

可吸收生物玻璃陶瓷/聚己内酯复合 接骨板的制备工艺及力学性能

杨蒙蒙^{1,2}, 伍言龙^{2,3}, 赵广宾^{2,3}, 陈旭^{2,3}, 刘亚雄², 周建平¹

(1. 新疆大学机械工程学院, 830047, 乌鲁木齐; 2. 季华实验室, 528200, 广东佛山;
3. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对生物陶瓷存在脆性高、韧性差无法满足接骨板所需的力学性能的问题, 提出采用光固化陶瓷成形技术结合聚合物渗透法, 在多孔陶瓷中渗透聚己内酯, 制备出集强度韧性和生物相容性于一体的可吸收陶瓷/聚己内酯复合结构。对不同烧结保温时间下多孔陶瓷的微观孔隙分布进行了研究, 探讨了不同渗透时间对可吸收玻璃陶瓷/聚己内酯复合材料微观结构和力学性能的影响, 分析了多孔陶瓷在渗透聚己内酯前后和不同渗透时长两种情况下的增强增韧机理, 并利用所提出的方法制备玻璃陶瓷/聚己内酯复合接骨板。实验结果表明: 当多孔陶瓷微观孔隙较多时, 利于后期渗透工艺; 渗透聚己内酯可大大改善复合材料的力学性能, 在应力屏蔽和缺陷修复两种机制综合作用下复合材料的抗压强度和抗弯强度显著增加, 其韧性也因聚己内酯固有韧性和裂纹桥接机制有所提升。根据该工艺研究, 当烧结保温时间为 120 min、渗透时间为 240 min 时, 复合材料的力学性能最佳, 强度和韧性达到最佳, 为可吸收接骨板提供了一种可行性方案。

关键词: 可吸收接骨板; 玻璃陶瓷; 聚己内酯; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202103018 **文章编号:** 0253-987X(2021)03-0155-09



OSID 码

Preparation Process and Mechanical Properties of Absorbable Biological Glass Ceramic/Polycaprolactone Composite Bone Plate

YANG Mengmeng^{1,2}, WU Yanlong^{2,3}, ZHAO Guangbin^{2,3}, CHEN Xu^{2,3},
LIU Yaxiong², ZHOU Jianping¹

(1. School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China; 2. Ji Hua Laboratory, Foshan, Guangdong 528200, China; 3. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To solve the problem that high brittleness and poor toughness of bioceramics cannot meet the required mechanical properties of bone plate, a method for fabricating absorbable ceramics/polycaprolactone (PCL) composites with excellent strength, toughness and biocompatibility is proposed. The method combines digital light processing (DLP) 3D printing technology and polymer infiltration method in which molten PCL was infiltrated into 3D printed porous ceramics to fabricate composite structure. The microscopic pore distribution of porous ceramics at different sintering times was studied and the effects of different infiltration times on the microstructure and mechanical properties of glass ceramic/PCL composites were investigated.

收稿日期: 2020-09-07。 作者简介: 杨蒙蒙(1997—), 女, 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(X200031TM200)。

网络出版时间: 2020-12-22

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20201222.1316.004.html>

The strengthening and toughening mechanisms of porous ceramics before and after permeation with PCL and at different permeation times were analyzed. Glass ceramic/PCL composite bone plate was prepared by the proposed method. The experimental results showed that the porous ceramics with higher porosity is beneficial to the infiltration process. The mechanical properties of the composites can be greatly improved by the infiltration of PCL. The compressive and flexural strength of the composites are significantly increased under the combined action of stress shielding and defect repair mechanisms, and the toughness of the composites is also improved due to the toughness of PCL and the crack bridging mechanism. Based on the experimental results, the mechanical properties of the composite material (strength and toughness) reached the optimum when the sintering holding time was 120 min and the infiltration time was 240 min, which provides a feasible scheme for the bio-absorbable bone plate.

Keywords: absorbable bone plate; glass ceramic; polycaprolactone; composite material; mechanical property

骨折手术中需要提供稳定的固定,以确保骨愈合和最佳重建。目前所用接骨板以钛板为主,具有机械性能好、易操作、无尺寸变化等优点^[1]。然而,金属接骨板常在骨骼愈合后被移除,且存在易引起应力屏蔽效应的弊端^[2]。生物玻璃陶瓷作为可吸收材料在骨修复领域有广泛的应用,它相比钛板固定具有无腐蚀和无金属物质在组织中累积等优点,并具有良好的生物相容性和骨传导能力,最为显著的优点是能够在降解过程中逐渐实现新生骨组织对陶瓷材料的替代^[3]。然而,纯陶瓷材料固有的脆性限制了它们在复杂应力应变环境下的承载能力,难以直接应用于接骨板领域^[4-5]。

聚己内酯被美国食品药品监督管理局批准为可用的临床治疗材料,具有良好的可降解性和良好的抗拉强度^[6-8]。将聚己内酯与高脆性玻璃陶瓷基体有机结合制备无机-有机复合材料能够改善陶瓷脆性,实现强度和韧性的结合。陶瓷/聚合物复合植入材料制备方法主要有涂层法和渗透法^[4,9-11]。涂层法是在陶瓷支架表面涂覆一层聚合物层,是增强陶瓷支架并保持原有孔隙结构的有效措施^[12]。聚合物涂层对提高其弯曲强度和断裂韧性的效果较差^[9]。聚合物渗透是将聚合物引入陶瓷支架中,完全填充支架孔隙,从而使复合材料的强度和韧性得到大幅度提升^[4],在接骨板领域的研究尚未见报道。

