

氧化硼对聚磷酸钙纤维力学和降解性能的影响

强小虎, 李彬彬, 黄大建, 周松毅

(兰州交通大学 材料科学与工程学院, 兰州 730070)

摘要: 采用熔融拉丝法制备聚磷酸钙纤维(Calcium Polyphosphate Fibers, CPPF)。探究不同质量分数的 B_2O_3 对 CPPF 的降解性能和力学性能的影响。利用傅立叶红外光谱仪、扫描电子显微镜(SEM)等对材料的结构及其性能进行表征。研究表明: 随着 B_2O_3 质量分数的增加, CPPF 的拉伸强度和模量有了明显的提高, 但纤维表面变得粗糙; 同时 CPPF 的阻降性能随着 B_2O_3 含量的升高而提高, 且降解后的纤维表面的裂纹减少。 B_2O_3 具有较优的阻降效果, 当 B_2O_3 的添加量为 9% 时, 其拉伸强度和模量比未添加的 CPPF 提高了 146% 和 153%; 在降解 16 d 后, 其质量损失率相对于未添加的 CPPF 减少了 31%。

关键词: 聚磷酸钙纤维; B_2O_3 ; 力学性能; 降解性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Boron Oxide on Mechanical and Degradation Property of Calcium Polyphosphate Fibers

QIANG Xiao-Hu, LI Bin-Bin, HUANG Da-Jian, ZHOU Song-Yi

(School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Calcium polyphosphate fibers (CPPF) were prepared by melt-drawing method. Effect of B_2O_3 with different mass fraction on degradation and mechanical properties of CPPF was studied. The obtained CPPF were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Results showed that tensile strength and modulus of CPPF were improved obviously with increase of mass fraction of B_2O_3 . Moreover, the surface morphology of CPPF was influenced by the introducing of B_2O_3 . In addition, the degradation ratio and cracks on the surface of CPPF decreased with increase of B_2O_3 content. Tensile strength and modulus of CPPF with B_2O_3 loading of 9% increased sharply by 146% and 153% compared to neat CPPF, respectively. After 16 d, the mass loss ratio of CPPF with B_2O_3 loading of 9% in the degradation process is reduced by 31% compared to the neat CPPF.

Key words: calcium polyphosphate fiber; B_2O_3 ; mechanical property; degradation property

可降解生物材料作为一种新型的医用材料具有广阔的前景^[1]。聚磷酸钙(Calcium Polyphosphate, CPP)是一种以磷酸二氢钙为原料, 通过脱水缩合形成的一种具有长链结构的无机聚合物^[2-4], 与天然骨有着类似的化学组成, 具有良好的生物相容性, 是一种有广泛应用前景的可生物降解材料。

目前, CPP 主要的制备形式有支架、颗粒和纤维。CPP 多孔支架具有较好的力学性能和良好的生物相容性^[5]。通过悬浮液热分散复合法, 用硬脂酸作为致孔剂可制得大孔 CPP/CS 复合棒材^[6]。本实验室之前通过熔融拉丝的方法制备了聚磷酸钙纤维(Calcium Polyphosphate Fiber, CPPF)^[7], 并以此为增强

收稿日期: 2018-04-20; 收到修改稿日期: 2018-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(31360230); 甘肃省教育厅重点科研项目(2015A-060)

National Natural Science Foundation of China (31360230); Key Research Project of the Department of Education of Gansu Province (2015A-060)

作者简介: 强小虎(1972-), 男, 硕士, 副教授. E-mail: qiangxh@mail.lzjtu.cn

材料研制了 CPPF/PLA 复合材料,得到了较好的力学性能^[8-9];艾永平等^[10]则将 CPPF 与不饱和聚酯酰胺树脂复合,所得材料的弯曲强度有了很大改善。因此,相比 CPP 颗粒, CPPF 有着更好的力学性能和分散性。但 CPPF 本身作为一种非晶纤维,其力学性能并不理想,而且降解速度较快,限制了 CPPF 在体内的应用。因此如何提高 CPPF 的力学性能和阻降性能,成为 CPPF 实际应用急需解决的问题。

