



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102387818 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201080016335. 2

(22) 申请日 2010. 03. 11

(30) 优先权数据

20095251 2009. 03. 11 FI

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2010/050185 2010. 03. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/103186 EN 2010. 09. 16

(73) 专利权人 安博恩有限公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 安蒂·帕西宁

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

(51) Int. Cl.

A61L 15/10 (2006. 01)

A61L 15/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 94/03211 A1, 1994. 02. 17, 说明书第4页
第30行至第5页第5行、第6页第2-12行、第7
页第17-30行、第8页第2-10行。

WO 2007/035875 A2, 2007. 03. 29, 全文。

US 2008/0103423 A1, 2008. 05. 01, 全文。

CN 101172164 A, 2008. 05. 07, 全文。

WO 2008/116025 A2, 2008. 09. 25, 全文。

审查员 陈冲

权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

包含热塑性基体聚合物和木颗粒的新型复合
材料

(57) 摘要

本发明涉及一种用于医学程序中的新型低温
热塑性木-生物聚合物复合材料,所述材料包含
小木颗粒和聚己内酯(PCL)均聚物,所述医学程
序包括矫形铸造或夹板固定。所述材料由热塑性
复合材料制成,其加热至约60℃时软化,其后其
可直接在患者上成形。所述复合材料然后随着其
冷却保持其形状。所述材料包含不连续的短长度
木颗粒增强的ε-己内酯均聚物。

1. 一种复合材料,包含:由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分,其中

- 所述第一组分包含热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自可生物降解的聚合物及其混合物,和

- 所述第二组分包含板状木颗粒的木质材料,所述板状木颗粒在最小维度上大于 0.1mm,

其中所述热塑性聚合物选自 ϵ -己内酯均聚物; ϵ -己内酯均聚物与其它可生物降解的热塑性均聚物的共混物,具有 5~99wt%的 ϵ -己内酯均聚物和 1~95wt%的可生物降解的热塑性聚合物;和 ϵ -己内酯均聚物与任何热塑性可生物降解的聚合物的共聚物,具有 5~99wt%的得自 ϵ -己内酯的重复单元和 1~95wt%的得自其它可聚合材料的重复单元,

其中第一聚合物组分的平均分子量为 60000~500000g/摩尔,以及

其中各个所述木颗粒在至少两个维度上大于 1mm 和在一个维度上大于 0.1mm,所述木颗粒的平均体积为至少 1mm³。

2. 根据权利要求 1 的复合材料,其中得自所述板状木颗粒的所述木质材料形成所述第二组分的总重量的至少 10%。

3. 根据权利要求 1 的复合材料,其中得自所述板状木颗粒的所述木质材料形成所述第二组分的总重量的 20~100%。

4. 根据权利要求 1 的复合材料,其中得自所述板状木颗粒的所述木质材料形成所述第二组分的总重量的 30~100%。

5. 根据权利要求 1 的复合材料,包含:

-5~99 重量份的热塑性聚合物组分,和

-1~95 重量份的木质材料,所述木质材料的重量基于所述木材料的干重计算。

6. 根据权利要求 1 的复合材料,包含:

-40~99 重量份的热塑性聚合物组分,和

-1~60 重量份的木质材料,所述木质材料的重量基于所述木材料的干重计算。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项的复合材料,其中所述第一组分形成所述复合材料的基体,所述第二组分的微结构是不连续的。

8. 根据权利要求 1~6 中任一项的复合材料,其中所述热塑性聚合物选自 ϵ -己内酯均聚物与其它可生物降解的热塑性均聚物的共混物,具有 40~99wt%的 ϵ -己内酯均聚物和 1~60wt%的可生物降解的热塑性聚合物;和 ϵ -己内酯均聚物与任何热塑性可生物降解的聚合物的共聚物,具有 40~99wt%的得自 ϵ -己内酯的重复单元和 1~60wt%的得自其它可聚合材料的重复单元。

9. 根据权利要求 1~6 中任一项的复合材料,其中所述第一聚合物组分的平均分子量为 100000 到 200000g/摩尔。

10. 根据权利要求 1~6 中任一项的复合材料,其中所述第一聚合物组分的特性粘度超过 1dl/g。

11. 根据权利要求 1~6 中任一项的复合材料,其中所述第一聚合物组分的特性粘度超过 1.2dl/g。

12. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述第一聚合物组分的特性粘度超过1.3dl/g。

13. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述第一聚合物组分的特性粘度为1.5~2.5dl/g。

14. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述第一聚合物组分的特性粘度为1.6~2.1dl/g。

15. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述复合材料的密度比所述 ϵ -己内酯均聚物的密度低至少5%。

16. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述复合材料的三点弯曲力比所述 ϵ -己内酯均聚物本身的三点弯曲力好至少5%。

17. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述复合材料的三点弯曲试验中的杨氏模量值比所述 ϵ -己内酯均聚物的三点弯曲试验中的杨氏模量值高至少10%。

18. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述板状木颗粒的在最小维度上的平均尺寸为至少0.5mm。

19. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述板状木颗粒的在最小维度上的平均尺寸为至少0.7mm。

20. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述板状木颗粒的在最小维度上的平均尺寸为1~40mm。

21. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述板状木颗粒的在最小维度上的平均尺寸为1.2~20mm。

22. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述板状木颗粒的在最小维度上的平均尺寸为1.5~10mm。

23. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述板状木颗粒的在最小维度上的平均尺寸为1~5mm。

24. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述木颗粒使得能够在视觉上看到所述颗粒的六个表面。

25. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述木颗粒能够在所述热塑性聚合物的熔体流中取向和排列。

26. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其中所述木颗粒包含硬木屑、软木屑或其组合。

27. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,还包含:颗粒材料、纤维材料或其组合作为增强组分,所述组分形成所述第二组分的重量的1~15%。

28. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,其用作矫形材料。

29. 根据权利要求28的复合材料,所述复合材料为指夹板、腕铸件或踝铸件的形式。

30. 根据权利要求1~6中任一项的复合材料,所述材料能够在50~70℃的温度下成形,在低于50℃的温度下是刚性的。

31. 根据权利要求30的复合材料,所述材料在环境温度直至45℃的温度下是刚性的。

包含热塑性基体聚合物和木颗粒的新型复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及可用作矫形材料的聚合物材料如增强的聚合物材料。特别地,本发明涉及一种包含由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分的复合材料。本发明还涉及所述聚合物材料用于铸造和夹板固定的用途。

背景技术

[0002] 铸造是外部夹板固定的最常见形式,被用于广泛的骨和软组织损伤。在这种情况下,铸件的功能是固定和保护损伤及尤其是最大限度地减少断裂位点上的运动。

[0003] 许多铸造材料已为人们所知。第一代铸造材料由熟石膏(下面简称“POP”)形成。很大程度上由于其成本低且易于成型,故已获得普遍接受。但POP有着许多缺点,包括凝固时间长、应用起来脏乱、强度低和较重。虽然凝固仅花数分钟,但尤其是如果空气潮湿和冷的话,干燥可能花许多小时或数天。在其凝固时对石膏的冲击可能导致材料变弱。此外,对X-射线的透明性(下文中称“射线可透性”)差。

