

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.006

光固化3D打印制备PLA/ β -TCP生物支架及性能

王波群¹, 揭晓华², 雷芳¹, 李奖¹

(1. 东莞职业技术学院智能制造学院, 广东东莞 523808; 2. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 为制备表面具有沟槽纹路结构、粗糙度可调控、压缩强度高的骨组织工程支架, 解决传统的活塞挤出式3D打印难以获得具有可控纹路的纤维表面特征的问题, 以光固化生物基聚乳酸(PLA)、 β -磷酸三钙(β -TCP)为原料, γ -(2, 3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷偶联剂为改性剂, 采用球磨搅拌法制备 β -TCP含量不同的PLA/ β -TCP浆料, 结合液晶显示器(LCD)式光固化3D打印技术制备多孔生物支架, 采用旋转流变仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、选区电子衍射花样、傅里叶变换红外光谱仪、压缩试验等手段对制备的材料和支架进行了表征。并进行流变特性分析、孔隙率计算、断面形貌观察与X射线能谱成分分析。系统研究了不同 β -TCP含量的PLA/ β -TCP浆料的流变性能与LCD光固化3D打印制备工艺, 及对生物支架的表面形态、微观结构和压缩强度的影响。结果表明, 随着 β -TCP含量的增加, 生物支架的孔隙率降低, PLA/ β -TCP浆料中颗粒数量增加, 导致低剪切速率下粗糙度和黏度增加; 此外, 支架纤维表面表现出不同规则的沟槽、粗糙表面特征, 压缩强度随着 β -TCP含量的增加先增加后降低, 当 β -TCP质量分数为10%时, 支架压缩强度最高。

关键词: 聚乳酸/ β -磷酸三钙; 液晶显示器式光固化; 3D打印; 生物支架; 结构及性能

中图分类号: TQ320.662 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0032-07

Preparation and Properties of PLA/ β -TCP Bio-scaffolds Based on Photocurable 3D Printing

Wang Boqun¹, Jie Xiaohua², Lei Fang¹, Li Jiang¹

(1. School of Advanced Manufacturing Technology, Dongguan Polytechnic College, Dongguan 523808, China;

2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract : In order to prepare a PLA/ β -TCP bone tissue engineering scaffold with grooving texture, adjustable roughness and high compressive strength, and solve the problem that it is difficult to obtain fiber surface characteristics with controllable texture by traditional piston extrusion 3D printing, photocurable bio-based polylactide, β -tricalcium phosphate as raw material and γ -(2, 3-epoxypropoxy)propyltrimethoxysilane coupling agent as modifier were used. PLA/ β -TCP slurry with different β -TCP content was prepared by ball milling and stirring method, and the porous biological scaffold was prepared by Liquid Crystal Display photocuring 3D printing technology. The materials and the scaffold were characterized by rotating rheometer, scanning electron microscope, transmission electron microscope, selected electron diffraction pattern, infrared spectrometer and compression test. Rheological characteristics, porosity calculation, surface profile observation and Energy Dispersive Spectroscopy component analysis were also carried out. The rheological properties of PLA/ β -TCP slurry with different β -TCP content and the preparation process of LCD photocuring 3D printing were systematically studied, and the effects on the surface morphology, microstructure and compressive strength of biological scaffolds were also studied. The results show that the porosity of the biological scaffold decreases and the number of particles in the PLA/ β -TCP slurry increases with the increasing of β -TCP content, resulting in increased roughness and viscosity at low shear rates. In addition, the fiber surface of the scaffold shows different regular grooving and rough surface characteristics, and the compressive strength first increases and then decreases with the increase of β -TCP content, and the strength of the scaffold is the highest when the β -TCP content is 10%.

Keywords : polylactide/ β -tricalcium phosphate ; photocurable by liquid crystal display ; 3D printing ; bio-scaffolds ; micro-structure and property

基金项目: 2019年度广东省普通高校特色创新类项目(2019GKTSCX139), 东莞职业技术学院科研基金项目(2019a12)

通信作者: 王波群, 副教授, 主要从事3D打印工艺与新材料的研究

收稿日期: 2023-04-28

引用格式: 王波群, 揭晓华, 雷芳, 等. 光固化3D打印制备PLA/ β -TCP生物支架及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8):32-38.