目前虽未见 CPPF 改性研究的报道,但是 CPP 及磷酸盐玻璃的改性报道较为丰富。邱凯等^[11]研究了掺锆的 CPP,发现在锆钙比为 3:7 时, CPP 的强度达到最好。Neel 等^[12]研究了添加不同含量 Fe_2O_3 的磷酸盐纤维(PGF),发现直径越大、 Fe_2O_3 含量越高, PGF 的降解速度就越慢。Jonathan 等^[13]研究发现,用少量 B_2O_3 取代 P_2O_5 加入到磷酸盐玻璃中,即可明显提高磷酸盐玻璃的阻降性能。因此,加入氧化物,如 B_2O_3 ,能否提高 CPPF 的力学性能和化学稳定性,有待深入研究。

B_2O_3 作为玻璃形成体,与磷酸盐结合,可以形成硼磷酸盐玻璃^[14]。硼磷酸盐生物活性玻璃与传统的硅氧网络结构的硅酸盐生物活性玻璃相比,硼磷酸盐具有更高的生物活性,良好的生物相容性^[15]。基于本实验室前期工作,本研究通过添加不同量的 B_2O_3 制备各种 CPPF,以期提高 CPPF 的力学性能和阻降性能,并探究 B_2O_3 对 CPPF 的降解性能和力学性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验材料

磷酸二氢钙($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,由天津光复精细化工研究所生产;三氧化二硼(B_2O_3),分析纯,由上海建信化工有限公司试剂厂生产。

1.2 CPPF 的制备

将 B_2O_3 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按质量比为 0/100、1/99、3/97、5/95、7/93、9/91 分别称取、混合成 60 g 混合物,在粉碎机中粉碎、混合均匀,加入 5% 的蒸馏水润湿放置 24 h,在 80 °C 下烘干 8 h,移入 50 mL 刚玉坩埚中,高温炉中升温至 500 °C,保温 4 h,再升温至 1200 °C 保温 1 h。澄清、均化后用拉丝机拉丝,得到 CPPF。

1.3 材料表征

用日本岛津 FTS-3000 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定 CPPF 的结构;采用日本岛津 7000LX 型 X 射线衍射仪(XRD)对降解前后的样品进行物相分析;

采用日本电子公司的 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)对 CPPF 降解前后的表面的显微结构进行观察。

1.4 CPPF 单丝强度的测试

参照碳纤维单丝拉伸强度测试标准 GB/T 31290-2014,将单丝 CPPF 放在以 A4 纸作试样衬的狭槽(2.5 cm × 1 cm)中间,用胶水将一端固定,轻轻沿着狭槽的方向将纤维拉直后用胶水将另一端固定;采用偏光显微镜测试纤维的单丝直径;然后将试样的两端夹在电子万能试验机(E44.304, MST)上,夹具间距为 25 mm,拉伸速率为 5 mm/min,测试纤维的拉伸强度和拉伸模量。

1.5 降解性能测试

准确称量样品的初始质量(W_0),将样品与 pH=7.2 的磷酸盐缓冲液(PBS)按 1 g/100 mL 的比例放入密封的 100 mL 玻璃试管中,再移入(37±0.5) °C 的生化培养箱中降解,每隔 2 d 取出一批样品,用蒸馏水洗涤 3 次后在 70 °C 烘箱中干燥 8 h,称重(W_1)。失重率公式如下:

$$\text{失重率}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

采用 PHS-3C 酸度计测量降解液的 pH 值,并绘制 pH 值随降解时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 CPPF 微观结构

图 1 为不同 B_2O_3 添加量的 CPPF 的微观形貌,所制得的 CPPF 直径范围为 15~25 μm 。CPPF 纤维的表面无褶皱,但有未溶解的颗粒存在,并随 B_2O_3 添加量的增加而变多。因此, B_2O_3 的添加量越大, CPPF 的表面光滑度越差。 B_2O_3 含量为 10% 时,由于未融或析晶物质过多,导致无法形成纤维。

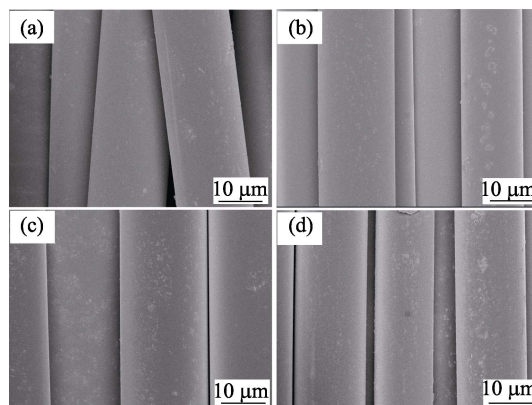


图 1 不同 B_2O_3 添加量的 CPPF 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of CPPF with different content of B_2O_3
(a) CPPF-0; (b) CPPF-1; (c) CPPF-5; (d) CPPF-9

