第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190707

# 基于水热法制备改性聚磷酸钙的工艺调控、表征及性能

王 琛，刘 静，王 亮，路思娴

(西安工程大学材料工程学院，西安 710048)

**摘 要**：以 12-氨基十二烷酸(12-AA)、丙烯酰氯为主要原料，通过 Schotton-Baumann 酰化反应对聚磷酸钙(CPP)进行改性。探究了水热反应时间和 12-AA 用量对 CPP 改性工艺的影响，并利用 Fourier 红外、X 射线衍射、扫描电子显微镜对产物进行了表征，同时研究了 CPP 的粒度、接触角和热稳定性能。结果表明：随着水热反应时间与 12-AA 含量的增加，CPP 的产率呈增长趋势，酰化反应过程中体系 pH 值随反应时间的增加呈减小趋势直至平稳(呈弱酸性，pH=6.2)。当反应时间为 12 h，CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3 时，产率可达 56.70%，粒径较小(588.3±119.7 nm)；改性前后接触角由 2°提高至 61.41°；未改性 CPP 无明显失重(分解温度为 592.92 ℃)，热稳定性良好。改性 CPP 出现明显失重，分解温度在 426.68~461.66 ℃范围内，仍保持良好的热稳定性。

**关键词**：聚磷酸钙；改性；水热合成；热稳定性能
**中图分类号**：O635　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0745–08
**网络出版时间**：2020–03–06



## Processing, Characterization and Performance of Modified Calcium Polyphosphate Prepared by Hydrothermal Method

*WANG Chen*, *LIU Jing*, *WANG Liang*, *LU Sixian*
(School of Materials Science & Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Calcium polyphosphate (CPP) was modified *via* the Schotton-Baumann acylation reaction using 12-aminododecanoic acid (12-AA) and acryloyl chloride as main raw materials. The effects of hydrothermal reaction time and 12-AA dosage on the modification process of CPP were investigated. They were characterized by Fourier infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The particle size, contact angle and thermal stability of CPP were also determined. The results show that the yield of CPP-modified increases with increasing the hydrothermal reaction time and 12-AA content. In the acylation process, the pH value decreases as the reaction time increases until stable (*i.e.*, a weak acidity, pH 6.2). A greater yield (i.*e*., 56.70%) and the smaller particle size (*i.e.*, 588.3±119.7 nm) of modified CPP are obtained when a molar ratio of CPP to 12-AA is 1:3 and the reaction time is 12 h. The contact angle before and after the modification increases from 2 to 61.41 degrees. Based on the results by thermogravimetric analysis, the CPP has a good thermal stability with little mass loss at <592.92 ℃. However, the modified CPP still has a good thermal stability and shows an obvious mass loss at 426.68–461.66 ℃.

**Keywords:** calcium polyphosphate; modification; hydrothermal synthesis; thermal stability

聚磷酸钙(CPP)是一种新型的人工骨修复陶瓷材料。它是该领域学者较为关注的一种新型陶瓷型聚合物材料，具有良好的生物相容性、无细胞毒性、可生物降解性、抗压强度的无机聚合物[1]。研究表明[2–3]，CPP 体内降解产物为可溶性钙盐、磷酸盐和游离的钙、磷离子，不会引起局部炎性反应。目前，

收稿日期：2019–10–28。　修订日期：2019–11–05。
基金项目：陕西省自然科学基础研究计划(2019JQ-844)；陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0378)；2018 年中国纺织工业联合会科技指导项目(2018059)；西安工程大学博士科研启动基金项目(BS201861)；西安工程大学研究生创新基金项目(chx2019062)。
第一作者：王 琛(1963—)，女，博士，教授。
通信作者：王 亮(1985—)，男，博士。

**Received date:** 2019–10–28.　**Revised date:** 2019–11–05.
**First author:** WANG Chen (1963–), female, Ph.D., Professor.
**E-mail:** wangchen2231@xpu.edu.cn
**Correspondent author:** WANG Liang (1985–), male, Ph.D..
**E-mail:** wanglcody@163.com

CPP 材料已在骨缺损修复、骨组织工程支架、载药缓释等领域展现良好的优势与应用前景[4–5]。聚磷酸钙可通过加入微量元素制备成聚磷酸钙纤维以及与其它材料复合来改善其性能，同时又具有高分子物质的特性，可通过改变其分子聚合度、晶型等对材料的性能进行调节，调节后的聚磷酸钙可用作骨修复、替代或填充材料[6]。聚磷酸钙作为组织工程支架材料已逐渐成为研究的热点[7–8]。