Wang Boqun, Jie Xiaohua, Lei Fang, et al. Preparation and properties of PLA/ β -TCP bio-scaffolds based on photocurable 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8):32-38.

利用3D打印技术制备组织工程支架,可以实现材料孔径、孔隙率、贯通性的调控,为研究组织工程生物支架提供了新的成型方法,同时也为临床上选择合适的材料提供了技术支持^[1]。其中,液晶显示器(LCD)技术是基于三维数字模型、分层数据信息,利用液晶屏LCD成像原理,由计算机程序提供图像信号,在液晶屏幕上出现选择性的透明区域和紫外光透过透明区域,照射树脂槽内的光敏树脂进行曝光固化,由此逐层固化上升打印立体模型。相比于其它3D打印技术,该技术成型速度快、精度高,对支架的尺寸和表面结构更可控^[2-4]。

聚乳酸(PLA)拥有良好的生物降解性、组织相容性、生物安全性等,常被作为骨固定的首选高分子材料,但其初始力学性能差、韧性差、降解速度无法准确控制等缺陷限制了其进一步的应用^[5-7]。常通过构造PLA基复合材料进行增强改性来达到提高强度、降解速率调控的目的。而磷酸钙盐类化合物是目前应用最为广泛的生物降解陶瓷材料,特别是 β -磷酸三钙(β -TCP)在生物体内具有良好的生物活性与适中的降解速度^[8-10]。一些研究学者用熔融共混或者溶液混合制备PLA基复合材料,然后用3D打印的各种挤出技术制备生物支架,并对PLA/ β -TCP复合材料的降解速度、力学性能的衰减及生物相容性进行了诸多研究^[11-14]。

然而,制备表面具有可控的仿生取向微孔结构支架一直是PLA基复合材料制备支架的难题,在目前使用广泛的活塞挤出式3D打印方式中,由于高分子材料存在挤出胀大现象,挤出的纤维通过加工出的微沟槽喷嘴成型后纹路基本消失,而LCD光固化3D打印技术能实现微米级层厚参数的设置、面曝光固化成型,再结合光固化生物基PLA/ β -TCP浆料的特性,成功地制备出精度高、纤维表面带有纹路和粗糙度的PLA/ β -TCP骨支架,同时揭示了PLA/ β -TCP浆料材料体系从流变特性、3D打印工艺、支架纤维表面微观结构到压缩强度的规律,为研究基于LCD光固化3D打印制备生物基PLA复合材料的生物支架提供了很有价值的实践参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

光固化生物基PLA:LCD环保生物基eResin-PLA,孝感市易生新材料有限公司;

β -TCP粉末:平均粒径1.2 μm ,医用级,南京埃

普瑞材料有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,南京创世化工助剂有限公司;

无水乙醇:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

3D打印机:LD-002R型,深圳市创想三维科技股份有限公司;

电子万能试验机:AGS-X型,岛津仪器有限公司;

旋转流变仪:Anton-paar MCR702型,奥地利安东帕公司;

行星式球磨机:YXQM-2L型,长沙米淇MITR仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):COXEM EM-30型,日本库赛姆株式会社;

透射电子显微镜(TEM):JEOL/JEM-F200-TFEG型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

β -TCP改性:首先向烧杯中加入100 mL无水乙醇,1 mL KH-560,50 g β -TCP粉末,然后在温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中磁力搅拌6 h,离心过滤去除溶剂,在55 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥24 h,研磨后过200目筛,最终得到处理后的 β -TCP陶瓷粉体,记为 β -TCP-KH。

PLA/ β -TCP浆料制备:首先把 β -TCP-KH粉末按照不同的质量分数(0%,10%,20%,30%,35%)加入到用烧杯盛装的光固化生物基PLA溶液中,然后在超声条件下振动搅拌30 min,将搅拌混合后的浆料放入球磨罐中采用行星式球磨机以300 r/min的转速进行混炼,混炼时间为6 h;将研磨混炼结束得到的浆料放进真空除泡机中进行脱气处理,直至表面不再产生明显的气泡为止,使用筛网过滤球磨珠得到成分均匀的3D打印的PLA/ β -TCP浆料,最后转移至遮光瓶中避光保存备用,按照 β -TCP-KH质量分数顺序分别命名为浆料1~5。