本文采用光固化陶瓷技术制造具有宏微观一体化结构的高强度多孔生物陶瓷,并结合熔融渗透法将高韧性聚己内酯均匀填充于多孔陶瓷的宏微观孔隙结构中,从而制备出集强度、韧性和生物相容性于一体的玻璃陶瓷/聚己内酯复合接骨板。研究了不同烧结保温时间对多孔陶瓷微观结构影响以及渗透

时间对玻璃陶瓷/聚己内酯复合材料力学性能的影响规律。最后,设计并制备了3种常用的接骨板,并对其中一种接骨板进行抗弯测试。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验采用德国联邦材料研究与检测研究所提供的玻璃陶瓷粉体(AP-40mod;含 SiO_2 、 CaCO_3 、TCP、 Na_2CO_3 、 MgO 、 CaF_2 、 TiO_2 等,中值粒径 $D_{50}=34.70\text{ }\mu\text{m}$)。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP-TA)和1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)作为有机单体,分散剂(TEGO Dispers 685)作为促使固体颗粒稳定分散的表面活性剂,并能有效降低浆料黏度。双2,4,6-三甲基苯甲酰苯基氧化膦(819)作为光引发剂,引发单体间的光聚合反应。石墨作为改善精度的光抑制剂。聚己内酯(分子量40 000)作为陶瓷增强增韧的改性材料。

1.2 玻璃陶瓷/聚己内酯复合结构制备

1.2.1 多孔玻璃陶瓷制备 实验步骤如下。①浆料配置。取HDDA和TMP-TA以1:1的比例与陶瓷粉体、分散剂和石墨混合,并于球磨机中球磨8 h,球磨后,将光引发剂和光阻剂与浆料混合,球磨0.5 h,制成最终陶瓷浆料。材料及配比如表1所示。②陶瓷素坯打印。将浆料倒入光固化成形机器(M-Jewelry U60,中国)的料槽中,并将样件的STL模型导入光固化成形机器中进行单层实验,确定打印参数,曝光时间为1.9 s,层厚为 $35\text{ }\mu\text{m}$,以此参数进行素坯打印。③陶瓷坯体脱脂烧结。将陶瓷坯体放入脱脂烧结炉(CHY-1712,河南成仪),选用 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$,保温60 min,为

保证烧结过程中各相完全分解选取 730、770、890 和 1 050 ℃ 4 个保温点,升温速率保持不变为 0.5 ℃/min,在 730、770 和 890 ℃ 温度下各保温 60 min,在 1 050 ℃ 下分别保温 60、120 和 240 min,最终随炉冷却至室温,制得多孔陶瓷。

表 1 陶瓷浆料配置表

材料类型	材料名称	含量
树脂单体	1,6-己二醇二丙烯酸酯	悬浮液体积分数 40%
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	树脂混合溶液体积分数 50%
陶瓷粉体	AP40mod	树脂混合溶液体积分数 50%
分散剂	TEGO Dispers 685	粉体质量分数 2.5%
光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦	树脂质量分数 2%
光抑制剂	石墨	树脂质量分数 0.4%

1.2.2 渗透法制备玻璃陶瓷/聚己内酯复合结构
实验步骤如下。①在真空 200 ℃ 的温度下将聚己内酯熔化成熔融态^[13],将多孔陶瓷完全浸没在熔融的聚己内酯中,改变不同的渗透时间(30、60、90、120、240 min)。②渗透后取出样件,冷却至室温,并在-80 ℃ 下去除表面的聚己内酯,得到不同渗透时间的玻璃陶瓷/聚己内酯复合样件。

1.3 表征方法

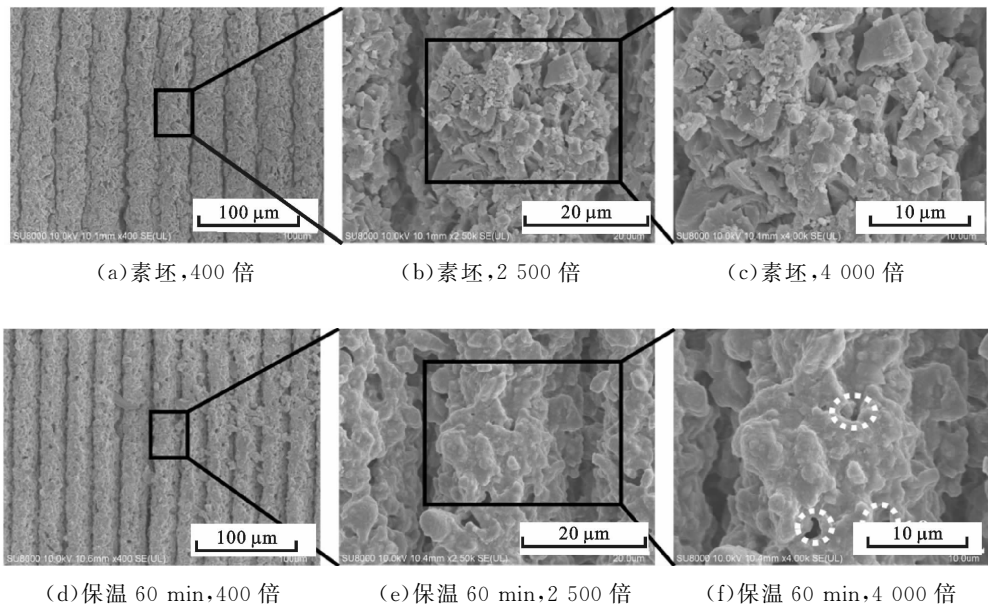
采用场发射扫描电子显微镜(SU-8010,日本)观察不同保温时间和不同渗透时间陶瓷素坯样件层叠加方向横截面的微观结构;采用生物力学试验机