进行合适的表面改性是拓展CPP这类高品位功能材料应用领域的关键前提[9]。CPP 是亲水性材料，而大部分有机聚合物是高憎水性材料[10]，因此，需要对CPP表面引入憎水性功能分子，改善其憎水性，以提高 CPP 在有机聚合物中的润湿性与分散性，并提高复合材料最终力学性能。因此，为提高 CPP 对有机聚合物强韧化效果，首先应在 CPP 表面引入功能性分子，使之与基体产生强作用力(如共价键等)[11]。但必须注意的是，所引入的功能性分子应具有良好生物相容性，且在体内可以降解或通过代谢排出体外。目前，CPP 的改性研究较多是掺杂微量元素或化合物[12–15]。彭红等[16]研究了掺锶的 CPP，发现掺锶聚磷酸钙具有良好的材料表面、细胞界面，有利于细胞的黏附和铺展，进而促进细胞的增殖。Song 等[17]分别将 K，Na，Mg，Zn，Sr 掺入 CPP 中，使得 CPP 的降解性能等得到很大改善。Qiu 等[18]研究了 $Sr^{2+}$ 掺杂的聚磷酸钙支架上成骨细胞 ROS17/2.8 细胞系的生长，将 $Sr^{2+}$以不同比例取代 CPP 中的 $Ca^{2+}$。掺杂适量锶的 CPP 骨支架材料能够促进 ROS17/2.8 细胞的增殖和分化。强小虎[19]研究了 CPPF 的三氧化二硼掺杂，提高了 CPPF 的力学性能和化学稳定性。可知，聚磷酸钙掺杂改性是可取的，也为骨组织工程材料的研究提供了一定的方向，可深入的研究，以期获得优异的骨修复材料[20]。

对聚磷酸钙进行改性，旨在改进无机聚合物在有机基体中的分散性及界面结合性质，形成结构稳定、性能优越的复合材料。利用丙烯酰氯对 CPP 表面的氨基酸进行酰化反应，降低 CPP 的亲水性，并引入反应性双链结构。氨基酸分子作为人体蛋白质的基本结构单元，不仅没有毒性，还可以被正常代谢吸收。同时，氨基酸具有较高亲水性，酰化反应消耗了亲水基(—$NH_2$)，有效降低了其亲水性[21]。本工作中以 12-氨基十二酸对 CPP 进行表面改性，探究了其改性工艺，重点考察了水热反应时间、12-AA 用量及酰化反应过程中体系 pH 值变化对改性 CPP 的影响，研究了 CPP 的结构、形貌、接触角和热稳定性能。

# 1 实验

## 1.1 改性聚磷酸钙材料的制备

在室温下，将 CPP (1.08 g，5 mmol，99%，山东巨荣生物工程有限公司)均匀地分散到 12-氨基十二酸(12-AA，2.97 g，15 mmol，98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)的乙醇(40 mL，99.7%，天津富宇精细化工有限公司)中，磁力搅拌 30 min。将所获得的悬浮液转移至 100 mL 水热反应釜中，置于 90 ℃条件下进行反应。反应结束后将反应溶液进行减压抽滤，并用热乙醇(40 ℃)洗涤 3 次，得到改性 CPP 粗产物。

按体积比 1:1 将粗产物溶于正己烷水溶液中，充分混匀。逐滴加入丙烯酰氯，同时缓慢地滴入 NaOH 溶液(10%，质量分数)以维持体系弱碱性环境，滴加结束中采用 PHSJ-4A 型酸度计记录反应过程中体系 pH 值的变化情况。反应结束后，进行抽滤，并用蒸馏水反复清洗产物，冷却后用丙酮多次清洗(避光条件)，烘箱(60 ℃，72 h)烘干，即得改性聚磷酸钙粉末。

## 1.2 测试与表征

利用 iS50-FTIR 型 Fourier 红外光谱分析仪(Nicolet)测试其特征官能团，波数为 4 000~400 $cm^{-1}$。

取 0.02 g 样品均匀地分散在 13.0 mL 蒸馏水中，置于 KQ3200B 型超声波清洗器中超声 2 h。采用 Zetasizer Nano-ZS 型马尔文粒度仪测试样品粒度分布(每组试样平行配制 3 份相同浓度溶液，粒径结果取其平均值)。

使用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪(XRD) ($\lambda$=0.154 nm)对材料进行 X 射线衍射分析。工作电压 40 kV，电流 40 mA，扫描范围 $2\theta$=10°~80°，扫描速率为 5 (°)/min，步宽为 0.02°。

利用 FEI 公司 Q25 型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)观察聚磷酸钙的表面形貌，工作电压为 20 kV，观察前试样需进行喷金处理。

采用 Q500 型热重(TG)测试仪与 Q2000 型差示扫描量热(DSC)测试仪。测定改性前后 CPP 试样的热稳定性能测量气流为 $N_2$，升温速度为 10 ℃/min。TG 测试样品时升温范围为 25~800 ℃，DSC 测试时升温范围为 25~500 ℃。

利用 JGW-360A 型全自动视频接触角测定仪对试样表面润湿特性进行表征。选用压片法[22–23]测量粉体 CPP 与水的接触角，采用 FW-4A 型粉末压片

机将样品压制成片状并置于载玻片上，测试过程中量取 5 μL 液滴测其静态接触角。

## 2　结果与讨论

### 2.1　改性工艺参数对产物的影响

2.1.1　水热反应时间　　表 1 为按摩尔比 *n*(CPP):*n*(12-AA)=1:1 分别称取 CPP 与 12-AA，混合均匀并封入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内，反应温度为 90 ℃，探究不同反应时间下产物的产率。

从表 1 可以看出，随着水热反应时间的增加，改性 CPP 的产率总体呈增长趋势。当反应时间小于 12 h 时，产物的产率随着反应时间的增加而增大。这是由于反应时间越长，氨基十二酸中的羧基(—COOH)可与 CPP 表面的 $Ca^{2+}$反应越充分，形成的 COOCa 离子键越多，促进其表面上的氨基酸进行肖顿-鲍曼酰化反应，形成新的产物。12 h 后随着反应时间的继续增加，产率趋于平稳。综合考虑，水热反应时间为 12 h 时，产物的产率较高，可达 25.80%。

**表 1　不同反应时间时产物的产率**

**Table 1　Yield of product with different reaction time**

| Reaction time/h | 6 | 8 | 10 | 11 | 12 | 13 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Yield/% | 17.10 | 20.20 | 23.70 | 23.10 | 25.80 | 25.60 | 24.50 |

CPP is calcium polyphosphate; 12-AA is aminododecanomic acid.