[0004] 第二代铸造材料由合成复合材料如玻璃纤维增强聚氨酯树脂形成。其是常规熟石膏的有用替代物并日益受到欢迎。玻璃纤维和树脂类材料可以安全地用作外部夹板。这些材料重量轻、经久耐用并防水,但需要保护性包装且难于应用。此外,一些玻璃纤维铸造材料在应用期间需要特殊的手套以避免小的玻璃纤维颗粒穿透皮肤。另外,合成铸造材料的凝固和固化时间可能比传统的基于石膏的材料要短。此外,其在目前要比石膏贵得多,但作为对该缺点的平衡,其需要较少的绷带且在日常使用中远更耐用。其还比基于石膏的铸造材料的射线可透性高。

[0005] 在断裂情况下,急救室中可采用夹板而非铸件。原则上,夹板可由上述材料制成,包括石膏和玻璃纤维,但也可由铝和可模塑塑料制成。这样的夹板通常用弹性绷带包裹,刚性部分并不周向地包封肢体。如果预期显著肿胀的话,其允许敷料一定程度的膨胀。尽管如此,但提高同样重要。在适宜量的时间后,可用铸件代替夹板。在应用期间及凝固完成之前,传统的铸件和背衬铝片或铝箔的铸件必须保持干燥。

[0006] 用于断指或趾或脱臼的指或趾或用于肌腱损伤中的指夹板通常由泡沫衬垫铝合金(在一侧上衬垫了海绵样泡沫的铝带)制成。有时也可单独或与泡沫衬垫铝合金组合地使用石膏。

[0007] 含天然物质的纤维或粉末的铸造材料是本领域熟知的。W02007/035875公开了一种含芳纶纤维的交联热塑性材料,其中引入了一些木浆或天然纤维。W094/03211中讨论了锯末和聚己内酯的复合材料。美国专利申请2008/0103423涉及软木与聚己内酯的组合。该材料具有一定程度的柔性,在肢体运动和肿胀时,其允许一定的自由度。

[0008] 上面讨论的材料中均未组合机械刚性、重复利用性、易成型性与价廉性。再一问题是硬化后难以校正铸件的形式。就目前的材料而论,如果断裂位点证明未被适当固定,则需要打碎铸件并更换新的。上述铸件中使用的铝片和铝箔难以回收而形成不可生物降解的医学废物。

发明内容

[0009] 本发明的一个目的是消除现有技术的至少部分缺点和提供一种用于固定特别是哺乳动物如人体中硬组织和软组织中的断裂位点的新型材料。

[0010] 本发明基于制备具有热塑性的可生物降解矫形材料的想法。所述材料通过组合由热塑性聚合物形成的第一聚合物组分和由可生物降解天然材料的颗粒形成的第二增强组分获得。热塑性聚合物形成所述材料的基体,所述颗粒形成基体内的不连续相。

[0011] 特别地,所述颗粒包含具有粒状、特别是通常板状结构的木或类似原材料的细碎颗粒。这样的颗粒可以是具有粒状结构或通常板状结构的木屑或类似原材料。所述颗粒能在热塑性聚合物的层流或单轴拉伸中取向。所述热塑性聚合物为可生物降解的材料(通常是能在水和/或氧气的存在下在生物的作用下分解成尤其是无害的产物的材料)。适于本目的的聚合物的实例有乳酸聚合物、聚丙交酯、聚乙交酯和特别是己内酯均聚物或共聚物,所述聚合物材料选择为使所述复合材料在被加热到约 50 ~ 70°C 的温度时软化,其后,其可直接在患者上成形。

[0012] 在另一实施方案中,所述复合材料包含由木质材料形成的第二组分,所述木质材料中的大多数由尺寸大于粉末的木颗粒组成。

[0013] 因此,本发明的材料可用作铸件或夹板材料。

[0014] 更具体而言,根据本发明的材料的主要特征在于权利要求 1 和 19 的特征部分中所陈述的。

[0015] 通过本发明获得了相当多的优势。

[0016] 因此,本发明的夹板材料可以与已知的材料相似的方式使用。重要的是,在这些应用中,其即使没有消除常规材料如熟石膏和合成的玻璃纤维增强材料的全部缺点的话,也消除了许多缺点。

[0017] 在一个优选的实施方案中,所述新型木-塑复合材料(WPC)是完全可生物降解的。所述材料包含 ϵ -己内酯均聚物或共聚物或者热塑性、可生物降解的聚合物的共混物,任选地与常规热塑性材料组合,并用不连续的短长度木颗粒或类似材料的短长度颗粒增强,任选补充有纤维材料。

[0018] 所述木颗粒在聚合物基体中取向并提供自增强效应。因此,本发明的材料具有良好的尺寸稳定性并形成在点载荷下不易刺穿的片。

[0019] 所述复合材料中的可生物降解热塑性材料可以是己内酯均聚物,不同单体如己内酯、丙交酯和/或乙交酯的共聚物,或不同均聚物如聚己内酯、聚丙交酯和聚乙交酯均聚物的共混物。

[0020] 优选的聚合物组分包括聚己内酯,聚己内酯是可生物降解的材料;一些品级甚至是 FDA 许可在人体内部使用的。另一组分木质颗粒也是无毒的。这些组分均是可堆肥的,故所述新型复合材料可对最终使用者或患者无伤害或风险地使用。

[0021] 本发明的材料在预热程序后即可用于铸造或夹板固定而不像传统的石膏和纤维增强树脂那样需要脏乱的多步制备。

[0022] 所述复合材料可重复加热和冷却而不改变材料的力学性质。因此,对于整个恢复时间,夹板可以再次成型并再次用在同一患者上。废物和污染的总量因此减少。

[0023] 所述材料具有防水和耐水性。在一个实施方案中,因为所述材料可在例如水中加热而不导致材料损坏或丧失其几何结构,所以其被认为是防水的。在另一实施方案中,因为所述材料可在流水下清洗而不导致材料损坏或丧失其几何结构,所以其被认为具有耐水性。在任一情况下,所述材料均被认为是防溅溢的。

[0024] 特别地,本发明的材料可在对皮肤舒适的温度下成型,且在冷却到环境温度后,其是大体上刚性的并略具柔性以舒适地保持其几何结构。

[0025] 当所述材料加热到接近其熔点时,可向其粘附到针对其所产生的器具的各种紧固措施(例如维可牢(Velcro))。自然,也可连接任何其它种类的狭条、钩和带,且所述材料的表面将易于粘附绷带和典型的伤口护理纱布膜。

[0026] 成型所需的温度在约 60 ~ 70°C 范围内,材料的热导率低到在临床应用中,这样的铸件或夹板可以安全地甚至直接应用在皮肤上。在该温度下,材料柔软易弯且所产生的成型体与患者身体或身体部分的解剖学轮廓紧密匹配。

[0027] 所述夹板材料能耐受强扭曲且其可甚至弯曲到较尖锐的角度而不引起断裂或褶皱。在断裂的长期愈合过程中,夹板的褶皱导致软组织损伤,因此是不希望的。

[0028] 本发明的夹板材料由射线可透组分产生。因为在使用 X-射线成像时可避免拆下夹板或铸件,所以这在断裂固定应用中是有利的。

[0029] 所述材料还可用在其中其吸震性特别有用的矫形器如脚支撑装置或鞋垫和运动矫形器装置如护腿的制造中。其可以塑性变形且增强物将压力和冲击力分布在大面积上。在运动应用中,例如球拍运动中的球拍握把中,以及在上面提到的脚支撑应用中,所述材料易于成形为使其吸收手或脚所形成的压力的能力非常有用。所述材料还可用在消费品、三维艺术品如珠宝和雕塑品、需要生物降解的产品如植入容器中。

