

复合材料活性骨钉

一、 前言

早期植入人体作固定用的骨钉大多使用金属材料所制，作为植入替代损伤的骨骼和固定骨折患者的骨骼发展。有其缺点因为植入体内材料必须有生物相容性，金属材料的骨钉在人体内会有腐蚀的现象，进而影响周围组织，同时也有二次手术取出的问题。

为了克服金属材料骨钉的缺点，开始研究可被人体所吸收的骨钉材料，具有降解性的高分子材料，可自行降解并经由体内之代谢作用，将降解后之分子排到体外，其优点省去手术后二次处理的麻烦，或者当药物用剩后须再施以手术将剩下之高分子基材取出。生医高分子选择必须考虑其力学性质与应用时所需降解时间的长短。理想的生物可降解性高分子必须有不会引发免疫或毒性反应、在达到目的后，可以被人体代谢不会残留、方便加工成型、方便被消毒与储存时间长不易变质的性质。

二、 骨钉的材料以及缺陷

医用骨钉的主要种类：

当下金属材料、陶瓷材料两大类在医用骨钉领域占重要地位，此外生物可降解塑料也占有一席之地。

金属材料和陶瓷材料是国内外较早将其作为人体硬组织修复和植入的一类材料。它具有较好的综合力学性能和优良的加工性能。

1.金属骨钉材料优缺点

早期医用生物骨钉使用钛合金做为替代人工骨骼关节的材料，其材料的耐磨耗性与耐疲劳的机械性能极佳，但其表层有腐蚀的问题。

后来，专家发现在钛合金表面镀上一层羟基磷灰石，可有效防止防止氧化去除细菌的感染。

2.陶瓷骨钉材料优点以及缺陷

陶瓷材料中羟基磷灰石（HAP）陶瓷的性质与骨骼组织类似，并且具备卓越的生物相容特性。

但是 HAP 粉末具有强化骨骼的作用与骨骼组织相容佳之特性，粉末粒径约 2-50 μm ，但粉末之颗粒越大，骨骼吸收的效果不佳为其缺陷。

3.复合材料骨钉制作-生医陶瓷与可降解塑胶复材混合材料

Liu 等人研究以 HAP 与聚酯塑胶(PHB)制作替代骨骼组织之复材。测试 HAP 含量越高之机械性质越佳，HAP 粉末的含量有着影响复材的作用。

骨钉主体材料为高分子塑料，如：聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚醚醚酮（PEEK）。PMMA 树脂是无毒环保的材料，可用于生产餐具，卫生洁具等，具有良好的化学稳定性、和耐候性。俗称有机玻璃，是迄今为止合成透明材料中质地最优异，价格又比较适宜的品种。

PEEK 树脂是一种性能优异的特种工程塑料，与其他特种工程塑料相比具有更多显著优势，耐正高温 260 度、机械性能优异、自润滑性好、耐化学品腐蚀、阻燃、耐剥离性、耐磨不耐强硝酸、浓硫酸、抗辐射、超强的机械性能可用于高端的机械和航空等科技。

三、晶须增强骨水泥复合材料各性能

晶须是一种新型复合材料补强增韧材料。羟基磷灰石 HAP 与生

物磷灰石具有相同的组成与结构，是人体骨骼的重要组成部分，因此 HAP 生物复合材料的合成成为当今的研究趋势之一。

HAP 具有优良的生物相容性和生物活性，可以与人体骨细胞直接形成化学结合，并且与其结合后强度高、稳定性好。它作为植入材料可引导新骨的生长，为新骨的形成提供生理支架作用，能与骨组织形成直接的骨性结合。HAP 的晶须材料依靠桥接、裂纹偏转和拔出效应来吸收能量，消除裂纹尖端集中的应力来增强生物材料的韧性，所以将晶须状的 HAP 掺杂到复合材料中，能有效地改善材料的机械力学性能和生物活性，因而引起人们广泛注意。在已报道的羟基磷灰石合成方法中。有固相反应法，水热合成法，溶胶-凝胶法及均相沉淀法。均相沉淀法与其他方法相比，最大的优点是能使羟基释放与结晶同步，母液系过饱和度不变，保持在均相体系沉淀，产物直接为晶态，无须烧结晶化，可以减少在烧结过程中难以避免的团聚现象。

制备 HAP 晶须均采用化工原料，成本较高。以磷矿石为原料制备 HAP 晶须已经有相关报道。磷矿是中国优势矿产之一，蕴藏量相当丰富。云南是中国磷矿储备的大省。

根据塑料的长期耐热性可以把其分为 4 组，即长期耐热性在 100C 以下的通用树脂；130~100C 之间的通用工程塑料；250~130C 之间的特种工程塑料和 250C 以上的超耐热工程塑料（一般是指热固性聚酰亚胺树脂）。