2.1.2　十二氨基十二烷酸的用量　　将 CPP 与 12-AA 的摩尔比分别按 1:1.5，1:2.0，1:2.5，1:3.0，1:3.5 的比例下混合均匀，封入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内，设定水热反应温度为 90 ℃，反应时间为 12 h。不同 12-AA 用量时产物的产率如表 2 所示。

**表 2　不同 12-AA 用量时产物的产率**

**Table 2　Yield of product with different dosage of 12-AA**

| *n*(CPP):*n*(12-AA) | 1:1 | 1:1.5 | 1:2 | 1:2.5 | 1:3 | 1:3.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Yield/% | 25.80 | 31.50 | 40.30 | 46.10 | 56.70 | 56.60 |

由表 2 可知，随着 12-AA 用量的增大，改性 CPP 的产率呈明显增长趋势。这是由于在相同条件下，12-AA 的用量增加，所提供的可与 CPP 表面 $Ca^{2+}$发生反应的羧基(—COOH)越多，促进新产物的生成。当 12-AA 与 CPP 的摩尔比从 1:1 增加至 3:1 时，产物的产率提高了近 2 倍。继续提高 12-AA 的用量，产物的产率几乎不变，无明显增长趋势。综合分析可知，CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3 时，产物的产率较高，可达 56.70%。

2.1.3　反应过程中体系 pH 值变化　　图 1 为酰化反应过程中体系 pH 的变化情况(反应温度为 90 ℃，反应时间为 12 h，CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3)。酰化反应初期，反应体系呈碱性(pH=8.2)。随着酰化反应时间的增加，体系的 pH 呈逐渐下降趋势，这是由于酰化反应过程中引入反应性碳碳双键(C=C)的丙烯酰基，生成氯化氢，氯化氢在水中呈酸性。当反应进行到 35 min，直至反应结束时，反应体系的 pH 基本不变，呈弱酸性(pH=6.2)。

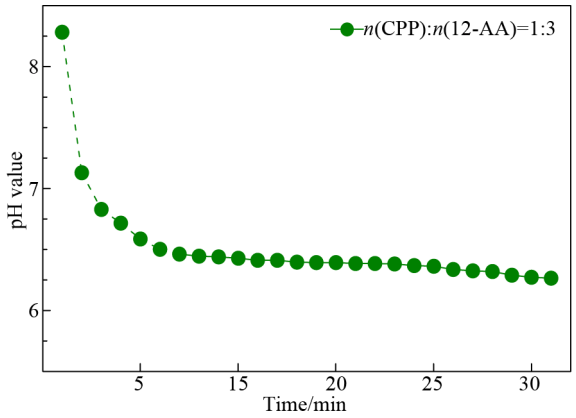



图 1　酰化反应时间对体系 pH 值的影响

Fig. 1　Effect of acylation reaction time on system pH value

2.1.4　反应机理　　改性 CPP 的合成路线如图 2 所示[24]。依据反应式，先将氨基酸引入 CPP 表面，即 12-AA 中的羧基(—COOH)可与 CPP 表面的 $Ca^{2+}$发生反应，形成 COOCa 离子键。然后对其表面上的氨基酸进行 Schotten-Baumann 酰化反应[25]，使氨基酸末端链接含有反应性 C=C 双键的丙烯酰基，则可望实现 CPP 与有机基体间产生强的界面作用力，从而改善复合材料的界面性能。

### 2.2　红外光谱分析

图 3 为未改性 CPP 及不同反应时间下改性 CPP 的红外光谱。由图 3 可知，改性 CPP 在 3 280 $cm^{-1}$附近有明显的强吸收峰出现，其归属为 N—H 对称伸缩振动吸收峰，这表明 12-AA 上的氨基(—$NH_2$)已成功引入至 CPP 结构中。同样地，改性 CPP 在 1 565、2 924 和 2 850 $cm^{-1}$处均出现吸收峰。其中，1 565 $cm^{-1}$处归属于 C=C 伸缩振动峰，表明已成功完成 Schotten-Baumann 酰化反应，引入了反应性 C=C 双键的丙烯酰基；2 924 和 2 850 $cm^{-1}$处归属为—$CH_2$—的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰；

