论著

文章编号:1000-5404(2006)08-0798-03

羟基磷灰石/硅橡胶复合材料的制备及机械性能检测

王 科,樊东力,张一鸣 (第三军医大学新桥医院整形美容外科,重庆 400037)

提 要: 目的 制备可用于外科软组织填充的羟基磷灰石/硅橡胶复合材料,并对其机械性能进行测定与分析,寻求最适当的材料配比,以进行下一步生物学检测。**方法** 按共混法制备不同比例的羟基磷灰石/硅橡胶复合物,按国家标准要求对其进行扯断强度、扯断伸长率、永久变形率(3 min)、撕裂强度、硬度(邵氏A)测定,对其机械性能加以评价,并进行统计学分析。**结果** 随着硅橡胶内羟基磷灰石含量的增加,硅橡胶的硬度逐渐提高,各项机械性能逐渐下降。**结论** 当羟基磷灰石比例为30~50份时,机械性能与纯硅橡胶相当,而70份以上则性能下降,不能用于填充。

关键词: 羟基磷灰石;硅橡胶;复合材料;机械性能

中图法分类号: R318.08;R62 **文献标识码**: A

Preparation and assessment of mechanical properties of complex material—hydroxyapatite/silicone rubber

WANG Ke, FAN Dong-li, ZHANG Yi-ming (Department of Plastic and Cosmetic Surgery, Xinqiao Hospital, Third Military Medical University, Chongqing 400037, China)

Abstract: Objective To prepare complex material—hydroxyapatite/silicone rubber (HA/SR) used in filling parenchyma and to measure and analyse its mechanical properties, looking for proper proportion of material. **Methods** The complex material was mixed based on different proportion (the HA/SR mass ratio of 23%, 33.3% and 41%), and its respective properties were tested according to national standard and performed statistical analysis. **Results** With the increasing proportion of hydroxyapatite in complex material, the rigidity of complex material enhanced gradually, but the mechanical property decreased. **Conclusion** If the HA/SR mass ratio was 23% to 33.3%, the mechanical properties of complex material are equal to that of pure SR. If the HA/SR mass ratio was over 41%, the mechanical properties of complex material decrease so that the complex material can not be used in filling.

Key words: hydroxyapatite; silicone rubber; complex material; mechanical property

羟基磷灰石和硅橡胶均为临床常用的填充材料。羟基磷灰石是无机非金属材料中磷灰石类最重要的材料之一。以其优良的生物相容性、无毒、无刺激性无排斥反应、可与骨组织发生化学性结合等特点而受到广泛应用。而整形医用硅橡胶为二甲基硅氧烷,理化性质稳定,易于模压成形,是良好的植入体,易于塑形、消毒及保存。两者也各有缺点:羟基磷灰石质脆易碎而且颗粒状的可塑形性较差;硅橡胶组织结合性较差,易形成包膜,包膜在一定条件下可发生挛缩,且包膜内有炎性细胞浸润[1]。国内有学者设想将硅橡胶与粉末型羟基磷灰石复合,复合物机械性能欠佳。为能综合两者优点,得到机械性能、生物性能优良且能随意塑形的羟基磷灰石/硅橡胶复合物,我们采用四川大学无机材料系提供的粒径为50~100 μm的羟基磷灰石颗粒与硅橡胶复合,改变其复合比例,对复合材料的物理机械性能进行了初步评价,通过试验选出最佳机械性能的复合物。

1 材料与方法

1.1 材料

甲基乙烯硅橡胶作为对照组;2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷,成都晨光化工厂提供;50~100 μm的羟基磷灰石粉末,四川大学无机材料系制备。

1.2 设备

R2006激光粒度分析仪(济南润之科技有限公司);10吨电子万能材料试验机(德国产);邵氏A硬度计(XHS型)(营口市材料试验机厂);裁片机、真空箱、恒温箱。

作者简介:王 科(1977-),男,四川省宜宾市人,硕士研究生,医师,主要从事复合生物材料的研制和性能方面的研究。电话:(023)68774647, E-mail: keder@sina.com