(PLD-5,西安力创)测试弯曲强度和压缩强度,弯曲实验样件的设计尺寸为 23.8 mm×4.0 mm×2.5 mm,压缩实验样件的设计尺寸为 4.0 mm×4.0 mm×8.0 mm,其中弯曲强度采用三点抗弯测试方法,加载速度为 0.5 mm/min,入口力为 0.5 N,跨距为 16.0 mm,压缩强度的加载速度和入口力与弯曲强度一致。

2 结果与讨论

2.1 烧结保温时间对多孔玻璃陶瓷的表征

图 1 为多孔玻璃陶瓷素坯和不同烧结温度多孔陶瓷的微观结构。如图 1a~图 1c 所示,多孔陶瓷未烧结素坯微观结构的颗粒分布不均匀,相邻陶瓷颗粒之间通过树脂连接,以团的形式呈现,棱角分布明显。高温烧结后有机物挥发,气体排出,陶瓷粒径原位收缩,产生微观孔隙如图 1 白色圆圈所示。保温 60 min(图 1d~图 1f)烧结产生的微观孔隙较少,不利于后期的渗透工艺。保温 120 min(图 1g~图 1i),产生的微观孔隙分布均匀,相互连通的微孔数量也相比保温 60 min 有大幅度的增加。当保温时间由 60 min 增加至 120 min 时,促进素胚原位收缩,陶瓷粉末颗粒之间相互融合,产生的微孔孔隙增多,但随着保温时间的增加,收缩情况加剧。当保温时间为 240 min 时(图 1j~图 1l),样件收缩严重,微孔的数量减少且分布不匀。从烧结样件的微观形貌可知,烧结后的玻璃陶瓷存在大量开放型的大孔和相互连通的微孔,这些孔隙结构利于成骨细胞的生长^[14-16]。因此为保证聚合物能够均匀渗透到陶瓷的宏观和微观孔隙结构中,选取 120 min 作为脱脂烧



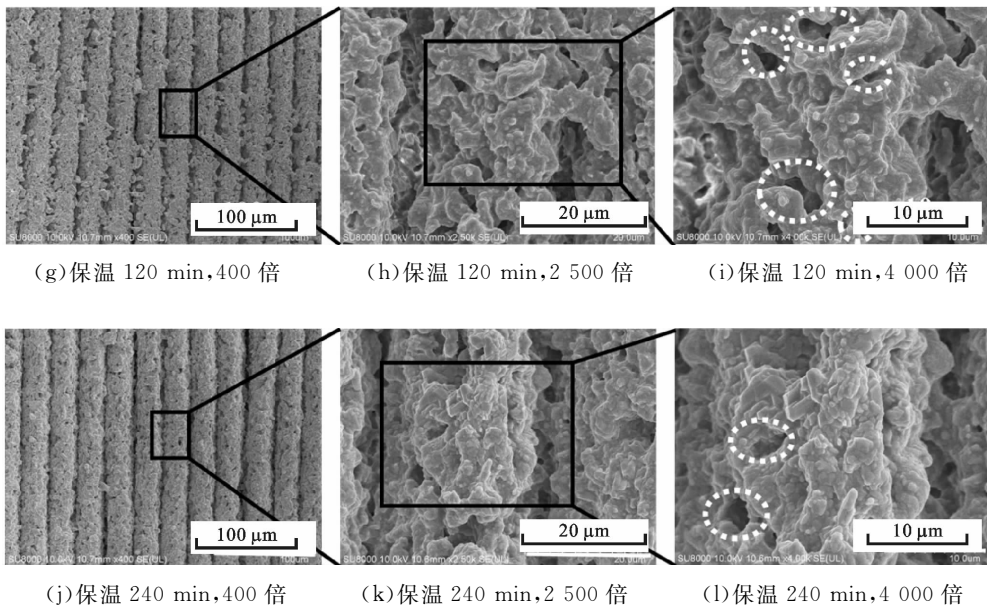


图 1 多孔玻璃陶瓷素坯和不同烧结保温温度制备多孔陶瓷的微观结构

结的最佳保温时间。

多孔陶瓷整体收缩率如图 2 所示,收缩率随保温时间小范围的单向递增,X-Y 向(X 向和 Y 向)收缩率由 $(17.37\pm1.51)\%$ 增加至 $(18.78\pm0.99)\%$ 和 $(19.77\pm1.55)\%$,Z 向收缩率由 $(19.38\pm1.72)\%$ 增加至 $(19.76\pm1.07)\%$ 和 $(20.39\pm1.41)\%$,这与保温 240 min 样件的微观孔隙少于 120 min 样件的现象相一致。随保温时间的增加,产生的微观孔隙逐渐增多,但长时间的保温使整体样件收缩,导致内部微观孔隙减少,这可归因于保温过程中样件的致密化^[4,14]。