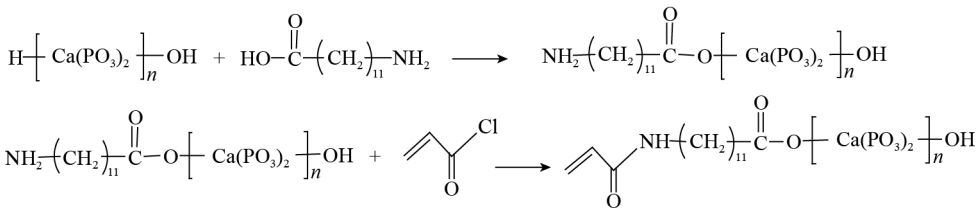
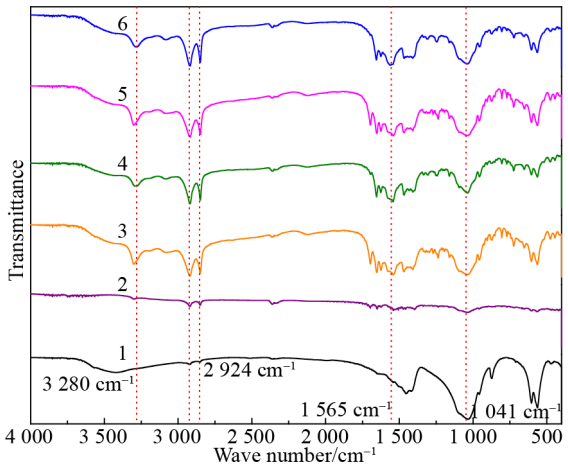


图 2 CPP 合成路线图

Fig. 2 Synthetic route map of CPP

1 041 $cm^{-1}$ 附近的吸收峰归属为桥接 $PO_3$ 的对称伸缩振动峰[26]。综上可知不同反应时间的 CPP 均已引入氨基和丙烯酰基，改性成功。

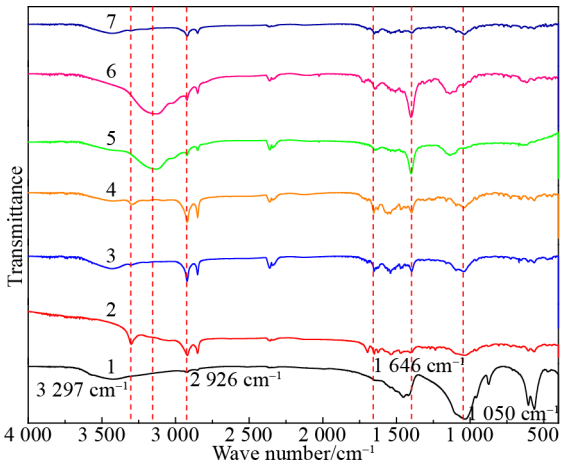
图 4 为反应时间 12 h，不同用量 12-AA 时改性 CPP 的红外光谱。由图 4 可知，样品 2~样品 4，样品 7 在 3 297 $cm^{-1}$ 附近有较强的吸收峰出现，其归属为 N—H 对称伸缩振动吸收峰，说明改性 CPP 表面上含有氨基酸基团。同样地，在 1 646、2 854 和 2 926 $cm^{-1}$ 等处均出现 C=C 伸缩振动峰。其中，2 926 和 2 854 $cm^{-1}$ 处归属为亚甲基($CH_2$—)特征峰；1 050 $cm^{-1}$ 附近的吸收峰归属为桥接 $PO_3$ 的对称伸缩振动峰。样品 5 和样品 6 在 3 154、1 403 和 1 149 $cm^{-1}$ 附近有较强的吸收峰出现，3 154 $cm^{-1}$ 归属为 N—H 对称伸缩振动吸收峰，受测试条件等方面影响，相对于样品 2~样品 4，样品 7 此处发生了蓝移；1 403 $cm^{-1}$ 归属为 C—H 面内弯曲振动峰，因样品 5 和样品 6 的 CPP 与 12-AA 的摩尔比分别为 1:2.5 和 1:3，其 12-AA 含量增大，故其 C—H 面内




1 is CPP-unmodified; 2–6 are CPP-modified, the reaction time is 6, 8, 10, 12, 16 h.

图 3 不同反应时间时改性 CPP 的红外光谱

Fig. 3 Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of CPP-modified with different reaction time




1 is CPP-unmodified; 2–7 are CPP-modified, the molar ratio of CPP to 12-AA is 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5, 1:3, 1:3.5.

图 4 不同组分比时改性 CPP 的红外光谱

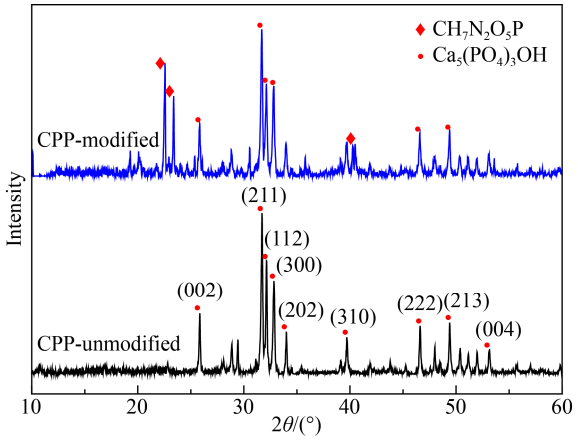
Fig. 4 Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of CPP-modified with different component ratios

弯曲振动峰增强；1 149 $cm^{-1}$ 归属为桥接 $PO_3$ 的对称伸缩振动峰，发生红移。综上可知，不同用量 12-AA 时 CPP 均改性成功。

### 2.3 XRD 分析

取反应温度为 90 ℃，反应时间为 12 h，CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3 的改性 CPP 样品做 XRD 分析，并与未改性 CPP 进行对比，如图 5 所示。由图 5 可知，未改性 CPP 的结晶性良好且晶体内部结构排列有序，在衍射角 2$\theta$ 为 26°、31°、33°、34°、40°、46°、49°和 53°等位置出现了较尖锐的特征衍射峰，对应的晶面分别为(002)、(211)、(112)、(300)、(202)、(310)、(222)、(213)和(004)，物相显示为 $Ca_5(PO_4)_3OH$，经检索符合标准磷酸钙卡片 PDF：09-0432，为(羟基磷灰石)聚磷酸钙。CPP 的改性过程经历了玻璃化转变和晶相结构的转变，粉末衍射中一些特征衍射峰减弱或消失，同时在 2$\theta$ 为 23°、24°和 41°处出现了不同的特征衍射峰，这表明 CPP 发生了相变，符合标准 PDF 卡片：23-1457，为

