

文章编号:1007-9629(2003)03-0285-06

## 玻璃基生物骨水泥的研究进展

付强, 周萁, 黄文崑

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 骨水泥的发展经历了几个不同的阶段, 从聚甲基丙烯酸骨水泥和磷酸钙骨水泥, 直到近期的玻璃基生物活性骨水泥. 在这一发展过程中, 骨水泥的力学性能和生物学性能不断得到改善, 其应用也越来越广泛. 综述了骨水泥, 特别是玻璃基生物活性骨水泥的研究进展, 并对影响骨水泥性能的因素进行了讨论, 指出了该领域今后可能的发展方向.

**关键词:** 玻璃基骨水泥; 力学性能; 生物活性; 亲和性指数; 微晶玻璃

**中图分类号:** TQ172.79; R683      **文献标识码:** A

### Advances in Research on Glass-based Bone Cement

FU Qiang, ZHOU Nai, HUANG Wen-hai

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The development of bone cement has experienced several stages, from polymethyl methacrylate (PMMA) bone cement, calcium phosphate cement (CPC) to glass-based bioactive bone cement (GBC). In this period, the mechanical and bioactive properties of bone cement was improved and its application was developed. In this article the latest research in bone cement, particularly, glass-based bone cement is introduced. The factors that affected the property is discussed and the possible future advances in this field is pointed out.

**Key words:** glass-based bone cement; mechanical property; bioactivity; affinity index; glass ceramics

人体器官和组织往往因为炎症、肿瘤、受伤、老化或先天畸形等损伤或缺损, 从而丧失原来的功能. 我国是生物材料的需求大国, 775 万肢残患者和每年新增的 300 万骨损伤患者需要大量的骨修复材料. 因此, 骨修复材料的研究已成为我国乃至世界生物材料研究领域的一个非常活跃的课题.

### 1 生物骨水泥的研究进展

骨水泥是在骨矫形修复过程中, 用于填补缺损和固定移植体的材料, 早期曾使用石膏等. 1960 年, 英国人 Charnley<sup>[1]</sup> 首次将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 用于固定矫形移植体. 由于 PMMA 骨水泥能够牢靠地固定移植体, 因而得到了广泛的应用. 然而使用 PMMA 骨水泥仍然存在着几个问题, 其中最主要的就是它与人体骨不能直接结合, 在两者之间会产生纤维层<sup>[2]</sup>, 进而导致炎症; 而且 PMMA 骨水泥机械强度低<sup>[3]</sup>, 会导致骨水泥断裂, 产生碎片<sup>[4]</sup>, 进一步引起移植体的松动. 为了克服这些缺点, 研究人员对 PMMA 骨水泥进行了改进. 但是, 这些改进虽然可使 PMMA 骨水泥的某些性能得到改善, 毕竟它是生物相容性较差的异物, 因而人们一直在寻求能替代它的新型的生物

收稿日期: 2002-09-13; 修订日期: 2002-10-14

基金项目: 上海市科委纳米专项发展基金资助项目 (0144NM064)

作者简介: 付强 (1980-), 男, 山东济宁人, 同济大学硕士生.

活性材料.生物活性羟基磷灰石(HAP)陶瓷由于具有优异的生物相容性,结合强度高,稳定性好,有研究人员曾尝试使用其来做骨修复材料.但是HAP陶瓷烧结成型及修整困难,而且难以降解,使它的使用受到了很大限制.1986年,Brown和Chow<sup>[5]</sup>研制出了1种新型的非陶瓷羟基磷灰石骨水泥(CPC),发现它具有良好的诱导成骨和骨结合的性能<sup>[6,7]</sup>;同时它制备简单、使用方便,并能逐步降解.因此,CPC很快就取代了生物相容性差的PMMA骨水泥,成为了研究的热点<sup>[8]</sup>.研究表明,CPC的生物相容性高,在人体环境中可自行转化为与人体骨结构相似的羟基磷灰石,并且操作方便,可任意成型,固化放热少,因而可应用于非负重部位的骨修复.但是,CPC较低的机械强度(见表1),使其无法用于负重部位的骨修复.