2.2 渗透时间对复合结构的微观表征

不同渗透时间的玻璃陶瓷/聚己内酯复合结构

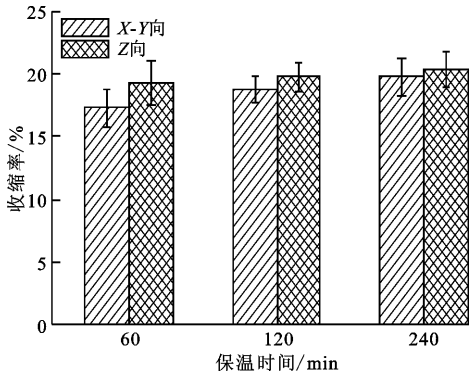
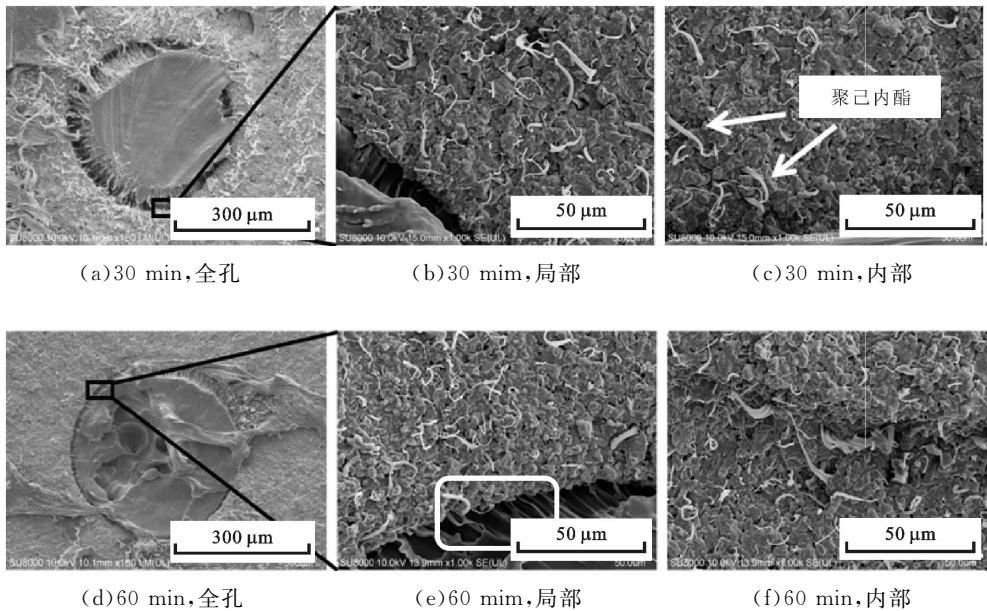


图 2 多孔陶瓷整体收缩率

横截面 SEM 微观形貌如图 3 所示,图 3a、图 3d、图 3g、图 3j、图 3m 表示渗透聚己内酯的通道横截面,



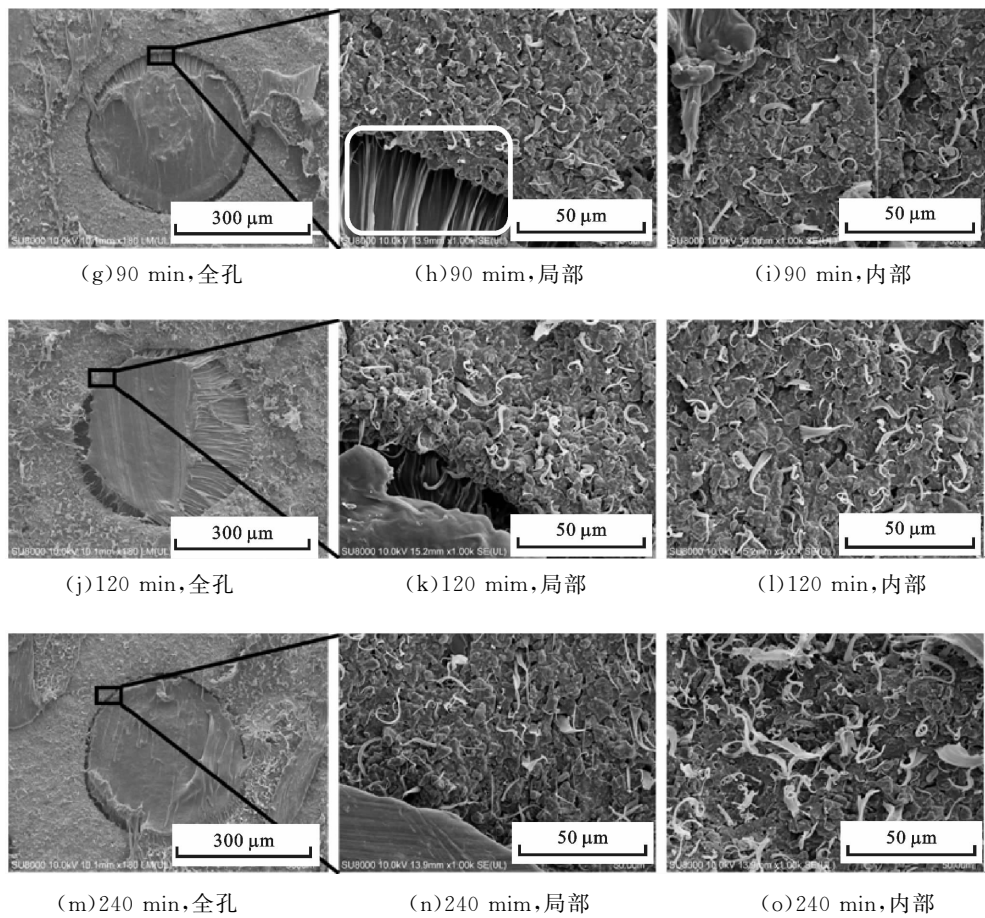


图 3 不同渗透时间的玻璃陶瓷/聚己内酯复合结构断面 SEM 微观形貌

图 3b、图 3e、图 3h、图 3k、图 3n 表示通道边界部分区域,图 3c、图 3f、图 3i、图 3l、图 3o 表示相邻两通道的中间区域。聚己内酯完全填充了多孔陶瓷预留的宏观孔隙,其中图中丝状物为渗透到陶瓷微观结构中的聚己内酯如图 3 白色箭头所示,红色方框部分为沿宏观通道渗透至微观孔隙的聚己内酯。当渗透时间增加时,渗透至多孔陶瓷微观结构中的聚己内酯丝状物含量呈现上升的趋势。30 min 起始,仅有少量微孔孔隙有聚己内酯渗透,大部分区域没有渗透;60 min 和 90 min 渗透至多孔陶瓷中的聚己内酯含量有少量增加;当渗透至 120 min,聚己内酯基本填满了微观孔隙,且聚己内酯丝状物在陶瓷基体中的分布较前三者更加均匀;240 min 时,渗透至陶瓷基体中的聚己内酯丝状物含量达到实验范围内的最多。

