

DOI: 10.7652/xjtuxb201902010

镁/聚己内酯的熔融挤出增材制造工艺研究

刘永财, 刘亚雄, 伍言龙, 陈若梦
(西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了解决聚己内酯(PCL)在骨修复领域应用中力学性能差、降解时间长、表面疏水、不具有骨诱导性等缺点,采用在 PCL 基底内引入镁(Mg)粉末颗粒的方法,制备了 Mg/PCL 复合材料,并通过熔融挤出增材制造技术制造了骨修复植入物。制备了可用于熔融挤出打印的 Mg/PCL 复合丝材,并研究了不同温度对挤出丝材质量和均匀度的影响,改变不同的打印参数,打印了拉伸、弯曲样件,研究了打印温度、打印层厚和镁含量对 PCL 机械性能的影响。利用熔融挤出增材制造工艺,制造了孔径为 300~500 μm 、杆径为 600 μm 的骨组织工程支架和狗的下颌骨假体,并在电镜下观察了支架表面形貌,加入镁颗粒,使纯 PCL 的拉伸模量增加了 45.6%,抗弯模量增加了 89.4%,同时弯曲强度增加了 27.3%。PCL 基底内 Mg 含量越高,电镜微观形貌越粗糙。结果表明:加入 Mg 颗粒,可以改善 PCL 的力学性能,弹性模量达到了人体松质骨的范围;电镜下镶嵌在 PCL 表面的镁颗粒改善了 PCL 表面粗糙度和亲水性,有利于细胞附着和增殖。

关键词: 骨修复;熔融挤出;聚己内酯;镁;力学性能

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2019)02-0070-10

Fused Extrusion Material Additive Manufacturing for Mg/PCL Composites

LIU Yongcai, LIU Yaxiong, WU Yanlong, CHEN Ruomeng
(School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The poor mechanical properties, long degradation time, hydrophobic surface and worse osteoinductive behavior of polycaprolactone (PCL) limit its application to bone tissue repairing. We incorporate Mg micro-particles into the PCL matrix to produce Mg/PCL composite material and fabricate bone repairing substitute by fused extrusion additive manufacture technology. The influences of temperature on quality and evenness of extruded Mg/PCL composite filament are analyzed. The tensile and bending samples are made to verify the influences of printing perimeters on the mechanical properties of Mg/PCL. We fabricate the bone tissue engineering scaffolds with the pore size of 300-500 μm and strut size of 600 μm and observe the scaffold surface morphology by scanning electron microscope (SEM), then customize dog mandible prosthesis. Compared with pure PCL, the tensile and flexible modulus are heightened by 45.6% and 89.6% respectively, while the bending strength is heightened by 27.3%. The more the Mg particle content in PCL matrix, the rougher the surface morphology in SEM. The results show that incorporating Mg particles improves the mechanical properties of PCL, which approach those of human cancellous bone. Mg micro-particles inserted on the PCL matrix promote the surface

roughness and hydrophilicity to facilitate cell attachment and growth.

Keywords: bone tissue repair; fused extrusion; polycaprolactone; magnesium; mechanical properties

全世界约有2亿以上人群患有骨质疏松,发病率已跃居常见病、多发病的第6位。我国骨质疏松患者居于世界首位,现有约9000万,占总人数的7.1%。骨质疏松导致的骨折类型包括椎体骨折和肢体骨折,其中肢体骨折包括近端股骨、肱骨以及桡骨远端骨折^[1-2]。在世界范围内,骨移植物修复手术每年进行超过220万次,是骨移植手术的第2大常规移植组织^[3]。其中,自体移植物是骨移植中的金标准,用于桥接骨缺损,如修复大段骨缺损^[4]。虽然自体移植物具有良好的骨诱导性和骨传导性,但是在手术过程中存在可用性、解剖问题和供体部位发病风险^[5]。随着生物材料和组织工程的发展,骨移植物不再局限于自体移植物。现有的较成熟的骨修复材料主要有PMMA骨水泥、磷酸钙、硫酸钙、玻璃陶瓷类骨水泥和磷酸钙、硫酸钙类生物陶瓷支架。

PMMA骨水泥主要有以下不足:较差的生物活性;机械性能与骨不匹配导致邻近椎骨骨折;强烈的放热反应导致邻近组织坏死和肺栓塞;MMA单体进入血液系统造成血压陡降。磷酸钙、硫酸钙、玻璃陶瓷类骨水泥机械稳定性不足,不能够长期使用。磷酸钙、硫酸钙类生物陶瓷支架韧性差,并且在体内吸收速率过快,导致在人体内应用有一定缺陷^[6]。

PCL是疏水、结晶型聚合物,结晶度随着分子量的增加而降低。由于PCL具有良好的溶解性,低熔点(59~64℃)和优良的混合相容性,是生物医学应用领域具有巨大潜力的材料之一,尤其在近几年得到了广大研究人员的关注^[7]。随着组织工程的发展,PCL材料广泛适用于各种支架制造技术,并且与其他脂肪族聚酯相比具有相对低廉的生产成本的优势。另外,由于用PCL制造的给药装置大多是美国食品药品监督管理局(FDA)和欧洲统一(CE)认证的产品,使得PCL材料制造的产品更加趋向市场化^[8]。但是,低的机械强度和疏水性使PCL在骨移植物应用上受到限制^[9]。Mg作为细胞增殖、细胞周期进程和分化以及细胞凋亡的调节剂,Mg在细胞内受到高度调节^[10-11]。Mg主要分布在骨骼表面上,作为Mg的存储库来调节细胞外的Mg浓度^[12],同时有研究表明,Mg的存在有利于骨骼的增强和生长。但是,人体血液和体液氯化物对金属