生物支架3D打印:将5种不同质量比的PLA/ β -TCP浆料分别用3D打印机制备直径10 mm、高度6 mm、纤维直径400 μm 、左右间隙400 μm 、上下间隙为400 μm 的生物支架,结构见图1。

1.4 性能测试

流变特性测试。利用旋转流变仪在室温下分别测试PLA/ β -TCP浆料1~5的流变性能。

采用浸泡介质法测定支架的孔隙率^[15-16]。先用

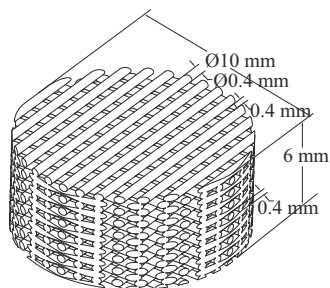


图1 生物支架的结构

游标卡尺测量试样的主要尺寸,计算其体积,用电子天平称量试样在空气中的质量(m_1),然后浸入介质(实验采用无水乙醇)使其饱和,采用加热鼓入法或减压渗透法使介质充分填满多孔材料的孔隙。浸泡一定时间充分饱和后取出试样,用滤纸小心擦去表面的介质,再用天平称其在空气中的总质量(m_2),按式(1)计算孔隙率。

$$P = [(m_2 - m_1) / \rho V] \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为孔隙率,%; ρ 为液体介质的密度,单位 g/cm^3 ; V 为试样的自然堆积体积,单位 cm^3 。

TEM表征。研磨制备试样,采用TEM对支架纤维表面颗粒进行选区电子衍射花样表征。

SEM表征。喷金后采用SEM观察3D打印支架纤维的结构、表面和压缩断裂断面形貌。

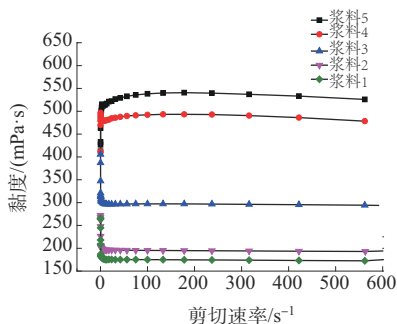
力学性能测试。按GB/T 1041—2008采用万能力学试验机测定支架试样的压缩强度,加载速度为 $1 \text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 浆料的流变性能

图2为浆料1~5对应的黏度-剪切速率曲线,可以看出,浆料1~3的黏度随剪切速率的增大而减小,而后趋于平稳,不同 β -TCP含量的料浆呈现剪切变稀现象,主要原因是固含量在不高的情况下,浆料依然保留PLA溶体的基本特性;但随着 β -TCP成分的增加,其质量比达到30%时,浆料4~5的黏度先随剪切速率增大而增大,然后缓慢降低也趋于平稳,这主要由于分散在料浆中的 β -TCP颗粒数量增加,料浆中的有机物介质的相对含量降低,在料浆受剪切应力过程中,颗粒相互摩擦碰撞的几率增加,当浓度不断升高并接近最紧密排列时,两层间的相对运动将使颗粒偏离最紧密排列,体积有所增加,需消耗额外能量,在开始阶段宏观上表现为料浆黏度的增加,当剪切速率增大达到 80 s^{-1} 时,陶瓷颗粒铺展开后,流体还是以PLA基体为主,呈现假塑性流