2.2 红外分析

对不同的 CPPF 进行红外分析(图 2), 1271、1091、902、779 和 541 cm^{-1} 处分别出现了明显的吸收峰, 分别对应于 P=O 的伸缩振动峰、O-P-O 的吸收振动峰、P-O-P 的不对称伸缩振动吸收峰、P-O-P 的对称伸缩振动峰, 以及 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的吸收峰^[16]。这些特征峰的存在, 证明合成的材料为 CPP^[17]。而在 857 cm^{-1} 处是玻璃中硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 的 B-O 键的特征吸收峰^[18]。因此, 本实验成功地将硼元素引入 CPPF 的体系中。

2.3 CPPF 的力学性能

纤维单丝的拉伸强度和模量是评价纤维力学性能常用方法。随着 B_2O_3 含量的增加, CPPF 的拉伸强度和拉伸模量都呈现逐渐增大的趋势(图 3)。在添加量达到 9% 时, 拉伸强度和拉伸模量分别为 1233.9 MPa 和 202.3 GPa。比未添加 B_2O_3 的 CPPF, 二者分别提高了近 146% 和 153%。可见, B_2O_3 的加入对 CPPF 的拉伸强度和拉伸模量有着显著的提高。目前, 在玻璃纤维的直径和成型工艺相同的情况下, 纤维的理论强度由玻璃的网络结构特性所决定, 纤维的实际强度受到成型工艺、纤维表面的微

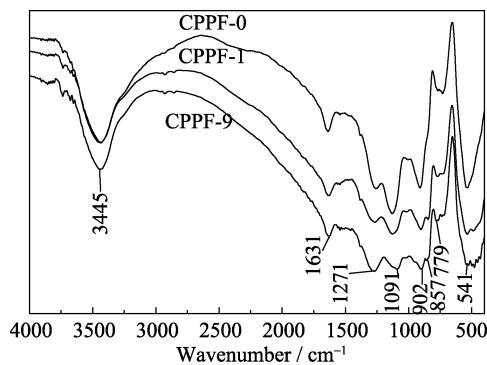


图 2 不同 B_2O_3 添加量的 CPPF 的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of CPPF with different content of B_2O_3

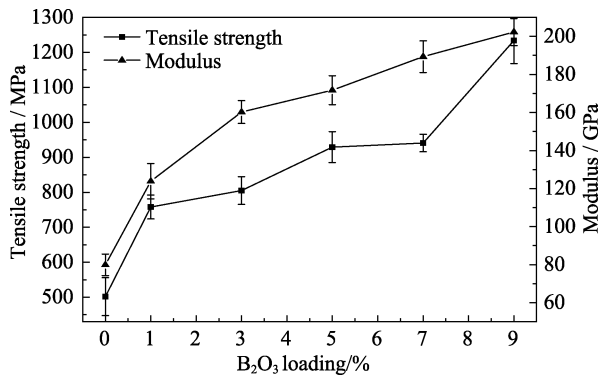


图 3 B_2O_3 添加量对 CPPF 力学性能的影响
Fig. 3 Effect of B_2O_3 loadings on the mechanical properties of CPPF

裂纹、气泡、成分的均匀性等因素的影响, 但是纤维的结构仍是影响纤维强度的主要因素^[19]。研究表明, B_2O_3 的加入会使磷酸盐发生结构的变化。 B_2O_3 的加入使 $[\text{PO}_4]$ 四面体中的 P=O 键饱和形成网络结构, 能够促使 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BPO}_4]$ 基团的形成, 并由于 B-O 键的键能较大, 使 CPP 的网络结构更加完整。相比于直链的 CPP, 网状结构的 CPP 更加稳定^[20], 说明加入 B_2O_3 能够增强 CPPF 的力学性能。

