

不同含量 B_2O_3 对生物活性玻璃支架力学性能与生物活性的影响

王建春¹, 杨树青², 苏欣², 王宏远²

https://doi.org/10.12307/2024.264

投稿日期: 2022-11-03

采用日期: 2023-04-18

修回日期: 2023-05-09

在线日期: 2023-05-20

中图分类号:

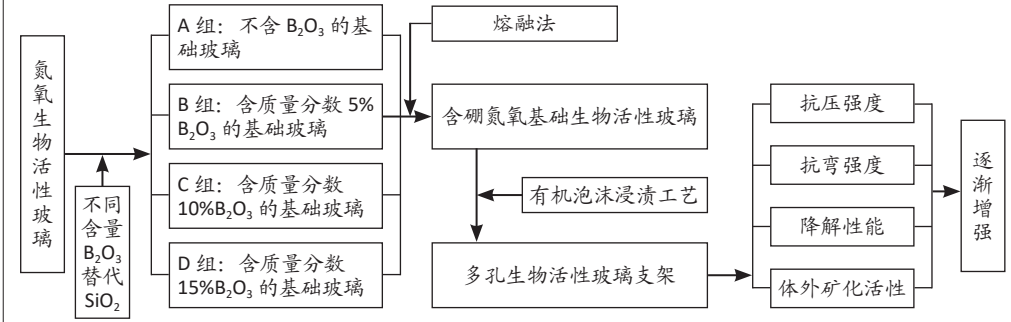
R459.9; R318.08; R683

文章编号:

2095-4344(2024)05-00712-05

文献标识码: B

文章快速阅读: 不同含量氧化硼替代二氧化硅对玻璃各项性能的影响



文题释义:

氮氧生物活性玻璃: 是一种以硅酸盐类 $CaO-SiO_2$ 为基础的人工骨修复替代材料, 由硅、钙、磷和钠的氧化物组成 $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 系统, 最早由 HENCH 发现并命名, 而氮氧生物活性玻璃是对基础玻璃进行过氮化处理, 提高了其力学性能。

人工合成骨替代材料: 此类研发的骨替代生物材料拥有诸多优点, 被植入到骨缺损部位后能为新骨的形成提供理想的机体微环境, 同时使成骨细胞拥有一个可依附的稳定三维空间, 且原料易获取、成本低廉。

摘要

背景: 生物活性玻璃骨修复材料具有骨结合能力、骨诱导能力及骨传导特性, 但目前生物活性玻璃的性能尚不符合临床应用要求, 添加硼元素有望改善生物活性玻璃的性能。

目的: 研究不同含量 B_2O_3 替代 SiO_2 对生物活性玻璃力学性能及生物活性的影响。

方法: 以含磷氮氧生物活性玻璃(成分为: $SiO_2-CaO-ZnO-Na_2O-Si_3N_4-P_2O_5$)为基础, 以 B_2O_3 部分替代其中的 SiO_2 , 采用高温熔融法烧制含 B_2O_3 质量分数分别为 0%(A组), 5%(B组), 10%(C组), 15%(D组)的基础玻璃(基础玻璃中 SiO_2 与 B_2O_3 的质量分数总和为 41%), 采用有机泡沫浸渍法制作多孔生物活性玻璃支架, 利用万能力学试验机单轴压缩和三点弯曲法测试力学性能; 将 4 组支架浸泡于模拟体液中, 检测支架的降解性能, 利用扫描电镜观察浸泡前后支架的形貌变化, 以及 X 射线衍射分析浸泡前后的支架物相组成。

结果与结论: ①随着 B_2O_3 质量分数的增加, 多孔生物活性玻璃支架的抗压强度与抗弯强度升高, 4 组支架的抗压强度与抗弯强度比较差异有显著性意义 ($P \leq 0.05$); ②浸泡于模拟体液中后, 随着时间的延长, 多孔生物活性玻璃支架逐渐降解; 相同浸泡时间点下, 随着 B_2O_3 质量分数的增加, 支架的降解速率加快, 4 组支架的抗压强度与抗弯强度比较差异有显著性意义 ($P \leq 0.05$); ③浸泡于模拟体液后的扫描电镜显示, A、B 组浸泡 1 d 后表面沉积大量的颗粒状物质, 3 d 后表面的颗粒状物质相互融合形成薄膜样沉积, 7 d 后表面的薄膜即相互融合成片, 基本覆盖整个试件表面; C 组浸泡 1 d 后表面形成薄膜样物质沉积, 3 d 后表面的薄膜即相互融合成片, 基本覆盖整个试件表面; D 组浸泡 1 d 后可见基本覆盖整个试件表面的片状物质; ④浸泡于模拟体液中 1 d 后的 X 射线衍射分析显示, 4 组支架表面的沉积物为结晶态的羟基磷灰石; ⑤ B_2O_3 替代部分 SiO_2 会增强多孔生物活性玻璃支架的力学性能、降解性能及体外矿化活性。

