



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101543641 B

(45) 授权公告日 2013.07.10

(21) 申请号 200810157832.9

(22) 申请日 2008.10.15

(73) 专利权人 山东轻工业学院

地址 250353 山东省济南市长清区大学园区
大学路 3501 号

(72) 发明人 赵萍 冯志强 储新宏 任学华

(51) Int. Cl.

A61L 27/12(2006.01)

A61L 27/56(2006.01)

(56) 对比文件

US 4612053 A, 1986.09.16, 说明书全文.

CN 1313132 A, 2001.09.19, 说明书全文.

CN 1488680 A, 2004.04.14, 说明书全文.

审查员 陈洁

权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

具有中空贯通结构的磷酸钙骨水泥

(57) 摘要

本发明涉及一种含中空贯通结构的多孔骨水泥及其成型方法。本发明的主要内容是在常温条件下,以双氧水为发泡剂,将 α 相的磷酸三钙与HA粉混合,使用注浆成型方法成型。模具纵向位置插有钢针,在材料初凝后迅速抽出钢针,制备具有较大孔径中空管结构的多孔 α -TCP骨水泥。该发明不需要复杂的反应试剂和高温煅烧条件,不但成本低,设备简单,工艺参数也易于控制。制得的骨水泥具有较大尺寸中空贯通结构,有利于骨修复的进行。

1. 一种含中空贯通结构的多孔骨水泥成型方法,其特征是将 α -磷酸三钙与羟基磷灰石粉按质量比 16 : 1 混合,即获得制备骨水泥的粉料,将粉料与双氧水按固液质量比为 16 : 1 混合后,再与适量的水混合,在模具中制得贯通结构的骨水泥材料。

2. 根据权利要求 1 所述的含中空贯通结构的多孔骨水泥成型方法制得贯通结构的骨水泥材料,其特征是骨水泥材料内部具有中空贯通结构,中空贯通孔径为模具所用钢针直径,其它弥散气孔的孔径分布范围较大。

具有中空贯通结构的磷酸钙骨水泥

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含中空贯通结构的多孔骨水泥及其成型方法，属于生物医用骨材料技术。

背景技术

[0002] 本发明涉及到骨水泥中空管的制备技术。自从 1976 年海德其·曼玛 (Hideki Monma) 发现 α 磷酸三钙 (α -TCP) 具有水化硬化特性以来，各国学者对磷酸钙骨水泥进行了广泛地研究。当磷酸钙骨水泥控制水化体系的酸碱度 $6 < \text{pH} < 8$ 范围内时，其水化产物为 HA，而 HA 是人骨组织中无机盐的主要成分，植入人体后可参与骨的新陈代谢，促进骨的生长，且磷酸钙骨水泥水化过程中放热少，升温小，不会造成局部过热，因而磷酸钙骨水泥在骨缺损组织中的研究和应用得到快速的发展。但是磷酸钙骨水泥作为骨组织工程应用的支架虽然能形成微孔结构，但孔径及孔的连通程度都达不到临床要求，而且材料强度不足。中空贯通结构可以为细胞提供赖以生存的三维空间，有利于细胞黏附生长，细胞外基质沉淀，营养和氧气进入，代谢产物排出，同时还有利于血管和神经长入，有利于骨的修复。

发明内容

[0003] 鉴于上述现有技术存在的缺陷或不足，本发明目的旨在提供一种比较简单的无煅烧方法制备中空贯通结构骨水泥材料。主要是利用硝酸钙和磷酸氢二铵为原料，采用水热法合成羟基磷灰石粉体；以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与纯 CaCO_3 粉按 2 : 1 (mol) 均匀混合，煅烧至 1250°C，保温 1h 后在空气中急冷，获得 α 相的磷酸三钙。在常温 (37°C) 条件下，向 α -TCP 粉末中加入 6% HA 粉，然后加入 6% 的发泡剂 (双氧水) 成孔并在模具纵向位置插入钢针，使用注浆成型方法，在材料终凝后迅速的抽出钢针，制备具有较大孔径 (Φ 为 0.9mm，并可调) 中空贯通管结构的多孔 α -TCP 骨水泥。