[0030] 接下来通过结合附图进行详细描述来进一步说明本发明。

附图说明

[0031] 在附图中,

[0032] 图 1 为条形图,示出了在木-PCL 复合材料的三点弯曲试验中的试样应力;

[0033] 图 2 为在三点弯曲试验中试样的比模量 (E/ρ) 的图示;

[0034] 图 3 示出了具有不同尺寸的木颗粒的复合材料的密度;

[0035] 图 4 以侧视示意图示出了使用本发明的材料作为治疗第一指关节中伸肌腱断裂的铸件的用途;

[0036] 图 5 以示意方式示出了可重成形的腕铸件的前视图;

[0037] 图 6 以示意方式示出了根据本发明的一个实施方案的解剖学踝铸件的前视图;

[0038] 图 7a 示出了图 6 中所示种类的未折叠解剖学踝铸件的前视图和侧视图,图 7b 示出了同一铸件在折叠位置的侧视图。

具体实施方式

[0039] 如从上面明显可见,本发明的材料可以通过熔融混合来混合第一组分即例如粒料形式的适宜聚合物材料与第二组分即木颗粒或木粒来简单地制造。所述混合可在指定用于熔融混合或熔融加工的任何常规设备中进行。一个实例为具有机械搅拌器的可加热容器。

[0040] 所述复合材料的均匀性可通过使用挤出机、捏合机或适于混合热塑性聚合物的任何设备加以提高。

[0041] 通过使用挤出机混合设备,各含所述材料的组分中的一种的两个料斗,可向设备的混合室中沉积所需量的各组分。然后,通过混合设备中的混合装置,在所述材料的成型体的形成前形成第一和第二组分的均匀混合物。

[0042] 由这样的组分的均匀混合物形成的材料的一个优势在于,形成基本上均匀的材料所需的力减小。因此,在材料形成步骤中,几乎不或不需要压缩力来促进组分的混合。该因素的重要性在于,通过均匀的混合物,可以使用各组分的较大颗粒,否则其在经受高压缩力时会已被破坏。

[0043] 所述材料可在已从混合装置收回并形成所需的形状如形成为片或板或卷或任何相似的平面、折叠、弯曲或管状结构后应用,但所述材料可甚至直接在患者上成形。

[0044] 用挤出机混合的材料可用适宜的喷嘴成形为例如切割后可直接用作例如指夹板的矩形片或板的形状。

[0045] 夹板所需的轮廓可用挤出机制造的片或板用例如激光切割、水喷射切割、偏心压或用能产生规则形状轮廓的任何工具制造。本发明的材料还可用压塑、注塑、模铸和加压模铸加工。

[0046] 所述片或板的厚度可通常为约 1 ~ 50mm,特别是约 1.5 ~ 30mm,例如 1.5 ~ 20mm。典型的厚度为约 2 ~ 6mm。所述片或板的长度和宽度可在约 1 ~ 150cm(长度)和 1 ~ 50cm(宽度)范围内变化,典型的长度为约 10 ~ 60cm,典型的宽度为约 5 ~ 20cm。

[0047] 材料的组分间的比例可在宽范围内变化。因此,材料中通常 5 ~ 99wt%、例如 40 ~ 99wt% 由热塑性聚合物组分形成而 1 ~ 95wt%、例如 1 ~ 60wt% 由木质材料形成。

[0048] 聚合物与木的重量比可易于改变,木占组合物总重量/体积的重量百分数可在 1 ~ 70% 之间变化,但优选 10 ~ 60wt% 或 20 ~ 60wt% 和 15 ~ 50 体积% 或 25 ~ 50 体积%。

[0049] 第二组分包含或基本由最小直径大于 0.1mm 的木质材料组成。第二组分中也可存在其它木颗粒,这将在下面讨论。木质材料可以是粒状或板状。根据一个实施方案,第二组分包含得自最小直径大于 0.1mm 的板状木颗粒的木质材料。

[0050] 因此,通常所述木组分的特征通常在于尺寸大于粉末。

[0051] 所述木颗粒的尺寸和形状可以是规则或不规则的。通常,所述颗粒的平均尺寸(在最小维度上的)超过 0.1mm,有利地超过 0.5mm,例如超过 0.6mm,适宜地为约 1 ~ 40mm,特别是约 1.2 ~ 20mm,优选约 1.5 ~ 10mm,例如约 1.5 ~ 7mm。颗粒的长度(颗粒的最长维度)可在大于 1mm 的值到约 1.8 ~ 200mm、例如 3 ~ 21mm 的值的范围内变化。

[0052] 木质颗粒可以是粒状、板状或二者的混合。被视为粒状的木质颗粒具有立方形状,其一般维度的比率为厚度:宽度:长度 = 1 : 1 : 1 的水平。实际上难以测定各个单独的颗粒来确定其是否是完美立方。因此,在实践中,被视为粒状的颗粒为其中一个维度不与另外两个显著不同的那些。

[0053] 虽然材料中常包括其它形式的颗粒,但被视为板状的木质颗粒意味着其通常具有板形特性。板的厚度与板边缘的宽度或长度中的较小者的比率通常为 1 : 1 到 1 : 500,特别是约 1 : 2 到 1 : 50。优选木质颗粒含至少 10wt% 的碎片样颗粒,其中一般维度的比率

为厚度：宽度：长度 = 1 : 1-20 : 1-100 的水平，所述维度中的至少一个与另外的显著不同。

[0054] 基于上面的描述，本发明的板状颗粒通常包含在至少两个维度上大于 1mm、在一个维度上大于 0.1mm 的木颗粒，所述木颗粒的平均体积通常为至少 0.1mm^3 ，更特别是至少 1mm^3 。

[0055] “得自板状木颗粒”指木颗粒在复合材料的加工过程中可能已进行一些改性。例如，如果使用机械熔体处理器进行第一和第二组分的共混，则最初的板状木颗粒中的一些可能在一定程度上变形。

[0056] 尺寸大于粉末的大多数木颗粒（所述颗粒可能是粒状或板状）通常占木质材料的 70% 以上。

[0057] 木材种类可以自由地选自落叶和针叶树材如：山毛榉、桦木、桤木、白杨、欧洲山杨、橡木、雪松、桉树、混合热带硬木、松树、云杉和落叶松。

[0058] 可以使用其它适宜的原材料，复合材料的木质材料也可以是任何木制品。

[0059] 所述颗粒可通常通过木原材料的切或刨而得自木原材料。优选落叶或针叶树材的木屑。

[0060] 如上面所提到的，W094/03211 中描述了一种基于聚己内酯、磨细的杏仁壳和木粉的复合材料。该已知材料具有若干缺点，例如因填充材料的小颗粒尺寸 [木，小于 600 微米 ($600\ \mu\text{m}$)] 而具有 $1.1\text{kg}/\text{m}^3$ 或甚至更高的高密度。与小颗粒尺寸填料的使用有关的另一缺点在于复合材料的粘着性差。根据我们的实验（参考下面的实施例 10），包含 40wt% 尺寸介于 0 ~ 800 微米之间的木末的复合材料对绷带材料为零粘着（压缩力为 0.1 巴）。

[0061] 为在绷带凝固过程中避免夹板的活动和改善断肢的固定，需要较小的粘着力。此外，W094/03211 的实施例中给出的聚己内酯聚合物 (CAPA656) 的粘性太低（用 2.16kg 标准模具在 160°C 下的熔体流动指数值为 $7\text{g}/10$ 分钟）而不能用在 65°C 的实际应用温度下。由 MFI 值为七的 PCL (PCL-7) 制成的复合材料太容易撕裂而不能承受应用过程中的强弯曲。