关键词: 生物活性玻璃; 骨修复材料; 支架; 力学性能; 生物活性

Different contents of B_2O_3 affect mechanical properties and bioactivity of bioactive glass scaffolds

Wang Jianchun¹, Yang Shuqing², Su Xin², Wang Hongyuan²

¹Affiliated Hospital of Chifeng University, Chifeng 024000, Inner Mongolia Autonomous Region, China; ²Department of Stomatology, Fourth Affiliated Hospital of Inner Mongolia Medical University, Baotou 014032, Inner Mongolia Autonomous Region, China

Wang Jianchun, Master, Physician, Affiliated Hospital of Chifeng University, Chifeng 024000, Inner Mongolia Autonomous Region, China

Corresponding author: Wang Hongyuan, Chief physician, Master's supervisor, Department of Stomatology, Fourth Affiliated Hospital of Inner Mongolia Medical University, Baotou 014032, Inner Mongolia Autonomous Region, China

Abstract

BACKGROUND: Bioactive glass bone repair material has bone-bonding ability, bone induction ability and bone conduction characteristics. However, the performance of bioactive glass does not meet the requirements of clinical application, and the addition of boron is expected to improve the performance of

¹赤峰学院附属医院, 内蒙古自治区赤峰市 024000; ²内蒙古医科大学第四附属医院口腔科, 内蒙古自治区包头市 014032

第一作者: 王建春, 男, 1996 年生, 内蒙古自治区赤峰市人, 蒙古族, 硕士, 医师, 主要从事颌骨修复材料研究。

通讯作者: 王宏远, 主任医师, 硕士生导师, 内蒙古医科大学第四附属医院口腔科, 内蒙古自治区包头市 014032

https://orcid.org/0000-0001-9458-928X(王建春)

基金资助: 内蒙古自然科学基金课题项目 (2019MS08177), 项目负责人: 王宏远

引用本文: 王建春, 杨树青, 苏欣, 王宏远. 不同含量 B_2O_3 对生物活性玻璃支架力学性能与生物活性的影响 [J]. 中国组织工程研究, 2024, 28(5):712-716.



bioactive glass.

OBJECTIVE: To study the effect of different contents of B_2O_3 replacing SiO_2 on the mechanical properties and bioactivity of bioactive glass.

METHODS: Based on bioactive glass containing phosphorus nitrogen and oxygen (composition: $SiO_2-CaO-ZnO-Na_2O-Si_3N_4-P_2O_5$), B_2O_3 was used to partially replace the SiO_2 . The basic glass containing B_2O_3 with a mass fraction of 0% (group A), 5% (group B), 10% (group C), and 15% (group D) was fired using the high-temperature melting method (the total mass fraction of SiO_2 and B_2O_3 in the basic broken glass was 41%). Porous bioactive glass scaffolds were fabricated by the organic foam impregnation method. Uniaxial compression and three-point bending method of universal mechanical testing machine were used to test mechanical properties. Four groups of scaffolds were immersed in simulated body fluids to detect the degradation performance of scaffolds. Scanning electron microscopy was used to observe the morphological changes of scaffolds before and after soaking. X-ray diffraction was used to analyze the phase composition of scaffolds before and after soaking.

RESULTS AND CONCLUSION: (1) With the increase of the mass fraction of B_2O_3 , the compressive strength and bending strength of the porous bioactive glass scaffold increased, and there was a significant difference between the compressive strength and bending strength of the four groups ($P \leq 0.05$). (2) After soaking in simulated body fluids, the porous bioactive glass scaffolds degraded gradually with the extension of time. At the same soaking time point, the degradation rate of the scaffolds was accelerated with the increase of the mass fraction of B_2O_3 , and the compressive strength and bending strength of the scaffolds in the four groups were significantly different ($P \leq 0.05$). (3) Scanning electron microscopy after soaking in simulated body fluids showed that a large number of granular materials were deposited on the surface of group A and group B after soaking for 1 day. After 3 days, the granular materials on the surface fused with each other to form film-like deposits. After 7 days, the films on the surface fused with each other to form pieces, basically covering the entire surface of the specimen. After soaking for 1 day, film-like material deposition was formed on the surface of group C, and after 3 days, the films on the surface were fused into pieces, basically covering the whole surface of the specimen. After soaking for 1 day in group D, flake material covering the whole surface of the specimen could be seen. (4) X-ray diffraction analysis after 1 day of immersion in simulated body fluids showed that the deposits on the surface of the four groups of scaffolds were crystallized hydroxyapatite. (5) B_2O_3 replacement of SiO_2 can enhance the mechanical properties, degradation properties and *in vitro* mineralization activity of porous bioactive glass scaffolds.

