

聚醚醚酮应用于口腔修复领域的研究进展

Research Progress of the Application of Polyetheretherketone in the Field of Oral Restoration

樊晓敏¹ 昭日格图^{2*}

Xiaomin Fan¹ Zhaorigetu^{2*}

1. 内蒙古医科大学研究生学院 中国·内蒙古 包头 014030

2. 内蒙古医科大学第四附属医院 中国·内蒙古 包头 014030

1. Graduate School of Inner Mongolia Medical University, Baotou, Inner Mongolia, 014030, China

2. The Fourth Affiliated Hospital of Inner Mongolia Medical University, Baotou, Inner Mongolia, 014030, China

摘要: 随着新材料技术的发展,聚醚醚酮(英文 polyetheretherketone, 简称 PEEK)及其复合材料已作为一种新型材料在口腔修复领域得到应用和探索。论文从不同改性方式对 PEEK 材料性能的影响、当前应用现状三个方面进行综合论述,并对其应用前景进行预测展望。

Abstract: With the development of new material technology, polyetheretherketone and its composites have been applied and explored as a new material in the field of oral restoration. This paper comprehensively discusses the influence of different modification methods on the properties of PEEK materials and the current application status, and forecasts its application prospects.

关键词: 聚醚醚酮; 改性; 口腔修复

Keywords: polyetheretherketone; modified; prosthodontics

DOI: 10.12346/pmr.v4i1.5415

1 引言

聚醚醚酮(英文 polyetheretherketone, 简称 PEEK)最早是由英国化工公司(ICI)首次开发,于20世纪80年代作为一种超高性能的特种工程塑料问世并实现工业量产。PEEK属于半晶态芳香族热塑性聚合物,因其具有良好的物理化学性能,如耐腐蚀、耐高温等特点,在工程建设、汽车零部件生产、电子产品制造、仪器仪表制造等领域得到了广泛应用。此外,PEEK在医学领域也因其具有良好的生物相容性、弹性模量较低、接近人体骨骼等优点,这几年作为一种新型医用材料不断被引入使用,且通过添加不同成分可以将其进行改性,创造出更加适合,更加耐用的新材料,应用前景一片大好。但PEEK属于生物惰性材料,有其缺陷,如表面活性低,成骨性能差,弹性模量低等,由于这些缺点也限制了其在口腔种植领域的发展。为弥补其缺点,通过共混、涂层等方式形成各种材料,以供临床需要。

2 不同改性方式对 PEEK 性能的影响

2.1 表面改性处理

纯 PEEK 材料已经很难满足对材料多种性能的需求,表面改性的方式也有很多种如表面涂层、直接改性等,通过这些方式提高 PEEK 材料性能。

2.1.1 直接改性处理

主要通过等离子体表面处理、激光表面处理等处理方式来形成新型 PEEK 材料,以此来提高 PEEK 特性。Wakelin 等^[1]研究发现,把紫外线和氮等离子体注入 PIII 仪器中,共同作用于 PEEK 医学植入材料,可以很大程度提高材料的弹性模量,且这种处理后,材料的生物活性也会有很大改善。Lu 等^[2]在 PEEK 表面通过 PIII 植入钽离子(Ta-P III),结果显示,改性后的 PEEK 弹性模量与人类皮质骨的弹性模量相似,用体外细胞粘附技术和实时 PCR 分析的方法,对大鼠骨间充质干细胞(BMSCs)在 Ta-P III 改性 PEEK 上的变化进行研究,发现其附着力、成骨分化能力等均有明显提升。这些实验和