$CH_7N_2O_5P$ 物相的存在，对比结果表明改性 CPP 的主要成分为聚磷酸钙。经 XRD 物相分析，可得改性成功。




CPP is modified: the molar ratio of CPP to 12-AA is 1:3, reaction time is 12 h, pH is 6.2 and temperature is 90 ℃.

图 5　CPP 的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of CPP

## 2.4　样品的形貌及粒度分析

图 6 为利用水热合成方法对 CPP 进行改性，初步考察了水热反应时间对 CPP 粒径的。

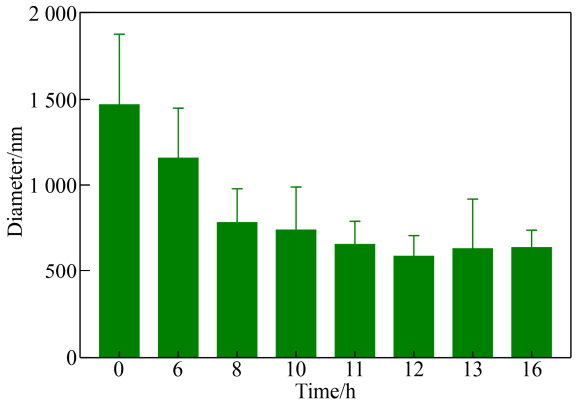



图 6　水热反应时间对 CPP 粒径的影响

Fig. 6　Effect of hydrothermal reaction time on CPP particle size

从图 6 可以看出，改性后 CPP 的粒径有明显的减小，且随着水热反应时间的增大，改性 CPP 的粒径呈先减小后缓慢增大趋势。这是因为反应时间越长，水热反应越充分，CPP 的分散性越好，改性 CPP 的粒径越小；当反应进行至 12 h 时，粒径较小(588.3±119.7 nm)；随着反应时间的继续增大，粒径呈小幅度增大趋势，这可能由于反应的继续进行，产物出现团聚现象，粒径分布不均匀。综上可得，水热反应时间为 12 h 较为适宜，获得粒径较小且在溶剂中分散较好的改性 CPP。图 7 为未改性 CPP 与改性 CPP(反应温度为 90 ℃，反应时间为 12 h，CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3)的扫描电子显微镜照片。从图 7 可以看出：未改性 CPP 样品的表面较密集，呈现片层状结构；改性后 CPP 呈现颗粒状，粒径分布均匀，粒径较小。

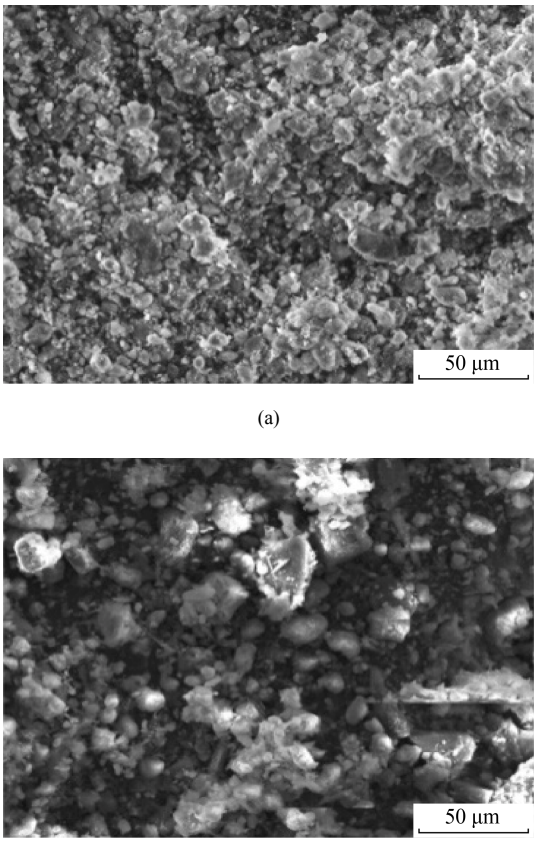
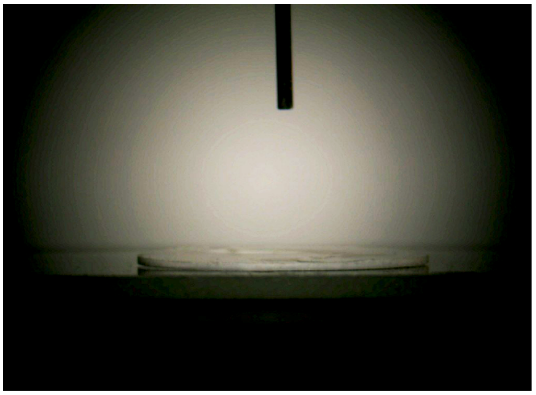