Key words: bioactive glass; bone repair material; scaffold; mechanical property; bioactivity

Funding: Natural Science Foundation Project of Inner Mongolia Autonomous Region, No. 2019MS08177 (to WHY)

How to cite this article: WANG JC, YANG SQ, SU X, WANG HY. Different contents of B_2O_3 affect mechanical properties and bioactivity of bioactive glass scaffolds. *Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu*. 2024;28(5):712-716.

0 引言 Introduction

生物活性玻璃由美国 HENCH 课题组于 1969 年研发,在促进硬组织再生的同时对软组织也有键合和修复的作用^[1]。近年来,有相关报道表明生物活性玻璃具有独特的骨诱导能力,能够上调宿主成骨基因的表达引导骨生成,同时还具有生物降解性、生物相容性和骨传导特性^[2-4],但目前市面上的生物活性玻璃产品的理化性能尚不能达到理想骨组织修复材料所要求的标准,许多国内外学者应用多种方式探索改善生物活性玻璃各项性能。有研究表明,将硼元素掺入介孔生物活性玻璃中可使玻璃的结构单元性能不稳定,形成更多的断面,使得离子溶出的速率加快,降解性能和矿化性能得到加强^[5-6]。此次实验为了进一步探索硼元素对生物活性玻璃性能的影响,以含磷氮氧生物活性玻璃为基础^[7-8],用 B_2O_3 取代部分 SiO_2 ,并对其力学性能和生物活性进行测定及分析。

1 材料和方法 Materials and methods

1.1 设计 对比观察实验,采用单因素 ANOVA 检验比较多组数据结果,进一步多重比较采用 LSD 检验。

1.2 时间及地点 实验于 2020 年 5 月至 2021 年 12 月在内蒙古科技大学材料与冶金学院和生命科学与技术学院、内蒙古医科大学第四附属医院完成。

1.3 材料

1.3.1 主要试剂与材料 聚乙二醇、氧化锌、无水碳酸钠、氧化硼、乙基纤维素、无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氧化钙、氢氧化钠(分析纯,天津福晨化学试剂厂);氮化硅、氧化硅、五氧化二磷(分析纯,天津市化学试剂三厂);聚氨酯海绵(浩洋海绵制品有限公司);去离子水、模拟体液(上海默克化工有限公司)。

1.3.2 主要设备 标准筛(中国航空工业第五四零厂);电子天平(BSM-220.4,上海卓精电子科技有限公司);三头研

磨机(XPM120*3,江西维克托国际矿业装备);鼓风干燥箱(DHG-9030A,上海一恒科学仪器有限公司);电热恒温箱水浴锅(HH-6,常州越新仪器制造有限公司);超声波清洗机(KM-040S,深圳市康盟清洗设备有限公司);高温箱式电阻炉(KSY-12-18A,天津中环电炉股份有限公司);综合热分析仪(449F-1,德国耐驰公司);万能力学试验机(CMT5105,深圳新三思实验机厂);场发射扫描电子显微镜(TESCAN MIRA3,捷克泰斯肯公司);X射线衍射仪(D8-ADVANCE,德国布鲁克公司)。

1.4 实验方法 以含磷氮氧生物活性玻璃($SiO_2-CaO-ZnO-Na_2O-Si_3N_4-P_2O_5$)为基础,制备不同含量硼的基础玻璃,硼源选用 B_2O_3 ,详见表 1。试件制备采用有机泡沫浸渍工艺将基础玻璃制成多孔生物活性玻璃支架,模板选择高温环境(300 °C)下可完全挥发的聚氨酯海绵,并研究不同含量 B_2O_3 对多孔生物活性玻璃支架的抗压强度、抗弯强度、降解性能和体外矿化活性的影响。

表 1 | 各组生物活性玻璃成分质量分数 (%)
Table 1 | Mass fraction of bioactive glass components in each group

组别	SiO_2	B_2O_3	CaO	ZnO	Na_2O	Si_3N_4	P_2O_5
A 组	41	0	24	3	21	2	9
B 组	36	5	24	3	21	2	9
C 组	31	10	24	3	21	2	9
D 组	26	15	24	3	21	2	9