体性质,黏度会缓慢地降低。

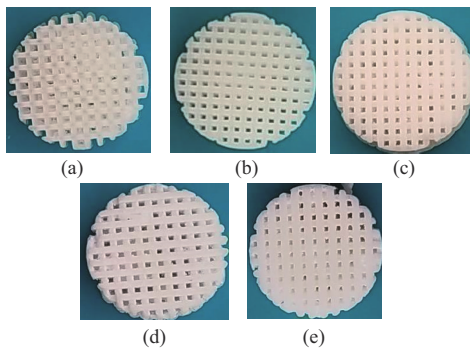
图2 不同比例PLA/ β -TCP浆料的流变曲线

2.2 生物支架的制备

首先,将浆料1~5分别放入均质机搅拌 10 min 后,倒入3D打印机的料槽,按照表1设置参数,启动LCD光固化3D打印机, β -TCP陶瓷浆料在 405 nm 波段的光面曝光下发生光固化反应单层固化成型于基板上,浆料流动补充后,基板再次下压于面曝光膜上,继续进行下一层模型分层图像成型,层层固化叠加后制备出5种成分与模型一致的六面贯通生物支架,将浆料1~5对应制备出的支架分别命名为支架1~5,然后从基板取出支架后用无水乙醇冲洗干净其表面浆料,最后在紫外灯箱进行二次固化 15 min ,制备的支架如图3所示。但浆料6 (PLA-40%TCP)多次打印均未能成型,这是因为在成型过程中,高黏度的浆料会在表面张力作用下发生自然

表1 LCD 3D打印机制备支架参数

参数	数值
层高/ mm	0.05
底部提升距离/ mm	5
起重距离/ mm	5
底部层数/层	2
曝光时间/ s	1
底部曝光时间/ s	12
底部提升速度/ $(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$	50
提升速度/ $(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$	50
回缩速度/ $(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$	150



a—支架1;b—支架2;c—支架3;d—支架4;e—支架5

图3 3D打印不同配比的PLA/ β -TCP生物支架

团聚,不利于均匀料层的铺展,在成型具有精细结构部件时易引入边缘缺损、气孔等缺陷,并且浆料黏度越高,越易形成上述缺陷,同时会影响坯件的成型精度。

2.3 3D打印生物支架的孔隙率与形貌

(1)孔隙率。

图4为采用浸泡介质法测量计算出的孔隙率,支架1的孔隙率为48.6%,接近理论值50%,存在偏差的原因是考虑打印过程中上下纤维更好地黏结,支架每根纤维设置的实际间距为0.38 mm,较理论间距(0.40 mm)小,相当于式(1)中的自然堆积体积变大,导致支架的孔隙率变小。随着 β -TCP用量的增多,支架的每根纤维表面附着了大量的陶瓷颗粒,多孔支架间隙被部分占据,进而导致孔隙率下降。