2.4 CPPF 的降解性能

2.4.1 纤维降解后的光学照片分析

不同 B_2O_3 添加量的 CPPF 在 PBS 中降解 4、8 和 16 d 后的光学图片(图 4)。在前 4 d, 只有未添加 B_2O_3 和添加 1% B_2O_3 的样品的试管底部出现了沉淀物, 此沉淀物为 CPPF 降解产生的 Ca^{2+} 与 PBS 中磷酸根产生的羟基磷灰石沉淀^[21], 这可以直观地表现 CPPF 的降解。而 B_2O_3 添加量达到 3% 以上时, 试管内未发现沉淀, 试管清澈透明。在降解 8 d 后, B_2O_3 添加量为 3% 的样品的试管内, 出现了悬浮的絮状沉淀物, 而 5% 以上的样品未出现沉淀; 在降解 16 d 后, CPPF 的降解情况和 8 d 时的类似, 只有添加量小于 3% 的样品才出现沉淀或絮状物。这种现象说明 B_2O_3 的添加对 CPPF 的降解具有较强的影响, B_2O_3 可以明显地阻止 CPPF 的降解, 其原因主要为 B_2O_3 的加入使 CPP 的网络结构更加完整。

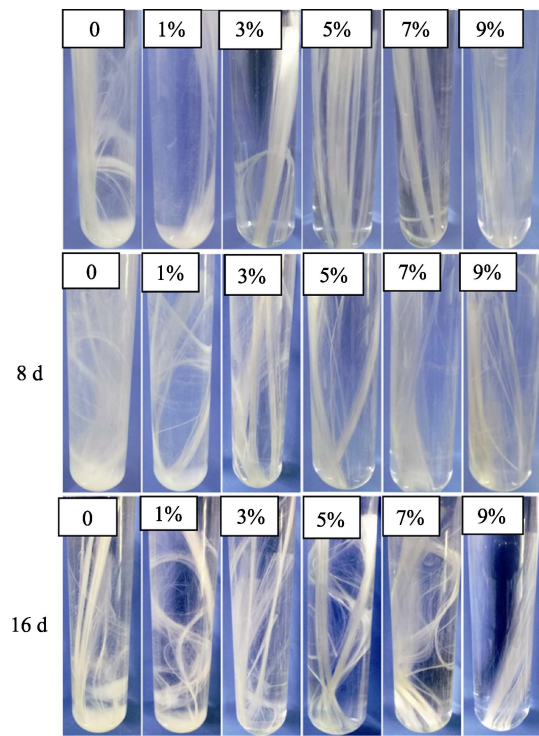


图 4 聚磷酸钙纤维不同时间的降解照片
Fig. 4 Degradation photographs of calcium polyphosphate fiber at different time

2.4.2 降解前后的 XRD 分析

玻璃态结构使远程无序, 近程有序, 其衍射图由 1 或 2 个弥散峰组成, X 射线衍射分析在玻璃态中的应用主要是进行晶化程度的研究、晶相的鉴定等。CPPF 降解 16 d 前后的 XRD 图谱(图 5(A))和沉淀物图谱(图 5(B))显示, CPPF 在降解前后没有出现明显的衍射峰, 而是呈现出散漫特征的玻璃衍射峰, 说明 CPPF 在降解前后没有晶相析出; 对照美国标准卡片 ASTM(09-0432)HA 衍射图谱可知, 图 5(B)衍射峰位置与标准 HA 衍射图谱的衍射峰位置基本一致。因此, CPPF 的降解后的沉淀物为羟基磷灰石。其原因为 CPPF 降解产生的 Ca^{2+} 与 PBS 中磷酸根反应生成了羟基磷灰石^[21]。

2.4.3 CPPF 降解后的扫描电镜照片观察

CPPF 不同降解时间的扫描电镜照片(图 6)显示, 未降解 CPPF 随着 B_2O_3 含量的增加, 其表面的颗粒逐渐增多、变大。这是由于玻璃液析晶后残留在纤

维表面所致; 在降解 4 d 后, B_2O_3 添加量为 0、1%、5%、9% 的 CPPF 表面可见纤维开始降解, 表面显示凹凸不平, 有明显的颗粒状; 而随着 B_2O_3 的添加量的增加, 其表面的颗粒状尺寸减小。降解 8 d 后, 纯 CPPF 和添加量为 1% 的表面出现了明显的侵蚀坑; 而添加量 5% 和 9% 的 CPPF 表面的颗粒状尺寸变大, 并无明显的侵蚀坑出现。在降解 16 d 后, 未添加 B_2O_3 的 CPPF 的表面出现了大面积裂纹; 添加量 1% 以上的 CPPF 的表面未出现裂纹。因此, 在降解时间相同的条件下, 随着 B_2O_3 添加量的增加, CPPF 表面的侵蚀坑和裂纹减少。这些现象说明, B_2O_3 的添加对 CPPF 具有较好的阻降性能。