1.4.1 基础玻璃的制备 采用高温熔融法制备基础玻璃。按比例称量所需原料,放入陶瓷研钵内研磨,直至混合均匀且手捻无颗粒感,移入氧化铝坩埚内,按设定程序(自室温升至 1 500 °C、保温 2 h)于高温箱式电阻炉中烧结,后迅速将熔融态玻璃水淬、烘干,制得基础玻璃,见图 1。

1.4.2 多孔生物活性玻璃支架烧成温度的确定 多孔生物活性玻璃支架的烧成温度应该在基础玻璃的软化温度与析晶起始温度的范围内选取,温度参数以综合热分析测试获得,测试

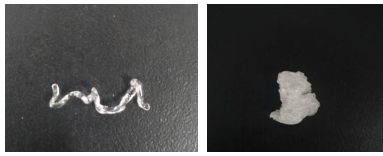


图1 | 基础玻璃试样
Figure 1 | Basic glass samples

仪器使用耐驰 449F-1, 测试气氛 Ar 气, 升温速率 10 °C/min, 从室温升温至 1 200 °C, 得如下结果, 见表 2。

表 2 | 基础玻璃温度参数

Table 2 | Temperature parameters of basic glass

组别	软化温度 (°C)	析晶起始温度 (°C)	工作窗口 (°C)
A 组	811	1 017	811-1 017
B 组	765	985	765-985
C 组	781	1 028	781-1 028
D 组	733	946	733-946

表注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%

1.4.3 多孔生物活性玻璃支架试件的制备 采用有机泡沫浸渍法制备多孔生物活性玻璃支架^[9]。于 20 mL 无水乙醇溶剂中加入质量分数 56% 的基础玻璃粉末、质量分数 1.8% 的乙基纤维素(粘接剂)、5 mL 质量分数 15% 的聚乙二醇(分散剂), 快速混匀配成理想稠稀程度的浆料; 将改性后的聚氨酯海绵完全浸入浆料中, 用手将其压于烧杯内壁排出过多浆料, 然后在室温下干燥 24 h, 置于鼓风干燥箱中(设定程序 80 °C, 2 h), 将其放入高温箱式电阻炉中在软化温度与析晶起始温度范围内试烧, 确定烧成温度, 最终温度见表 3(300 °C 为聚氨酯海绵完全挥发的温度), 随炉冷却, 制得试件(图 2)。测试之前, 去除有堵孔、坍塌、破损等有缺陷的试件。

表 3 | 多孔生物活性玻璃支架的烧成温度

Table 3 | Firing temperature of porous bioactive glass scaffolds

组别	模板挥发温度 (°C)	保温时间 (h)	试件烧成温度 (°C)	保温时间 (h)
A 组	300	1	910	3
B 组	300	1	890	3
C 组	300	1	855	3
D 组	300	1	830	3

表注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%



图 2 | 生物活性玻璃多孔支架 3 种规格试件

Figure 2 | Three kinds of specimens of porous bioactive glass scaffolds

1.4.4 多孔生物活性玻璃支架抗压和抗弯强度测试 利用万能力学试验机在室温干燥环境下进行测试, 结果取每组 5 个试件的平均值。采用单轴压缩实验压 10 mm×10 mm×10 mm 的立方体试件, 检测试件抗压强度。采用三点弯曲实验压 25 mm×5 mm×5 mm 的长条形试件, 检测试件的抗弯强度。参照 JIS R1601 标准^[10], 加载速率 0.5 mm/min, 最大载荷 5.0 kN。

1.4.5 多孔生物活性玻璃支架降解性能测试 多孔生物活性玻璃支架的降解性能通过体外浸泡实验进行测试。首先, 将试件浸泡在无水乙醇中于超声波清洗机中荡洗 5 min, 自然风干, 称浸泡前干质量; 以试样质量与溶液体积比为 1.0 mg/mL 的比例将每组各 5 个 5 mm×5 mm×5 mm 试件浸泡