[0062] 与之相比，本发明的复合材料在这方面也具有优异的性质。

[0063] 除木屑和其它板状颗粒外，本发明的组合物还可含增强纤维材料，例如纤维素纤维如亚麻或棉籽纤维，木皮，黄麻、大麻、大豆、香蕉或椰子的叶或树皮纤维，干草、稻谷、大麦和其它作物和植物的茎纤维（秆），所述其它作物和植物包括具有空心秆、属于维管植物门和例如蓝草亚门的植物（竹、芦苇、木贼、野生当归和草）。

[0064] 此外，所述组合物可含颗粒或粉状材料，例如锯末，其通常具有尺寸小于 $0.5\text{mm} * 0.5\text{mm} * 0.5\text{mm}$ 的颗粒。颗粒或粉状材料的特征通常在于作为其中肉眼不再可辨别颗粒的独特的面的尺寸的材料。板状颗粒易于辨识，因为一个维度因大于另一个而肉眼可辨。粒状颗粒虽然具有基本相等的尺寸，但是其具有这种尺寸使得其独特的面可被肉眼识别并取向。

[0065] 更特别地，颗粒或粉状材料具有如此小或细的尺寸以致其不易于相对于其邻近物取向。粒状和板状颗粒具有的尺寸使其面可辨识并可取向。

[0066] 第二组分的所需组合物可通过使木质颗粒通过具有一种或多种不同目数 (qualities) 的一个或多个的筛来筛分而获得。所需组合物也可通过本领域中拣选和分离颗粒成所需类别的其它熟知技术实现。所需组合物可以是一个筛分或分离过程的所得组合

物。所需组合物也可以是若干筛分或分离过程的所得组合物的混合物。

[0067] 特别有趣的原材料包括将任何上述木材种类筛分得到的平均尺寸大于 0.6mm 到约 3.0mm、特别是约 1 ~ 2.5mm 的木颗粒、木屑或木粒。

[0068] 根据一个实施方案,纤维材料(任选地包括所述粉状材料)与板状材料(重量)的重量比为约 1 : 100 到 100 : 1,优选约 5 : 100 到 50 : 50。特别地,得自板状木颗粒的木质材料形成第二组分的总重量的至少 10%,优选约 20 ~ 100%,特别是约 30 ~ 100%。

[0069] 木质材料至少构成并优选超过第二组分的 70%。

[0070] 除基于木的粉状材料外,还可存在或添加无机颗粒或粉状材料如云母、二氧化硅、硅胶、碳酸钙及其它钙盐如正磷酸三钙、碳、粘土和高岭土。

[0071] 根据一个替代方案,一种可用作矫形材料的复合材料包含由聚合物形成的第一组分和由增强材料形成的第二组分,其中所述第一组分包含热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自可生物降解的聚合物及其混合物,所述第二组分包含增强纤维。这样的纤维可选自例如纤维素纤维如亚麻或棉籽纤维,木皮,黄麻、大麻、大豆、香蕉或椰子的叶或树皮纤维,干草、稻谷、大麦和其它作物(包括竹和草)的茎纤维(秆)。根据一个令人感兴趣的实施方案,木填料可由或基本由所指定种类的纤维组成。所述聚合物组分可以是任何下面所列的聚合物,特别优选分子量为约 60000g/摩尔或 65000g/摩尔到 250000g/摩尔的己内酯均聚物或共聚物。

[0072] 所述热塑性聚合物及其性质将在下面更详细地讨论,但为了顺序起见,特指出,在其中使用了各种填料作为组合物的第二、第三和甚至第四组分的所有上述实施方案中,就生物可降解性和力学性质而论,使用己内酯聚合物特别是均聚物作为热塑性材料已发现相当大的优势。特别优选的聚合物组分是分子量高于 80000g/摩尔的己内酯均聚物。具体而言,已发现分子量介于 100000g/摩尔到 200000g/摩尔之间的己内酯在所得性质和成本两方面均有利。

[0073] 在木质颗粒与热塑性聚合物混合之前,可用例如改变其疏水性质 / 疏水性和表面张力的试剂对其进行表面处理,例如施胶。这种试剂可在颗粒的表面上引入官能团以提供与基体的共价结合。甚至增加的氢键结合或由于范德华力的结合也是感兴趣的。木质颗粒也可用聚合物如具有低粘度和低摩尔量值的 PCL 表面处理以提高木与具有高粘度值的 PCL 间的保持力。

[0074] 所述木材料也可利用抗腐化合物如植物油涂布或处理以改善其防老化和杂质的性质。

[0075] 所述木材料可在与聚合物混合之前经脱水以使其更轻。利用热处理可改善木材料的力学和化学性质,这已知可减少例如膨胀和收缩。

[0076] 在根据本发明的一个方面的组合物中,所述第一组分(聚合物)形成复合材料的基体,而组合物中第二组分的微结构是不连续的。第二组分的颗粒可具有无规的取向或者其可以沿所需的取向排列。所需的取向可以是预定的取向。

[0077] 如上面所提到的,根据一个优选的实施方案,聚己内酯聚合物(下面也简称“PCL”)用作组合物的第一组分中的热塑性聚合物。聚己内酯聚合物由得自 ϵ -己内酯单体的重复单元形成。所述聚合物可以是含得自其它单体如乳酸、乙醇酸的重复单元的共聚物,但优选所述聚合物含至少 80 体积%的 ϵ -己内酯单体,特别是至少 90 体积%、特别是

约 95 ~ 100% 的 ϵ -己内酯单体。

[0078] 在一个优选的实施方案中,所述热塑性聚合物选自 ϵ -己内酯均聚物; ϵ -己内酯均聚物与其它可生物降解的热塑性均聚物的共混物,其中含 5 ~ 99wt%、特别是 40 ~ 99wt% 的 ϵ -己内酯均聚物和 1 ~ 95wt%、特别是 1 ~ 60wt% 的可生物降解的热塑性聚合物;和 ϵ -己内酯均聚物与任何热塑性可生物降解的聚合物的共聚物或嵌段共聚物,其中含 5 ~ 99wt%、特别是 40 ~ 99wt% 得自 ϵ -己内酯的重复单元和 1 ~ 95wt%、特别是 1 ~ 60wt% 得自其它可聚合材料的重复单元。

[0079] 其它可生物降解的热塑性聚合物的实例包括聚丙交酯、聚(乳酸)、聚乙交酯以及乳酸和乙醇酸的共聚物。

[0080] 第一聚合物组分,特别是 ϵ -己内酯均聚物或共聚物,其平均分子量为 60000 ~ 500000g/摩尔,例如 65000 ~ 300000g/摩尔,特别是至少 80000g/摩尔,优选高于 80000 和直到 250000。

[0081] 本发明的成型性可由聚合物如 ϵ -己内酯均聚物或共聚物的平均分子量 (M_n) 确定。对于 PCL 的 M_n 值,特别优选的分子量范围为约 100000 到约 200000g/摩尔。

[0082] 数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 以及多分散性 (PDI) 通过凝胶渗透色谱测定。用于 GPC 测定的样品直接取自聚合反应器并溶解在四氢呋喃 (THF) 中。GPC 装配了 Waters column set styragel HR(1,2 和 4) 和 Waters2410 折射率检测器。THF 用作洗脱剂,在 35°C 的柱温下流量为 0.80ml/分。使用常规的聚苯乙烯校准。在测定不同温度下单体的含水量时,使用 Metrohm756KF 电量计。

