连通,仅有少量最小的宏观孔隙被明胶薄膜堵塞,如图6中 b_1 、 c_1 红色箭头所示。此外,明胶填充了支架层间的部分微观孔隙,但仍能明显地看

到分层(图6中 b_2 、 c_2),但打印面表明的大量微观孔隙被填充(图6中 b_3 、 c_3)。从两组试样的断面图6中 b_4 、 c_4 可以看出,5%明胶试样表面明胶层较薄,厚度 ε 约为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$,而7.5%明胶试样表面的明胶层厚度约为 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。10%明胶试样宏观孔隙上出现较多的明胶薄膜,如图6中 d_1 红色箭头所示,这可能会影响宏观孔隙的连通性。另外,10%明胶试样表面较多的微观孔隙已经被明胶填充,无法看到明显的分层结构(图6中 d_2),打印面表面微观孔隙也几乎被明胶完全填充(图6中 d_3)。从断面图6中 d_4 可以看出,支架表面的明胶层厚度约为 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 。

2.5 对力学性能的影响

图7a和图7b分别为渗透明胶前后支架在Z向和X-Y向的单轴压缩应力-应变曲线及断裂特征。可以明显看出,在Z向和X-Y向的压缩试验中,渗透明胶前后支架的应力-应变曲线都有相同的趋势,应力先随应变呈线性趋势增长,然后波动上升到最