表1 PMMA骨水泥、HAP陶瓷、CPC与骨的物理性能  
Table 1 Physical properties of PMMA bone cement, HAP ceramic, CPC and bone

Material	Bending strength/MPa	Compressive strength/MPa	Elastic modulus/GPa
PMMA(1 d)	90	74	2.7
HAP ceramic	103~113	462~509	81.4
CPC(1 d)	5~10	60	13.0~15.0
Bone	114~160	89~164	17.0~18.9

## 2 玻璃基生物活性骨水泥

为了提高骨水泥的强度,使其能够用于负重部位的骨修复,研究人员又研制成功了玻璃基骨水泥.

从发展历史来看,生物惰性陶瓷和合金一样,都较早进入了生物材料领域,在基础理论研究及临床应用技术上较为成熟.但是生物活性玻璃陶瓷却显示出了更明显的优势,发展得更快,在某些领域内有取代生物惰性材料,后来居上的趋势.生物玻璃陶瓷具有优异的生物相容性,能与骨形成骨性结合界面,且结合强度高,稳定性好,植入骨内还能诱导骨细胞的生长,并逐步参与代谢,甚至完全与生物体骨齿结合成一体.

生物玻璃普遍含有磷、钙等氧化物,部分含有 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 等,形成络阴离子 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{5-}$ 和其它聚合群.其聚合程度、络合物中阳离子含量、种类及其比例等决定了磷酸盐或磷硅酸盐玻璃的结构及其稳定性.当玻璃中的碱金属及碱土金属氧化物以离子形式存在于络阴离子群间隙中,在有水、酸等介质存在时,易被溶出,释放出一价或二价金属离子,使玻璃表现出有限溶解性,并在表面形成羟基磷灰石,此即为生物活性的标志之一.生物玻璃分相后,材料中某一相的组分易被浸析或降解,促使新骨组织的生长,从而加速增强植入材料与自体骨的结合强度.分相而引起的生物玻璃稳定性的下降则会增加生物玻璃的生物活性.而且生物玻璃在溶液中所形成的羟基磷灰石表面吸附了某种蛋白质,能够促进骨生长,活化骨的萌芽细胞.因而,含有羟基磷灰石的生物玻璃能诱发骨的生长,促进骨重建.生物玻璃的化学组成与生物体的自然骨骼相似,容易与周围的骨骼形成紧密牢固的化学键合,或经生物降解形成新的骨骼成分,对人体不会产生毒副作用.Hench<sup>[9]</sup>认为,生物玻璃表面能够缓释出可溶性硅、钙、磷,从而激发骨细胞转化成长因子 $\beta$ ,生长因子 $\beta$ 又在活性玻璃表面的氢氧化硅磷酸钙凝胶层内可逆地吸附和解吸,不断地激发生物玻璃周围骨组织干细胞的分化和生长.

周蔡等人<sup>[10]</sup>使用活性玻璃粉末做无机填充物,磷酸铵溶液做调和液制得玻璃基骨水泥,并对其反应动力学原理和结构进行了研究.对骨水泥的动力学试验表明,在骨水泥中,玻璃粉末表面由于调和液或体液的作用, $\text{Ca}^{2+}$ 不断析出,与调和液或体液中的 $\text{HPO}_4^{2-}$ 作用,形成了磷酸盐.在 $37^\circ\text{C}$ 和pH值约为7.4的介质条件下,由于HAP的溶解度很小,此时即使形成其他的磷酸盐,也是处于不稳定状态,会重新溶解,而调和液或体液中的HAP高度饱和,在溶液中将自发形成HAP晶核,并

逐渐长大,于是析出在热力学上处于最稳定状态的 HAP 相.而研究人员对在生理模拟液中保持了 15 d 的试样用 SEM 进行观察时,发现了针状 HAP 晶体的生成,而且这些晶体密布于颗粒表面,相互交叉连生,形成了交织的网络结构.