图 7　未改性 CPP(a)、改性 CPP(b)的 SEM 照片

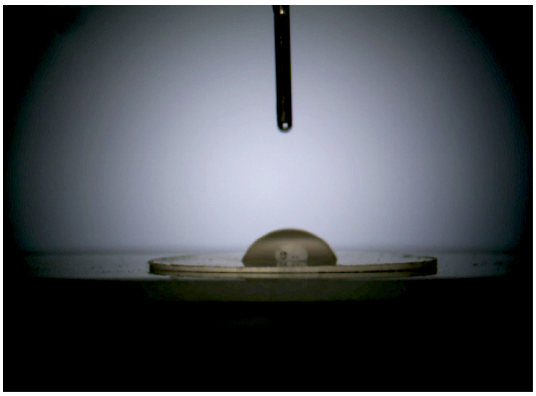
Fig. 7　SEM images of CPP-unmodified(a) and CPP-modified (b)

## 2.5　接触角测试

如图 8a 所示，因未改性 CPP 表面含有较多的羟基，具有较强的亲水性，因此未改性 CPP 与水的接触角较小，其值约为 2°，基本处于润湿状态。由图 8b 可知，改性 CPP(反应温度为 90 ℃，反应时间为 12 h，CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3)的接触角约为 61°。结合图 9 不同反应时间时改性 CPP 的接触角的曲线图可以看出改性不同水热反应时间条件下 CPP 的接触角围绕 60°左右波动。这与改性前相比，改性 CPP 接触角明显增大，憎水性能有很大的提高。



(a)



(b)

图 8 未改性 CPP (a)和改性 CPP (b)的接触角测定

Fig. 8 Contact angles of CPP-unmodified (a) and CPP-modified (b)

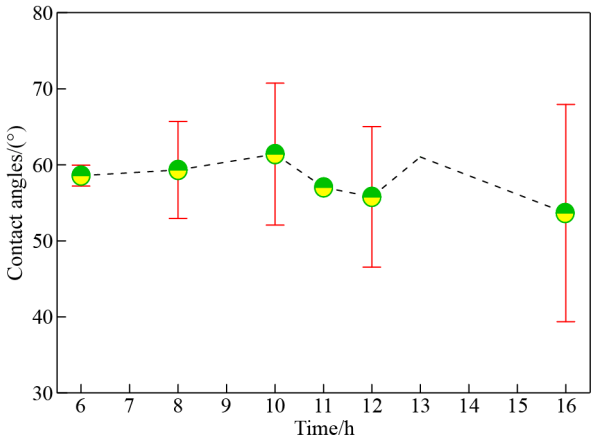



图 9 不同反应时间时改性 CPP 的接触角

Fig. 9 Contact angles of CPP-modified with different reaction time

## 2.6 热稳定性能

CPP 的热质量损失曲线如图 10 所示。由图 10 可知，样品从室温升高至 800 ℃过程中，未改性 CPP 无明显质量损失，而改性 CPP 试样均有 1 次明显的质量损失过程。未改性 CPP 的热质量损失主要分为 2 个阶段。当温度升高至 153.27 ℃时，发生了第 1 次质量损失(0.32%)，主要由试样中结晶水和吸附水的蒸发引起；继续升温至 592.92 ℃，发生第 2 次质量损失(2.89%)，主要由分子内脱水引起。

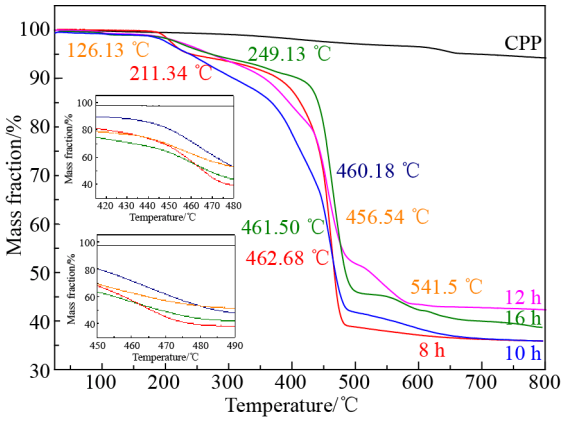



图 10 改性前后 CPP 的热重分析曲线

Fig. 10 Thermogravimetric curves of CPP before and after modification

当反应时间为 8 和 10 h 时，改性 CPP 热质量损失主要有 2 个阶段。当温度分别升高至 211.34 ℃和 249.13 ℃时，试样发生了第 1 次质量损失，其质量损失率分别为 5.03%和 10.53%，这主要由结晶水和吸附水的蒸发引起；继续升温至 426.68 ℃和 461.50 ℃，试样发生了较为明显的质量损失，其质量损失率分别可达 59.03%和 52.97%，这主要由于分子内脱水与酰化反应不充分引起。当反应时间为 12 h 和 16 h 时，改性 CPP 热质量损失主要有 4 个阶段。当温度升高至 126.13 和 116.54 ℃时，试样发生了第 1 次质量损失，其质量损失率分别为 0.63%和 0.70%，这主要为改性 CPP 脱去结晶水和表面吸附水失去的过程；继续升温至 315.19 ℃和 407.63 ℃，其质量损失率为 6.54%和 8.20%，第 2 阶段为分子内脱水过程，改性 CPP 分子内有 1 个—OH，理论值应该为 5.03%，可初步判定，已发生酯化反应，生成中间产物；温度升温至 456.54 ℃和 461.66 ℃时，改性 CPP 发生了较为明显的质量损失，其质量损失率分别可达 41.20%和 45.24%，这主要由酰化反应引起；随着温度的继续升高，TG 曲线趋向平稳，质量损失减少分别为 10.48%和 6.76%，进一步证实 CPP 改性过程。