Mg的快速腐蚀以及Mg植入物降解伴随着的氢气释放和环境碱化限制了Mg及其合金的使用^[13]。

PCL及其复合材料的3D打印工艺研究近些年已经成为国内外研究的热点。文献[14]通过激光烧结技术制造Mg-硅酸钙/PCL复合材料的骨组织工程支架,与纯PCL支架相比,提高了亲水性和降解速率。同时硅和Mg离子的释放,提升了细胞增殖能力和骨相关蛋白的生成。但是,文献中提到的Mg实际是指MgO,水解速率相比纯Mg较慢,同时PCL在激光高温下是否会分解变性文中也并没有给出验证性的实验。文献[15]通过柱塞挤出式3D打印制造PCL/HAp/MgO骨组织工程支架表明,加入MgO和HAp可以有效提高成骨细胞的附着、增殖和分化能力,但是柱塞挤出式打印方式的精度不高,出丝量不均匀,同时整个工艺过程十分复杂。文献[9]通过粒子粒滤法制造Mg/PCL复合材料骨组织工程支架,引入Mg提高了多孔支架的力学和生物性能,增加了成骨细胞在支架上的附着和增殖能力,但是粒子粒滤法难以控制孔隙率和结构的复制。文献[9]表明,复合材料的抗压模量在人体松质骨的范围,并可以诱导成骨细胞的分化,但是圆片样本没有孔隙,不利于细胞附着、营养物质的运输和骨传导^[16]。

目前,研究主要集中在Mg加入到PCL后对降解速率、骨形成和成骨细胞活性的影响,在制造工艺和机械性能方面的研究较少,同时还未找到通过熔融挤出技术制造Mg/PCL复合材料植入物的研究进展。所以,本文通过对熔融挤出打印Mg/PCL复合材料的工艺研究,解决PCL的力学性能差、表面疏水以及成骨性能差等问题,满足人体内骨修复植入物的相关要求,为骨修复手术提供一种新的支架制造方法。

1 Mg/PCL丝材的制备及工艺研究

1.1 Mg/PCL复合材料颗粒的制备

常用的聚合物复合材料的制备方式有熔融共混法和溶液共混法。熔融共混法主要采用双螺杆挤出机进行材料的共混;溶液共混法根据基底材料选取合适的有机溶剂,将添加的其他材料分散到基底材料的有机溶液中实现混合。本文针对所使用的材料

形式有颗粒和粉末,采用溶液共混法制备 Mg/PCL 的复合材料。

制备 Mg/PCL 颗粒所使用的原材料主要有:PCL,相对分子质量为 60 000,购买自深圳光华伟业股份有限公司;Mg 粉,中位径为 25 μm ,购买自唐山威豪 Mg 粉有限公司。将 N,N-二甲基乙酰胺(DMA)与 PCL 颗粒以质量比 2:1 混合,水浴加热到 80 $^{\circ}\text{C}$,达到设定温度后等待 30 min,直到 PCL 充分溶解于 DMA 中。按上述 PCL 与 Mg 粉质量比为 10:1、10:2 和 10:3 称取 Mg 粉后,将 DMA 与 Mg 粉质量比 2:1 进行混合,磁力搅拌 10 min 后倒入 PCL 溶液中。搅拌 Mg/PCL 溶液 30 min 后倒入锡纸盒中,平铺开后置于通风橱 12 h,放入真空干燥箱;将混合物负压下加热到 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 h,使 DMA 溶剂充分挥发;取出后,平铺冷却 8 h,凝固成块状后从锡纸盒取出剪碎造粒,酒精浸泡 24 h 后,冲洗干净烘干备用。

1.2 Mg/PCL 丝材的制备

使用桌面式单螺杆挤出机制备 Mg/PCL 熔融挤出丝材,将纯 PCL 和 Mg/PCL 颗粒分别放入单螺杆挤出机中,通过改变两个温区和冷却水温度,比较不同工艺条件制备的丝材质量,确定最佳的挤出工艺参数。

2 Mg/PCL 机械性能研究

2.1 纯 PCL 熔融挤出工艺研究

PCL 与传统的聚乳酸(PLA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)等挤出材料不同,其本身熔点低(60 $^{\circ}\text{C}$),韧性极好,质软,易发生屈曲变形。所以,传统打印机的挤出机构无法满足 PCL 的打印,易发生丝材缠绕于送丝轮、在挤出机构内屈曲变形、堵头等问题。对挤出机构重新优化设计后,通过改变打印温度和打印层厚,研究温度为 90、110、130 $^{\circ}\text{C}$ 和层厚为 0.2、0.3、0.4 mm 对纯 PCL 机械性能的影响。

2.2 Mg/PCL 熔融挤出工艺研究

设计 3 因素 3 水平正交试验,3 因素分别为打印温度、打印层厚、Mg 与 PCL 的质量比。3 水平:温度为 90、110、130 $^{\circ}\text{C}$,层厚为 0.2、0.3、0.4 mm,Mg 与 PCL 的质量比为 1:10、2:10、3:10。

2.3 力学性能测试

使用 CMT4304 多功能静力学试验机对打印样件的力学性能进行测量,每个打印参数测量 5 个样件,取平均值。根据国标 GB/T 16421—1996 和 GB/T 9341—2008,确定试验速度为 5 mm/min,绘制应

力应变曲线,并得到相应的力学强度和弹性模量。

3 Mg/PCL 熔融挤出的个性化制造

3.1 个性化骨修复支架制造

由于 PCL 材料本身硬度较低,熔融态冷却凝固时间较长,采用熔融挤出工艺打印多孔结构难度较大,杆过细或孔过大的支架都容易塌陷、不易成型或者成型后内部连接的通孔容易堵塞。同时,由于切片软件定义的打印路径与希望的打印路径大多数情况下是不相同的,所以设计一种适合于熔融挤出打印机的多孔结构是非常必要的。根据 PCL 本身的材料特点以及打印机上位机软件规划的打印路径,本文设计了一种棱柱体阵列的多孔结构,孔排列规则并且内部相互连通,孔隙范围在 300~500 μm ,此范围适合于细胞的附着和生长增殖,杆的尺寸为 600 μm ,填充率为 20%,打印层厚为 0.25 mm,打印温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.2 狗下颌骨假体制造