[0004] 用本发明制得的骨水泥材料内部具有较大尺寸的中空贯通结构，孔径约为 0.9mm (并可调)，有利于骨细胞的长入，其它弥散气孔的孔径分布范围较大，利于骨细胞的黏附。本发明不需要复杂的反应试剂和高温煅烧条件，不但成本低，设备简单，工艺参数也易于控制，利于骨修复的进行。

附图说明

[0005] 附图为整体形貌以及截面的 SEM 图。图 1 为中空贯通管外观图，图 2 为材料中大孔的扫描电镜图。

[0006] 具体实施方案 1

[0007] (1). 急冷法制备 α -TCP

[0008] 将分析纯的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与分析纯 CaCO_3 细粉按 2 : 1 (mol) 均匀混合，然后煅烧至 1250°C，保温 1h 后在空气中急冷，可获得 α 相的磷酸三钙 (疏松的白色粉末状固体)，

将烧制的粉末放入 QM-35P2 型行星式球磨机里进行研磨, 设置转速为 720r/min, 研磨 4h, 过 250 目筛, 然后将其放入已编号的样品袋中供后面的实验使用。

[0009] (2). 水热法合成 HA

[0010] 将 28.10g 硝酸钙和 9.24g 磷酸氢二铵混合于 140mL pH 值为 7.5 (用氨水进行调节) 的蒸馏水中; 同时将等量的硝酸钙和磷酸氢二铵混合于 140mL pH 值为 10.5 的蒸馏水中, 分别搅拌 10min 后沉淀。将 pH 值为 7.5 条件下所得沉淀物分散于 pH 值为 10.5 条件下所得的清液中, 再将重新混合后的悬浮液倒入 100mL 高压反应釜中, 于 180℃ 条件下水热处理 10h。冷却至室温, 沉淀, 用蒸馏水将沉淀洗涤 3 次后于 80℃ 条件下干燥 10h, 得到的 HA 粉放入 QM-35P2 型行星式球磨机里进行研磨, 设置转速为 720r/min, 研磨 4h, 过 250 目筛, 然后将其放入已编号的样品袋中供后面的实验使用。

[0011] (3). 称取 20.462 克的 α -TCP 粉末加入 6% 的 HA 粉作为晶种, 放入球磨罐中, 在星形球磨机上球磨四个小时。过 200 目筛后装入袋中密封, 贴好标签。

[0012] 取 12.121 克粉末, 加入 6% 的双氧水作为发泡剂, 用移液管加入蒸馏水, 每克粉料中加入约 0.40ml 蒸馏水, 调粉末的粘稠度如牙膏一样。混合均匀后倒入模具 (Φ 为 0.9mm 钢针纵向插入模具, 并使得钢针容易拔出) 后震平, 赶走气泡, 将样品放入容器中, 置于温度为 37℃ 的水浴锅内, 并用保鲜膜密封, 测其初凝时间为 21min, 终凝时间为 45min, 在 50min 时将钢针拔出, 试样在水浴锅内保温 24h, 然后脱模, 制得含直径为 0.9mm 中空贯通结构的多孔骨水泥。

[0013] 具体实施方案 2

[0014] 实施方案 2 的步骤与方案 1 中除在第 (3) 步中以 Φ 为 5mm 的钢针为中空管的成型模具外, 其它步骤相同, 获得的含中空贯通结构的多孔骨水泥的中空管直径为 5mm。



图 1

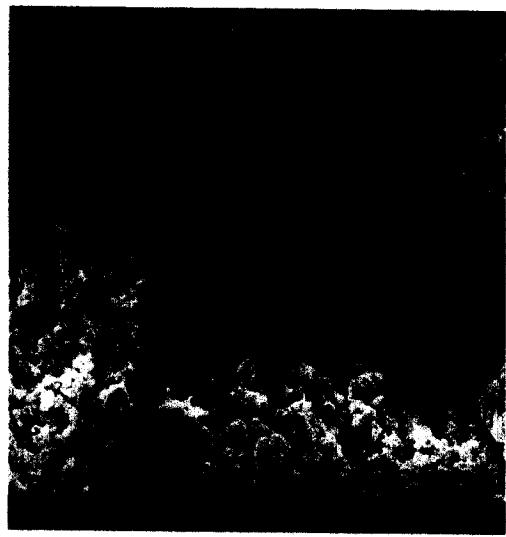


图 2