通讯作者:樊东力,电话:(023)68755494; E-mail:dlfan@mail.tmmu.com.cn

收稿日期:2005-07-25;修回日期:2005-10-25

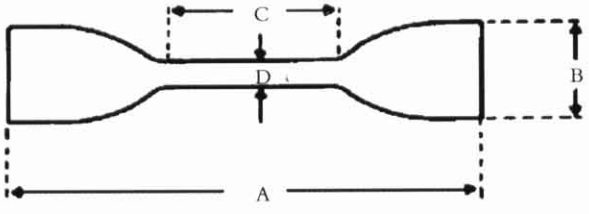
1.3　方法

1.3.1　羟基磷灰石的制备　　本试验制备复合材料所需的羟基磷灰石是采用湿法制备,在 700 ~ 1 100 ℃之间进行烧结成块状,并研磨成 50 ~ 100 μm 的颗粒(由四川大学无机材料系直接提供),并用粒度分析仪对其精确分析。

1.3.2　共混法制备羟基磷灰石/硅橡胶复合物　　采用甲基乙烯硅生胶经处理后的基胶在硫化作用阶段加入不同比例的羟基磷灰石颗粒,交联剂选择 2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二叔丁基过氧化己烷(DBPMH),在小型开放式炼胶机中捏合均匀,在 170 ℃,相对湿度为(50 ± 5)% 条件下倒入固化平板模具(120 mm × 800 mm × 3 mm),10 min 后置入真空泵,在 -0.1 MPa状态下维持 20 min,置恒温箱 70 ℃固化 1.5 h 后选择表面平整、无缺陷和损伤、无明显杂质的试件进行下一步测试。两者比例选择羟基磷灰石为 30 份(质量比 23%)、50 份(质量比 33.3%)、70 份(质量比 41 %)。

1.3.3　试件硬度测定　　邵氏 A 硬度计分别对 3 种试件进行硬度测定,试样规格为 35 mm × 15 mm × 6 mm,试样表面光滑,测试面与其相对面平行,方法按照 GB/T528《硫化橡胶邵氏 A 硬度的测定》进行。

1.3.4　测量扯断强度、扯断伸长率　　按照 GB/T528《硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能测定的规定》,试样设计为哑铃状试样(图 1)。



A: 75 mm B: 12.5 mm C: 25 mm D: 4 mm

图 1　哑铃状试样示意图

1.3.5　测量撕裂强度　　按照 GB/T528 的规定,试样设计为圆弧形(图 2)。

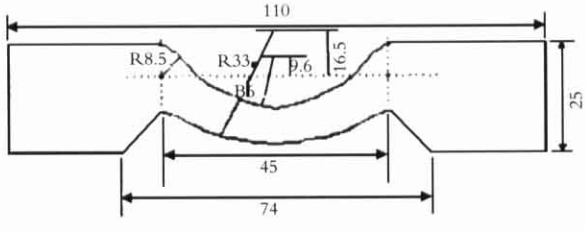


图 2　圆弧形撕裂强度试样尺寸示意图(mm)

1.4　统计学处理

采用 SPSS 统计软件对结果进行方差分析,SNK - q 检验。

2　结果

羟基磷灰石颗粒经激光粒度分析仪测定粒度分布结果如图 3。

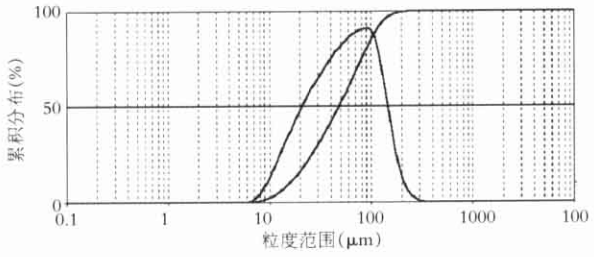


图 3　羟基磷灰石颗粒粒度分布图

纯硅橡胶、羟基磷灰石/硅橡胶复合物扫描电镜观察见图 4、5。

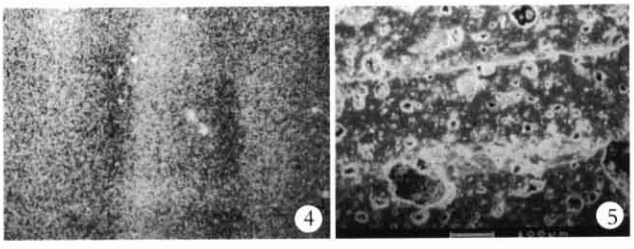


图 4　纯硅橡胶　(×100)