【作者简介】樊晓敏(1995-),女,中国内蒙古包头人,在读硕士,医师,从事口腔医学研究。

【通讯作者】昭日格图(1978-),男,蒙古族,中国内蒙古赤峰人,硕士,主任医师,从事口腔修复学研究。

研究都表明,采用等离子体表面处理后的 PEEK,生物相容性会有较大改善。

2.1.2 表面涂层处理

使用喷涂技术在 PEEK 表面进行处理,也可对 PEEK 材料形成改性,从而提高其多种性能。Stawarczyk 等将 PEEK 材料进行二氧化硅喷涂后,与未处理、硫酸腐蚀、空气磨蚀等不同的表面处理的 PEEK 进行对比,通过观察不同处理后的 PEEK 材料的接触角、表面粗糙度和剪切强度,发现二氧化硅涂层的表面表现出的润湿性最高,而硫酸酸蚀处理后的样品剪切结合强度是最高的。该实验还同时研究了使用 PEEK 制作成的三单元固定桥修复体,发现了 PEEK 是一种合适制作假牙的材料,而且当 PEEK 作为复合贴面材料时,应采用硫酸酸蚀处理。

2.2 纤维增强改性

通过把不同的纤维材料与 PEEK 共混,所形成的 PEEK 复合材料抗磨性能能够显著提高,从而提升其强度和使用寿命等。常见 PEEK 纤维增强改性的材料是玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)等。Schwitalla 等将玻璃纤维和碳纤维分别混入 PEEK 材料形成复合材料,研究测验对比其复合材料与纯 PEEK 材料的弯曲系数和弯曲强度,结果证实在弹性模量方面,复合材料要高于纯 PEEK 材料,而且在力学性能上也更加接近人体牙本质、牙骨质,实际运用中也表明,弹性模量较大的 PEEK 复合材料可大幅增强 PEEK 材料作为修复体的自身抗折裂能力。然而,两种复合材料的性能又有些许差别,具体内容如下:

①玻璃纤维具有诸多优良性能,如较高的机械强度、较强的耐热性、良好的绝缘性以及耐腐蚀等。李恩重等在室温干滑动磨损实验中,在球盘式摩擦磨损试验机上对玻璃纤维增强型聚醚醚酮(GF/PEEK)进行变量控制实验,观察发现在载荷和对磨时间逐渐增大时,材料的磨损量及摩擦系数也会逐渐增大并停留在一定的稳定值上,证明了 GF/PEEK 相较于纯 PEEK 能够降低材料磨损量,且在含量为 30% 时降低效果最为明显。但混入玻璃纤维后的耐磨性较混入碳纤维的稍差。

②碳纤维因其强度和模量高,抗疲劳和抗蠕变性能好等特点被人们称为是一种高性能纤维。多项研究 PEEK 复合材料的实验证明,加入碳纤维的 PEEK 复合材料力学特征极好。刘瑞在大耳白兔的下颌骨缺损处植入 CFR-PEEK,并在术后第 8 周、第 12 周和第 16 周处死,获得骨组织标本。观察结合处的骨痂形成情况,发现实验组(植入 CFR-PEEK)明显比对照组(对照组 1:植入自体骨,对照组 2:不植入任何材料)多,且 CFR-PEEK 能够与骨组织很好地进行结合,证明其具有良好的生物相容性,而通过多项指标测定也反映出其力学性能良好。纪志华等^[3]则用溶血试验的方法对碳纤维增强型 PEEK 进行评估,得出这种复合材料的溶血率小于 5%,证明了 CFR-PEEK 的血液相容性较好。

2.3 纳米粒子增强改性

随着纳米科学与材料的不断运用发展,纳米粒子增强改性的 PEEK 也开始进行人们的视野。

纯 PEEK 力学性能虽好,但其生物相容性较差,属于生物惰性材料,想要用作骨科、牙科的植入物,并能与骨组织结合良好,研究者们必须加大其复合材料研究力度。羟基磷灰石与人体骨组织和牙齿中的无机成分相同,是一种常见的修复骨组织的材料,它的骨传导、骨诱导及生物相容性较好。此外,Salimi^[4]对新型纳米生物填料的 PEEK 复合材料进行细胞毒性试验,试验得出 HA 含量越多,与 MG-63 的细胞相容性越好。王立新等通过分析含氟纳米羟基磷灰石(nano-fluorohydroxyapatite, n-FHA)-聚醚醚酮(polyetheretherketone, PEEK)复合材料表面口腔常见致病菌(主要是变形链球菌)的黏附情况,说明了含氟磷灰石成分的 PEEK 表面可大幅降低细菌黏附数量,证明其具有较好的抗菌性能,纳米型 PEEK 复合材料如能作为骨填料出现于口腔临床,这些都将成为其有力依据。