图 11 为未改性 CPP 与反应时间分别为 8、10、12、16 h 的改性 CPP 的 DSC 曲线。由图 11 可知，未改性 CPP 的 DSC 曲线未出现明显波动，改性 CPP 在温度范围为 96.25~98.98 ℃，170.37~184.04 ℃处

均出现了一个明显吸热谷，可知 CPP 改性过程中需要吸热。未改性 CPP 的玻璃化转变温度为 52.98 ℃，随着反应时间的增加，改性 CPP 的玻璃化转变温度分别为 98.00、98.98、96.25、97.60 ℃，与之对应的焓变变化分别为 13.80、47.23、70.77、8.85 J/g。可得，相对于未改性 CPP，改性 CPP 的玻璃化转变温度较高在 96.25~98.98 ℃温度范围内波动，其焓变数值增大，且当反应时间为 12 h 时，玻璃化转变温度较低，焓变数值可达 70.77 J/g。未改性 CPP 的熔融峰为 110.20 ℃，焓变变化为 2.32 J/g。随着反应时间的增加，改性 CPP 的熔融峰分别为 184.35、173.08、455.08、169.79 ℃，与之对应的焓变变化分别为 99.20、6.83、239.20、31.52 J/g。分析可得，改性 CPP 的熔融温度较高，所需焓变数值较大，且当反应时间为 12 h 时，熔融所需温度可达 455.08 ℃，综合分析可知改性 CPP 具有较好的热稳定性能。

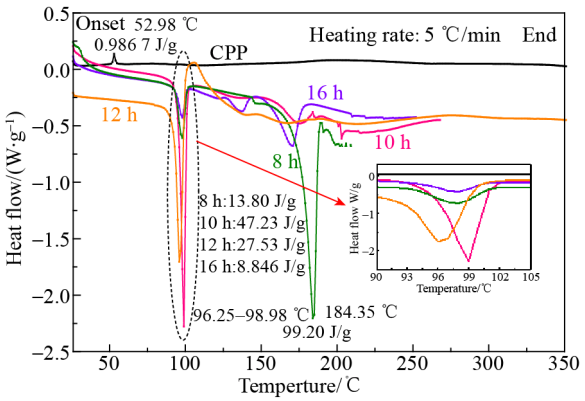



图 11　改性前后 CPP 的 DSC 曲线

Fig. 11　DSC curves of CPP before and after modification

## 3　结论

1) 依据 Schotten-Baumann 酰化反应对 CPP 成功改性，其产率可达 56.70%，粒径为(588.3±119.7) nm，较佳的改性工艺参数为：90 ℃反应 12 h、CPP 与 12-AA 的摩尔比为 1:3。

2) 改性 CPP 的分解温度在 426.68~461.66 ℃范围内，仍保持良好的热稳定性能；随着反应时间的增加，改性 CPP 的玻璃化转变温度分别为 98.00、98.98、96.25、97.60 ℃，与之对应的焓变分别为 13.80、47.23、70.77、8.85 J/g。

3) 改性前后接触角由 2°提高至 61.41°，憎水性能显著提高，即有效改善聚磷酸钙的憎水性能，促使无机聚合物在有机基体中的分散性及界面结合能力得到改善。

**参考文献**:

[1] 俞雷钧. 掺锶聚磷酸钙骨修复材料对成骨细胞血管内皮生长因子蛋白分泌量的影响[J]. 中国药业, 2017, 26(1): 10–13.
YU Leijun. China Pharm (in Chinese), 2017, 26(1): 10–13

[2] XIE H, GU Z, LI C, et al. A novel bioceramic scaffold integrating silk fibroin in calcium polyphosphate for bone tissue-engineering[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 2386–2392.

[3] GU Z, XIE H, LI L, et al. Application of strontium-doped calcium polyphosphate scaffold on angiogenesis for bone tissue engineering[J]. J Mater Sci-Mater Med, 2013, 24(5): 1251–1260.

[4] 石宗利, 戴刚, 李重庵, 等. 一种新型骨组织工程材料—CPP 纤维的制备和性能[J]. 兰州大学学报, 2001, 37(2): 47–51.
SHI Zongli, DAI Gang, LI Chongan, et al. J Lanzhou Univ (in Chinese), 2001, 37(2): 47–51.

[5] 崔鑫涛, 杨显声, 迟志永, 等. 聚磷酸钙纤维增强磷酸钙骨水泥复合骨髓间充质干细胞构建人工骨[J]. 中国组织工程研究, 2019, 23(1): 74–78.
CUI Xintao, YANG Xiansheng, CHI Zhiyong, et al. J Chin Tiss Eng (in Chinese), 2019, 23(1): 74–78.

[6] DOPPALAPUDI S, JAIN A, KHAN W, et al. Biodegradable polymers-an overview[J]. Polym Adv Technol, 2014, 25(5): 427–435.

[7] SHEYDAEIAN E, VLASEA M, WOO A, et al. Effect of glycerol concentrations on the mechanical properties of additive manufactured porous calcium polyphosphate structures for bone substitute applications[J]. J Biomed Mater Res B, 2017, 105(4): 828–835.