[0083] 本发明组合物的可成型性还可由聚合物的粘度值确定。对于 ϵ -己内酯均聚物:当 PCL 的特性粘度 (IV) 值低于 1dl/g 时,复合材料是粘性的,成形时流动和在冷却时形成不希望有的褶皱。当使用 IV-值更接近 2dl/g 的 PCL 时,在患者上成型的过程中复合材料将保持其几何形状且其可无粘着性地处理。因此,优选超过 1dl/g 的 IV 值,优选超过 1.2dl/g,超过 1.3dl/g 的值特别适宜。优选该值在约 1.5 ~ 2.5dl/g 范围内,例如 1.6 ~ 2.1dl/g。特性粘度值用 LAUDA PVS2.55d 流变仪于 25°C 下测定。样品通过将 1mg PCL 在 1ml 氯仿 (CH_2Cl_2) 中溶剂化制备。

[0084] 所述热塑性聚合物一个特别重要的特征在于较高的粘度,在 70°C、1/10s 下通常至少为 1800Pas;本发明的实施例示出,在 70°C、1/10s 下所述粘度可约为 8000 ~ 13000Pas(动力粘度,由熔融相测得)。低于指定的值时,在患者上成形期间,增强材料易于起皱。

[0085] 所述热塑性材料优选为可生物降解的聚合物(单独地),而且可采用不可生物降解的聚合物。这类聚合物的实例包括聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯)、聚酯(例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯))和聚酰胺。也可使用上述可生物降解的聚合物与所述不可生物降解的聚合物的组合。通常,可生物降解的聚合物与任何不可生物降解的聚合物的重量比为 100 : 1 到 1 : 100,优选 50 : 50 到 100 : 1,特别是 75 : 25 到 100 : 1。优选所述复合材料比单独的热塑性材料具有更高的生物可降解性,且所述材料比单独的热塑性材料更快或更完全地生物降解。

[0086] 根据本发明,前述种类的聚合物优选可在低到 +50°C、特别是在 +65°C 或略高的温度下成型,且其可与木颗粒或通常使所形成的复合材料的刚性获得提高的任何多孔材料混

合。聚合物组分如聚己内酯均聚物限定夹板材料靠贴皮肤的形式。

[0087] 在环境温度下,所述聚合物组分的模量(杨氏模量)高于 300MPa。通过将该聚合物与木组分复合,模量会提高(参见下文),通常,组合物的模量为约 350 ~ 2000MPa。

[0088] 本发明的材料含相当大部分颗粒尺寸大于微米范围的木粒,例如尺寸为约 0.75mm 到 50mm 的木粒。当该材料成形为片时,在热塑性材料形成片的过程中,(至少大多数)所述木粒将在两个维度上取向。

[0089] 根据一个优选的实施方案,本发明的制备可用作矫形材料的复合材料的方法包括以下步骤:

[0090] - 将 10 ~ 100 重量份、优选 50 ~ 100 重量份由选自可生物降解的聚合物及其混合物的聚合物形成的第一组分,和

[0091] - 1 ~ 100 重量份、优选 10 ~ 50 重量份由以板状木颗粒形式存在的增强材料形成的第二组分混合在一起。

[0092] 所述混合可以是在足以熔融热塑性聚合物的温度下例如在约 50 ~ 150°C 下进行的熔融混合。或者,所述温度可以在约 80 ~ 190°C 范围内,优选约 100 ~ 150°C。

[0093] 含生物聚合物与板状或粒状增强颗粒的熔融聚合物团块可手动或根据一个优选的实施方案通过在模具中模塑来成形。

[0094] 可使所述熔融聚合物团块经受拉力以获得聚合物和特别是增强颗粒的所需取向。

[0095] 在工业规模上,制造过程可如下进行:

[0096] 在第一步中,将木屑或木粒与塑料粒混合形成均匀共混物,然后倒进挤出机的进料斗中。混合过程也可通过使用单独的进料斗向挤出机直接进给原始的(virgin)原材料进行。

[0097] 然后在例如挤出机特别是单螺杆挤出机中进行复合。在复合过程中,螺杆挤出机的螺杆优选具有这样的轮廓以使其尺寸允许较大的木屑沿螺杆移动而不将其压碎。因此,通道宽度和螺纹深度选择为避免形成过度的局部压力增大,过度的局部压力增大可能导致木颗粒压碎。料筒温度和螺杆转速也选择为避免木屑结构因挤出过程中过高的压力而分解。例如,从料斗到模具,适宜的料筒温度可在约 110 ~ 150°C 范围内,而螺杆转速在 25 ~ 50rpm 之间。自然,这些仅是指示性数据,确切的设置值将取决于所用的实际装置。

[0098] 由熔融加工/复合步骤得到的经复合的复合材料然后用例如适宜的机械加工在工具中形成均匀产品的轮廓,例如片或板。一种特别适宜的方法是压延。另一适宜的方法是压缩。

[0099] 为避免机械加工期间木材料结构的改变,可使复合材料在加工步骤之间进行温和的折叠。通常,机械加工在远高于聚合物的玻璃化转变温度/熔点的温度下进行。

[0100] 制得的复合材料的密度通常在约 600 ~ 850kg/m³ 范围内,取决于材料中木的重量百分数。

[0101] 制造过程在我们的名为“Method of Producing a Composite Material”的共同未决专利申请中有更详细的描述,通过引用将其内容并入本文中。

[0102] 所述复合材料随着其冷却保持其形状。其基本上是刚性的,但也具有柔性,以起到支持性并舒适。当加热到上面指出的软化温度的样品冷却到 50°C 以下、特别是低于 45°C、优选低于 40°C 时,通常获得刚性。通常,所述复合材料在环境温度下是刚性的,适宜的使用

温度为约 20 ~ 50°C,特别是 22 ~ 40°C。

[0103] 所述增强材料通常表现出选自如下之一或数种的性质:

[0104] - 组合物的密度比聚合物组分(例如 ϵ -己内酯均聚物)本身的低至少 5%;

[0105] - 组合物的三点弯曲试验中的杨氏模量值比聚合物组分(例如 ϵ -己内酯均聚物)本身的三点弯曲试验中的杨氏模量值高至少 10%;

[0106] - 热导率在至多为 0.5W/m·K 的水平。

[0107] 在 50 ~ 70°C、通常约 +65°C 或略高的操作温度下,夹板材料可被操作和手工成形达 10 分钟,其通常在加热完成后的 3 ~ 10 分钟内是易弯的,取决于夹板的尺寸。材料在一小时后完全硬化。熔融材料的操作时间可通过将材料加热至接近 +100°C 而扩展,这是材料不用防护手套操作的温度极限。可将材料加热至 +150°C 并保持数小时而不改变材料性质。

[0108] 为获得材料的快速固化,可以使用冷却喷淋或冷却凝胶或罩。

[0109] 如上面所提到并将在下面结合实施例所讨论的,本发明的组合物可用作根据任何前述权利要求的用作矫形材料的复合材料。这类材料的实例有指夹板、腕铸件和踝铸件。通常,对于指夹板,板状颗粒形成组合物总重量的约 30 ~ 70%、优选超过 40% 直到约 60%,对于踝铸件,板状颗粒形成组合物总重量的约 20 ~ 60%、优选约 30 ~ 50%。在较大的铸件中通常存在较大部分的较大颗粒,其可减轻铸件的总重量而不削弱其强度性能。