在装有模拟体液的聚乙烯瓶中, 置于 37 °C 的恒温水浴箱中, 每 24 h 更换一次溶液。分别在 1, 3, 7 d 取出试件, 去离子水和无水乙醇洗净后用鼓风干燥箱 80 °C 烘干, 称质量。按以下公式计算质量损失百分比。

$$L(\%) = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%$$

式中: L 为质量损失百分比, m₀ 为浸泡前样品干质量 (g); m₁ 为浸泡后样品干质量 (g)。

1.4.6 多孔生物活性玻璃支架体外矿化活性测试 浸泡实验同降解测试, 但区别是无需更换模拟体液浸泡液, 在相同时间取出、冲洗、干燥试件。选取支架表面平整部分制成片状试件, 贴导电胶、喷金以增强试件导电性。随后利用扫描电镜选取 5 个随机位置拍照, 记录各组试件浸泡后的形貌与微观结构的变化; 用三头研磨机将未喷金试件磨细成粉后, 利用 X 射线衍射分析支架浸泡前后的物相组成^[11-12], 对于是否有体外羟基磷灰石生成的确认基于粉末衍射标准联合会 (JCPDS-No.09-0432)^[13]。

1.5 主要观察指标 各组支架的力学性能、降解性能及生物活性。

1.6 统计学分析 使用 SPSS 24.0 软件对所得数据进行统计学分析, 计量资料用 $\bar{x} \pm s$ 表示, 若数据满足方差分析条件 (正态分布, 总体方差齐), 采用单因素 ANOVA 检验比较多组数据结果, 进一步多重比较用 LSD 检验; 若数据不满足方差分析条件, 采用秩和检验, P ≤ 0.05 为差异有显著性意义。该文统计学方法已经内蒙古科技大学包头医学院生物统计学专家审核。

2 结果 Results

2.1 B₂O₃ 含量对多孔生物活性玻璃支架力学性能的影响 见图 3。

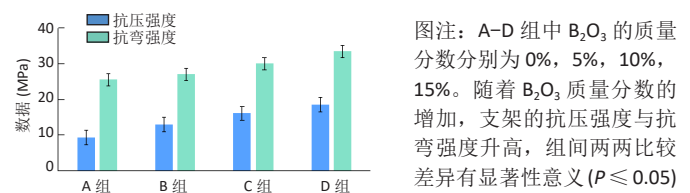


图 3 | B₂O₃ 含量对多孔生物活性玻璃支架力学性能的影响

Figure 3 | Effect of B₂O₃ content on mechanical properties of porous bioactive glass scaffolds

随着 B₂O₃ 质量分数的增加, 支架的抗压强度与抗弯强度升高。对 4 组多孔生物活性玻璃支架的抗压强度与抗弯强度进行单因素 ANOVA 检验, 可得 4 组支架的抗压强度和抗弯强度比较差异均有显著性意义 (P=0.000)。进一步 LSD 多重比较, 4 组间抗压强度与抗弯强度两两比较差异有显著性意义 (P ≤ 0.05), 见表 4。

2.2 B₂O₃ 含量对多孔生物活性玻璃支架降解性能的影响 见图 4。

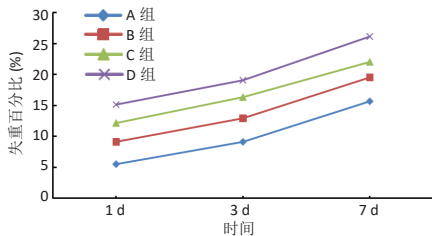
浸泡于模拟体液中后, 随着时间的延长, 多孔生物活性玻璃支架逐渐降解; 相同浸泡时间点下, 随着 B₂O₃ 质量分数

表 4 | 各组多孔生物活性玻璃支架抗压强度与抗弯强度的对比

Table 4 | Comparison of compressive strength and bending strength of porous bioactive glass scaffolds in each group

组别	抗压强度	抗弯强度
A 组	9.27±0.32	23.53±0.44
B 组	12.97±0.64	27.01±0.91
C 组	16.10±0.79	30.04±0.90
D 组	18.64±0.71	33.43±0.99
F 值	201.475	126.917
P 值	0.000	0.000

表注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%。4 组间抗压强度与抗弯强度两两比较差异有显著性意义 (P ≤ 0.05)



图注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%。随着 B₂O₃ 质量分数的增加, 支架的降解性能逐渐增强

图 4 | 各组多孔生物活性玻璃支架浸泡于模拟体液中不同时间点的失重曲线

Figure 4 | Weight loss curves of porous bioactive glass scaffolds immersed in simulated body fluids at different time points in each group

的增加, 支架的降解速率加快, 4 组支架的抗压强度与抗弯强度比较差异有显著性意义 (P ≤ 0.05), 见表 5。此结果说明随着 B₂O₃ 质量分数的增加, 多孔生物活性玻璃支架的降解性能逐渐增强。

表 5 | 各组支架浸泡于模拟体液后质量损失百分比的对比 (x̄±s, n=5, %)

Table 5 | Comparison of mass loss percentage after stents immersed in simulated body fluids among groups