3 在口腔修复领域的应用现状

口腔修复学作为口腔临床医学专业的一个重要分支,使用的材料一直是学界讨论的热点和重点。常用于临床的口腔修复材料有金属复合材料、陶瓷复合材料和高分子基复合材料。但是这些材料各有其缺点。探寻性能更加优越的材料用于口腔修复,成为了人们的共识,在这种情况下,PEEK 材料从出现的初始就受到了广泛关注,经过不懈的努力,如今已应用于口腔领域,在种植与修复方面逐渐展现出其优势。

3.1 PEEK 用于种植修复

3.1.1 用于种植体植入

PEEK 复合材料可通过添加其他物质来改变其弹性模量,使其可以接近皮质骨的弹性模量,可在植入后有效地减小了应力屏蔽效应^[5],这是其作为种植体的一大优点。但与钛相比,PEEK 的生物活性、骨引导性能均较差,尚不达种植体材料的要求。目前较多的研究是怎样改善 PEEK 的生物活性,如何提高成骨性能等。周立伟等人利用计算机进行三维模拟口腔k力分析纳米羟基磷灰石/聚醚醚酮(n-HA/PEEK)复合种植体的力学特征,该实验与钛作为对比,结果说明,n-HA/PEEK 材料根有利于保持骨结合面的长期稳定,为临床应用提供生物力学依据。于世德^[6]等人研究比较人的牙龈成纤维细胞在 PEEK 与钛表面的生物活性,实验将 PEEK 与钛分别与牙龈成纤维细胞在体外共培养,得出 PEEK 体外生物相容性优于钛,可以为牙龈成纤维细胞提供更适宜的生长环境,使种植体修复更具美观性。

3.1.2 PEEK 用于种植基台

由于聚醚醚酮具备良好的物理化学性能与生物相容性,且与金属钛和钛合金相比,其颜色与牙颜色相近。因此,学者们探索是否可将聚醚醚酮作为种植基台应用于临床。

Agustín-Panadero 等^[7]对钛、聚醚醚酮、甲基丙烯酸酯3种材料制成的基台施加垂直向下的静态载荷。结果显示,虽然聚醚醚酮基台抗压性能(329.4 ± 103.6)N显著低于钛基台(1106.7 ± 344.4)N,但是PEEK基台与种植体的吻合度在实验前后无变化,相反钛基台与种植体吻合度在实验前后有很大变化。同时Hahnel S等通过细菌实验探究PEEK材料表面细菌黏附与增殖,结果表明,PEEK基台与钛基台口腔菌群没有差异。也有临床个别案例研究,如Al-Rabab' ah等^[8]将PEEK作为基台应用于临床,因前牙受力比较小,该研究报告使用此材料作为基台修复上颌中切牙的患者,并对2年内使用情况进行回访,患者满意,但尚缺乏远期临床效果评估。

3.2 PEEK 用于固定修复

近年来,由于PEEK性能优,使其涉猎于固定义齿用冠/桥方面的应用。Stawarczyk等通过破坏实验测试PEEK加工成的三单元固定桥修复体的强度,逐渐加力直至出现初始变形和断裂,发现开始变形的初始力为1200N,断裂载荷为1384N,说明PEEK可能适用于三单位固定桥修复体,尤其是在力学强度方面。Cigu等在临床应用中,在采用瓷增强型PEEK(BioHpp)固定桥支架联合饰面树脂的修复方案后,评价其修复效果,结果发现,该修复体的弹性模量与牙体组织相近,能够有效降低对颌牙的磨损量,且颜色接近于天然牙体组织,美观性高。以上研究证明PEEK材料应用于固定冠桥的短期临床效果良好,但对其长期效果的肯定同样缺乏研究支持。