[0110] 特别地,本发明的复合材料被制造成坯件或所需的特定形状或成型体。理想地,坯件和成型体是较细的、二维的和易叠起堆放的。坯件可显著大于应用到动物或人(本文中称患者)的预期尺寸或基本上具有与所述预期尺寸相似的尺寸。

[0111] 在坯件具有比所需的尺寸大的情况下,可在应用前用一般剪刀或其它常规切割措施切割坯件。在一个坯件可根据各所需的尺寸在不同的时间切割成若干夹板的意义上,这样的大坯件是优选的。因此,不必储备许多不同形状和尺寸的材料,这既占地又可能很少用到。

[0112] 此外,可以最大限度地利用材料而不产生大量废品的方式从一个坯件切割多个夹板。

[0113] 在获得、切割或选择适当尺寸和形状的材料件后,通过加热措施将材料加热至所需的操作温度。本领域中熟知众多加热措施,但优选均匀地加热材料至特定的所需温度。如果温度太高,则存在不舒适或伤害患者皮肤的风险。如果温度不够高,则材料将不能适当地适形于患者的身体。

[0114] 因此,在一个实施方案中,复合材料随同加热器一起提供,所述加热器专为所述复合材料的应用特别定制。所述加热器可具有可调节的温度调节装置或者可预先编程以自动加热至所需的温度。理想地,所述加热器将具有能均匀并完全地加热复合材料的整个坯件或成型体的加热元件。加热器的尺寸应足以处理待使用的复合材料的尺寸。加热器可随同免费赠送或付费购买的复合材料一起免费赠送以促进人们使用该系统 and 材料。

[0115] 在加热元件不是专为本发明的复合材料特别定制的情况下,其可选自己知的加热元件,包括接触加热器、对流加热器、化学加热等。

[0116] 在复合材料坯件或成型体如上所述被加热至所需温度后,可将材料按所需的位置置于患者上以形成外骨骼装置。本发明的材料的优势在于,其可用手操作而不需任何保护如手套。同样重要的是,所述材料可直接在患者的皮肤上成形。然而,使一些材料如纱布或

其它布 / 布样材料直接与患者的皮肤接触并使所述复合材料在该材料上成形可以是有利的。

[0117] 由于复合材料仍是可弯可塑的,故其可几乎或完全适应患者身体部分的轮廓。此外,如果最初的安放位置不合意,则可在其仍可塑时移动材料至更合需要的位置。如果材料已失去其所需的成型性,则将其重新加热并照样移动至新的位置。本发明的材料的特别的优势之一在于,其可被加热和冷却许多次而不降低其力学性质。

[0118] 当复合材料被安放于适当的位置并形成所需的成型体时,然后可使其冷却至其可被移动但保持其形状的温度。冷却可通过使环境条件降低材料的温度实现,或者可通过用水或其它化学品喷射材料加速冷却来辅助冷却。此外可使用固体冷却措施来冷却材料,例如将冰袋或冰直接置于复合材料上。

[0119] 本发明的材料用作夹板或铸件的用途在我们的名为“Orthopaedic Splinting System”的共同未决专利申请中有更详细的描述,通过引用将其内容并入本文中。

[0120] 以下非限制性实施例说明本发明。

[0121] 在所有下面示出的实施例中,所用聚己内酯聚合物为瑞典 Perstorp Ltd. 以商品名 CAPA6800 供应的市售 PCL 均聚物。该聚己内酯的熔体流量为约 3g/10 分(在 150°C 和 2.16kg 的负载下测得)并称为“PCL-3”。如上面所提到的,还用到的另一己内酯均聚物具有约 7g/10 分的显著较高的熔体流量(称为“PCL-7”)。

[0122] 木材料为芬兰的锯木厂产生的常规云杉屑,另有指出除外。在一些实施例中使用了其它木材种类的木颗粒。所述木屑,特别是云杉屑,不定期以筛至平均尺寸 1-2.5mm 的部分的形式使用。

[0123] 实施例 1

[0124] 将 78 克分子量在约 120 ~ 150000g/ 摩尔范围内的市售 PCL 和 22 克平均尺寸为 2.4×2.7×1.9mm 的锯木厂立方体云杉屑混合并倒在离型纸上并在烘箱中于 100 度加热约 60 分钟。在观察到聚合物的熔融后,从烘箱中取出木-PCL 混合物并折叠成厚板(厚度 4 ~ 5mm) 的形状。固化后将该复合材料板放回烘箱中并使其再次熔融。重复此熔融和成形循环,直至获得组分的均匀分布。

[0125] 实施例 2

[0126] 按实施例 1 中的制备方法将 85g ε - 聚己内酯 CAPA6800 和 24g 平均尺寸为 4.8×5.6×1.2mm 的白杨大木屑熔融成木-PCL 复合材料。获得对于矫形铸件来说具有最佳柔性和刚性的轻质复合材料板。

[0127] 实施例 3

[0128] 按实施例 1 中所述的制备方法将 77g ε - 聚己内酯 CAPA6800 和 33g 混合木质(云杉、松树和桦木)的细锯末熔融和混合以获得所需的木-PCL 复合材料。

[0129] 实施例 4

[0130] 将 700g ε - 聚己内酯 CAPA6800 和 300g 平均尺寸为 2×2×0.2mm 的云杉末分别进到 Gimac 小型双螺杆挤出机中。螺杆、适配器和喷嘴的温度接近 130 摄氏度。复合混合物通过复合喷嘴(直径 4mm) 推出并收集到卷带上。在带上移动的同时,通过压缩空气使复合材料冷却。结果得到木颗粒与聚合物的筒形均匀混合物。按实施例 1 中所述的方法制备力学试验的试验样品。

[0131] 下表 1 中列出了实施例 1-4 中示出的木-PCL 复合材料的制备所使用的木颗粒的尺寸。表 1 中示出的木颗粒的尺寸仅描述的是木材料的平均尺寸。

[0132] 表 1

[0133]

木质	各个木颗粒的尺寸 (1×w×t) (mm)	各个木颗粒的近似体积 (mm ³)
云杉屑	2.4×2.7×19	~ 10
白杨屑	4.8×5.6×1.2	~ 30
锯末	未确定	~ 0.1
云杉末	2×2×0.2	~ 1

[0134] 实施例 5

[0135] 用三点弯曲试验研究增强组分对力学性质的影响。用万能试验机 Instron4411 测定复合材料的抗弯强度和模量。使用无任何增强的原始的 PCL 作为对照。

[0136] 通过将恒定比例的不同尺寸木屑 (30wt%) 和 ϵ -聚己内酯聚合物 (70wt%) 混合并压进特氟纶模具中来制备试验样品 (尺寸 55×10.5×5.5mm)。使样品熔融并形成,直至获得组分的均匀分布。以 10mm/分的恒定十字头速度进行样品试验。三点弯曲力在图 1 中图示出,杨氏弹性模量在图 2 中示出。

[0137] 实施例 6

[0138] 通过测量规则尺寸样品的尺寸并称重它们来测定实施例 5 中为力学试验而制得的样品的密度。复合材料的密度在图 3 中图示出。如所看到的,根据本发明的复合材料的密度显著小于聚己内酯本身。

[0139] 实施例 7

[0140] 用工具将实施例 3 中制得的复合材料加工成适于制作支持指的夹板铸件 (“指夹板”) 的板。

[0141] 将约 5 克复合材料于 100°C 下铸造成板并使其冷却。将复合材料重新加热至 70°C 并在仍温热并可塑 (高于 65°C) 时在滚针的帮助下操作该复合材料铸件以形成厚度约 2mm 的板。得到的复合材料板的尺寸为 35×60mm。

