

纳米 ZrO₂-HA 颌骨缺损替代材料的体外稳定性

In vitro stability of nano-sized ZrO₂-HA as jaw defect substitution material

唐月军¹, 吕春堂¹, 唐月锋², 周中华¹, 汪大林¹

(1. 第二军医大学长海医院口腔科, 上海 200433; 2. 南京大学材料科学与工程系, 南京 210093)

[关键词] 骨缺损; 生物陶瓷; 二氧化锆; 羟基磷灰石

[中图分类号] R 687.34 [文献标识码] B [文章编号] 0258-879X(2006)02-0225-02

人工骨缺损修复目前常用的治疗方法包括自体或异体骨移植、人工骨移植以及各种骨诱导剂与人工骨的结合应用,最后都是通过爬行替代完成新骨的重建,从而达到骨缺损的修复。1975年,具有良好生物相容性的人工羟基磷灰石的出现一定程度解决了一些问题,但是材料的脆性始终限制了它作为大块骨缺损替代材料的使用。由于二氧化锆对陶瓷具有增韧的作用,其具有优良的力学性能,尤其是断裂韧性远高于氧化铝瓷。本研究将自行研制的纳米二氧化锆增韧羟基磷灰石(ZrO₂-HA)复合生物陶瓷分别于代血浆和平衡液中对化学稳定性进行了测试^[1-3],以探讨其作为骨缺损替代材料的可行性。

1 材料和方法

1.1 材料及仪器 自制的直径 2.0 cm 圆片状纳米级 ZrO₂-HA 及纯纳米级羟基磷灰石(HA)材料;临床用代血浆、平衡液;75%医用乙醇;JAC2003 天平(上海天平仪器厂);101A-3 型电热鼓风干燥箱(上海市实验仪器总厂);CO₂ Water Jacketed Incubator(Forma Scientific Inc, USA);DK-600 电热恒温水槽(上海精宏实验设备有限公司);Quantrex140 超声波清洗机(L&R Ultrasonics, USA)。

1.2 方法 将自制的纳米级 ZrO₂(质量比 30%)-HA 于 1 450℃ 烧结 4 h, HA 于 1 250℃ 烧结 4 h^[4]。材料超声清洗、乙醇清洗 3 次,双蒸水清洗 2 次后消毒烘干备用。将滤纸放入天平调零后将 24 块材料实验前重复称量 3 次后取均值、记录,分 4 组,每组 2 种材料各 3 块。第 1 组放入盛有临床用代血浆的培养皿中置于 37℃、5% CO₂ 环境细胞培养箱,第 2 组放入盛代血浆的培养皿中置于 56℃ 水浴锅中,第 3 组放入盛有临床用平衡液的培养皿中置于 37℃、5% CO₂ 环境细胞培养箱,第 4 组放入盛有临床用平衡液的培养皿中置于 56℃ 水浴锅中。4 个实验组共 24 个培养皿分别于浸泡后 7、14、21 d 后各取出 1 个 ZrO₂-HA 和 HA 培养皿,取出后立即按照前面程序处理,同样重复称量 3 次取均值,比较前后的质量减轻情况,21 d 后得到全部 3 组数据,在 Excel 软件中对数据进行整理分析,计算失重百分比。失重百分比=(原始质量-实验后质量)/原始质量 × 100%。

2 结果

在不同浸泡液不同温度情况条件下,每个实验组 ZrO₂-HA 材料失重百分比比纯 HA 要小,并且随着浸泡时间的增

加失重百分比增加的速度明显比 HA 慢。随着温度的上升,两种材料的失重百分比均上升(表 1)。

表 1 不同温度及不同溶解介质两种材料的失重百分比 (%)

| 材料 | 温度 | 人工血浆 | | | 平衡液 | | |
|----------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 周 | 2 周 | 3 周 | 1 周 | 2 周 | 3 周 |
| ZrO ₂ -HA | 37℃ | 0.037 | 0.094 | 0.147 | 0.035 | 0.035 | 0.062 |
| | 56℃ | 0.041 | 0.103 | 0.143 | 0.039 | 0.094 | 0.113 |
| HA | 37℃ | 0.136 | 0.874 | 1.438 | 0.115 | 0.418 | 1.237 |
| | 56℃ | 0.291 | 0.761 | 2.437 | 0.237 | 0.539 | 1.931 |