国外研究人员用生物活性粉末与树脂混合,以期获得高强度的骨水泥.一段时间以来,研究最为广泛的是由生物活性玻璃粉末与有机树脂混合而形成的骨水泥.这类骨水泥不仅具有优良的生物活性,而且具有较高的力学性能,因而成为了研究人员关注的焦点.1990年,Taguchi 等人<sup>[11]</sup>研制成了由  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$  玻璃粉末与磷酸氢氨混合而成的骨水泥.玻璃粉末在溶液中与磷酸反应生成羟基磷灰石,并且与骨头直接结合.然而这种骨水泥的抗压强度较低(在固化后 1 d 仅为 26.4 MPa).为了提高骨水泥的生物活性及其力学性能,Kokubo 和 Nikimura 等人<sup>[12,13]</sup>采用  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$  玻璃粉末与磷酸氨溶液混合,形成了一种新的骨水泥.这种骨水泥具有良好的生物活性,但是 1 d 后的抗压强度为 51 MPa,仍不能应用于负重条件下.1993年,Kawanabe 等人<sup>[14]</sup>采用了经硅烷处理过的生物活性玻璃与 BIS-GMA(双酚- $\alpha$ -缩水甘油基甲基丙烯酸酯)树脂混合的骨水泥.这种骨水泥的生物活性和力学性能也成为了研究的重点.目前研究人员主要关注于 2 类骨水泥:1 类是由 AW(磷灰石-硅灰石)微晶玻璃粉末和 BIS-GMA 树脂所组成的 AW 骨水泥;另 1 类是由生物活性玻璃粉末和 PMMA 树脂所组成的 GBC 骨水泥.

### 2.1 AW 骨水泥

生物活性玻璃型骨水泥是由 Kawanabe 等人较早开发出来的,它由生物活性玻璃粉末和 BIS-GMA 树脂 2 部分组成.

研究人员认为玻璃粉末的组成、质量分数、反应机理、处理工艺及其晶相的组成对其力学性能和生物活性有着重大的影响.

Tamura 等人<sup>[15]</sup>研究了玻璃粉末( $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ )的质量分数对骨水泥力学强度的影响.研究表明,对每一种生物活性骨水泥(玻璃质量分数为 30%~80%),其抗压强度均大于 PMMA 骨水泥,而弹性模量则随着玻璃质量分数的增加而增大.虽然其弹性模量值(2~7 GPa)比皮质骨(10~20 GPa)要低,但是却高于 PMMA 骨水泥的值,其抗张强度、抗弯强度和断裂韧性均高于或至少等于 PMMA 骨水泥的值.这说明该骨水泥具有足够的强度,可以应用于负重条件下的骨修复.在考虑生物活性时,含有较多(70%~80%)玻璃粉末的骨水泥更加有效.然而,在负重条件下,由高的玻璃质量分数所带来的较大的反应层有可能成为力学强度的薄弱区,而且,在生物材料领域,高的生物活性经常会导致显著性的降解.因此,此类骨水泥在长期负重条件下的研究仍在进行中.

Tamura 等人<sup>[16]</sup>对玻璃粉末( $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ )和 BIS-GMA 树脂所组成的 AW 骨水泥进行了研究.他们认为含有微晶玻璃粉末的 AW 骨水泥与原先的 AW 骨水泥相比,具有较低的降解性能,这会对长期处于负重条件下的骨水泥的修复有利.

Nakamura 等人<sup>[17]</sup>比较了由 AW 微晶玻璃、羟基磷灰石和  $\beta$ -磷酸三钙这 3 种填充物与 BIS-GMA 树脂所组成的骨水泥的骨结合强度(分别称为 AW 骨水泥、HA 骨水泥和 TCP 骨水泥).这 3 种骨水泥在 10 个星期时的破坏荷载分别为 39.5, 20.4, 20.3 N, 在 25 个星期时的破坏荷载则分别为 43.6, 34.5, 31.0 N. AW 骨水泥具有较高的骨结合性能,而这可能与其在 AW 粉末和骨的界面之间存在着一个富含 Ca, P 的反应层有关.无论是 HA 骨水泥还是 TCP 骨水泥,在它们的粉末和骨之间均没有这样的反应层.研究表明,虽然 3 种类型的骨水泥都具有骨结合强度,但 AW 骨水泥的结合强度要比另外 2 种骨水泥大得多.