为了验证熔融挤出 Mg/PCL 可打印大尺寸定制植入物的能力,设计并制造了狗的下颌骨假体,填充率为 100%,打印层厚为 0.2 mm,打印温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

4 实验结果与评价

4.1 Mg/PCL 丝材质量评价

从表 1 和表 2 可以看出,纯 PCL 出丝连续,并且丝径稳定的温控段 1 和温控段 2 分别为 80~110 $^{\circ}\text{C}$ 和 95~115 $^{\circ}\text{C}$,Mg/PCL 复合材料则分别为 90~130 $^{\circ}\text{C}$ 和 95~135 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 各温度下纯 PCL 挤出成型情况

温控段 1/ $^{\circ}\text{C}$	温控段 2/ $^{\circ}\text{C}$	挤出成型情况
60~70	65~75	丝材不均匀,出丝不连续
80~110	95~115	丝材较均匀,出丝连续
>110	>115	丝材流动性好,成型性较差

表 2 各温度下 Mg/PCL 挤出成型情况

温控段 1/ $^{\circ}\text{C}$	温控段 2/ $^{\circ}\text{C}$	挤出成型情况
60~80	65~85	丝材不均匀,出丝不连续
90~130	95~135	丝材较均匀,出丝连续
>130	>135	丝材流动性好,成型性较差

Mg/PCL 复合材料最优的挤出温度要高于纯 PCL 材料,原因是加入 Mg 粉使基底 PCL 材料的熔点略有升高,材料黏度增加,流动性降低,更容易定

型,见图 1。在两种材料的挤出过程中,温度过低导致了丝材出丝的不连续和不均匀,温度过高导致了丝材易断、不易定型、圆度较差、过扁等质量问题。

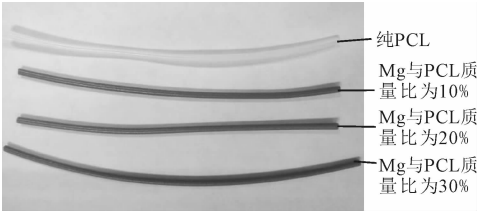


图 1 加入不同量 Mg 粉的熔融挤出耗材

同时,出丝过程中冷却介质的选择也十分重要,出丝过程中足够低的冷却温度和冷却时间是保证丝材质量的另一个重要因素。

4.2 纯 PCL 力学性能与打印参数的关系

打印温度、打印层厚与纯 PCL 的拉伸性能关系如图 2 和图 3 所示。

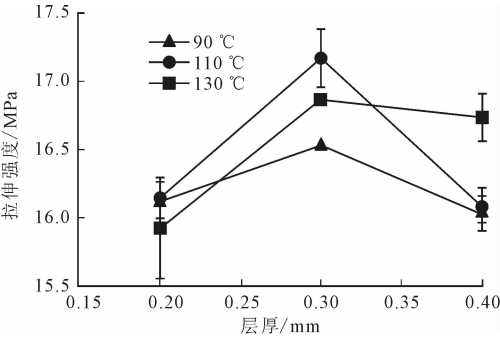


图 2 纯 PCL 各参数下拉伸强度变化曲线

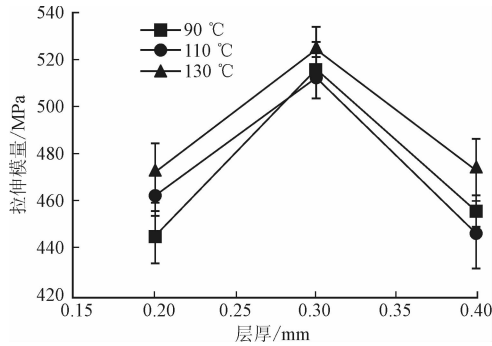


图 3 纯 PCL 各参数下拉伸模量变化曲线

从图 2 中可以看出,在不同的打印温度曲线中,随着打印层厚的增加,拉伸强度都是先增大再减小,并都在 0.3 mm 层厚处拉伸强度达到最大。图中 3 条曲线变化规律并不完全一致,说明拉伸强度是受层厚和温度的共同影响。温度对拉伸强度的影响是:在 0.2、0.3 mm 层厚下,拉伸强度在 110 °C 下达到最大值;在 0.4 mm 层厚下,拉伸强度在 130 °C 达到最大值。这可能是由于在增大层厚的情况下,110

°C 已经无法使 PCL 层与层之间得到完全的融合,而 130 °C 的条件下使层与层之间的结合更加紧密,微气隙减小。可以得出,随着层厚的增加,使拉伸强度最大的温度向上偏移,这也说明相对于温度,层厚是影响拉伸强度的主要因素。总的来说,使纯 PCL 拉伸强度最高的参数是层厚为 0.3 mm,温度为 110 °C,此时拉伸强度达到了 17.165 MPa。

从图 3 可以看出,不同温度和层厚下,模量与强度的变化基本一致,在相同温度下,都是在 0.3 mm 层厚处拉伸模量达到最大。与强度变化不同的是,不同层厚下,模量在 130 °C 时始终保持最大。相比于拉伸强度曲线,温度对模量的影响基本可以忽略,因为 3 条曲线基本趋于平行。拉伸模量的最优参数是层厚为 0.3 mm,温度为 130 °C,此时拉伸模型达到了 533.257 MPa。

从纯 PCL 的拉伸性能结果来看,打印层厚的影响占主要地位,从侧面反映了 PCL 材料本身的特性。在试验温度范围内,温度对材料本身的流动性影响不大,好的流动性使每层材料丝与丝之间的结合几乎不受温度的影响,加上本身 PCL 的加工性能良好,使结合强度基本保持不变。由于层厚影响的是层与层之间的结合强度,不同层厚使切片后的打印总层数发生改变,层与层直接的结合存在差别,造成了拉伸性能的不同。