2.3 渗透时间对复合结构力学性能研究

图 4a、图 4b 分别为具有代表性的弯曲和压缩应力-应变曲线图。未渗透聚合物的多孔陶瓷样件呈现典型的脆性断裂形式,断裂后失去了承载能力,弯曲实验尤为明显^[13]。对于渗透样件而言,聚己内酯填充了预先设计的宏观孔隙和烧结产生的微孔孔

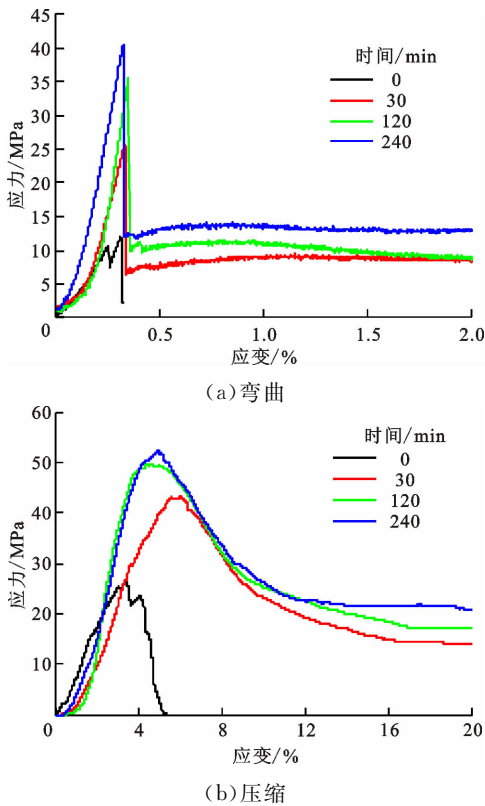
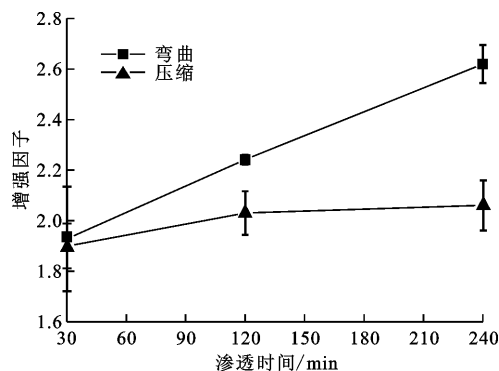


图 4 玻璃陶瓷/聚己内酯弯曲和压缩应力-应变曲线

隙,使得在大应变的条件下(弯曲应变大于10%,压缩应变大于20%),复合材料仍能保持显著的承载能力,承载能力与渗透时间成正相关。样件在达到破坏点或较大的持续应变下,因聚合物的存在使得复合材料仍能够促进并保持结构的完整性^[10,17-18]。

由图5a可看出渗透时间对强度的影响,抗弯强度和抗压强度随渗透时间的增加而增加,但增长速度随渗透时间的增加有所下降,30~120 min的增长幅度要大于120~240 min的增长幅度。未经渗透的样件弯曲强度和压缩强度分别为 (15.80 ± 2.71) MPa、 (24.16 ± 1.52) MPa,经渗透后得到大幅度提升,最高弯曲强度和压缩强度可达 (41.39 ± 1.19) MPa、 (51.31 ± 2.40) MPa,分别提升了2.6倍和2.1倍。由图5b可以看出:压缩模量和弯曲模量均随渗透时间增加而增加,渗透后,压缩模量在1.4~1.8 GPa之间,弯曲模量在12~18 GPa之间,与人体皮质骨模量基本一致^[5]。图5c显示了弯曲实验和压缩实验的增强因子总体呈现上升的趋势,弯曲强度增强因子在1.9~2.6之间波动,压缩强度增强因子在1.9~2.1之间波动,上升趋势的幅度略有差别。弯曲实验增强因子的增长趋势基本保持0.4的增加量,随时间改变不大,而压缩实验的增强因子在30~120 min先是大幅度增加,由 1.89 ± 0.09 增加至 2.03 ± 0.09 ,后在120~240 min阶段增加幅



(c) 不同渗透时间的弯曲和压缩增强因子

图5 玻璃陶瓷/聚己内酯弯曲和压缩强度分析

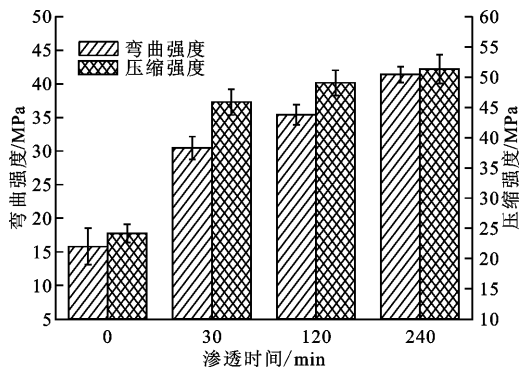
度明显下降,增加到 2.06 ± 0.10 ,仅增加了0.03。

图6a和图6b分别是弯曲实验和压缩实验渗透聚己内酯前后样件应力最大值处和10%应变下的应变能密度 $G_{\max}$ 和 G_{10} ,可知渗透时间对弯曲实验和压缩实验的应变能密度的影响基本一致。应变能密度是对应力应变的积分,用于表征韧性。多孔陶瓷因其固有脆性,弯曲实验和压缩实验的应变能密度 $G_{\max}$ 分别仅为 (0.02 ± 0.004) MJ/m³和 (0.54 ± 0.08) MJ/m³。经聚合物聚己内酯渗透后,应变能密度得到大幅度提升,渗透240 min后弯曲和压缩下的应变能密度 $G_{\max}$ 达到最大为 (0.04 ± 0.004) MJ/m³和 (1.27 ± 0.11) MJ/m³,分别提升了2.3倍和2.4倍,而10%应变时的应变能密度 G_{10} 最大可达未渗透样件的26倍和4倍,图6c所示的增韧因子也呈现相同的趋势。