2.4.4 CPPF 降解后的 pH 值变化

降解期间降解液的 pH 值得变化趋势(图 7)显示, 6 个样品的 pH 值在降解期间都呈现出下降趋势。这是由于 CPPF 在降解液种发生水解反应, 降解产物中存在磷酸二氢根离子。而 CPPF 降解越快, 降解

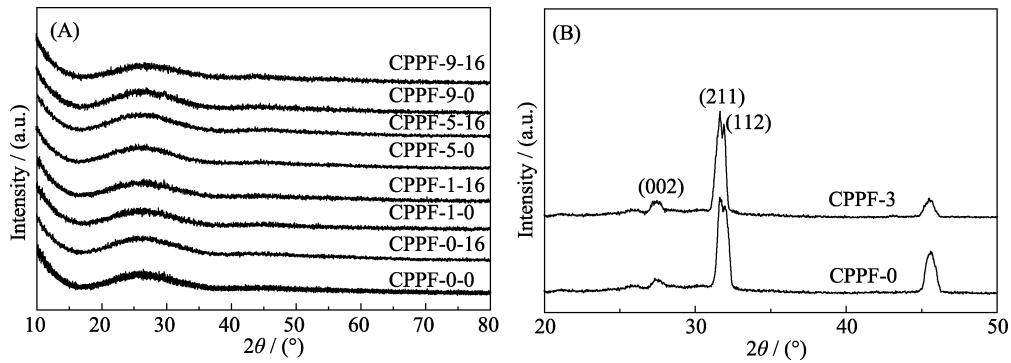


图 5 降解后样品(A)和沉淀物的 XRD(B)图谱

Fig. 5 XRD spectra of samples (A) and precipitation (B) after degradation

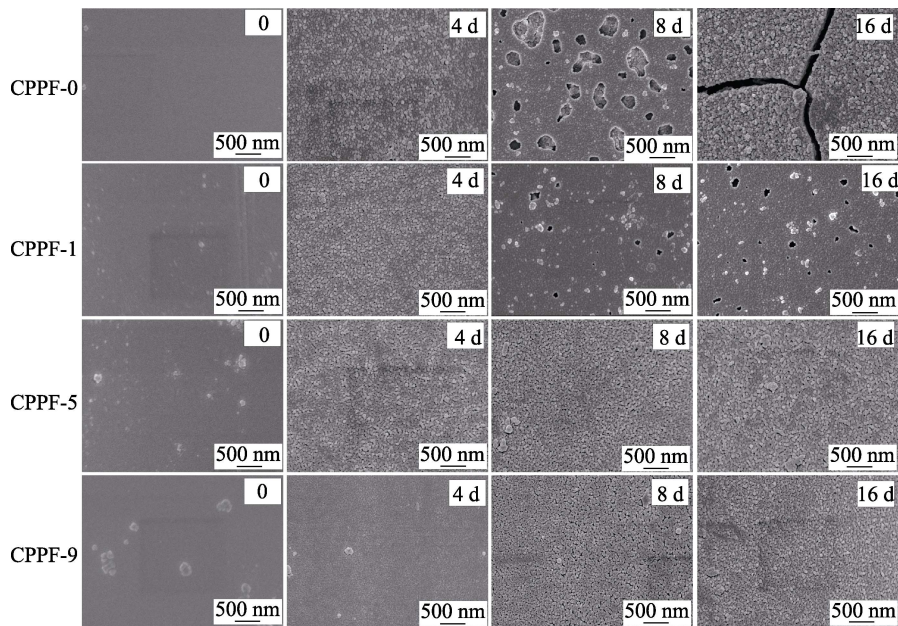


图 6 不同添加量的 CPPF 降解后表面的 SEM 照片

Fig. 6 Surface SEM images of CPPF with different loadings after degradation

液中的磷酸二氢根离子的浓度则越大, 导致降解液的 pH 值下降越快^[7]。纯 CPPF 样品的 pH 值下降速度最快, 在第 16 d 时 pH 值达到了 4.15; 但添加 7% 和 9% B_2O_3 的 CPPF 的 pH 值, 仅前 2 d 下降明显, 2~16 d 的 pH 值呈现缓慢下降的趋势。添加量为 9% 的样品在降解 16 d 后 pH 值为 6.95。说明 B_2O_3 的添加使 CPPF 具有更好的阻降性能。