图 5　羟基磷灰石/硅橡胶复合物　(×100)

复合物中可见均匀分布的大小约为 30 ~ 130 μm 的羟基磷灰石颗粒。纯硅橡胶对照组记作 SR、30 份羟基磷灰石的复合物记作 30-HA、50 份羟基磷灰石的复合物记作 50-HA、70 份羟基磷灰石的复合物记作 70-HA。

3 种比例的复合物与对照组机械性能的测定结果见表 1、2。

表 1　各试样邵氏硬度与撕裂强度实验结果 ($\bar{x} \pm s$)

样本	邵氏硬度	撕裂强度 (kN/m)
SR	30 ±4.8	18.1 ±2.8
30-HA	33 ±3.1[b]	17.6 ±2.6[b]
50-HA	38 ±5.2[a]	17.3 ±3.1[b]
70-HA	44 ±4.3[a]	16.3 ±2.6[a]

a: $P < 0.05$,与 SR 比较;b: $P > 0.05$ 与 SR 比较

表 2　各试样扯断强度、扯断伸长率、永久变形率实验结果 ($\bar{x} \pm s$)

样本	扯断伸长率(%)	扯断强度(MPa)	永久变形率(%)
SR	540 ±32	4.0 ±0.28	3.8 ±1.1
30-HA	483 ±33[b]	3.3 ±0.20[a]	4.3 ±1.0[b]
50-HA	365 ±33[a]	2.8 ±0.31[a]	4.6 ±1.5[b]
70-HA	272 ±38[a]	2.1 ±0.35[a]	5.8 ±0.9[a]

a: $P < 0.05$; b: $P > 0.05$,与 SR 比较

3　讨论

纯的 HA 是一种脆性材料。与人的皮质骨相比 HA 韧性低而弹性模量高,在具体应用中还存在着一些缺陷,例如:块状 HA 质硬、脆性大、韧性差,不易雕刻;粒状 HA 用于填充牙槽嵴,充填颌骨时存在颗粒游

走、移位、凝固时间长、塑形后近期形状不稳定、易发生变形等[2]。为了提高材料的力学性能以及完善其自身的理化性质以达到和人体组织完全相容，常常引入其他将 HA 与不同材料复合，集中多种材料的优势，才能更好适应临床需要[3]。

硅橡胶是一种惰性物质。经研究表明固体硅橡胶在植入人体 3 周后，组织不能长入体内，在其周围形成包膜，在假体包膜内可见到大小不等的、呈空泡状的硅橡胶圆形异物，其周围有炎性细胞浸润。同时随时间的延长，一些非致病菌可能转变为致病菌，引起局部炎症等病变，导致手术失败并给患者带来极大痛苦[4]。并且，其包膜在一定条件下可发生挛缩，是硅橡胶临床应用的主要并发症之一。

我们研究两者复合的意义，在于利用硅橡胶的生物惰性和良好的塑形性，作为外科手术中各类组织的填充支架和假体；羟基磷灰石作为改变该支架表面性状的物质，使硅橡胶具有良好的生物相容性，制成一种新型的组织填充物。

据文献报道，颗粒粒径在 37 ~ 150 μm 之间的生物陶瓷具有最好的生物相容性[5]，我们本次采用的羟基磷灰石，据测定平均粒度 57.84 μm，87% 的颗粒粒径在 15 ~ 149 μm 以内，基本符合试验要求。同时，羟基磷灰石颗粒是采用湿法制备，在 700 ~ 1 100 ℃之间进行烧结成块状，并研磨而成的颗粒，理化性质稳定，在硅橡胶炼胶过程中，170 ℃的条件下不会发生理化性状的改变。通过电镜观察，我们认为，羟基磷灰石生物陶瓷粉末均匀地分布在硅橡胶内，任意修剪塑形均可保证硅橡胶表面均匀覆盖羟基磷灰石颗粒。