由于骨水泥表面的愈合状况对其性能有着重要的影响,因此 Shinzato 等人<sup>[18]</sup>分别对由 AW 微晶玻璃和 HA 粉末与 BIS-GMA 树脂所组成的骨水泥的表面状况进行了研究.结果表明,在植入兔子大腿骨 8 个星期后,未愈合的 AW 骨水泥表面与骨的结合力(20.5 N)显著高于愈合了的 AW 骨水泥表面的结合力(2.8 N);同样,未愈合的 HA 骨水泥表面与骨的结合力也显著高于愈合了的 HA 骨水泥.并且,AW 骨水泥在未愈合及愈合表面的骨结合力均高于 HA 骨水泥.在 AW 骨水泥

和 HA 骨水泥未愈合的表面都观察到了有骨直接生成,但是只有在 AW 骨水泥表面观察到了一个富含 Ca,P 的反应层.这些结果表明,未愈合的骨水泥表面有利于生物活性填充物的暴露,从而可以有效地提高骨水泥的结合能力.

Okada 等人<sup>[19]</sup>对由 AW 微晶玻璃、HA 和  $\beta$ -TCP 这 3 种无机填充物与 BIS-GMA 树脂所组成的骨水泥和骨之间界面的超微结构进行了研究.结果表明,由 AW 微晶玻璃作为无机填充物的骨水泥最先生成与骨类似的组成,且生成的量要比 HA 骨水泥、TCP 骨水泥多.研究人员认为,AW 微晶玻璃在造骨细胞的环境中会引发生物矿物质的生成.AW 微晶玻璃,特别是由其所形成的磷灰石层可以提高造骨细胞的活动性.并且,磷灰石层也具有加速玻璃表面血清生长的能力.因此,研究人员认为 AW 微晶玻璃是一种对诱导骨生成十分有利的材料.

由此可见,由 AW 微晶玻璃粉末与 BIS-GMA 树脂所组成的骨水泥具有良好的力学性能和生物学性能,可以应用于负重条件下的骨修复,因此必将成为骨水泥发展的一个重要方向.

## 2.2 GBC 骨水泥

Shinzato 等人<sup>[20]</sup>最近又开发出了一种新型的骨水泥:GBC.这种骨水泥不仅具有良好的力学、生物学性能,而且还具有良好的可操作性.其操作性能可以与 PMMA 骨水泥相匹敌.研究人员对 GBC 骨水泥的组成以及各种影响其力学、生物学性能的因素进行了探索.

GBC 骨水泥由活性玻璃珠和大分子量的 PMMA 所组成,因而玻璃珠的质量分数、尺寸及其处理情况对其力学和生物学性能有着重要的影响.

Shinzato 等人<sup>[21]</sup>就玻璃珠的质量分数对骨水泥力学和生物学性能的影响进行了研究.他们把玻璃珠分别以质量分数 30%,40%,50%,60%,70% 加入到骨水泥中,并对其力学性能和生物学性能进行了测量,结果见图 1 所示.由图 1 可见,GBC 的抗压强度和弹性模量均随着玻璃珠质量分数的增加而增大,而在抗压测试中的应变则随玻璃珠质量分数的增加而相应减小,并且所有类型的 GBC 的力学性能均远高于 PMMA 骨水泥.研究人员认为这是由于圆形的玻璃珠具有较小的颗粒粒径<sup>[22]</sup>,并且在其表面存在着玻璃相而引起的.因为这些会导致在玻璃珠上形成很多的 Si—O—Si 键,从而增强了其力学性能.对每个时间段的研究揭示,随着玻璃珠质量分数的增加,GBC 的亲水性指数也增加,但是在增至 60%~70% 时,其亲水性指数并没有进一步增加,而且在含 70% 玻璃珠的 GBC 中还曾观察到降解的趋势.因此,研究人员认为在同时考虑力学性能和诱导骨生成性能的情况下,玻璃珠质量分数为 60% 的 GBC 为最适宜的配方设计.