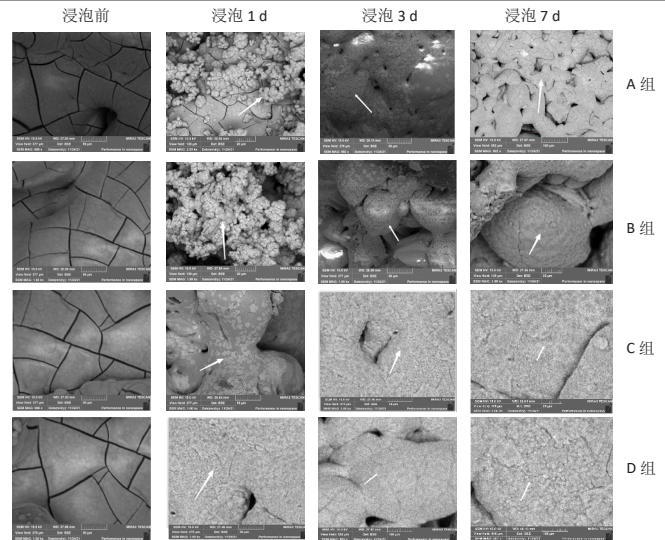
组别	浸泡 1 d	浸泡 3 d	浸泡 7 d
A 组	5.51±0.62	9.11±0.45	15.66±0.72
B 组	9.12±0.48	12.92±0.63	19.52±0.55
C 组	12.15±0.41	16.33±0.46	22.02±0.50
D 组	15.13±0.35	19.06±0.53	26.13±0.53
F 值	751.359	502.041	443.706
P 值	0.000	0.000	0.000

表注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%。相同时间点下, 4 组间质量损失百分比的两两比较差异有显著性意义 (P ≤ 0.05)

2.3 B₂O₃ 含量对多孔生物活性玻璃支架矿化性能的影响

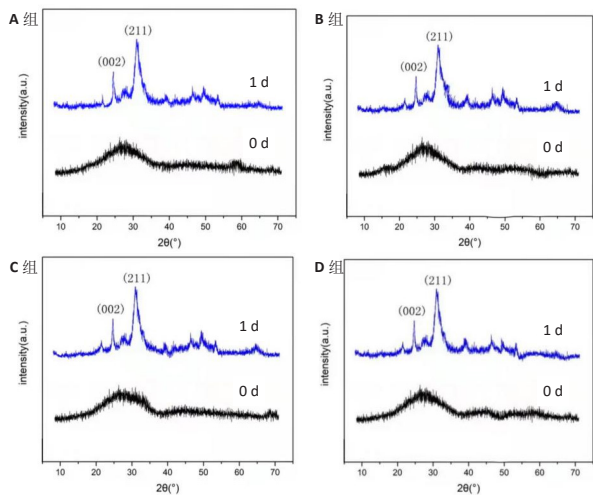
图 5 为经体外浸泡不同时间点后的 4 组支架扫描电镜照片, 箭头所示为浸泡后表面出现的沉积物。浸泡前, 4 组支架表面无明显沉积物; A、B 组浸泡 1 d 后表面沉积大量颗粒状物质, 3 d 后表面的颗粒状物质相互融合形成薄膜样沉积, 7 d 后表面的薄膜即相互融合成片, 基本覆盖整个试件表面; C 组浸泡 1 d 后表面形成薄膜样物质沉积, 3 d 后表面的薄膜即相互融合成片, 基本覆盖整个表面; D 组浸泡 1 d 后即可有明显的基本覆盖整个试件表面的片状物质。

对标准模拟体液浸泡 1 d 后的实验后样品进行 X 射线衍射分析, 为扫描电镜观察结果提供有力的佐证。X 射线衍射分析显示, 4 组浸泡 1 d 后的图谱上就出现了代表羟基磷灰石的 (002) 晶面和 (211) 晶面特征衍射峰 (图 6), 说明表面的



图注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%。A、B 组浸泡 1 d 后表面沉积大量的颗粒状物质, 3 d 后表面的颗粒状物质相互融合形成薄膜样沉积, 7 d 后表面的薄膜即相互融合成片, 基本覆盖整个试件表面; C 组浸泡 1 d 后表面形成薄膜样物质沉积, 3 d 后表面的薄膜即相互融合成片, 基本覆盖整个试件表面; D 组浸泡 1 d 后可见基本覆盖整个试件表面的片状物质; 箭头所指为沉积物。比例尺 = 100 μm