[8] YAO Y, SHAO H, ZHANG Q. Development and characterization of a novel amorphous calcium phosphate/multi (amino acid) copolymer composite for bone repair[J]. J Biomater Tiss Eng, 2015, 5(5): 523–528.

[9] 强小虎, 李彬彬, 周松毅. 磷酸二氢锌对聚磷酸钙纤维力学性能和降解性能的影响[J]. 兰州交通大学学报, 2018(4): 105–110.
QIANG Xiaohu, LI Bin, ZHOU Songyi. J Lanzhou Jiaotong Univ (in Chinese), 2018(4): 105–110.

[10] PALAKATTUKUNNEL S, THOMAS S, SREEKUMAR P, et al. Poly (ethylene-co-vinyl acetate)/calcium phosphate nanocomposites: contact angle, diffusion and gas permeability studies[J]. J Polym Res, 2011, 18(6): 1277–1285.

[11] VOGELSON C, KOIDE Y, ALEMANY L, et al. Inorganic-organic hybrid and composite resin materials using carboxylate-alumoxanes as functionalized cross-linking agents[J]. Chem Mater, 2000, 12(3): 795–804.

[12] 冯超阳, 崔园园, 张琳琳, 等. 聚磷酸钙及其复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(23): 43–46.
FENG Chaoyang, CUI Yuan, ZHANG Lin, et al. Mater Rev (in Chinese), 2009, 23(23): 43–46.

[13] COMEAU P, FILIAGGI M. A two-stage cold isostatic pressing and gelling approach for fabricating a therapeutically loaded amorphous calcium polyphosphate local delivery system[J]. J Biomater Appl, 2017, 32(1): 126–136.

[14] 李曙霞, 张敏, 王京旗, 等. 掺锶磷酸钙骨水泥材料的生物学性能体外研究[J]. 北京口腔医学, 2017, 25(2): 81–84.
LI Shuxia, ZHANG Min, WANG Jingqi, et al. B J Stomat (in Chinese), 2017, 25(2): 81–84.

[15] 俞雷钧. 掺锶聚磷酸钙骨修复材料的制备及其对成骨细胞增殖的影响[J]. 中国药业, 2017, 26(2): 13–15.
YU Leijun. China Pharm (in Chinese), 2017, 26(2): 13–15.

[16] 彭红, 顾志鹏, 黄程程, 等. 掺锶聚磷酸钙共培养成骨细胞与内皮细胞:行为和功能蛋白的变化[J]. 中国组织工程研究, 2014, 18(3): 365–370.
PENG Hong, GU Zhipeng, HUANG Cheng, et al. J Chin Tiss Eng (in Chinese), 2014, 18(03): 365–370.

[17] SONG W, REN W, WAN C, et al. Anovelstrontium-dopedcalciumpolyphosphate/erythromycin/poly (vinyl alcohol) composite for bone tissue engineering[J]. J Biomed Mater Res A, 2011, 98A(3): 359–371.

[18] QIU K, ZHAO X J, WAN C X, et al. Effect of strontium ions on the growth of ROS17/2.8 cells on porous calcium polyphosphate scaffolds[J]. Biomaterials, 2006, 27(8): 1277–1286.

[19] 强小虎, 李彬彬, 黄大建, 等. 氧化硼对聚磷酸钙纤维力学和降解性能的影响[J]. 无机材料学报, 2019, 34(02): 201–206.
QIANG Xiaohu, LI Bin, HUANG Dajian, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2019, 34(02): 201–206.

[20] 邝冠明, 李晓, 吴隽, 等. 掺锶对磷酸锶钙骨支架体外细胞毒性的影响研究[J]. 中华骨与关节外科杂志, 2018(7): 538–542.
GENG Guanming, LI Xiao, WU Juan, et al. J Bone Joint Surg Am (in Chinese), 2018(7): 538–542.

[21] HORCH R, SHAHID, MISTRY A, et al. Nanoreinforcement of poly (propylene fumarate)-based networks with surface modified alumoxane nanoparticles for bone tissue engineering[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(5): 1990–1998.

[22] 高维英, 周晓佳, 赵敏. 固体粉末在液体表面上的铺展性能研究[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(10): 1590-1596.
GAO Weiying, ZHOU Xiaojia, ZHAO Min. J Chem Res Appl (in Chinese), 2017, 29(10):1590-1596.

[23] 魏红. 粉体接触角方法研究固体的表面性质[D]. 上海: 华东师范大学, 2005.
WEI Hong. Research on the Surface Character of the Solid Powder with the Contact Angle Method (in Chinese, dissertation), Shanghai: East China Normal University, 2005.

[24] JACKSON L E, WRIGHT A J. A new synthetic route to calcium polyphosphates[J]. Key Eng Mater, 2005, 284–286: 71–74.

[25] SUDHA G, KALITA H, MOHANTY S, et al. Castor oil modified by epoxidation, transesterification and acrylation process: spectroscopic characteristics[J]. Int J Polym Anal Charact, 2017, 22(6): 519–525.

[26] JACKSON L E, KARIUKI B M, SMITH M E, et al. Synthesis and structure of a calcium polyphosphate with a unique criss-cross arrangement of helical phosphate chains[J]. Chem Mater, 2005, 17(18): 4642–4646.