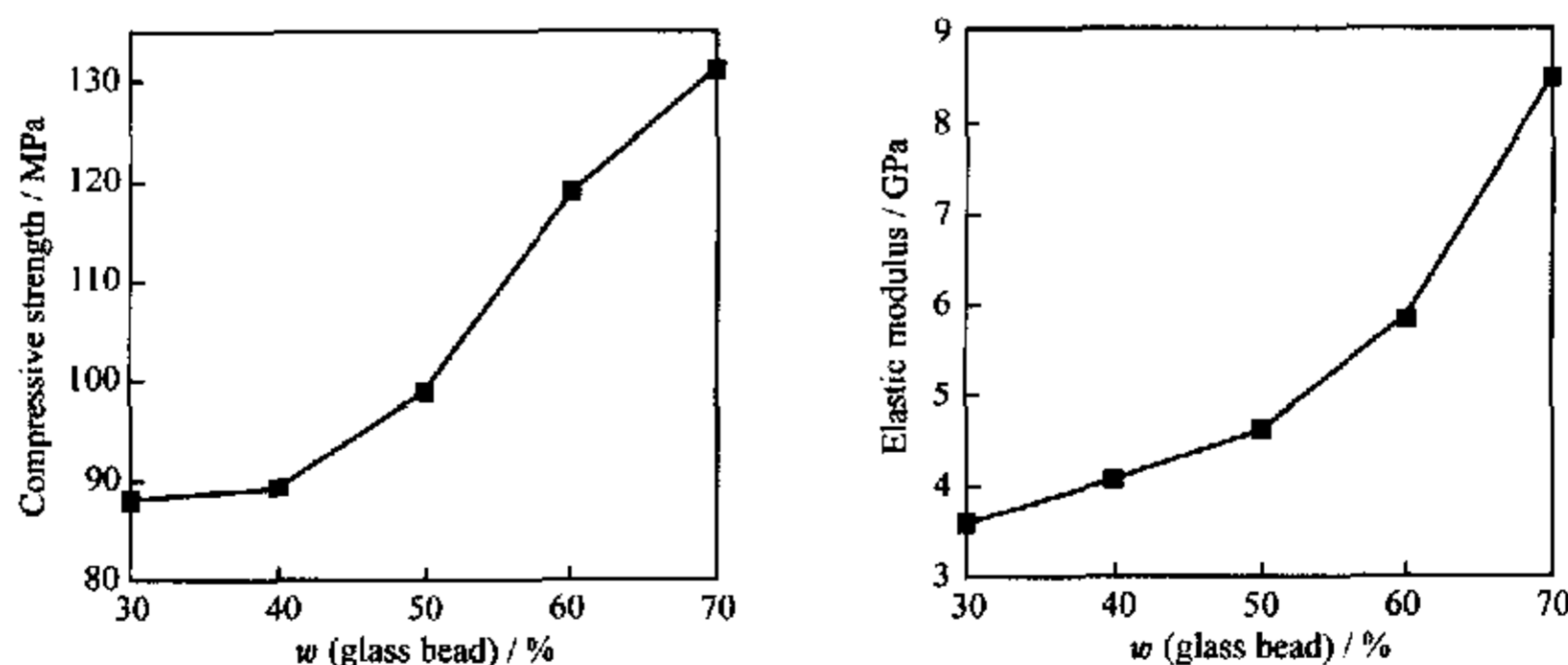


图 1 GBC 的抗压强度和弹性模量随玻璃珠质量分数的变化

Fig. 1 Change of compressive strength and elastic modulus of GBC with glass beads content<sup>[21]</sup>