打印温度、打印层厚与纯 PCL 的弯曲性能关系如图 4 和图 5 所示。纯 PCL 的弯曲强度与拉伸强度有明显区别,在相同温度下,弯曲强度随着层厚增大,先增大后减小,在 0.3 mm 层厚处为强度最低值。这种区别的原因是:PCL 材料在力学性能方面的各向异性,拉伸和弯曲实验施加力的方向相对于打印的 xy 平面正好是垂直关系。图中相同层厚、不同温度的弯曲强度差别较大,说明温度对弯曲性能的影响要大于对拉伸性能的影响。在实验范围内,层厚为 0.2 mm、温度为 90 °C 时,弯曲强度达到最大 19.17 MPa。

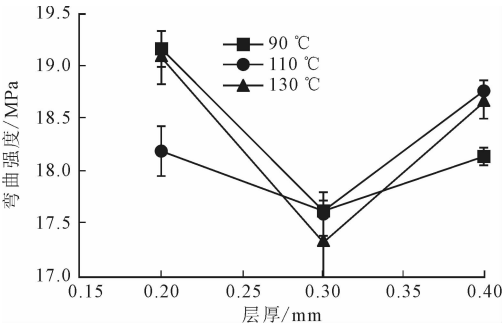


图 4 纯 PCL 各参数下弯曲强度变化曲线

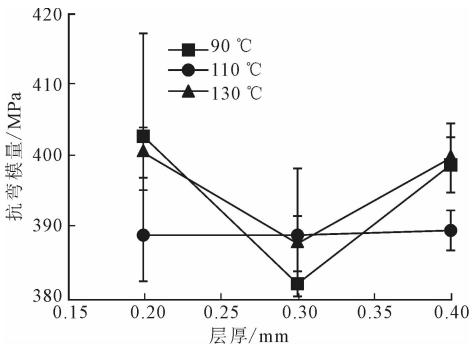


图 5 纯 PCL 各参数下抗弯模量变化曲线

纯 PCL 的抗弯模量与弯曲强度变化基本一致，考虑到实验标准偏差的影响，仍然可认为在相同温度下，抗弯模量先增大后减小。但是，这种变化由于温度的影响作用变得明显，所以抗弯模量的变化更趋于温度与层厚的共同作用，具体值不能再由曲线规律得出，需要具体分析。在试验范围内，层厚为 0.2 mm、温度为 90℃时，抗弯模量达到最大 402.754 MPa。

4.3 Mg/PCL 机械性能评价

不考虑各因素之间的交互作用的影响，设计 3 因素 3 水平正交表，进行力学性能测试试验，每组重复 5 次，得出 9 组复合材料的机械性能结果，如表 3 和表 4 所示，其中强度和模量为多次试验的均值。分析表 3、表 4 得到的正交试验结果，分别作出温度、层厚和 Mg 与 PCL 质量比对 Mg/PCL 机械性能影响的主效应图，并与纯 PCL 的机械性能做比较，如图 6~图 9 所示。

表 3 Mg/PCL 复合材料拉伸性能表

温度/℃	层厚/mm	Mg 与 PCL 质量比/%	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa
90	0.2	10	14.39	525.03
90	0.3	20	14.92	705.65
90	0.4	30	15.53	702.21
110	0.2	30	16.73	797.30
110	0.3	10	14.74	487.12
110	0.4	20	15.00	684.09
130	0.2	20	15.04	698.95
130	0.3	30	17.18	869.15
130	0.4	10	14.12	565.25

4.3.1 Mg/PCL 拉伸性能评价 在不考虑交互作用的情况下，从图 6 中可以看出，温度在 110℃、层厚在 0.3 mm 时，拉伸强度达到最大值。同时，拉伸强度和模量随着镁含量的增加而增大，而温度和层

表 4 Mg/PCL 复合材料弯曲性能表

温度/℃	层厚/mm	Mg 与 PCL 质量比/%	弯曲强度 /MPa	抗弯模量 /MPa
90	0.2	10	20.17	521.67
90	0.3	20	20.20	610.73
90	0.4	30	23.98	776.12
110	0.2	30	24.05	679.43
110	0.3	10	20.63	545.28
110	0.4	20	20.97	644.88
130	0.2	20	20.60	585.89
130	0.3	30	24.75	726.68
130	0.4	10	21.27	540.30

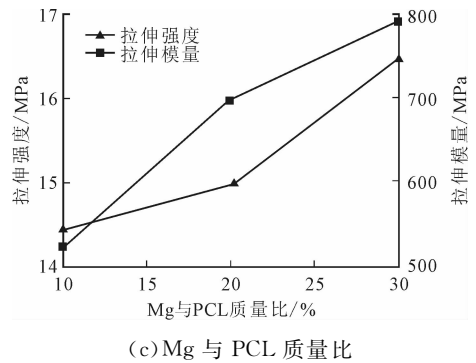
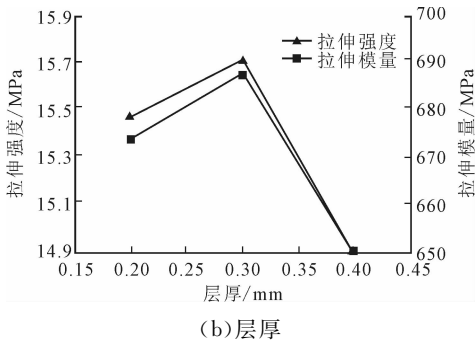
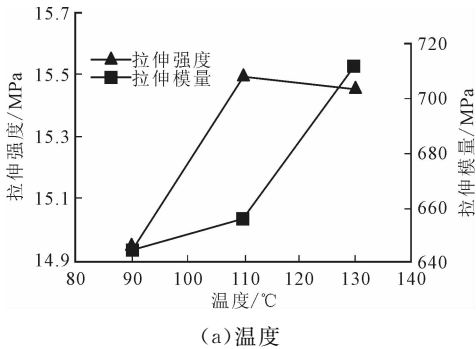