如下表：

树脂基体	热固性树脂				
	环氧		双马来酰亚胺	聚酰亚胺	酚醛
	120 固化	180 固化			
使用温度	-55~82	-55~105	-60~177	-60~250	-55~140
		-55~120	-60~232	短期达 315	-55~177 -55~260
树脂基体	热塑性树脂				
	聚醚醚酮		聚苯硫醚	聚醚砜	聚砜
使用温度	250		200	180	170

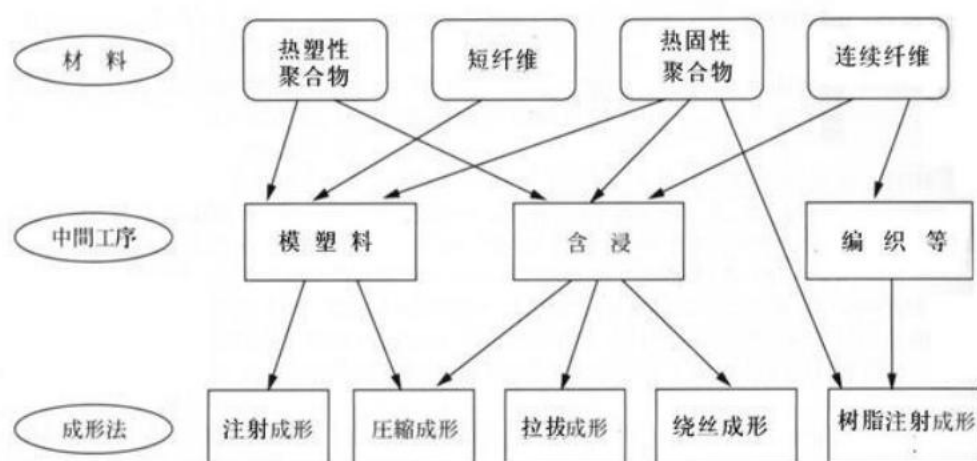
1.聚醚醚酮-羟基磷灰石复合材料:

聚醚醚酮 (D0lvetheretherketone, PEEK)的弹性模量与皮质骨的弹性模量接近. 并且具有良好的生物相容性、放射线透过性, 磁共振扫描不会产生伪影等优点. 多年来一直是骨科学专家和材料学专家研究的重点。

AbuBakarMS 等[9]将 PEEK—HA 复合材料植入到动物体内, 早期通过对组织化学染色切片观察发现在 PEEK—HA 复合体孔隙中长入了成熟的骨组织. 复合材料界面与骨界面紧密结合. 动物体内实验证明 PEEK—HA 具有良好的生物活性功能虽然 PEEK—HA 具有良好的生物相容性. 但材料的力学特性是否与骨的力学特性相匹配是应用到临床的首要因素在体外力学实验中发现. 随着 HA 含量的增加. PEEK—HA 复合材料的拉伸强度和疲劳时间均降低不同

HA 含量的 PEEK—HA 复合材料的弹性模量、拉伸强度范围分别为 5~7GPa 和 49~59MPa。虽然 PEEK—HA 复合材料与骨的力学性能接近，但强度还不能与骨的强度匹配，能否作为承受较大应力的骨科植入物，还需更深入的实验研究。

四、骨钉制作工艺



制备 LP-110 型聚乳酸。制备 LP-110 型聚乳酸 Poly(L-lactide)，其黏度 0.8~1.49 (dl/g)，分子量 65,000~170,000Da，其生医塑胶规格见表一所示。HAP 羟基磷灰石(Hydroxyapatite)，其直径约 1.21 μ m、分子量约 310.18Da 其规格见表二。且 HAP 粉末 SEM 的微观结构如图一所示，外观接近圆状颗粒。本实验添加 10wt%、20wt%、40wt%羟基磷灰石(HAP)于聚乳酸(PLA)基材，制备可被人体吸收之复合材料。射出成型参数：以影响射出成型品质较明显的参数为主，其中融胶温度 (MeltTemperature)、射速、射压 (AirPressure)、保压、冷却时间(Cooling Time)为实验重要控制参数。利用德制 25 吨高精密射出成型机(Arburg 220S, 25 tons)，做为试片生产之用。射出成型纯 PLA、10wt%、20wt%、40wt%的复材生胚，

由于 PLA 的流动性差，低射速与低射压使骨钉产生多处凹陷未完全成型，且未添加 HAP 的骨钉成透明色其内部由于含水气导致射出时产生水气的气泡，如图十一、图十二所示。改善骨钉凹陷的方式即提高射出成型的射速与射压。由于 PLA 材料经热温干燥会导致材料内部变质，产生水泡无可避免。图十三为骨钉的三角状倒勾显示图，其倒勾设计目的为希望当植入骨钉后能降低骨钉松脱达到固定的目的。图十四为 10wt%、20wt%、40wt%复材骨钉成品图，其中骨钉外观随着粉末逐渐的增加色泽由透明到深白。