Dupraz 等人<sup>[23]</sup>对  $\gamma$ -甲基丙烯酸丙基三甲基硅烷的性能进行了研究,结果表明,这种硅烷具有比其他类型的硅烷耦联剂更好的离子传输性能,以及骨诱导性能.基于此,Shinzato 等人<sup>[24]</sup>研究了玻璃珠的硅烷处理对骨水泥力学和诱导骨生长性能的影响.他们把用于处理玻璃珠的硅烷( $\gamma$ -甲基丙烯酸丙基三甲基硅烷)质量分数分别定为:0%,0.1%,0.2%,0.5%和 1.0%,并把相应的骨水泥命名为 GBCs0,GBCs0.1,GBCs0.2,GBCs0.5 和 GBCs1.0.将这些试样分别植入到兔子大腿骨

中,在4个星期和8个星期之后,对试样进行力学和生物学性能测试.测试结果表明,在植入4个星期和8个星期后,GBC的亲水性指数均随着硅烷加入量的增多呈降低的趋势.而从组织结构上看,在4个星期内,所有的GBC表面均有新骨生成.研究人员认为,GBC亲水性指数的下降同生物活性玻璃珠表面的键与键结合情况有关.由于硅烷水解后形成R—Si—OH基团,这种基团会与玻璃珠表面的Si—OH基团结合在一起,并且在硅烷的质量分数达到0.2%时,这种硅烷会覆盖整个玻璃珠表面,并在表面上形成一个单分子层,而且这个伴生层还会随着硅烷量的增大而变厚,从而阻止离子的传输,并进而阻止骨的生成.因此从诱导骨生成的角度来讲,研究人员认为以质量分数小于0.2%的硅烷处理过的玻璃珠制成的GBC具有最好的力学和生物学性能.

最近,Kamimura等人<sup>[25]</sup>对GBC和AW骨水泥与骨之间界面的抗张强度进行了研究.实验结果表明,在把GBC和AW骨水泥植入兔子胫骨4个星期以后,它们与骨之间的结合强度明显好于PMMA骨水泥,并且该强度还会随着时间的增加而增大.GBC骨水泥在植入后16个星期时强度最大值可达到17.9~12.3 N.而且,对兔子胫骨组织结构的观测表明,在骨和骨水泥之间不会产生纤维层,而在PMMA骨水泥和骨之间则观察到了纤维层的生成.研究人员认为,以PMMA为基的生物活性骨水泥与骨的结合强度比PMMA骨水泥的结合强度更高,GBC骨水泥应该成为骨水泥发展的一个重要方向.

由此可见,由生物活性玻璃珠和大分子量的PMMA所组成的骨水泥具有良好的生物和力学性能,因而也一直是最近几年的研究热点.

### 3 研究展望

1. 提高现有骨水泥的可靠性,提高其强度,降低弹性模量.可以采用新型的填充物如纳米材料、胶原质材料等来增强其性能.

2. 选择适宜的调和液来增强骨水泥的可操作性能及其生物相容性.

3. 与医生紧密合作,对骨水泥在体内的长期反应状况进行观察,了解骨水泥的降解情况,探索控制降解速度的有效途径.