图 5 | 浸泡于模拟体液后不同时间点各组支架的扫描电镜照片
Figure 5 | Scanning electron microscopy photos of scaffolds at different time points after immersion in simulated body fluids in four groups



图注: A-D 组中 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%。4 组图谱上就出现了代表羟基磷灰石的 (002) 晶面和 (211) 晶面特征衍射峰

图 6 | 浸泡于模拟体液 1 d 后各组支架的 X 射线衍射图谱
Figure 6 | X-ray diffraction patterns of scaffolds at 1 day after immersion in simulated body fluids in four groups

沉积物为结晶态的羟基磷灰石。表明随多孔生物活性玻璃支架中 B₂O₃ 质量分数的增加, 其体外矿化性能逐渐增强。

3 讨论 Discussion

3.1 生物活性玻璃支架力学性能的影响因素 在此次实验中, 随着多孔生物活性玻璃支架中 B₂O₃ 含量的逐渐增加, 支架的力学性能逐渐增强。在将硼掺入生物活性玻璃的过程中, 硼离子充当网络形成体与玻璃基质结合, 占据玻璃基质中的间隙位点, 导致晶胞压实, 形成 B-O-B 键和 Si-O-B 键, 使得玻璃结构的密度增高、硅氧网络的聚合度降低, 且硼的掺入

改善了玻璃基质的结晶过程,使部分硅酸钙相转变为硼硅酸钠相,该相具有更高的强度和微晶玻璃的致密微结构,增强了玻璃的力学性能^[14]。另外,与硅酸盐玻璃及磷酸盐玻璃不同,含硼生物活性玻璃中的网络修饰体 Na_2O 最初不会将桥氧键转变为非桥氧键,而是使得网络结构中的硼以硼氧三角体 (BO_3^3) 基团的形式存在,随着硼的逐渐掺入,出现了 BO_4 基团,该基团性能稳定,有效增强了玻璃结构的力学性能^[15]。此外,退火过程也会影响生物活性玻璃支架的力学性能。此次实验制备玻璃支架时,需要将依附在海绵骨架上的玻璃粉末再加热至软化温度与析晶起始温度之间,经历了退火过程后玻璃的力学性能发生了改变,但不同于晶体材料退火后力学性能的降低,生物活性玻璃的力学性能反而提高,因为对于晶体材料而言,经历退火后晶体密度会因键密度(结构密度)的增加而增加,降低材料的力学性能;而玻璃的退火增加了结构密度而不影响玻璃密度,因此,退火也可导致玻璃的力学性能增强^[16]。

3.2 生物活性玻璃支架生物活性的影响因素 大量文献表明,硼具有明确的生物学作用,可促进伤口愈合、增加细胞外基质更新等。将氧化硼掺入成骨材料中可有效增强成骨细胞的增殖,促骨再生^[17-18]。

此次实验中,随着多孔生物活性玻璃支架内 B_2O_3 含量的逐渐增加,支架的生物活性逐渐增强。体外浸泡实验时,含硼元素的生物活性玻璃释放的 BO_3^3 成分会与水溶液中已存的 PO_4^3 、 Ca^{2+} 迅速反应生成 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐层,加速羟基磷灰石产生^[18]。与不含硼的生物活性玻璃相比,硼的掺入可明显提高材料的比表面积和间隙介孔结构,可使材料具有更高的溶出率^[19]。且不同于硅,掺入玻璃基质中的氧化硼不能完全形成四面体网络结构,而是混合了一部分硼氧三角体 (BO_3^3),此结构单元性能不稳定,会形成更多的断面,形成了网络连通性较低的三维网络,导致化学耐久性更低、更易溶解,因此硼元素的掺入能有效提升生物玻璃的生物活性^[6, 20]。

3.3 结论 在一定掺入量范围内, B_2O_3 替代 SiO_2 会有效增强多孔生物活性玻璃支架的抗压强度、抗弯强度、降解性能及体外矿化活性。后期可调整生物玻璃支架内部的硼硅比达到不同的降解时间来配合成骨细胞的一个生长周期,得到相对理想的生物活性,为后续进行成骨细胞体外培养及活体内生物相容性实验提供前期理论基础,为将来新型生物活性玻璃骨组织修复材料的研制提供一定的理论支持。

作者贡献: 王建春参与实验设计、实验实施与成文,实验实施为杨树青,资料收集为苏欣,实验设计、审核及实验评估为王宏远。

利益冲突: 文章的全部作者声明,在课题研究和文章撰写过程中不存在利益冲突。

开放获取声明: 这是一篇开放获取文章,根据《知识共享许可协议》“署名-非商业性使用-相同方式共享 4.0”条款,在合理引用的情况下,允许他人以非商业性目的基于原文内容编辑、调整和扩展,同时允许任何用户阅读、下载、拷贝、传递、打印、检索、超级链接该文献,并为之建立索引,用作软件的输入数据或其它任何合法用途。