3.3 PEEK 用于可摘局部义齿修复

PEEK目前主要的研究方向是用于制作可摘局部义齿固位卡环、支架等。Tannous F等分别使用PEEK、聚醚醚酮和聚甲醛制成三臂卡环,模拟口腔咀嚼状态,在口腔液态环境中对每种卡环做15,000次就位-脱位试验,对比三种不同材料的卡环固位力发现,PEEK要比另外2种材料高,且不会随着摘戴次数的增加而明显降低,但在同钴铬合金卡环的对比中依然无法相提并论。

另外,PEEK还具有低噬菌斑亲和性的优点,所以与牙周组织越接近,越有利于牙周健康,以上实验表明适当的使用PEEK固位卡环可供临床使用。Zoidis等^[9]报道了1例使用瓷增强型PEEK聚合物(Bio HPP)作为支架材料制作而成的下颌局部可摘义齿。该患者因对金属的味道、重量及颜色不满从而选择此种材料,Bio HPP支架活动义齿的重量比传统钴铬合金支架活动义齿要轻。除此之外,Bio HPP弹性较好,可以减轻基牙受力,有利于其牙周的维护,但这可能会加重牙槽嵴的负担,所以在选择时要综合考虑;Bio HPP不易着色、变色,制作的支架可以在较长时间内保持美观,但较为适合后牙缺失患者,如要修复前牙时,需要饰面。临床报道个例患者应用此材料做可摘局部义齿,短期效果满

意,但长期还有待研究^[10]。综上所述,其有利有弊,选择适应症时要综合考虑。

4 PEEK 材料应用前景

总而言之,PEEK具有诸多优点,目前已经在骨科植入物、种植基台、可摘局部义齿等临床实践中有了不少应用。其也尚存在许多不足之处,如具有生物惰性、成骨性能差等,随着材料的改性研究及制作加工技术的发展,使得PEEK材料性能不断完善。但近年来,大多数研究为体外实验研究,但真正应用于临床案例较少,其应用的适应症范围也相对较窄,对于其长期疗效追踪的研究相对较少,尚缺乏临床试验支持,距临床广泛应用还有段距离,这也是我们之后要研究的重要方面。现如今技术如此先进,不可小觑此材料未来的发展。

参考文献

- [1] Wakelin E A, Fathi A, Kracica M, et al. Mechanical properties of plasma immersion ion implanted PEEK for bioactivation of medical devices[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015(41):23029-23040.
- [2] Lu T, Wen J, Qian S, et al. Enhanced osteointegration on tantalum-implanted polyetheretherketone surface with bone-like elastic modulus[J]. Biomaterials, 2015(51):173-183.
- [3] 纪志华, 甲丙申. 置入碳纤维增强聚醚醚酮股骨头假体稳定性的生物力学分析[J]. 中国组织工程研究, 2017(21):2325-2330.
- [4] Salimi E. Development of bioactive sodium alginate/sulfonated polyether ether ketone/hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis and in-vitro studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2021(6):342-345.
- [5] Pawar B A. Maintenance of space by innovative three-dimensional-printed band and loop space maintainer[J]. Indian Soc Pedod Prev Dent, 2019, 37(2):205-208.
- [6] 于世德, 黎日照. 人牙龈成纤维细胞在聚醚醚酮片和纯钛片表面的体外生物相容性比较[J]. 黑龙江医学, 2020, 44(11):322-324.
- [7] Agustín-Panadero R, Serra-Pastor B, Roig-Vanaclocha A, et al. Mechanical behavior of provisional implant prosthetic abutments[J]. Med Oral Patol Oral Cir Bucal, 2015, 20(1):94-102.
- [8] Al-Rabab' ah M, Hamadneh W, Alsalem I, et al. Use of high performance polymers as dental implant abutments and frameworks: a case series report[J]. Prosthodont, 2017(8):132-134.
- [9] Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The use of a modified poly-ether-ether-ketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A clinical report[J]. Prosthodont, 2016, 25(7):580-584.
- [10] 鲁雨晴, 闵婕. 整体切削的聚醚醚酮可摘局部义齿即刻修复一例[J]. 国际口腔医学杂志, 2020, 47(3):297-303.