#### 参考文献:

- [1] Charnley J. Anchorage of femoral head prothesis to the shaft of the femur[J]. Bone Joint Surg Br, 1960, 42(1): 28-30.
- [2] Freeman M A R, Bradley G M, Ravell R A. Observation upon the interface between bone and polymethylmethacrylate cement [J]. Bone Joint Surg Br, 1982, 64(3): 489-493.
- [3] Saha S, Pal S. Mechanical properties of bone cement: A review[J]. Biomed Mat Res, 1984, 18(3): 435-462.
- [4] Malony W J, Jasty M, Rosenberg A, et al. Bone lysis in well-fixed cemented femoral components[J]. Bone Joint Surg Br, 1990, 72(5): 966-970.
- [5] Brown W E, Chow L C. A new calcium phosphate water setting cement[A]. Brown P W. Cements Research Progress[C]. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1986. 352-379.
- [6] Chow L C, Takagi S, Constantino P D, et al. Self-setting calcium phosphate cements[J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1991, 179(1): 3-24.
- [7] Shindo M L, Constantino P D, Friedman C D, et al. Facial skeletal augmentation using hydroxyapatite cement[J]. Arch Otolaryngol Head Neck Surg, 1993, 119(2): 185-190.
- [8] 周馨,郑昌琼,王方翔.骨水泥及磷酸钙生物活性骨水泥[J].硅酸盐通报,1998,17(5):33-38.
- [9] Hench L L. Bioceramics: from concept to clinic[J]. Am Ceram Soc, 1991, 74(7): 1487-1570.
- [10] 周荣,黄文岳.玻璃基生物水泥的结构研究[J].玻璃与搪瓷,2001,29(3):24-26.
- [11] Taguchi Y, Yamamuro T, Nakamura T, et al. A bioactive glass powder-ammonium hydrogen phosphate composite for repairing bone defects[J]. Appl Biomater, 1990, 1(2): 217-223.
- [12] Kokubo T, Yoshimura S, Nishimura N, et al. Bioactive bone cement based on CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass[J]. Am Ceram Soc, 1991, 74(8): 1739-1741.
- [13] Nishimura N, Yamamuro T, Taguchi Y, et al. A new bioactive bone cement: its histological and mechanical characterization[J].

- Appl Biomater, 1991,2(2):219-229.
- [14] Kawanabe K, Tamura J, Yamamuro T, et al. A new bioactive bone cement consisting of BIS-GMA resin and bioactive glass powder[J]. Appl Biomater, 1993,4(2):135-141.
- [15] Tamura J, Kawanabe K, Yamamuro T, et al. Bioactive bone cement: the effect of amounts of glass powder and histologic change with time[J]. Biomed Mater Res, 1995,29(4):551-559.
- [16] Tamura J, Kawanabe K, Kobayashi M, et al. Mechanical and biological properties of two MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> glass and glass-ceramic powder[J]. Biomed Mater Res, 1996,30(1):85-94.
- [17] Nakamura T, Kobayashi M, Okada Y, et al. Bioactive bone cement: comparison of apatite and wollastonite containing glass-ceramic, hydroxyapatite, and beta-tricalcium phosphate fillers on bone-bonding strength[J]. Biomed Mater Res, 1998,42(2):223-237.
- [18] Shinzato S, Kobayashi M, Farid Mousa W, et al. Bioactive bone cement: effect of surface curing properties on bone-bonding strength[J]. Biomed Mater Res (Appl Biomater), 2000,53(1):51-61.
- [19] Okada Y, Kobayashi M, Neo M, et al. Ultrastructure of the interface between bioactive composite and bone: comparison of apatite and wollastonite containing glass-ceramic filler with hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate fillers[J]. Biomed Mater Res, 2001,57(1):101-107.
- [20] Shinzato S, Kobayashi M, Farid Mousa W, et al. Bioactive polymethyl methacrylate-based bone cement: comparison of glass beads; apatite-and wollastonite-containing glass-ceramic, and hydroxyapatite fillers on mechanical and biological properties[J]. Biomed Mater Res, 2000,51(2):258-272.
- [21] Shinzato S, Nakamura T, Kokubo T, et al. A new bioactive bone cement: effect of glass bead filler content on mechanical and biological properties[J]. Biomed Mater Res, 2001, 54(4):491-500.
- [22] Bowen R L. Effect of particle shape and size distribution in a reinforced polymer[J]. Am Dent Assoc, 1964,69(4): 481-495.
- [23] Dupraz A M P, Wijin J R, Meer S A T, et al. Characterization of silane-treated hydroxyapatite powders for use as filler in biodegradable composites[J]. Biomed Mater Res, 1996,30(2):231-238.
- [24] Shinzato S, Nakamura T, Kokubo T, et al. Bioactive bone cement: effect of silane treatment on mechanical properties and osteoconductivity[J]. Biomed Mater Res, 2001,55(3):277-284.
- [25] Kamimura M, Tamura J, Shinzato S, et al. Interface tensile strength between polymethylmethacrylate-based bioactive bone cements and bone[J]. Biomed Mater Res, 2002,61(4):564-571.