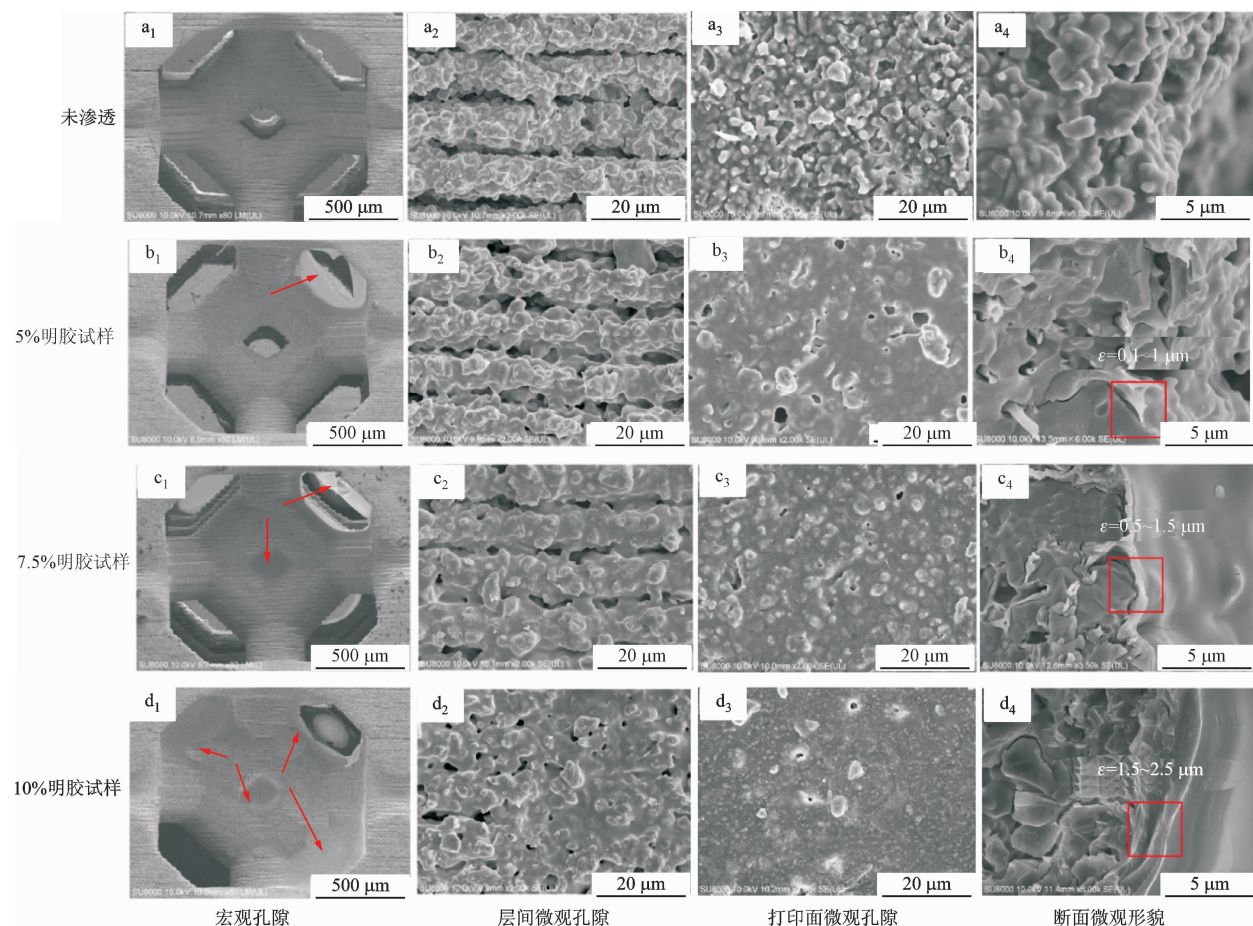


图6 硅酸钙支架及硅酸钙/明胶复合支架的SEM图像

Fig. 6 SEM micrograph of the calcium silicate scaffolds and the calcium silicate/gelatin composite scaffolds with different gelatin mass fraction

大应力处,随后波动下降。当明胶质量浓度越大,复合支架的压缩强度越大。此外,单轴压缩实验中,发现了未渗透明胶的多孔硅酸钙支架和多孔硅酸钙/明胶复合支架具有不同的断裂特征。如图 7a 和图 7b 所示,未渗透明胶的硅酸钙支架试样压缩断裂后呈粉碎状散布于工作台上,而渗透明胶后的 3 组试样压缩断裂后仍能保持形状。因此,在渗透明胶后支架的抗压强度和韧性都有增加。

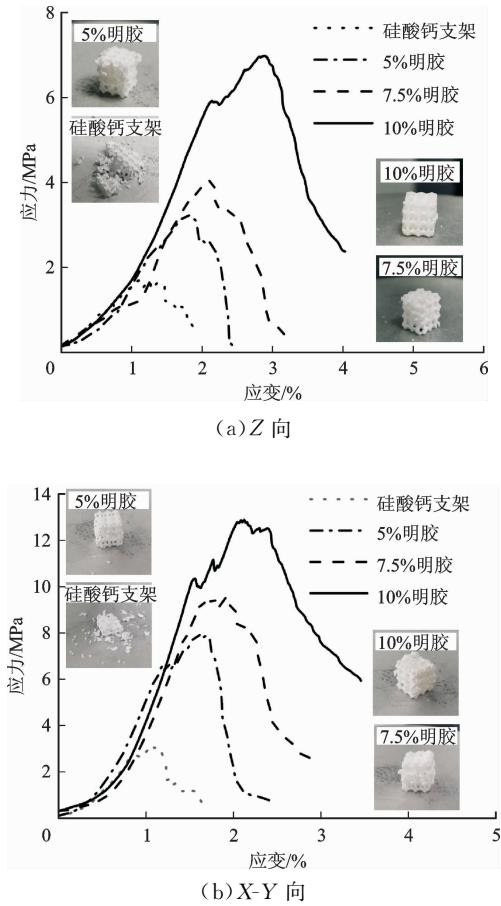


图 7 支架 Z 向和 X-Y 向单轴压缩的典型应力-应变曲线及断裂特征
Fig. 7 Typical stress-strain curves and fracture characteristics of the scaffolds in uniaxial compression in Z and X-Y directions

图 8 显示了渗透明胶前后支架在 Z 向和 X-Y 向的压缩强度。渗透明胶前,多孔硅酸钙支架在 Z 向和 X-Y 向的压缩强度分别为 (1.78 ± 0.22) MPa 和 (3.01 ± 0.78) MPa,强度较小。渗透明胶后,强度得到了明显提升,5%明胶、7.5%明胶和 10%明胶 3 组试样在 Z 向的压缩强度分别达到了 (2.90 ± 0.49) MPa、 (4.76 ± 1.15) MPa 和 (6.35 ± 1.13) MPa,在 X-Y 向的压缩强度分别达到了 (7.70 ± 0.54) MPa、 (9.52 ± 0.49) MPa 和 (13.55 ± 0.63)

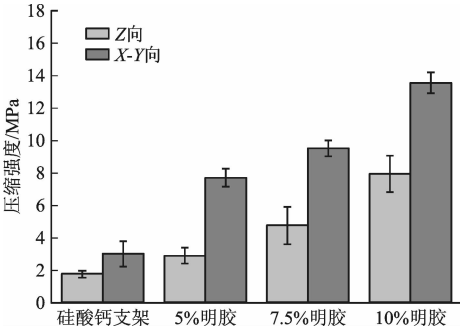
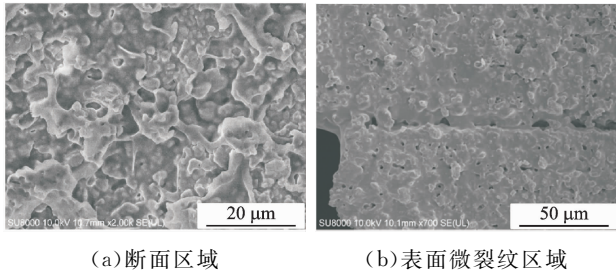