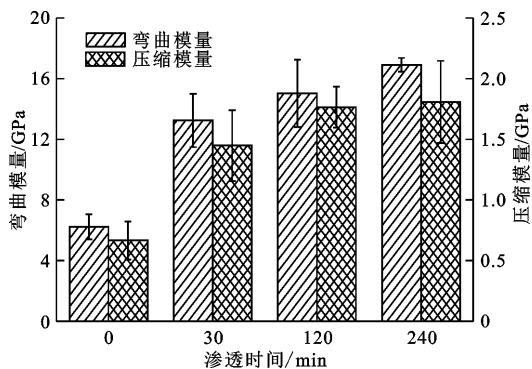
2.4 增强增韧理论分析

通过本文实验研究,无机多孔陶瓷与聚合物聚己内酯的有机结合使得强度和韧性均有效提升。

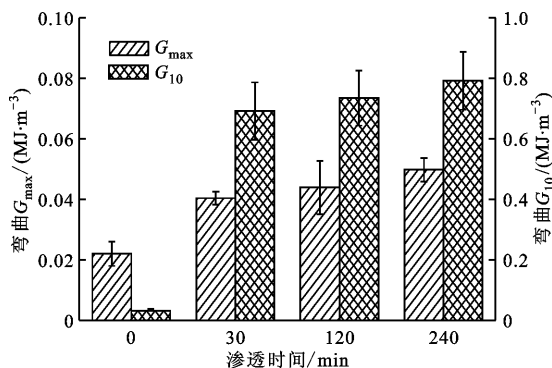
可吸收陶瓷/聚己内酯复合结构在强度方面显著增加可归因于应力屏蔽和缺陷修复两种增强机制^[13]。未经渗透的样件和已渗透样件强度产生显著差异的主要原因是应力屏蔽和缺陷修复。针对应



(a) 不同渗透时间的弯曲强度和压缩强度



(b) 不同渗透时间的弯曲模量和压缩模量



(a) 弯曲应变能密度

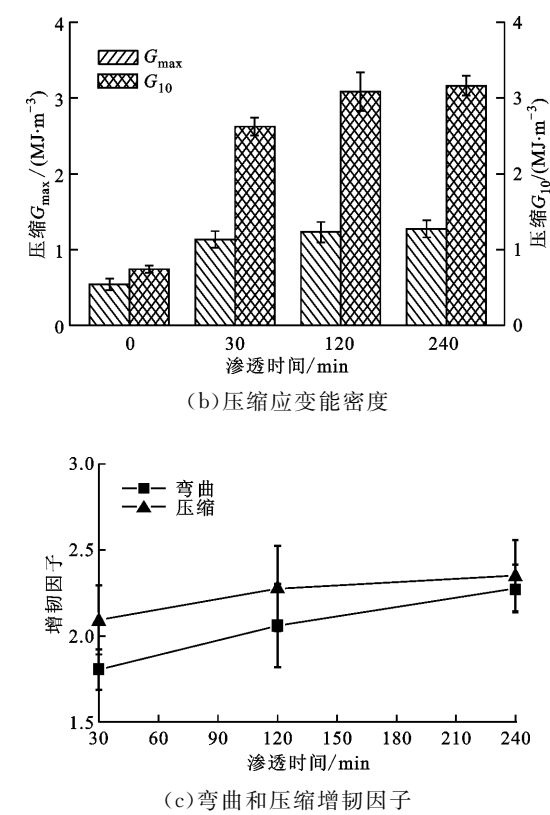


图 6 玻璃陶瓷/聚己内酯弯曲和压缩韧性分析

力屏蔽而言,聚己内酯完全填充了样件的宏观孔隙并分担了部分应力,从而降低了原先承载在陶瓷上的载荷;而缺陷修复是对原先存在的裂纹进行填充,聚己内酯充当已有缺陷的愈合剂,黏连裂纹的两侧面,增加了裂纹扩展所需的应力。渗透聚己内酯 30、120 和 240 min 样件的强度间产生差异的主要原因是缺陷修复机制。聚己内酯对多孔陶瓷的填充主要作用于微裂纹尖端处,能够有效降低裂纹尖端实际承受的驱动力,从而抑制裂纹的扩展。随渗透时间的增加,渗透至多孔陶瓷中聚己内酯含量逐渐增加,产生的强化作用也随之增加^[10-11,13,19-21]。

增韧一方面是由于聚合物的加入,其本身的固有属性对结构产生的强化作用,宏观孔隙中的聚己内酯的固有韧性能够增加复合材料的韧性并保持结构的完整性^[13]。另一方面是由于聚合物纤维的裂纹桥接作用,加大了裂纹断裂所需的断裂能,使裂纹偏转,抑制了裂纹的扩展。同时因裂纹桥接的存在,促使渗透至多孔陶瓷微观孔隙中的聚己内酯丝状物在受到应力时仍能使样件保持原来的形状并起到一定的连接作用^[4,6,9,13,19,22-24]。渗透产生的强化作用在弯曲应力下增韧效果最为明显^[4]。