图 6 Mg/PCL 正交试验各参数拉伸性能主效应图

厚对拉伸模量的主效应变化规律可能存在随机性。对拉伸性能正交试验结果进行方差分析得到，温

度、层厚和 Mg 含量对拉伸强度均有显著性影响,其中 Mg 含量的影响最大。在拉伸模量方面,温度、层厚的影响均不显著,只有 Mg 含量对模量影响显著。

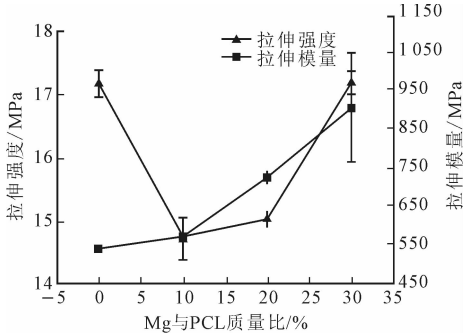
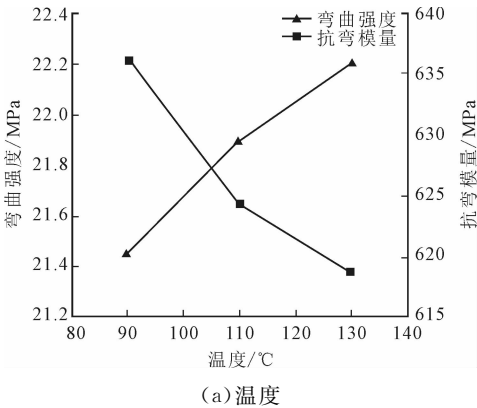


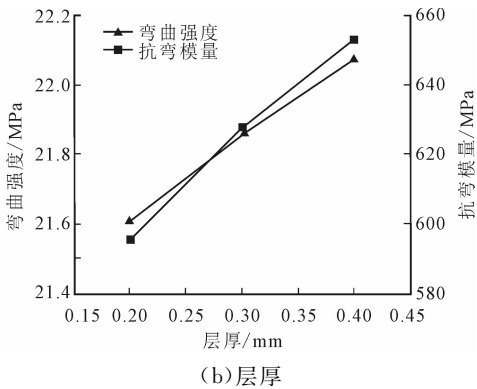
图 7 不同镁含量材料的最优拉伸性能对比

通过与纯 PCL 的拉伸性能对比,从图 7 中可以看出,加入镁使得 PCL 的拉伸模量得到了较大提高,达到了人体松质骨的模量,而拉伸强度基本保持不变,Mg 含量较少时甚至略有下降。原因是,少量 Mg 的引入使得 PCL 和 Mg 粒子之间结合不够紧密,致使强度降低。

4.3.2 Mg/PCL 弯曲性能评价 不考虑交互作用的情况下,从图 8 可以看出,层厚和 Mg 含量两个因素水平对弯曲强度和抗弯模量的影响基本一致,都是随着层厚和 Mg 含量的增加,弯曲强度和抗弯模量逐渐升高,而温度对弯曲强度和抗弯模量的影响



(a) 温度



(b) 层厚

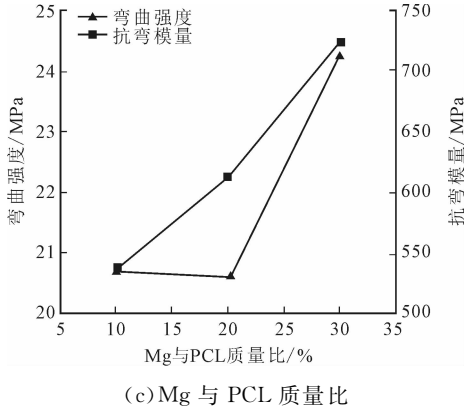


图 8 Mg/PCL 正交试验弯曲性能主效应图

呈现相反的作用。对结果进行一般线性模型的单因素统计学分析得出,层厚和 Mg 含量对抗弯模量均有显著影响,温度对抗弯模量的影响并不显著,其主效应曲线不能作为一般结论来进行解释,存在随机性,其余结果较为可靠。

从图 9 可以看出,加入镁使得纯 PCL 的弯曲强度和抗弯模量都得到了明显提高,其中 Mg 与 PCL 的质量比为 30% 时弯曲性能最好。

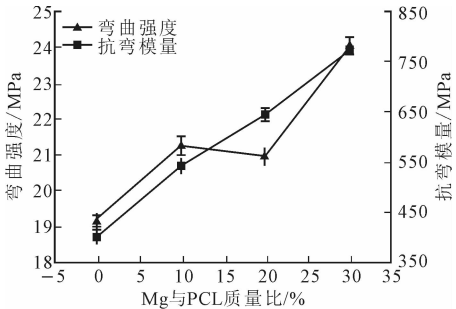


图 9 不同镁含量材料的最优弯曲性能对比

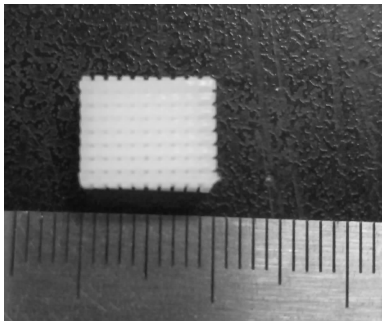
4.4 Mg/PCL 的个性化制造评价

采用 SolidWorks 软件绘制支架模型的三维图,导出成为 stl 格式文件,载入到上位机软件中进行打印。

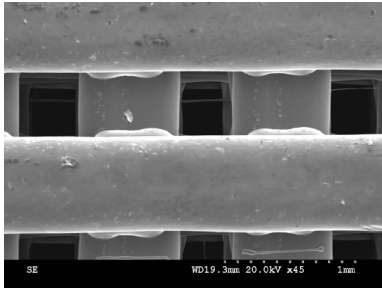
为了验证挤出材料工艺打印小孔径支架的能力,同时优化支架的打印工艺参数,制造了杆径为 600 μm ,孔径为 300、400 μm 的纯 PCL 支架,见图 10。图 10b、10d 均为 SEM 下的表面形貌图,可以看出,支架的整体结构完整,比例尺显示的支架尺寸与设计值基本一致,说明打印精度良好。