图 8 支架 Z 向和 X-Y 向单轴压缩的压缩强度
Fig. 8 Compressive strength of the scaffolds in uniaxial compression in Z and X-Y directions

MPa,渗透后的 3 组支架试样在 Z 向和 X-Y 向的压缩强度均与人体松质骨相匹配(约为 1.9~7.0 MPa)^[22]。这主要是因为将多孔硅酸钙支架渗透明胶后,明胶填充了支架的微观孔隙和微裂纹(见图 9a、图 9b),阻止了裂纹的延伸。此外,明胶还更容易在复合支架杆与杆之间的连接处附着沉积(见图 9c),降低了应力集中,提高了复合支架的强度。从图 8 可以看出,4 组支架 X-Y 向的压缩强度均大于 Z 向,并且差异具有显著性意义($P < 0.05$),这是由于光固化打印成型的层状结构具备各向异性。图 10 显示了用不同质量浓度明胶溶液对硅酸钙支架渗透处理后 Z 向和 X-Y 向增强因子的变化趋势,可以看出,Z 向增强因子在 1.36~5.09 的范围内波动,X-Y 向的增强因子在 2.39~4.70 的范围内波动,两个方向的增强因子均随明胶溶液质量浓度增



(a) 断面区域 (b) 表面微裂纹区域
(c) 杆连接处区域
图 9 渗透明胶后支架局部微观结构
Fig. 9 Microstructure of the scaffolds after gelatin infiltration

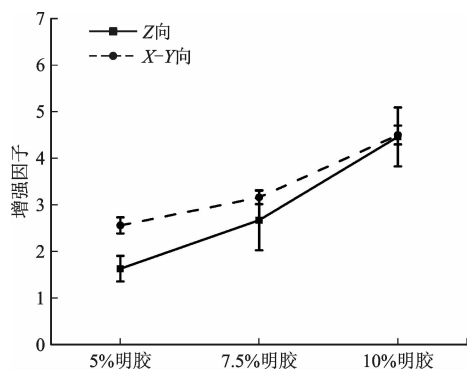


图10 支架Z向和X-Y向单轴压缩的增强因子

Fig. 10 Strengthening factor of the scaffolds in uniaxial compression in Z and X-Y directions

高而变大。

图11显示了渗透明胶前后支架Z向和X-Y向最大抗压强度的应变能密度($G_{\max}$),它是应力随应变到最大抗压强度时的积分,可以用 $G_{\max}$ 来表征韧性^[23]。可以看出,硅酸钙支架组试样由于是纯陶瓷,脆性大,Z向和X-Y向 $G_{\max}$ 只有 $(1.59 \pm 0.56) \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 和 $(2.17 \pm 0.47) \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。渗透明胶后,3组支架试样的 $G_{\max}$ 在Z向和X-Y向上均得到增加,并随明胶质量浓度增加而增大。5%明胶、7.5%明胶和10%明胶3组试样在Z向的 $G_{\max}$ 分别达到了 $(2.37 \pm 0.30) \times 10^4$ 、 $(4.42 \pm 0.88) \times 10^4$ 和 $(10.46 \pm 0.84) \times 10^4 \text{ J/m}^3$,在X-Y向的 $G_{\max}$ 分别达到了 $(5.45 \pm 0.46) \times 10^4$ 、 $(9.39 \pm 1.36) \times 10^4$ 和 $(10.96 \pm 0.85) \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。图12是渗透明胶后支架Z向和X-Y向的增韧因子,能够明显看出,多孔硅酸钙/明胶复合支架的韧性得到了提高,Z向增韧因子在1.30~7.10范围内波动,X-Y向增韧因子在2.31~5.45范围内波动,并且明胶质量浓度越高,Z向和X-Y向增韧因子越大。这一方面是因为硅酸钙/明胶复合支架结构强度的提高;另一方面,支架

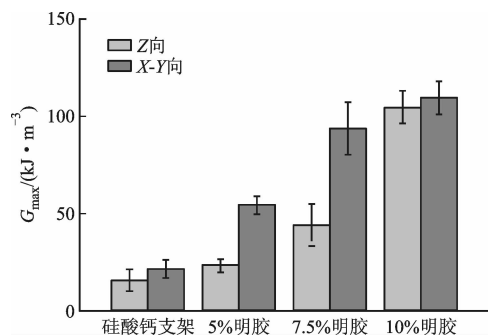


图11 支架Z向和X-Y向最大抗压强度的应力能密度

Fig. 11 Strain energy density of the scaffolds at the maximum compressive strength in Z and X-Y directions