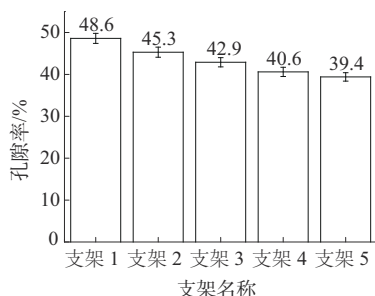


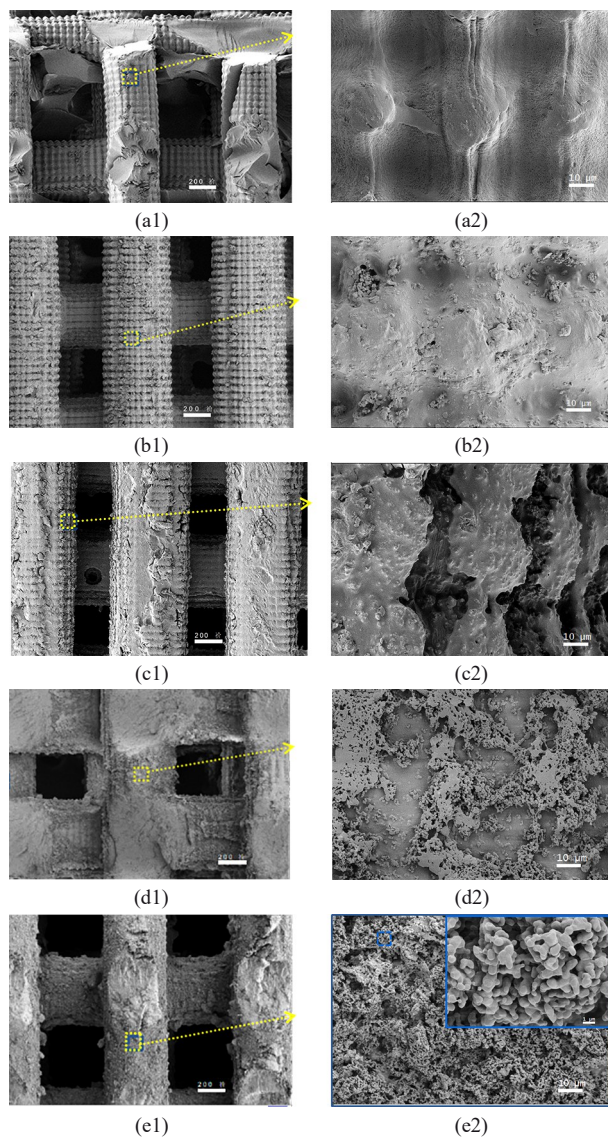
图4 支架1~5的孔隙率

(2)支架结构与微观形貌。

生物支架的纤维表面粗糙度和形态是影响细胞黏附和定向分化的重要因素,图5是支架1~5的SEM宏观结构、纤维表面微观形貌,可以看出,通过LCD光固化3D打印的支架纤维表面都出现“树皮状”纹路,纯PLA微沟槽明显,支架2~5纤维表面附着了颗粒变得粗糙,且微区表面粗糙度随着 β -TCP含量增多不断增大,结构表现为沟槽或微孔洞形式。选取表面白色颗粒制样进行选区电子衍射分析,其TEM照片和衍射花样如图6所示,对其标定结果符合六方晶体结构特征,结合晶格常数分析并对照PDF卡片,证实该颗粒为 β -TCP。

纤维表面纹路结构由面曝光的层厚参数决定,可以在微米尺度可控,有规律的粗糙表面是由 β -TCP颗粒度决定,均匀混合在浆料里面的陶瓷颗粒在PLA固化时一起成型,这种可控结构对于细胞的黏附和定向分化具有很好的应用价值,也是目前生物挤出式3D打印技术无法实现的。

对支架2~5进行SEM面扫描和差示扫描量热分析,见图7和表2,结果表明,随着支架中 β -TCP质



a1, a2—支架1放大50倍、1 000倍;
b1, b2—支架2放大50倍、1 000倍;
c1, c2—支架3放大50倍、1 000倍;
d1, d2—支架4放大50倍、1 000倍;
e1, e2—支架5放大50倍、1 000倍

图5 支架的宏观结构、表面形貌

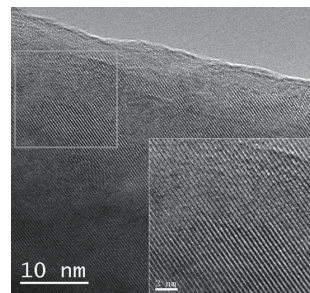
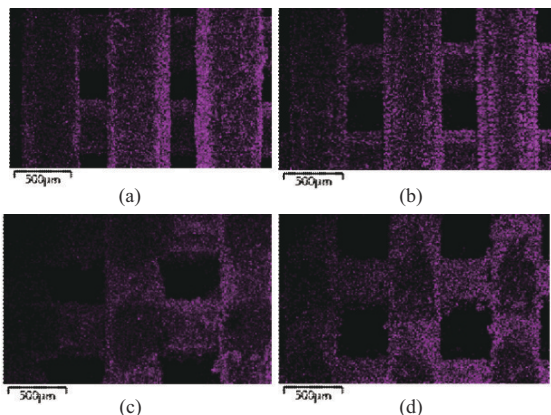