3 讨论

本研究中纳米 ZrO₂-HA 的耐水性及耐酸性同晶格网络的完整程度有关,且随着阳离子半径的增大,其稳定性降低。Ca 离子半径为 1.06 × 10⁻¹⁰ m, Zr 离子半径为 0.79 × 10⁻¹⁰ m,在组成中部分 Ca 离子为 Zr 离子所取代时,有利于提高化学稳定性。而耐腐蚀性与材料水解后生成的氢氧化物的溶度积 K_s · P 有关^[4],在组成中引进难以水解的 ZrO₂ 能大大提高 ZrO₂-HA 的耐蚀性。水解中进入水溶液中的主要为 Ca²⁺ 及 PO₄³⁻。由表 1 可以看出,本研究材料 ZrO₂-HA 具有良好的化学稳定性,可以抵御机体内环境的各种降解因素的影响。本研究结果对正确认识及应用这一新材料、新技术提供了理论和实验依据。由于人工假体材料在机体内除了必须要满足很好的生物相容性以外,还需要维持一定的时间而不发生降解^[5],最好是可以吸附体内微环境的各种生物因子^[6],生物力学性能在一定的时间内要保持基本和人体硬组织一致,材料的形状不能改变而影响机体行使功能。在人工代血浆及平衡液中模拟体内环境及升高温度进行材料的降解实验均显示纳米级 ZrO₂-HA 具有比较好的化学稳定性。本研究的出发点是利用纳米 HA 优良的生物活性和纳米 ZrO₂ 对材料机械性能良好的增韧效果,试将两种材料复合^[7],制备出了纳米级 ZrO₂-HA,经各项物理机械性能检测基本和人体骨硬组织基本一致,经 X 线衍射分析(XRD)检测其晶相为纯的 HA 和 ZrO₂,无其他副产物生成。扫描电镜照片也同样证实了这样的结果。由于该材料是按照质量比

[作者简介] 唐月军, 博士生, 讲师、主治医师。
E-mail: yoyo740916@yahoo.com.cn

为 ZrO₂ (30%) : HA(70%)混合制备而成^[7,8],所以可以推测该复合材料应该具有较好的生物相容性^[8]。

[参考文献]

- [1] 徐卫国,陈安民,黄传勇,等. 修复长骨大段骨缺损的 ZrO₂ 增韧 HA 陶瓷的研究[J]. 武汉理工大学学报,2004,26:45-48.
- [2] Heimann RB, Kurzweg H, Ivey DG. Microstructural and *in vitro* chemical investigations into plasma-sprayed bioceramic coatings[J]. J Biomed Mater Res,1998,43:441-450.
- [3] 彭雪林,李玉宝,王学江,等. 医用纳米羟基磷灰石/聚酰胺 66 复合材料体外浸泡行为研究[J]. 功能材料,2004,2:253-256.
- [4] 廖运茂,岑远坤. 磷灰石可铸造陶瓷的化学组成与理化性能研究[J]. 华西口腔医学杂志,1997,15:99-101,109.
- [5] Kokubo T, Kim HM, Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties[J]. Biomaterials,2003,24: 2161-2175.
- [6] Rosengren A, Pavlovic E, Oscarsson S, et al. Plasma protein adsorption pattern on characterized ceramic biomaterials[J]. Biomaterials,2002,23: 1237-1247.
- [7] Kim HW, Georgiou G, Knowles JC, et al. Calcium phosphates and glass composite coatings on zirconia for enhanced biocompatibility[J]. Biomaterials,2004,25:4203-4213.
- [8] Silva VV, Lameiras FS, Lobato ZI. Biological reactivity of zirconia-hydroxyapatite composites [J]. J Biomed Mater Res, 2002,63: 583-590.

[收稿日期] 2005-08-18

[修回日期] 2005-11-01

[本文编辑] 曹 静