版权转让: 文章出版前全体作者与编辑部签署了文章版权转让协议。

出版规范: 该研究遵守国际医学期刊编辑委员会《学术研究实验与报告和医学期刊编辑与发表的推荐规范》。文章出版前已经过专业反剽窃文献检测系统进行 3 次查重。文章经小同行外审专家双盲外审,同行评议认为文章符合期刊发稿宗旨。

4 参考文献 References

- [1] 李正茂. 生物活性玻璃组织工程支架的制备及细胞相容性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [2] JIANG LY, LI YB, XIONG CD. A novel composite membrane of chitosan-carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complex membrane filled with nano-hydroxyapatite Preparation and properties. *J Mater Sci Mater Med.* 2009;20(8):1645-1652.
- [3] XU JL, KHOR KA, DONG ZL. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite powders produced in a radio frequency thermal plasma. *Master Sci Eng.* 2004;37(1):101-108.
- [4] 王丽艳, 王晶晶, 黄楚宁, 等. 纳米生物活性玻璃对牙周支持组织缺损修复的研究 [J]. *深圳中西医结合杂志*, 2020,30(15):1-2+199.
- [5] 常宇辰, 林子扬, 谢昕, 等. 基于介孔硼硅酸盐生物活性玻璃微球的可注射复合骨水泥 [J]. *无机材料学报*, 2020,35(12):1398-1406.
- [6] 刘瑜. 硼掺杂生物玻璃的降解和矿化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [7] 王薇, 苏欣, 王珍, 等. 含 ZnO 多孔生物玻璃骨修复支架的制备及体外性能研究 [J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2020,21(6):326-332+348.
- [8] 王宏远, 王薇, 杨树青, 等. 多孔氮氧生物玻璃骨修复支架的制备及性能 [J]. *中国组织工程研究*, 2021,25(16):2521-2527.
- [9] 杨高峰, 马艳丽. 有机泡沫浸渍法 Y-Al-Si 多孔玻璃制备及性能研究 [J]. *陶瓷*, 2017(11):28-32.
- [10] 精密陶瓷室温弯曲强度(破坏模数)试验法 [S]. *JIS R1601*, 2008.
- [11] 欧阳鹿. 掺锶溶胶-凝胶生物活性玻璃的制备及其多孔骨修复体研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [12] 朱子旻, 张敏慧, 张轩宇, 等. 硼硅酸盐生物活性玻璃在直流电场下的体外矿化性能 [J]. *无机材料学报*, 2021,36(9):1006-1012.
- [13] AMIRHOSSEIN M, MOHAMMADAMIN Z, HAJI MTM, et al. Preparation, characterization and in vitro biological response of simultaneous co-substitution of Zr4+/Sr2+ 5S8 bioactive glass powder. *Ceram Int.* 2021; 47(17):23762-23769.
- [14] MUBINA MSK, SHAILAJHA S, SANKARANARAYANAN R, et al. Enriched biological and mechanical properties of boron doped SiO_2 -CaO- Na_2O - P_2O_5 bioactive glass ceramics (BGC). *J Non-Cryst Solids.* 2021;570. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2021.121007
- [15] SCHUHLADEN K, USANEE PANTULAP U, ENGEL K, et al. Influence of the replacement of silica by boron trioxide on the properties of bioactive glass scaffolds. *Appl Glass Sci.* 2021;12(3):293-312.
- [16] SMEDSKJAER MM, JENSEN M, YUE YZ. Effect of thermal history and chemical composition on hardness of silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2010;356(18):893-897.
- [17] HAKKI SS, BOZKURT BS, HAKKI EE. Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1). *J Trace Elem Med Biol.* 2010;24(4):243-250.
- [18] 陈力涛. 硼硅酸盐生物玻璃支架的 3D 打印及其性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- [19] BAI N, CHEN WR, LUO LJ, et al. Effect of B_2O_3 on the structural and in vitro biological assessment of mesoporous bioactive glass nanospheres. *J Am Ceram Soc.* 2021;104(10):3058-3072.
- [20] CHEN S, MICHÁLEK M, GALUSKOVÁ D, et al. Multi-targeted B and Co co-doped 4555 bioactive glasses with angiogenic potential for bone regeneration. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2020;112:110909.

(责任编辑: GW, ZN, QY, LJY)