2.5 个性化接骨板实例性能分析

结合 DLP 光固化技术、烧结工艺、熔融渗透法

设计并制备了宏观孔径 400~500 μm,通道间相互连通的直型、L 型和弧型接骨板。直型、L 型和弧型接骨板的孔隙率分别为 29.80%、28.83% 和 26.26%。选取直型接骨板进行了弯曲实验,典型应力-应变曲线如图 7 所示,应力先随应变呈线性增加,增加至最大应力处急速下降后,仍能保持 10 MPa 左右的应力承载负荷,并且弯曲断裂后能保持样件的完整性,经测试弯曲强度可达(32.12±1.62) MPa,弯曲模量为(13.80±2.10) GPa。

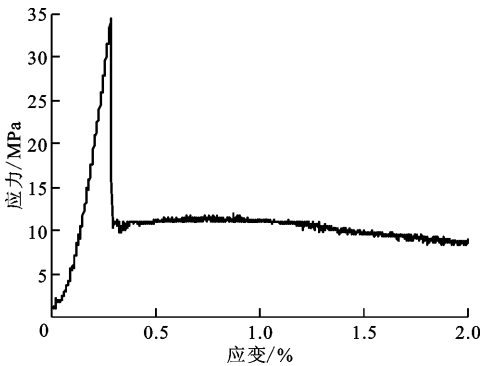


图 7 直型接骨板弯曲应力-应变图

3 结 论

可吸收陶瓷/聚己内酯复合接骨板具有广阔的应用前景。本文采用完全渗透法将高强度可降解的生物陶瓷与高韧性的聚己内酯相结合,在综合强度和韧性的同时又具备良好的骨相容性和成骨能力。

根据本文所做的实验和相应的结果分析,可以得到以下结论。

(1)对烧结工艺分析,陶瓷样件在 1 h 和 2 h 的保温时间段,陶瓷粒径原位收缩,产生微孔的数量随保温时间逐渐增加,但在 4 h 的保温时间段,样件整体收缩严重,导致内部微孔数量减少。

(2)渗透入多孔陶瓷微观结构中的聚己内酯丝状物随渗透时间的增加而增加。多孔陶瓷中的聚合物丝状物越多,对构建密度更大和力学性能更强的混杂结构越有利。

(3)渗透聚己内酯对多孔陶瓷的力学性能有显著的提升,复合结构的力学性能随渗透时间增加而增加。渗透聚己内酯使纯陶瓷材料的压缩强度和弯曲强度均提高了 2 倍以上,压缩韧性提高了 4 倍以上,弯曲实验的韧性提高了近 26 倍。

本研究仅为制备集高强度和高韧性于一体的可降解接骨板提供了一种可行性方案,在未来的研究中还需进一步发展提高机械强度和可个性化设计,

进一步探究能够应用于人体的可吸收生物陶瓷/聚己内酯复合接骨板。

参考文献:

- [1] AL-MORAISSE E A, ELLIS E J J O O, SURGERY M. Biodegradable and titanium osteosynthesis provide similar stability for orthognathic surgery [J]. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 2015, 73(9): 1795-1808.
- [2] KANNO T, SUKEGAWA S, FURUKI Y, et al. Overview of innovative advances in bioresorbable plate systems for oral and maxillofacial surgery [J]. *Japanese Dentelence Review*, 2018, 54(3): 127-138.
- [3] JOHNSON A J W, HERSCHLER B A. A review of the mechanical behavior of CaP and CaP/polymer composites for applications in bone replacement and repair [J]. *Acta Biomater*, 2011, 7(1): 16-30.
- [4] EQTESADI S, MOTEALLEH A, PAJARES A, et al. Influence of sintering temperature on the mechanical properties of epsilon-PCL-impregnated 45S5 bio-glass-derived scaffolds fabricated by robocasting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 3985-3993.
- [5] REZWAN K, CHEN Q Z, BLAKER J J, et al. Bio-degradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(18): 3413-3431.
- [6] 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.
- [7] WU C C, TSAI Y F, HSU L H, et al. A self-reinforcing biodegradable implant made of poly(-caprolactone)/calcium phosphate ceramic composite for cranio-maxillofacial fracture fixation [J]. *Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery*, 2016, 44(9): 1333-1341.
- [8] 王启帆, 马志勇, 钟林娜, 等. PCL/ZrO₂ 骨组织工程支架 3D 打印制备方法及其性能研究 [J]. *北京生物医学工程*, 2020, 39(4): 418-424.
WANG Qifan, MA Zhiyong, ZHONG Linna, et al. Preparation and proportion of PCL/ZrO₂ bone tissue engineering scaffold based on 3D printing [J]. *Beijing Biomedical Engineering*, 2020, 39(4): 418-424.
- [9] FU Qiang, JIA Weitao, LAU G, et al. Strength, toughness, and reliability of a porous glass/biopolymer composite scaffold [J]. *Journal of Biomedical Materials Research; Part B Applied Biomaterials*, 2018, 106(3): 1209-1217.
- [10] MARTINEZ-VAZQUEZ F, PERERA F, MIRANDI P, et al. Improving the compressive strength of bio-ceramic robocast scaffolds by polymer infiltration [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(11): 4361-4368.
- [11] PHILIPPART A, BOCCACCINI A, CLAUDIA F, et al. Toughening and functionalization of bioactive ceramic and glass bone scaffolds by biopolymer coatings and infiltration: a review of the last 5 years [J]. *Expert Review of Medical Devices*, 2014, 12(1): 93-111.
- [12] POH P S P, HUTMACHER D W, HOLZAPFEL B M, et al. In vitro and in vivo bone formation potential of surface calcium phosphate-coated polycaprolactone and polycaprolactone/bioactive glass composite scaffolds [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 30: 319-333.
- [13] WU Yanlong, CHEN Xu, ZHAO Guangbin, et al. β -tricalcium phosphate/ ϵ -polycaprolactone composite scaffolds with a controllable gradient: fabrication and characterization [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 16188-16194.
- [14] LEVENGOOD S K L, POLAK S J, WHEELER M B, et al. Multiscale osteointegration as a new paradigm for the design of calcium phosphate scaffolds for bone regeneration [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(13): 3552-3563.
- [15] 郑孟杰, 宗春琳, 张玉灿, 等. 新型 3D 打印生物材料用于兔颅骨缺损修复重建的实验研究 [J]. *口腔颌面外科杂志*, 2017, 27(2): 89-93.
ZHENG Mengjie, ZONG Chunlin, ZHANG Yucan, et al. 3D printed bone graft material AP40mod repair calvarium defect in rabbit [J]. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 2017, 27(2): 89-93.
- [16] 张家彬, 马志勇, 陈宏庆, 等. 45S5 生物活性骨组织支架 3D 打印制备及性能研究 [J]. *北京生物医学工程*, 2018, 37(6): 597-602.
ZHANG Jialin, MA Zhiyong, CHEN Hongqing, et al. Fabrication and performance of 45S5 bioactive scaffold based on 3D printing [J]. *Beijing Biomedical Engineering*, 2018, 37(6): 597-602.
- [17] HUANG Di, ZUO Yi, ZOU Qin, et al. Reinforced nanohydroxyapatite/polyamide66 scaffolds by chitosan coating for bone tissue engineering [J]. *Journal of Biomedical Materials Research; Part B Applied Biomaterials*, 2011, 100B(1): 51-57.
- [18] PEROGGIO M, GREMILLARD L, GAUTHIER C, et al. Mechanical properties and cytocompatibility of poly(ϵ -caprolactone)-infiltrated biphasic calcium phosphate scaffolds with bimodal pore distribution [J]. *Ac-*