表 1、聚乳酸生醫塑膠規格

產品名稱	LP-110
一般名稱	Poly(L-lactide)
化學式	(C ₆ H ₈ O ₄) _n
純度	99.5%
分子量 Mw	65,000~170,000Da
顆粒大小	1~3mm
融點溫度	175~180 °C
玻璃轉換溫度	58~63 °C

表 2、羥基磷灰石粉末規格

產品名稱	氫基磷灰石 (Hydroxyapatite)
外觀	白色粉末
粒徑	1.21μm
分子量	310.18 Da
化學式	Ca ₃ (PO ₄) ₂
密度	3.154 g/cm ³

结论:

PLA/HAP 生医复材利用射出成型技术成功製备出试片与补强骨钉作用替代金属材的骨钉以作為骨骼内之固定物，其添加圆球狀之陶瓷粉末含量最高达 40wt%，由 SEM 观察显示羥基磷灰石(HAP)粉末颗粒虽均匀分散於聚乳酸(PLA)基材内但颗粒与空隙的大小不一致，影响接触的面积，成為降低机械性质的主因，实验结果显示 40wt%之复材其硬度比其他含量高且脆，虽抗拉强度能力不佳但基本上其抗衝击能力与磨耗性能仍不错。证实 PLA 各复材為脆性材料当添加圆球狀陶瓷粉末后有明显助於提升复材机械性质之能力。製备射出成型补强替代

之骨钉由於 PLA 复材之流动性差，隨著陶瓷含量的增加其成型较难完整，得提高射出速度与射压，已成功製备生医复材骨钉，其三点抗弯强度也隨著陶瓷含量的增加而提高，但因 40wt%骨钉材料性质呈现易脆现象结果反而抗弯强度下降，原则上实验证实射出成型骨钉之生胚内添加适量的陶瓷粉末补强材仍有提升抗弯强度之效果。

五、复合材料活性骨钉前景展望

骨生物活性材料是骨科市场中发展最快的部分，也是竞争激烈的部分。医生和病人都认识到需要骨移植材料，用于提供支撑，填补缝隙，增强骨缺损的生物性修复等等。据分析，全球做自体移植连同同种异体移植手术的病人每年大约有 220 万。骨错位是经常发生的，有许多原因导致植入手术的增加。骨骼退化是一个主要原因，包括骨关节炎，风湿性关节炎。这些都是慢性病，包括关节发炎影响到周围的韧带和腱。运动也影响到关节。因此需求总在增加。不只是因为老年人口的增加，也由于年轻人中关节的损伤。需各种类型的移植物来治疗肌肉骨骼疾病或残缺。这些植入物用于髋部、膝盖、脊椎、肩、肘、手指和脚趾。这些植入物的价格通常是较高的。

欧洲在未来几年中骨生物活性材料市场上具有最高增长率的是现代骨形态生成蛋白和其它生物活性材料。如生长因子、基因治疗和干细胞。这些先进的创新产品的用途包括骨折固接，填充骨骼缺损和植入修补手术，这些只是举几个例子。预言干细胞治疗是发展最快的门类，复合年增长率在未来 5 年中达 53.9%。据 Espicom 市场调研公司的报告，2007 年全球骨生物活性材料市场估计在 42 亿美元，年

增长率为 17%。

在国内，现在随着新的私人齿科诊所的开业，越来越多的齿科医生提供牙植入治疗，中国的病人将有更多的机会做牙植入手术。现在全中国私人经营的诊所超过 5,000 家，牙植入业的成功将继续吸引国内和国外的投资。

五、 心得体会

在本组人员成功组队之后，我们很快就确立了本次课题的大方向，生物功能材料。在经过一番讨论后，考虑到本组四人有三人均在院生物材料实验室学习关于晶须增强方面的知识，所以最终确定调研 **fu7he** 材料骨钉制作。

接下来的工作主要集中在收集文献和资料整合上。本组每个人都具备熟练而准确地在校图书馆文库里检索所要文献的技能。因此这一部分工作进行的很顺利。我们找到 **HAP** 晶须制作工艺，**PMMA** 骨水泥制作，**PEEK** 骨水泥制作等相关文献。在得到一大堆没有详细分类的资料后，我们有进一步细化分工，制作 **PPT** 也是非常高效。

做完之后，本组成员对于骨水泥，骨钉，生物功能材料的应用及前景有了更好的掌握。