图6 颗粒的选区电子衍射花样

量分数的增加,附着在支架纤维表面的颗粒Ca质量分数增大,但其质量分数均小于对应支架的 β -TCP

含量,形成了其质量分数与表面形貌的对应关系。



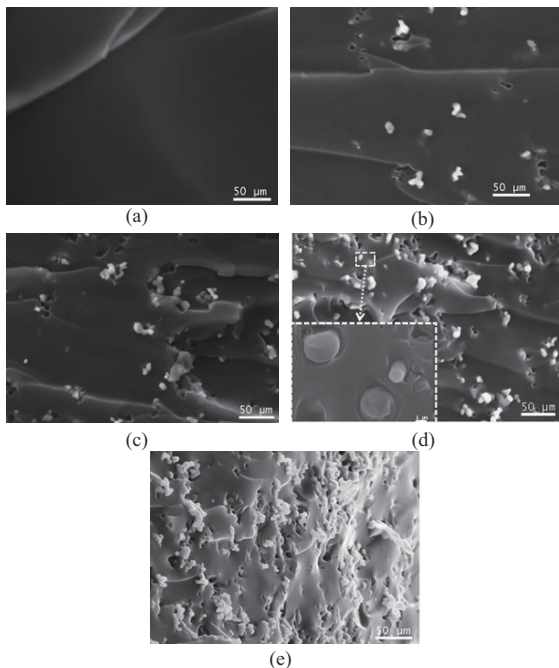
a—支架2;b—支架3;c—支架4;d—支架5

图7 面扫描后Ca元素分布图

表2 Ca质量分数 %

项目	支架2	支架3	支架4	支架5
Ca质量分数	9.32	10.84	11.94	16.91

图8为生物支架1~5进行压缩试验后的断面形貌,可以看出随 β -TCP质量分数的增加到30%,其颗粒均能较好地分布在PLA基体中,两者的黏合界面较好,从图9的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图可以看出,加入硅烷偶联剂KH-550的PLA-30% β -TCP,主要基团的红外特征吸收峰明显增强,由于硅烷偶联剂的硅烷氧基或水解后的硅羟基和无机物表面羟基结合,而另一羰基有机基团和有机高分子化合物生成共价键,可使两种性能差异很大的材



a—支架1;b—支架2;c—支架3;d—支架4;e—支架5

图8 生物支架1~5压缩断裂断面形貌(放大5 000倍)

料界面偶联起来,从而改善了颗粒的分散性和浆料流动性并且增强了界面黏合作用。当 β -TCP质量分数达到35%时,截面上单位面积内 β -TCP颗粒分布不断增多,颗粒团聚的概率也在增加,颗粒没有从中间断裂,而是从较弱的一侧拉出,形成断裂面上的空洞化,断裂沿着基体和颗粒边界产生。

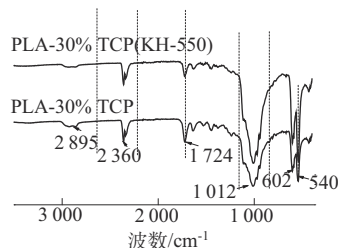


图9 PLA-30% β -TCP和PLA-30% β -TCP(KH-550)的FTIR图

对 PLA-30% β -TCP 和 PLA-30% β -TCP (KH-550)两种材料进行FTIR分析,见图9。 β -TCP图谱中 PO_4^{3-} 特征吸收峰出现在476, 540, 602, 964, 1 029~1 091 cm^{-1} 处。PLA图谱中酯类特征吸收峰出现在1 012, 1 724 cm^{-1} 处,碳氢键的特征吸收峰出现在2 895 cm^{-1} 处。然而PLA-30% β -TCP复合材料的FTIR光谱图中,同时出现了 β -TCP和PLA的特征吸收峰,说明复合前后两种单组分材料的化学组成并未发生显著的变化。但可以明显看出这些特征峰均向低波数方向发生了红移现象,表明两者之间必定发生了相互作用,对比两者的FTIR光谱图,可以看出,经偶联剂KH-550改性后的材料在波数2 895 cm^{-1} 附近处均改变了原始的吸收峰,该峰归属于KH550上的 $-\text{CH}_2$ 的吸收峰,这说明 β -TCP的表面存在KH-550。可以看到540 cm^{-1} 处的吸收峰增强,因为KH-550与 β -TCP中的羟基形成的共价键 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$,同时在1 012 cm^{-1} 处酯类的特征峰也出现增强,偶联剂在共混时同时与PLA形成共价键。这样作为“键桥”使 β -TCP与PLA基体相容性提高,复合材料两相间的界面结合更为牢固。