作为对照,制造了杆径为 600 μm 、孔径为 500 μm 的纯 PCL 骨修复支架,如图 11a 所示。Mg 与 PCL 质量比分别为 10%、20% 和 30% 的复合材料支架,如图 11b 所示。

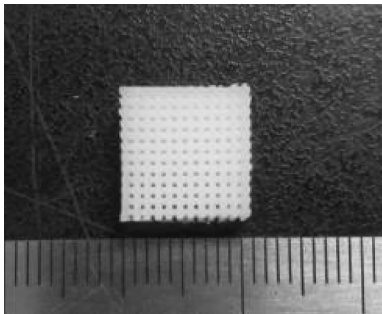
从支架的电镜形貌(图 12a)可以看出,纯 PCL



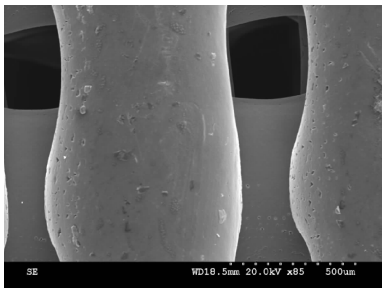
(a)孔径为 400 μm 的实物图



(b)孔径为 400 μm 的电镜图



(c)孔径为 300 μm 的实物图

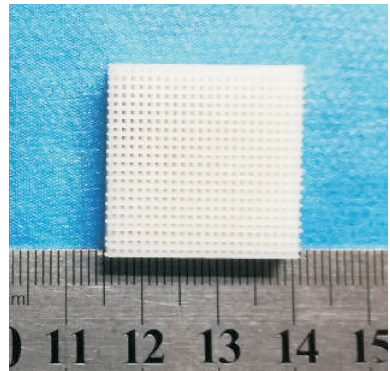


(d)孔径为 300 μm 的电镜图

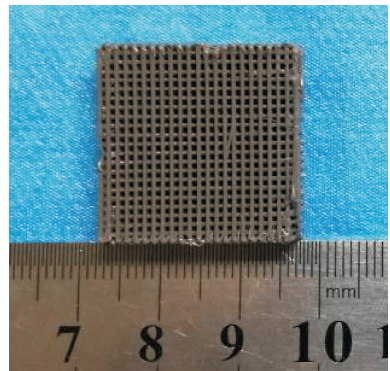
图 10 不同孔径的纯 PCL 骨修复支架

打印稳定性良好,杆和孔的特征能够维持,局部区域存在拉丝现象,表面光滑,杆的侧壁存在一些细小的凹坑。

从图 12b 可以看出,纯 PCL 支架截面存在明显的分层现象,层与层之间结合良好,喷嘴挤出的丝材横截面形状接近圆形,层与层结合后由于挤压作用,细丝发生轻微变形。由于剪切力的作用,使左下角



(a)孔径为 500 μm 的纯 PCL

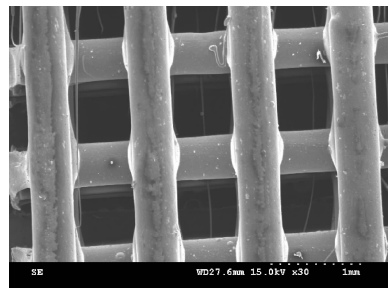


(b)孔径为 500 μm ,Mg 和 PCL 质量比为 30%

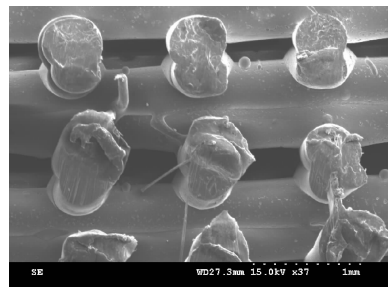
图 11 纯 PCL 和 Mg/PCL 复合材料骨修复支架实物图

部分断面形状发生严重变形,不属于试验真实结果。

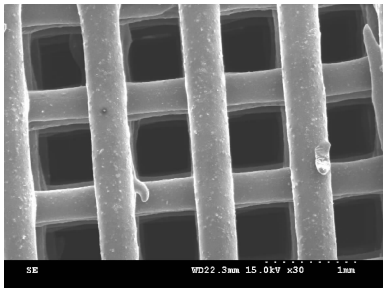
从图 12c 和图 12d 中可以看出,Mg 与 PCL 质量比为 30%时支架的刚度增加,抵抗变形能力增强。镁粒子较为均匀的分散在 PCL 细丝中,同时存



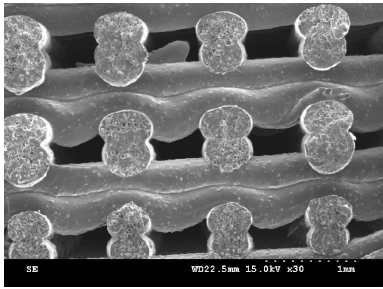
(a)纯 PCL 支架表面



(b)纯 PCL 支架截面



(c)Mg 与 PCL 质量比为 30 % 支架的表面



(d)Mg 与 PCL 质量比为 30 % 支架的截面

图 12 孔径 500 μm 骨修复支架电镜形貌图

在一些粒子镶嵌在细丝表面。Mg 粒子在支架表面的存在,表明了支架的表面粗糙度和亲水性的提高,有利于细胞的附着与生长。

为了验证材料挤出工艺打印大尺寸骨植入物的能力,设计制造了狗下颌骨假体模型。从图 13 可以看出,材料挤出增材制造技术可以在保证基本精度的同时,实现大段骨修复材料的个性化制造。整个模型的长度为 50 mm,宽度为 20 mm,高度为 10 mm 左右。



图 13 狗下颌骨假体模型

5 讨 论

PCL 与其他高分子聚合物良好的混合特性,使应用于骨修复的 PCL 复合材料打印成为了热点。文献[17]将 PCL 和羟基磷灰石(HA)用四氢呋喃(THF)溶解后挤出打印,整个打印平台放在乙醇溶液中,乙醇将 THF 置换后形成带有微孔的多孔支架。文献[18]用熔融沉积技术打印了 PCL 和聚羟