- ta Biomaterialia, 2010, 6(11): 4369-4379.
- [19] MARTINEZ-VAZQUEZ F, PERERA F, MEULEN I, et al. Impregnation of β -tricalcium phosphate robocast scaffolds by in situ polymerization [J]. Journal of Biomedical Materials Research: Part A, 2013, 101(11): 3086-3096.
- [20] MARTINEZ-VAZQUEZ F, MIRANDA P, GUIBERTEAU F, et al. Reinforcing bioceramic scaffolds with in situ synthesized ϵ -polycaprolactone coatings [J]. Journal of Biomedical Materials Research: Part A, 2013, 101(12): 3551-3559.
- [21] MUNCH E, LAUNEY M E, ALSEM D H, et al. Tough, bio-inspired hybrid materials [J]. Science, 2008, 322(5907): 1516-1520.
- [22] 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.
- [23] PAREDES C, MARTINEZ-VAZQUEZ F, PAJARES A, et al. Novel strategy for toughening robocast bioceramic scaffolds using polymeric cores [J]. Ceramics International, 2019, 45(15): 19572-19576.
- [24] XU Fangfang, REN Hui, ZHENG Mengjie, et al. Development of biodegradable bioactive glass ceramics by DLP printed containing EPCs/BMSCs for bone tissue engineering of rabbit mandible defects [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2019, 103: 103532.

[本刊相关文献链接]

- 陈康,陈鹏飞,李文升,等.电沉积金属泡沫内的渗透流动特性.2020,54(5):87-94. [doi:10.7652/xjtuxb202005012]
- 鲁中良,曹继伟,冯朋帅,等.凝胶注模和反应熔渗 SiC 陶瓷基零件素坯缺陷控制及高温力学性能研究.2019,53(2):63-69. [doi:10.7652/xjtuxb201902009]
- 张伟耀,高义民,何林,等.硬质相含量对 Ti(C,N)-304 不锈钢金属陶瓷力学性能的影响.2018,52(10):159-166. [doi:10.7652/xjtuxb201810022]
- 李月,郭俊德,董国忠,等.温敏水凝胶释放润滑液的摩擦学性能.2017,51(4):16-22. [doi:10.7652/xjtuxb201704003]
- 宋索成,鲍崇高,陈子晗,等.碳纤维改性反应烧结碳化硅陶瓷组织及力学性能.2017,51(4):67-71. [doi:10.7652/xjtuxb201704010]
- 白树钊,鲁中良,曹继伟,等.凝胶注模陶瓷素坯固体干燥剂干燥尺寸精度控制.2017,51(2):135-139. [doi:10.7652/xjtuxb201702021]
- 杨强,鲁中良,李振发,等.空心涡轮叶片陶瓷铸型微细结构负压吸注充型工艺研究.2016,50(10):147-152. [doi:10.7652/xjtuxb201610022]
- 姜博,鲁中良,苗恺,等.凝胶注模制备空心涡轮叶片陶瓷铸型的颗粒偏析控制.2014,48(10):77-83. [doi:10.7652/xjtuxb201410012]
- 张文友,贺健康,刘亚雄.韧带-骨支架仿生界面设计与制造方法.2014,48(10):137-142. [doi:10.7652/xjtuxb201410022]
- 刘飞,鲁中良,李振发,等.凝胶注模成型氧化铝基陶瓷坯体的冷冻干燥缺陷控制.2014,48(1):123-126. [doi:10.7652/xjtuxb201401021]

(编辑 武红江)