2.4 3D打印生物支架的压缩强度

图10为不同 β -TCP用量的3D打印PLA/ β -TCP生物支架压缩试验的应力-应变曲线。可以看出,在初始阶段应力与应变成正比例关系,发生弹性变形;随着压缩的进行,应力-应变曲线逐渐变得平缓,发生塑性变形,这主要是由于3D打印的生物支架是六面通孔具有较高孔隙率的结构,在应力变化较小情况下发生应变增大;当应变在35%~40%区间

内,对应的应力出现突然的下降,支架1~5发生不同程度的坍塌;应变大于60%时,生物支架慢慢被压实,此时应变变化较小,而应力急剧增加。

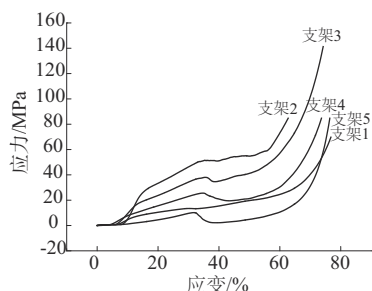


图10 PLA/ β -TCP支架1~5的应力-应变曲线

图11为TCP含量不同的PLA/ β -TCP生物支架的压缩强度和对应的应变。可以看出, β -TCP的适量加入均能提高生物支架的压缩强度,随着其用量的增加,支架的压缩强度呈先升高后降低的趋势,且 β -TCP质量分数为10%时达到最大值51.4 MPa,此时的应变为31.4%。这是由于椭圆状结构的 β -TCP陶瓷颗粒在体系中承载负荷且具有较高的压缩强度,当适量添加到PLA基体并均匀分散后,在压缩过程中 β -TCP能够吸收并传递外界压缩力,从而提高了单位受力面积的负载能力,同时从图8压缩断裂断面形貌可看出 β -TCP质量分数不超过30%时,颗粒与PLA基体能形成较好的界面,可以分担附近的区域应力,避免了压缩应力过于集中,从而增强了PLA-10% β -TCP复合材料的压缩强度。但当 β -TCP质量分数达到35%时,浆料体系中易形成颗粒团聚体且之间的结合力很小,固化后会导致在材料中形成微裂纹源,当生物支架受到挤压时,这些微裂纹会扩展开来,使得体系的压缩强度降低。

因此,因此,在基于LCD光固化3D打印的PLA/ β -TCP浆料配置过程中,添加适量 β -TCP可以很好地提升支架的压缩性能,但是过量则容易产生团聚现象,使得材料的压缩强度降低。

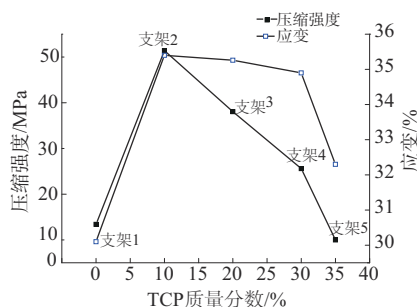


图11 PLA/ β -TCP支架1~5的压缩强度和对应的应变

3 结论

(1)采用LCD光固化技术能够制备出生物相容性好,孔隙率、纤维表面纹路和粗糙度可控,生物相容性好, β -TCP质量分数为0%~35%的PLA/ β -TCP骨损伤修复生物支架。

(2)随着 β -TCP含量的增加,PLA/ β -TCP浆料的流变特性呈非牛顿流体性质,随固含量的增加,浆料4~6中 β -TCP颗粒度增多导致在剪切速率低的时候存在摩擦,表现黏度增大;生物支架的孔隙率不断减少,但可以通过调整支架纤维间距达到孔隙率的可控。

(3)随 β -TCP含量的增加,支架纤维表面纹路取向趋向模糊,光滑的微沟槽表面慢慢被附着的 β -TCP颗粒掩盖,进而表面粗糙度越来越高,这有利于细胞的铺展,是传统挤出式生物3D打印不能做到的。

(4)在光固化生物基PLA材料中适当加入 β -TCP有利于支架的压缩强度提高,但是过量(质量分数大于30%)的 β -TCP会诱发颗粒团聚产生微裂纹,导致支架压缩强度下降。