[0142] 图 4 示出了指夹板的使用。上图示意了伸肌腱断裂的受伤 (锤状) 食指 2。正如所看到的,复合材料板 1 可直接应用在锤状指 2 的背侧上。该复合材料板可成形为与指适形使得指的掌侧是敞开的。冷却后,复合材料夹板固化。冷却用湿纸巾加速。冷却后可加普通绷带 (带 3a 和 3b) 来固定治疗的指。

[0143] 当取下复合材料铸件 1 时,观察到夹板内具有光滑表面,无褶皱或其它导致皮肤刺激的不规则形状。

[0144] 实施例 8

[0145] 本实施例描述可再成形的腕铸件 11 的制备,其具有图 5 中所示的一般形状。

[0146] 将约 100 克实施例 1 中制得的复合材料于 100°C 浇铸到金属板和离型纸上并使其冷却。将复合材料重新加热至 70°C 并在仍温热并可塑时操作该复合材料铸件以形成厚度约

6mm 的厚板。在仍温热时用剪刀切割掉过量的材料。切割边用手轻捏以使锐边变柔和。得到的复合材料板的尺寸为 $12 \times 25\text{cm}$ 。

[0147] 将该复合材料板直接应用在复位的腕上。使腕的内侧敞开。使腕保持复位状态直至铸件固化。

[0148] 如果成像后临床医师发现需要对腕骨的复位加以矫正,该半敞开的腕铸件可易于取下并重成形。可在加热至 70°C 的烘箱中或水浴中重新软化该腕铸件并重新安放在腕上的矫正位置处。

[0149] 实施例 9

[0150] 本实施例示意解剖学踝铸件的制备及其应用。

[0151] 将 200 克实施例 2 中制得的复合材料于 100°C 浇铸到离型纸上并使其冷却。在烘箱中将该复合材料重新加热至 70°C 以形成厚度约 8mm 的厚板。得到的复合材料板尺寸为 $15 \times 40\text{cm}$,在其仍温热时用剪刀将其切割成解剖学形状。尤其是将复位踝时医务人员需要用来托住腿的区域稍微切开。此外,切割额外的带以后续安装到铸件的前侧上。用手轻捏切割边以使锐边变柔和。

[0152] 图 6 示出了制得的铸件板的一般形式。附图标记 21 表示铸件板,附图标记 22-24 表示可折叠的折翼。

[0153] 图 7a 和 7b 示出了在受伤后复位踝的过程中直接应用在腿上时复合材料板 21 可如何再成形。

[0154] 因此,在该应用中,使腿保持复位状态直至铸件固化。在仍温热时将切割的折翼 22 和 23 沿折叠线 25 和 26 折叠并在复合材料铸件的前侧上轻压。切割的折翼 24 可以类似方式通过将其边部分沿折叠线 27 和 28 折叠而弯曲和成形。该材料是非粘的,但其将在仍可塑即高于 65°C 时与其自身很好地紧扣。

[0155] 实施例 10

[0156] 本实施例示意根据剥离粘附试验法的试验如何示出给定胶带 / 绷带对复合材料夹板的表面 (材料和纹理) 的相对粘结强度。熔融的 WPC 材料可认为是压敏粘合剂。在此试验中,用钢板表面压制熔融复合材料与纱布绷带 30 秒并使其冷却至室温。复合材料纱布硬化后,用 Instron 力学性能试验装置以恒定的剥离速率以与基体成 180° 角地剥离纱布。按修订标准 SFS-EN1939 (Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape) 进行测定。

[0157] 将复合材料板 (宽 · 长 · 厚 = $60\text{mm} \cdot \sim 90\text{mm} \cdot \sim 3.5\text{mm}$) 置于烘箱中并使其在 65°C 的温度下凝固 (set) 30 分钟。加热程序后从烘箱中取出复合材料板,然后用 3.3kg 砝码 (0.09 巴) 将一条弹性纱布绷带 (宽度 50mm、长度 $\sim 250\text{mm}$ 、厚度 0.6mm) 压到复合材料板上。将纱布在复合材料板上折叠两次,使得 $w \cdot l = 60\text{mm} \cdot 20\text{mm} \cdot 3.1\text{mm}$ 的区域大小是自由的。压缩 30 秒后,移走钢板,并使复合材料 / 纱布组件冷却到室温。冷却后将该体系置于 Instron 试验机中。将带的自由端与剥离臂相连并将复合材料板水平安装在随着胶带被拉离复合材料表面而可保持 $\sim 180^\circ$ 角的平台上 (图 8)。剥离速率保持恒定于 50mm/分。记录剥离力随距离的变化。在获得最后 20mm 试样之前结束剥离。

[0158] 由 PCL-7 和小木颗粒 (颗粒尺寸介于 $0 \sim 0.8\text{mm}$ 之间) 以 60 : 40 的重量比制得的复合材料具有零粘着力。在改变木颗粒为较大的木颗粒 (颗粒尺寸介于 $1\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 之

间)后,检测到1~50N范围内的粘着力。该力足以将绷带粘附于其表面以避免在患者上应用夹板时绷带滑脱。在将大木颗粒与高摩尔量聚己内酯以70:30的重量比组合时,获得了23N的粘着力。

[0159] 值得提及的是,PCL-7本身的粘着力为197N。该粘着性非常强使得纱布绷带不再能用手从聚合物样品上取下。

[0160] 实施例 11

[0161] 将云杉屑于120℃干燥4小时,聚合物粒按收到的原样使用。原始的材料初步混合在密封的塑料容器中进行。将混合物(200g木屑/300gPCL粒)倒进与Brabender单螺杆挤出机相连的进料斗中,该挤出机具有四个加热区。挤出机的转速设置为50rpm,所有四个区的温度固定于130℃。在使用挤出机复合的过程后,将所形成的复合材料在烘箱中加热至125℃以确保其在下面的压延过程中易于成型。将复合材料混合物压延成均匀的板的压延分三个阶段进行,所有这三个阶段均涉及折叠、冷却和再热步骤的若干循环。压延机的筒温固定于100℃。压延过程后用带锯将板样复合材料切割成10cm乘40cm的尺寸,然后于100℃进行一次压延以使铸造材料获得光滑表面。