微孔中的明胶在裂纹尖端产生了裂纹桥联(见图9a),提高复合支架的韧性,并能在失效后使复合支架保持较完整的结构(见图7a、图7b)。

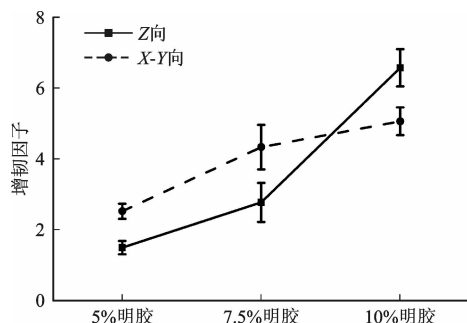


图12 支架Z向和X-Y向最大抗压强度的增韧因子

Fig. 12 Toughening factor of the scaffolds in maximum compressive strength in Z and X-Y directions

3 结 论

通过光固化打印工艺,制备了高精度结构复杂的多孔硅酸钙支架,烧结后的支架具有连通的宏观孔隙和大量的微观孔隙;渗透明胶工艺未对硅酸钙陶瓷的物相组成造成影响,渗透明胶后支架质量增加,开孔孔隙率降低;同时,由于明胶填充了支架表面的微观裂纹和微观孔隙,并在易产生应力集中的杆连接处大量沉积,使支架Z向和X-Y向的强度和韧性都得到了提高。

(1)通过光固化打印工艺制备了高精度结构复杂的多孔硅酸钙支架。烧结后支架具备宏、微观一体化结构,最小的宏观孔隙尺寸约为 $180 \mu\text{m}$,支架表面存在大量微观孔隙。

(2)用5%和7.5%的明胶溶液对多孔硅酸钙支架进行渗透处理,可保证复合支架宏观孔隙的连通及宏观孔隙率的稳定。硅酸钙明胶复合支架的质量随明胶质量浓度的增加而增大;5%明胶和7.5%明胶组试样表面的部分微裂纹和微观孔隙被明胶填充,同时能保持良好的宏观孔隙特征。当明胶质量浓度达到10%时,明胶不仅填充了微裂纹和微观孔隙,对宏观孔隙也产生了明显的堵塞。

(3)渗透明胶后,支架的强度和韧性都得到了提高。当明胶质量浓度为10%时,硅酸钙/明胶复合支架的强度和应力能密度到达最大值,但此质量浓度下复合支架宏观孔隙堵塞明显,影响宏观孔隙的连通性。当明胶质量浓度为5%和7.5%时,试样宏观孔隙连通性较好,强度和韧性得到了明显提高。此质量浓度范围下复合支架仍存在各向异性,在Z

向的压缩强度提高了 0.63~1.67 倍,最高达到 5.91 MPa,应力能密度提高了 0.84~1.77 倍,最高达到 $5.30 \times 10^4 \text{ J/m}^3$; X-Y 向的压缩强度提高了 1.56~2.07 倍,最高达到 10.01 MPa,应力能密度提高了 1.51~3.33 倍,最高达到 $10.75 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。因此,5%~7.5%是制备多孔硅酸钙/明胶复合支架的合适明胶浓度。

参考文献:

- [1] HOPPE A, GÜLDAL N S, BOCCACCINI A R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics [J]. *Biomaterials*, 2011, 32(11): 2757-2774.
- [2] HUANG S C, WU B C, DING S J. Stem cell differentiation-induced calcium silicate cement with bacteriostatic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry: B*, 2015, 3(4): 570-580.
- [3] VALERIO P, PEREIRA M M, GOES A M, et al. The effect of ionic products from bioactive glass dissolution on osteoblast proliferation and collagen production [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(15): 2941-2948.
- [4] 郭景坤. 关于陶瓷材料的脆性问题 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2003, 42(6): 822-827.
GUO Jingkun. The brittleness problem of ceramic material [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2003, 42(6): 822-827.
- [5] 陈寰贝, 李娜娜, 王文琴, 等. 骨组织工程用生物材料的研究进展 [J]. *广西轻工业*, 2009, 25(3): 23-25, 48.
- [6] 陈若梦, 王宏, 黄亚江, 等. 酶交联明胶水凝胶性能研究及仿生微流道制备 [J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(12): 143-149.
CHEN Ruomeng, WANG Hong, HUANG Yajiang, et al. Properties of enzymatically crosslinked gelatin and fabrication of bio-microchannel [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(12): 143-149.
- [7] RASLI H I, SARBON N M. Effects of different drying methods on the rheological, functional and structural properties of chicken skin gelatin compared to bovine gelatin [J]. *International Food Research Journal*, 2015, 22(2): 584-592.
- [8] 刘斌, 董寅生, 林萍华, 等. 钙磷多孔陶瓷表面明胶处理及体外细胞相容性 [J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2010, 14(16): 2891-2894.
LIU Bin, DONG Yinsheng, LIN Pinghua, et al. Gelatin treatment of calcium phosphate porous ceramics surface and in vitro cytocompatibility [J]. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, 2010, 14(16): 2891-2894.
- [9] 龚立, 季金苟, 陈松, 等. 高性能多孔 β -TCP 陶瓷/明胶复合材料制备研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(z1): 168-171.
GONG Li, JI Jin'gou, CHEN Song, et al. Preparation of high performance porous β -tricalcium phosphate/gel scaffold [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(z1): 168-171.
- [10] REITER T, PANICK T, SCHUHLADEN K, et al. Bioactive glass based scaffolds coated with gelatin for the sustained release of icariin [J]. *Bioactive Materials*, 2019, 4: 1-7.
- [11] 连芩, 刘亚雄, 贺健康, 等. 生物制造技术及发展 [J]. *中国工程科学*, 2013, 15(1): 45-50.
LIAN Qin, LIU Yaxiong, HE Jiankang, et al. The development of biofabrication technology [J]. *Engineering Science*, 2013, 15(1): 45-50.
- [12] 陈冬, 王亚宁, 刘亚雄, 等. 双投影光固化成型方法研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2017, 51(2): 149-154.
CHEN Dong, WANG Yaning, LIU Yaxiong, et al. Double mask projection stereolithography equipment [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 51(2): 149-154.
- [13] 陈典典, 鲍明东, 李鑫, 等. 3D 打印氧化硅基陶瓷型芯的各向异性研究 [J]. *中国陶瓷*, 2020, 56(5): 33-39.
CHEN Diandian, BAO Mingdong, LI Xin, et al. Research on anisotropy of 3D printed silicon oxide-based ceramic cores [J]. *China Ceramics*, 2020, 56(5): 33-39.
- [14] LASGORCEIX M, CHAMPION E, CHARTIER T. Shaping by microstereolithography and sintering of macro-micro-porous silicon substituted hydroxyapatite [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(4): 1091-1101.
- [15] GAUTHIER O, BOULER J M, AGUADO E, et al. Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth [J]. *Biomaterials*, 1998, 19(1/2/3): 133-139.
- [16] MURPHY C M, HAUGH M G, O'BRIEN F J. The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen-glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(3): 461-466.
- [17] WU Yanlong, CHEN Xu, ZHAO Guangbin, et al. B-tricalcium phosphate/ ϵ -polycaprolactone composite

- scaffolds with a controllable gradient: fabrication and characterization [J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (13): 16188-16194.
- [18] URQUIA EDREIRA E R, HAYRAPETYAN A, WOLKE J G C, et al. Effect of calcium phosphate ceramic substrate geometry on mesenchymal stromal cell organization and osteogenic differentiation [J]. *Biofabrication*, 2016, 8(2): 025006.
- [19] POLAK S J, LEVENGOOD S K L, WHEELER M B, et al. Analysis of the roles of microporosity and BMP-2 on multiple measures of bone regeneration and healing in calcium phosphate scaffolds [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1760-1771.
- [20] 茹苹, 袁翠芳, 乔海霞, 等. 基于 FTIR, ICP-MS 的仿生 Mg-Ag-HA/明胶抗菌生物涂层的制备与表征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(11): 3352-3358.
- RU Ping, YUAN Cuifang, QIAO Haixia, et al. Preparation and characterization of bionic Mg-Ag-HA/gelatin antibacterial biocoating based on FTIR and ICP-MS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(11): 3352-3358.
- [21] WU Yanlong, CHEN Ruomeng, ZHAO Guangbin, et al. Effect of graphite particles as additive on the curing behaviour of β -tricalcium phosphate suspensions and scaffold fabrication by digital light processing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40 (12): 4323-4331.
- [22] ZHAO Hongxia, LIANG Weihuan. A novel comby scaffold with improved mechanical strength for bone tissue engineering [J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 220-223.
- [23] 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: 111-119.

(编辑 杜秀杰)