2.4.5 纤维降解后的质量变化

图 8 为不同添加量的 B_2O_3 对 CPPF 质量变化的影响曲线图。所有 CPPF 样品降解后的质量比, 随降解时间的延长而降低, 但随 B_2O_3 添加量的增加, 失重率减小, 即降解速率越慢。添加了 B_2O_3 的 CPPF 在前 2 d 有较大的质量损失, 然后在 2~12 d 的质量损失趋于平缓。而未掺杂 B_2O_3 的样品的质量损失呈现线性下降, 在前 10 d 的质量损失最大, 失重率达到 30%; 在降解 16 d 后, 未添加 B_2O_3 样品的失重率达到 38%, 而 B_2O_3 添加量为 9% 的样品的降解失重率为 7%。这说明 B_2O_3 的添加使 CPPF 的质量损失明显减小, 使 CPPF 的阻降性能增强。这是由于随着 B_2O_3 的加入, CPP 由直链结构变为网状结构使得 CPPF 化学稳定性变得更好。

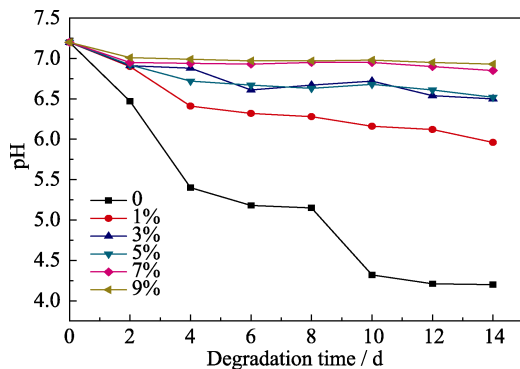


图 7 不同含量的纤维的 pH 值随降解时间的变化曲线
Fig. 7 pH value in PBS for samples with different loading proportions after degradation for different periods

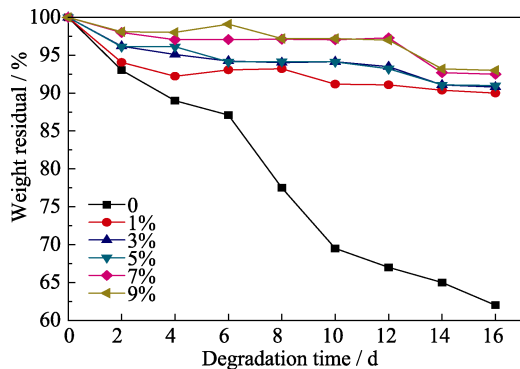


图 8 不同 B_2O_3 含量的 CPPF 的降解残留率随降解时间的变化曲线
Fig. 8 Weight residual ratio of calcium polyphosphate fiber with various B_2O_3 loadings

从 CPPF 的降解前后的光学照片、显微结构、pH 值和质量损失都可以看出, B_2O_3 的加入对 CPPF 有着明显的阻降作用。

3 结论

通过在 CPPF 中掺杂 B_2O_3 , 提高了 CPPF 的力学性能和化学稳定性。与纯 CPPF 相比, 引入 9% B_2O_3 的 CPPF 单丝拉伸强度提高了近 146%, 拉伸模量提高了近 153%。而且随着 B_2O_3 添加量的增加, CPPF 的降解残留率随之增加, 在降解 16 d 后, B_2O_3 含量为 9% 的 CPPF 降解残留率比纯 CPPF 提高了近 31%。这主要是因为 B_2O_3 将直链状的 CPP 连接成网状结构, 使其性能更加稳定。因此, B_2O_3 可以提高 CPPF 的力学性能和化学稳定性。

参考文献:

- [1] DOPPALAPUDI S, JAIN A, KHAN W, *et al.* Biodegradable polymers—an overview. *Polym. Adv. Technol.*, 2014, **25(5)**: 427–435.
- [2] DION A, LANGMAN M, HALL G, *et al.* Vancomycin release behaviour from amorphous calcium polyphosphate matrices intended for osteomyelitis treatment. *Biomaterials*, 2005, **26(35)**: 72–76.
- [3] SHANJANI Y, HU Y, PILLIAR R M, *et al.* Mechanical characteristics of solid-freeform-fabricated porous calcium polyphosphate structures with oriented stacked layers. *Acta Biomaterialia*, 2011, **7(4)**: 1788–1796.
- [4] BRAY J M, FILIAGGI M J, BOWEN C V, *et al.* Degradation and drug release in calcium polyphosphate bioceramics: an MRI-based characterization. *Acta Biomaterialia*, 2012, **8(10)**: 3821–3831.
- [5] PILLIAR R M, KANDEL R A, GRYNPAS M D, *et al.* Porous calcium polyphosphate as load-bearing bone substitutes: *in vivo* study. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl Biomater.*, 2013, **101B(1)**: 1–8.
- [6] ZHANG Z B, SU Z Q, LI D G, *et al.* Research on the synthesis and contoured degradation of CS / CPP composite for bone repair. *Beijing Biomedical Engineering*, 2007, **26(2)**: 144–148.
- [7] SHI Z L, CHEN X W, HUANG Y L, *et al.* Study on mechanical and degradation properties of CPP fibers. *Journal of Lanzhou Railway Institute*, 1999(**5**): 62–66.
- [8] SHI Z L, ZHUANG Y, QIANG X H, *et al.* Study on resorbable composite of unidirectional fiber CPP/PLLA for bone fracture fixation. *Journal of Mechanical Engineering*, 2004, **40(11)**: 53–57.
- [9] QIANG X H, WANG Y P. Degradation of nano-hydroxyapatite/calcium polyphosphate fiber/poly lactide composite. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, 2008, **12(27)**: 5275–5278.
- [10] AI Y P, LIU L J. Fully degradable calcium polyphosphate fiber reinforced unsaturated polyester urea resin used as bone fixed composites. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, **29(10)**: 109–112, 117.
- [11] QIU K, WANG C X, CHEN X. Evaluation of the mechanic properties of the strontium-doped calcium polyphosphate. *Chinese Journal of Dental Materials and Devices*, 2005, **14(2)**: 61–63.
- [12] ABOU NEEL E A, AHMED I, BLAKER J J, *et al.* Effect of iron on the surface, degradation and ion release properties of phosphate-based glass fibres. *Acta Biomaterialia*, 2005, **1(5)**: 553–563.

- [13] MASSERA J, SHPOTYUK Y, SABATIER F, *et al.* Processing and characterization of novel borophosphate glasses and fibers for medical applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, **425**: 52–60.
- [14] GE M H, LIU W, LI M R, *et al.* Studies on synthesis and formation of borophosphates under room temperature and ambient pressure. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **21(6)**: 826–829.
- [15] LIANG W, RAHAMAN M N, DAY D E, *et al.* Bioactive borate glass scaffold for bone tissue engineering. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354(15/16)**: 1690–1696.
- [16] ZHANG J J, QI Y Y, RUAN D. Influence of different oxide on structure and performance of phosphate glass. *Glass*, 2014, **41(4)**: 40–46.
- [17] DION A, BERNO B, HALL G, *et al.* The effect of processing on the structural characteristics of vancomycin-loaded amorphous calcium phosphate matrices. *Biomaterials*, 2005, **26(21)**: 4486–4494.
- [18] ANANTHA P S, HARIHARAN K. Structure and ionic transport studies of sodium borophosphate glassy system. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **89(2)**: 428–437.
- [19] ZU Q. Research on high performance glass fibers. *Fiber Glass*, 2012(**5**): 16–23.
- [20] YOUSSEF N H, BELKHIRIA M S, VIDEAU J J, *et al.* Investigation of the physico-chemical properties of calcium borophosphate glasses. effect of the substitution of sodium for calcium. *Mater. Lett.*, 2000, **44(5)**: 269–274.
- [21] SONG W, XU Y T, JIA E P, *et al.* Effects of doping alkaline metal proportion on degradation and mineral precipitation of calcium polyphosphate. *Journal of Sichuan University*, 2009, **41(6)**: 124–129.