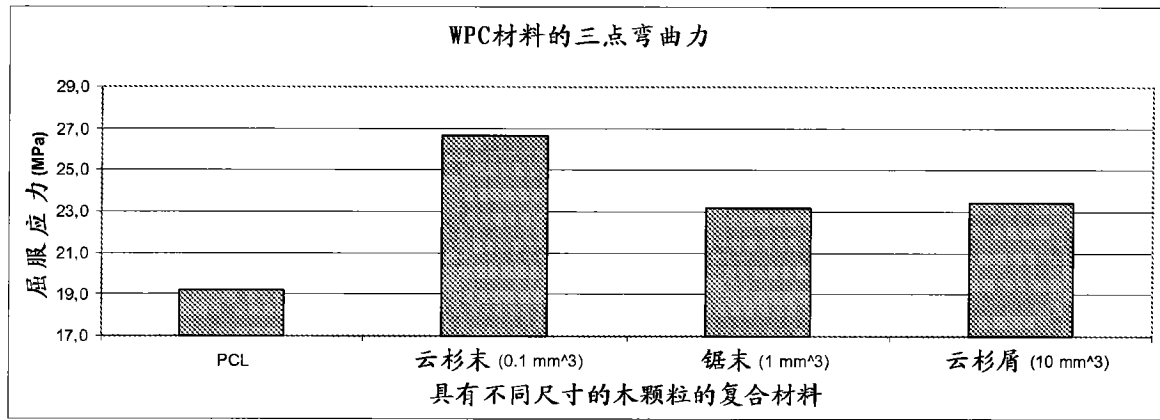


图 1

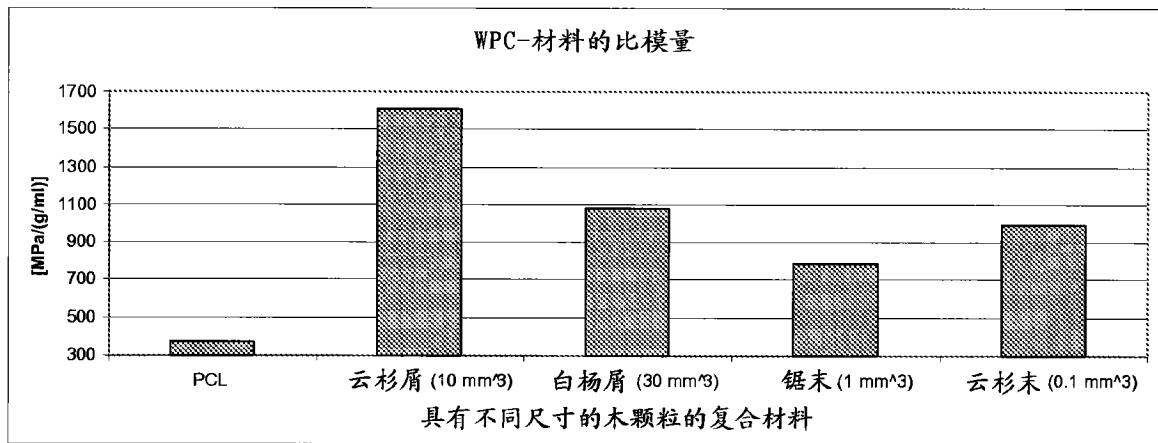


图 2

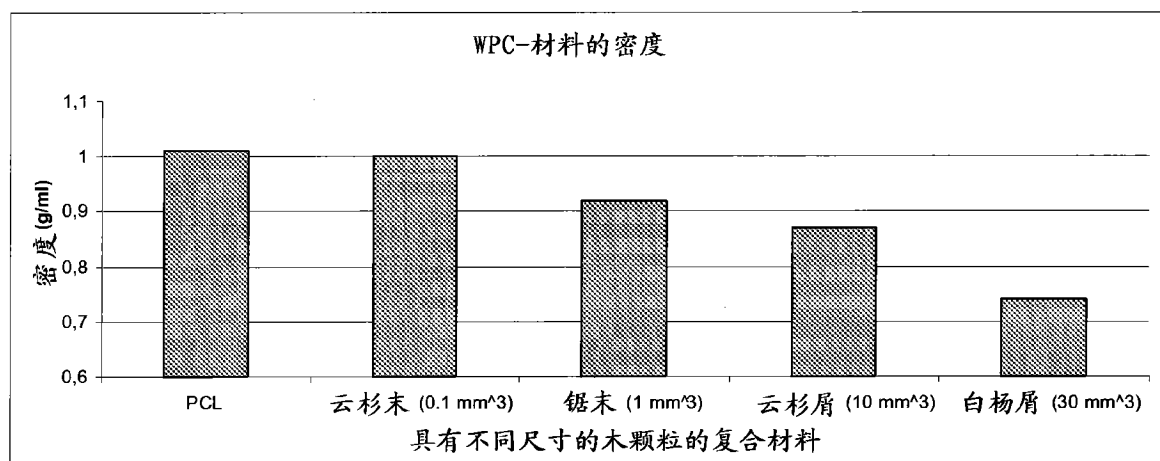


图 3

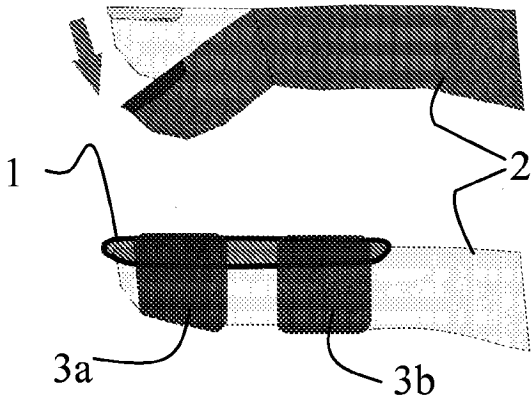


图 4

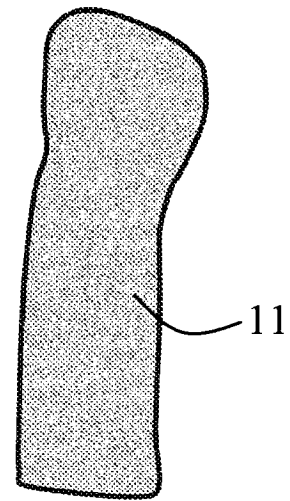


图 5

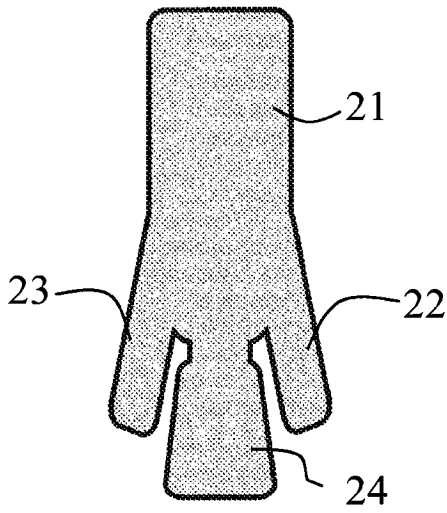


图 6

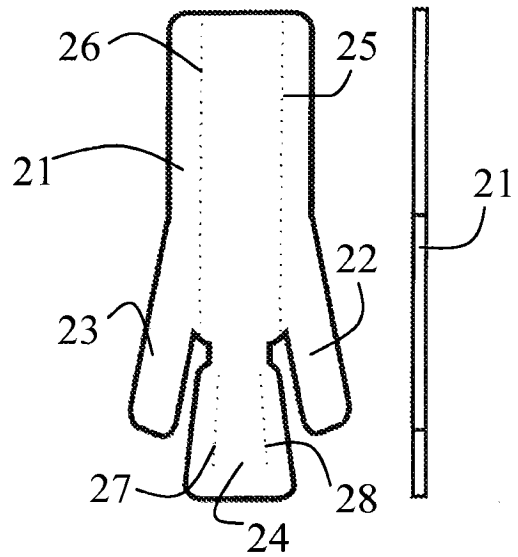


图 7a

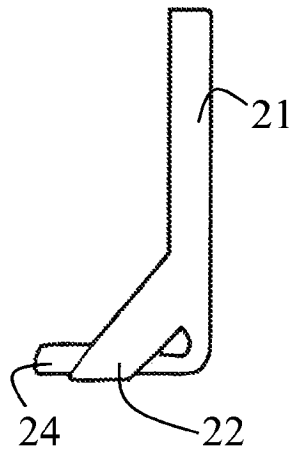


图 7b