基丁酸戊酯(PHBV)的复合材料支架。文献[19]采用螺杆挤出方式打印了 PCL 和磷酸三钙(β -TCP)支架。文献[20]利用低温沉积 3D 打印技术制备了 PCL/I 型胶原半月板支架,研究了支架的拉伸、压缩力学性能,并对生物学性能作出了评价。由此可以看出,在 PCL 基底中添加可降解或者成骨性能好的生物材料来改善 PCL 机械和生物性能已成为发展趋势。针对 Mg/PCL 的复合支架,目前使用传统工艺的较多,将熔融挤出打印技术与 Mg/PCL 支架制造相结合的报道还较少。

对于材料挤出工艺来说,丝材的质量直接影响产品的性能和质量,所以直径均匀稳定的丝材是成功打印的关键。文献[21]以 ATBC(乙酰柠檬酸三丁酯)为相容剂,制备了 PLA/PCL 复合材料的 3D 打印丝材,研究了 ATBC 不同用量对复合材料丝材质量的影响。文献[22]使用单螺杆挤出机,制备了 Al_2O_3 /尼龙-6 复合材料丝材,模头温度、机筒温度和螺杆转速分别保持恒定在 180、155 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 r/min,线径保持在 1.78 mm。文献[18]采用双螺杆挤出机制备了 PCL/PHBV 复合丝材,挤出机各段温度控制在 100、148、148 和 150 $^{\circ}\text{C}$,丝材线径保持在 1.6 mm。文献[23]利用单螺杆纳米混合机和挤出机,制备了 PCL/蒙脱石(MMT)/HA 复合丝材,单螺杆挤出机各段温度为 78、114、113 和 79 $^{\circ}\text{C}$,主轴转速为 3.0 Hz,牵引速度为 2.5%,最终的线径可以保持在 1.7 mm。

由上述文献可知,制备复合材料丝材之前,需要将添加的粒子充分均匀地分散在基底中,才能保证打印物品的性能优良。一般来说,双螺杆挤出机适用于混料,单螺杆挤出机适用于挤丝,普通的机械混合则存在分散不均等问题。所以,本文采用溶液混合的方式,使 Mg 粒子均匀分散在 PCL 基底中,再使用单螺杆挤出机挤丝,相对而言,得到的丝材质量更好。

针对 PCL 及其复合材料以及 Mg/高分子聚合物的力学性能研究也有很多相关报道。刘德宝等采用造粒-注塑工艺制备了 3%Mg/聚乳酸(PLA)复合材料,Mg 粒子的加入,使拉伸强度和延伸率分别下降了 6%和 12.5%,但弯曲强度增加^[24]。苗剑飞使用粒料打印机制备了 PLA/PCL 复合材料的拉伸、弯曲和冲击样件,结果表明,加入 PCL 使 PLA 的拉伸弯曲性能降低,冲击性能提高^[25]。Engelberg 等对相对分子质量为 44 000 的 PCL 进行了力学测试,得到的拉伸强度为 16 MPa,拉伸模量为 400

MPa, 弯曲模量为 500 MPa^[26]。Kim 等进行了 PCL/HA 支架的拉伸性能测试, 抗拉强度和拉伸模量分别从 (1.25 ± 0.2) MPa 和 (5.71 ± 0.6) MPa 增大到了 (1.63 ± 0.1) MPa 和 (6.73 ± 1.6) MPa^[17], 质量分数为 15% 和 20% 的 HA 抗拉强度比 0 和 10% 的 HA 抗拉强度更高。本文力学研究结果与上述结果基本一致。在有关 PCL 和 Mg 的复合材料的机械性能测试方面, 大部分是针对支架的压缩强度和模量进行了测量, 添加物对基底材料性能影响的表征比较局限。本文针对 Mg/PCL 的材料挤出工艺做了系统性的研究, 对 Mg 粒子的加入对 PCL 的拉伸和弯曲性能的改善做了详细的说明。

目前, 在骨修复领域, PCL 及其复合材料的打印还主要集中在骨支架方面, 而本文打印的 Mg/PCL 狗下颌骨假体, 证明了材料挤出工艺能够完成个性化假体的生成制造。

6 结 论

Mg/PCL 复合材料在骨修复领域具有很好的应用前景。本文采用材料挤出工艺研究了不同打印参数对 PCL 及 Mg/PCL 机械性能的影响。在试验范围内, 结果显示, 纯 PCL 的拉伸强度和拉伸模量最大为 17.165 和 533.26 MPa, 弯曲强度和抗弯模量最大为 19.17 和 402.75 MPa。分别按 Mg 与 PCL 质量比为 1:10、2:10、3:10 进行试验, 得到不同温度、层厚和镁含量下的正交试验结果, 表明在试验范围内, Mg/PCL 的最大拉伸强度和模量为 17.18、869.15 MPa, 拉伸模量提高了 62.99%, 最大弯曲强度和抗弯模量为 24.05、776.12 MPa, 分别提高了 25.46% 和 92.70%。本文制造了应用于骨修复的 Mg/PCL 支架和狗下颌骨假体, 电镜图像显示复合材料表面比纯 PCL 更粗糙, Mg 的加入更有利于细胞增殖、分化和改善支架亲水性, 同时证明了本工艺个性化制造的可行性。

参考文献:

- [1] BROWN C. Osteoporosis: staying strong [J]. Nature, 2017, 550: S15-S17.
- [2] IQBAL M M. Osteoporosis: epidemiology, diagnosis, and treatment [J]. South Med J, 2000, 93(1): 2-18.
- [3] KAIUWE L, JOSEPH D G. Bioresorbable bone graft substitutes of different osteoconductivities: a histologic evaluation of osteointegration of poly(propylene glycol-cofumaric acid)-based cement implants in rats [J]. Biomaterials, 2000, 21: 757-764.
- [4] GEIGER M. Collagen sponges for bone regeneration with rhBMP-2 [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2003, 55: 1613-1629.
- [5] NAVARRO M, DEL VALLE S, MARTINEZ S, et al. New macroporous calcium phosphate glass ceramic for guided bone regeneration [J]. Biomaterials, 2004, 25(18): 4233-4241.
- [6] DOADRIO J C, ARCOS D, CABAAS M V, et al. Calcium sulphate-based cements containing cephalixin [J]. Biomaterials, 2004, 25(13): 2629-2635.
- [7] NAIR L S, LAURENCIN C T. Biodegradable polymers as biomaterials [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(8): 762-798.
- [8] 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.
- [9] WONG H M, CHU P K, LEUNG F K L, et al. Engineered polycaprolactone: magnesium hybrid biodegradable porous scaffold for bone tissue engineering [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2014, 24(5): 561-567.
- [10] WITTE F. The history of biodegradable magnesium implants: a review [J]. Acta Biomater, 2010, 6(5): 1680-1692.
- [11] ANDREA H. Role of magnesium in genomic stability [J]. Mutation Research, 2001, 475(1/2): 113-121.
- [12] JURGEN V. Magnesium nutrition and metabolism [J]. Molecular Aspects of Medicine, 2003, 24(1): 27-37.
- [13] SONG G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2007, 49(4): 1696-1701.
- [14] TSAI K Y, LIN H Y, CHEN Y W, et al. Laser sintered magnesium-calcium silicate/poly-ε-caprolactone scaffold for bone tissue engineering [J]. Materials, 2017, 10(1): 65.
- [15] ROH H S, LEE C M, HWANG Y H, et al. Addition of MgO nanoparticles and plasma surface treatment of three-dimensional printed polycaprolactone/hydroxyapatite scaffolds for improving bone regeneration [J]. Mater Sci Eng: C Mater Biol Appl, 2017, 74: 525-535.
- [16] WONG H M, WU S, CHU P K, et al. Low modulus Mg/PCL hybrid bone substitute for osteoporotic fracture fixation [J]. Biomaterials, 2013, 34(29): 7016-7032.

- [17] KIM J W, SHIN K H, KOH Y H. Production of poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite composite scaffolds with a tailored macro/microporous structure, high mechanical properties, and excellent bioactivity [J]. *Materials*, 2017, 10(10): 1123.
- [18] KOSORN W, SAKULSUMBAT M, UPPANAN P, et al. PCL/PHBV blended three dimensional scaffolds fabricated by fused deposition modeling and responses of chondrocytes to the scaffolds [J]. *J Biomed Mater Res; B Appl Biomater*, 2017, 105(5): 1141-1150.
- [19] DAVILA J L, DE FREITAS M S, NETO P I, et al. Fabrication of PCL/ β -TCP scaffolds by 3D mini-screw extrusion printing [EB/OL]. [2018-04-15]. https://www.researchgate.net/publication/283974172_Fabrication_of_PC.
- [20] 沈师, 陈明学. 3D 打印制备聚己内酯/I 型胶原组织工程半月板支架及其理化特性的研究 [J]. *中国修复重建外科杂志*, 2018, 32(9): 1205-1210.
- SHEN Shi, CHEN Mingxue. Study on the preparation of polycaprolactone/type I collagen tissue engineered meniscus scaffold by three-dimensional printing and its physiochemical properties [J]. *Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery*, 2018, 32(9): 1205-1210.
- [21] 刘文杰. ATBC 对 3D 打印用 PLA/PCL 线材的制备与性能的影响研究 [J]. *功能材料*, 2017, 48(11): 11168-11173.
- LIU Wenjie. Influence of addition of ATBC on the preparation and properties of PLA/PCL filaments of FDM 3D printing [J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(11): 11168-11173.
- [22] SINGH R, SINGH S, FRATERNALI F. Development of in-house composite wire based feed stock filaments of fused deposition modelling for wear-resistant materials and structures [J]. *Composites: Part B Engineering*, 2016, 98: 244-249.
- [23] HAQ R H A, BIN WAHAB M S. Fabrication process of polymer nano-composite filament for fused deposition modeling [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 465/466: 8-12.
- [24] 刘德宝, 孙丽丽, 唐怀超, 等. 镁/聚乳酸复合材料的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(2): 137-139.
- LIU Debao, SUN Lili, TANG Huaichao, et al. Preparation and characterization of Mg/PLA composite [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(2): 137-139.
- [25] 苗建飞. 3D 打印 PLA/PCL 复合材料的力学性能 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(2): 12-15.
- MIAO Jianfei. Mechanical properties of 3D printing PLA/PCL composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(2): 12-15.
- [26] ENGELBERG I, KOHN J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study [J]. *Biomaterials*, 1991, 12(3): 292-304.

(编辑 杜秀杰)

(上接第8页)

- [15] HUANG C, YAO J, ZHANG T, et al. Damping applications of ferrofluids [J]. *Journal of Magnetism*, 2017, 22(5): 103-112.
- [16] ODENBACH S. Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids [M]. Berlin, Germany: Springer, 2009: 123-132.
- [17] PINHO M, BROUARD B, GÉNEVAUX J M, et al. Investigation into ferrofluid magnetoviscous effects under an oscillating shear flow [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2011, 323 (18/19): 2386-2390.
- [18] LIU J. Analysis of a porous elastic sheet damper with a magnetic fluid [J]. *Journal of Tribology*, 2009, 131(2): 1230-1242.
- [19] 钱乐平. 磁性液体加速度传感器的理论及实验研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2017: 18-20.
- [20] 胡玉勇, 吕明, 王时英, 等. 关于敲击法测量材料固有频率及弹性模量的研究 [J]. *机械工程与自动化*, 2010(5): 88-89, 94.
- HU Yuyong, LÜ Ming, WANG Shiyong, et al. Measurement of material natural frequency and elastic modulus by knocking method [J]. *Mechanical Engineering & Automation*, 2010(5): 88-89, 94.

(编辑 杜秀杰)