参考文献

- [1] 李相成,索海瑞,王玲,等.基于3D打印羟基磷灰石支架的填充结构与力学性能研究[J].中国生物医学工程学报,2020,39(1): 91-96.
Li Xiangcheng, Suo Hairui, Wang Ling, et al. Research on the relationship between mechanical properties of 3D printed hydroxyapatite scaffolds and inner structures[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2020, 39(1): 91-96.
- [2] Sotov A, Popovich A D K A A, Sufiarov V. LCD-SLA 3D printing of BaTiO₃ piezoelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2021(3). DOI:10.1016/j.ceramint.2021.07.216.
- [3] Madarevi M, Ibri S. Evaluation of exposure time and visible light irradiation in LCD 3D printing of ibuprofen extended release tablets [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, 158. DOI: 10.1016/j.ejps.2020.105688.
- [4] Shan J, Yang Z, Chen G, et al. Design and synthesis of free-radical/cationic photosensitive resin applied for 3D printer with liquid crystal display(LCD) irradiation[J]. Polymers, 2020, 12(6). DOI: 10.3390/polym12061346.
- [5] Daikuara L Y, Yue Z, Skropeta D, et al. In vitro characterisation of 3D printed platelet lysate-based bioink for potential application in skin tissue engineering[J]. Acta biomaterialia, 2021, 123:286-297.
- [6] 张梦雨,杨其,赵中国,等.聚乳酸分子链结构的调控以及力学性能的研究[J].塑料工业,2020,48(5):44-48.
Zhang Mengyu, Yang Qi, Zhao Zhongguo, et al. Study on the regu-

- lation of molecular chain structure and mechanical properties of polylactic acid[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(5):44–48.
- [7] 张林初,王宇,陈侠. 熔融沉积成型工艺参数对聚乳酸制件力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7):71–76.
- Zhang Linchu, Wang Yu, Chen Xia. Influences of FDM process parameters on mechanical properties of PLA parts[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):71–76.
- [8] Park S A, Lee H, Kim S Y, et al. Three dimensionally printed polycaprolactone/beta-tricalcium phosphate scaffold was more effective as an rhBMP carrier for new bone formation than polycaprolactone alone[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2020. DOI:10.1002/jbm.a.37075.
- [9] Ma Z Y, Yang F, Wang J, et al. In vitro bioactivity and degradability of injectable poly(Propylene fumarate)/beta-tricalcium phosphate bone cement[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(52):7 757–7 764.
- [10] Arahira T, Todo M. The design of two different structural scaffolds using β -tricalcium phosphate (β -TCP) and collagen for bone tissue engineering[J]. Materials for Biomedical Engineering, 2019. DOI:10.1016/B978-0-12-816901-8.00012-2.
- [11] Aydogdu M O, Oner E T, Ekren N, et al. Comparative characterization of the hydrogel added PLA/ β -TCP scaffolds produced by 3D bioprinting[J]. Bioprinting, 2019, 13. DOI: 10.1016/j.bprint.2019.e00046.
- [12] Joshi M K, Lee S, Tiwari A P, et al. Integrated design and fabrication strategies for biomechanically and biologically functional PLA/ β -TCP nanofiber reinforced GelMA scaffold for tissue engineering applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.07.179.
- [13] Backes E H, Pires L N, Heloisa S, et al. Development and characterization of printable PLA/ β -TCP bioactive composites for bone tissue applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020. DOI:10.1002/app.49759.
- [14] Salamanca E, Tsao T C, Hseuh H W, et al. Fabrication of polylactic acid/ β -tricalcium phosphate FDM 3D printing fiber to enhance osteoblastic-like cell performance[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8. DOI:10.3389/fmats.2021.683706.
- [15] Huang T, Fan C, Zhu M, et al. 3D-printed scaffolds of biomineralized hydroxyapatite nanocomposite on silk fibroin for improving bone regeneration[J]. Applied Surface Science, 2019, 467–468: 345–353.
- [16] 宋美玲,李征宇,艾子政,等. 不同比例羟基磷灰石/ β -磷酸三钙涂层支架修复骨缺损[J]. 中国组织工程研究, 2023, 27(30): 4 809–4 816.
- Song Meiling, Li Zhengyu, Ai Zizheng, et al. Repair effect of different hydroxyapatite/beta-tricalcium phosphate coated scaffolds on bone defects[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2023, 27(30):4 809–4 816.