硬度表示硅橡胶的软硬程度。人体鼻软骨硬度通常为 35 左右的邵氏硬度，耳软骨为 28 左右，Lewis[6] 认为理想的赝复材料硬度（邵氏 A）为 25 ~ 35 单位。医用填充硅橡胶作为植入体内的赝复材料，要求其除具备一般赝复材料的机械性能外，对硬度有特殊要求，我们本次对照组采用软组织填充用硅橡胶，经测定硬度为 30 ±4.8 邵氏硬度，而复合物的硬度与羟基磷灰石质量分数成正比，当羟基磷灰石质量分数为 41 % 时，硬度达到 44 ±4.3 邵氏硬度，我们认为其已不适合作为软组织填充材料。

对硅橡胶拉伸性能的测定，是鉴定其质量的有效测试方法，其中可以得到硅橡胶扯断强度、永久变形率和扯断伸长率等机械性能指标。实验结果显示，永久变形率方面，30-HA、50-HA 硅橡胶与对照组无显著差异，而 70-HA 最差；4 者的扯断强度与对照组均有明显差异，70-HA 最差；在扯断伸长率指标方面，30-HA 硅橡胶优于 50-HA 硅橡胶，50-HA 硅橡胶优于 70-HA 硅橡胶，30-HA 硅橡胶与对照组无显著差异，而 70-HA 最差。要想真正获得高扯断伸长率，则必须要求其具有较高的拉伸强度，以保证在形变过程中不因强度不够而导致破坏。

撕裂强度指试样被撕裂时，单位厚度所承受的负荷。它也是衡量硅橡胶制品耐用性能的重要指标。从临床角度看，高撕裂强度比高扯断强度更为重要，它保证修复体的薄弱边缘也具有很好的抗撕裂应力性能。本试验测得纯硅橡胶的撕裂强度为 18.1 kN/m，30-HA 硅橡胶的撕裂强度为 17.6 kN/m，50-HA 硅橡胶的撕裂强度为 17.3 kN/m，70-HA 硅橡胶的撕裂强度为 15.3 kN/m，30-HA 和 50-HA 与对照组无显著差异。可以认为，30-HA 和 50-HA 硅橡胶在撕裂强度指标方面，均具有较好的性能，特别是修复体的薄弱边缘，具有和纯硅橡胶相差无几的抗撕裂应力能力。

综上所述，我们本次设计的 3 种比例的羟基磷灰石/硅橡胶复合物，硬度上看 30-HA、50-HA 基本可以满足软组织填充的需要，尤其是面部鼻部、额部的填充。从拉伸性能来看，随着羟基磷灰石质量比的增加，复合物的拉伸性能呈下降趋势。有学者报道，HA 质量分数在 50 % 以下，拉伸强度会随羟基磷灰石增加而增大；羟基磷灰石质量分数在大于 50 % 时，材料的拉伸强度才会下降，与本次试验结果不相同。究其原因，由于我们采用的是 50 ~ 100 μm 的颗粒而非羟基磷灰石粉末，对硅橡胶没有补强作用，颗粒越大，其加入硅橡胶后机械性能越差，所以本次试验没有采用更大粒径的羟基磷灰石颗粒。而撕裂性能是硅橡胶作为填充材料的重要指标，30-HA、50-HA 与对照组无明显差异。从本次制备的复合物来看，30-HA、50-HA 两种复合物基本和纯硅橡胶机械性能相当，可以进入下一步生物学检测。

参考文献：

[1] ERLICH M A, PARHISCAR A. Nasal dorsal augmentation with silicone implants [J]. Facial Plast Surg, 2003, 19(4): 325 - 330.

[2] FURUZONO T, WANG P L, KOREMATSU A, *et al*. Physical and biological evaluations of sintered hydroxyapatite/silicone composite with covalent bonding for a percutaneous implant material [J]. J Biomed Mater Res, 2003, 65B(2): 217 - 226.

[3] 徐启文，黄岳山，吴效明. 羟基磷灰石复合材料的研究进展[J]. 上海生物医学工程，2003，24 (1)：39 - 42.

[4] 邹丽剑，朱 昌. 硅橡胶在美容整形应用中的并发症及其预防[J]. 实用美容整形外科杂志，1999，10(5)：273 - 276.

[5] 傅小妮，季金苟，冉均国，等. 双相钙磷生物陶瓷研究进展 [J]. 化工进展，2004，23 (2)：158 - 161.

[6] LEWIS D H, CASTLEBERRY D J. An assessment of recent advances in external maxillofacial materials[J]. J Prosthet Dent, 1980, 43(4): 426 - 432.

（编辑 陈聪连）