

文章编号:1673-9981(2020)04-0294-07

无机纳米粒子/聚合物复合电纺纤维的制备及其仿生矿化研究^{*}

刘 桦,王 昊,张 程,何雨恬,王秀连

广东省科学院新材料研究所,现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650



摘 要:静电纺丝技术能够利用简单的共混过程将无机纳米粒子和聚合物集于一根纳米纤维中并实现纳米粒子的快捷组装.由于这一特性,可将纳米粒子/聚合物复合电纺纤维应用于骨组织工程支架的构建中,模拟骨组织胶原分级有序结构,为骨修复提供一种新的思路.以聚乙烯醇和埃洛石为原料制备复合电纺纤维,并进行了仿生矿化.研究表明,埃洛石的加入可以提高聚乙烯醇纳米纤维的纺丝效果,但是也会随着浓度的增加,降低聚合物的结晶性能.并且,添加纳米粒子后,钙磷盐晶体能够在复合电纺纤维上定向析出,形成规则的矿化结晶物.由此可见,埃洛石纳米粒子对聚合物电纺纤维的仿生矿化具有一定促进作用,这对材料的细胞亲和性提高具有重要作用.

关键词:埃洛石;聚乙烯醇;静电纺丝;仿生矿化

中图分类号:TB383

文献标识码:A

静电纺丝技术因其良好的灵活性和易操作性,被广泛应用于各个研究领域中^[1-2].利用高压静电力,配合特殊的接收装置不仅可得到取向性良好的纳米纤维膜,而且性能优良的双组份纳米材料也可由静电纺丝技术进行简便快捷的制备^[3].当具有各向异性结构的纳米粒子(如纳米棒或纳米线)被包覆在聚合物纤维内部时,静电纺丝技术会表现出一定的组装效应^[4],使纳米粒子稳定在于纤维表面或内部且不需要任何表面功能化过程.

近年来,骨组织工程支架领域拥有良好应用前景的纳米纤维有高分子纳米纤维^[5]、无机纳米纤维^[6]以及有机-无机杂化纤维^[7].高分子纳米纤维因其制备简单、易控制,已进入研究的半成熟阶段.可降解聚合物高分子不仅具有生物可降解性,力学和可加工性能优异,备受广泛研究学者的青睐^[8-10].但这一类高分子材料用作骨组织修复材料仍存在一定

的局限性,如亲水性较差、细胞诱导性并不理想等^[10].无机材料从生物惰性陶瓷发展到生物活性陶瓷,一直在生物材料中占据着重要地位^[11-12].其中,磷酸钙类材料在骨修复领域中具有无法比拟的优势,这类材料与骨组织相似,植入体内后发生溶解,溶解下来的Ca及P进入活体循环系统然后形成新生骨,适合用作骨组织工程支架^[13-14].但利用静电纺丝技术制备无机纳米纤维难度较大,所以磷酸钙类材料通常与可降解聚合物配合.

以天然骨组织为基础,提出了一种能够仿生构建骨组织的新型修复材料.以聚乙烯醇(PVA)^[15]为聚合物基体,利用静电纺丝技术可简便快捷的制备含有纳米粒子的电纺纤维,并有效控制纤维结构,加上纳米粒子具有在超细纤维中有序排列的特性,两者配合可模拟天然骨的结构.再利用羟基磷灰石(HA)溶液进行矿化改性,使该材料从成分上更加接近天然骨,使仿生构建骨组织体系更加完善,从而

收稿日期:2020-07-08

^{*} 基金项目:广东省科学院创新能力建设项目(2018GDASCX-0402,2018GDASCX-0111)

作者简介:刘桦(1992-),女,助理工程师,硕士,研究方向为复合材料.

为修复骨损伤提供一个更加有效的方法.

1 试验部分

1.1 材料制备

配制含埃洛石的纺丝液:称取 5.0 g 的 PVA 固体于 150 mL 锥形瓶中,加去离子水至总体积为 30 mL,放入磁子,置于集热式恒温加热磁力搅拌器中,在 90 ℃搅拌状态下溶解 1 h. 分别称取 0.15,0.25 和 0.5 g 的埃洛石置于三个 100 mL 的烧杯中,全部加去离子水至总体积为 20 mL,用磁力搅拌器搅拌 1 h. 将搅拌均匀的埃洛石分散液与溶解好的 PVA 溶液混合,得到 50 mL 的纺丝液,封口存放于冰箱待用.

纳米纤维的制备:首先用一支 10 mL 的一次性塑料针管抽取一定体积的纺丝溶液(>7 mL),使针头垂直于接收装置的切面. 在转辊上包一层铝箔,开

机并设定纺丝机和推送装置的参数,调整好纺丝机内部温度与湿度后开始纺丝,期间借助 LED 灯观察喷丝是否持续稳定. 纺丝结束后关闭电源,将铝箔取下保存在密封干燥环境并编号,等待测试.

矿化液的配制:取 0.42 mL 的浓盐酸(浓度为 12 mol/L)放入 100 mL 烧杯中,加去离子水至 50 mL,得到浓度为 100 mmol/L 的稀盐酸. 称取纳米 HA 粉体 0.5 g 加到上述稀盐酸中,搅拌使其溶解. 取上述 HA 的盐酸溶液 10 L 并用去离子水稀释至 70 mL,称取 1.46 g 氯化钠固体加入该溶液中. 称取 1.4 g 氢氧化钾固体,溶解于 50 mL 去离子水中. 用氢氧化钾溶液调节 HA 盐酸溶液的 pH 值,使 pH=7.0,用去离子水将体积定容至 125 mL,冷藏待用.

电纺丝样品的仿生矿化:用配制好的矿化液处理 PVA 纳米纤维(1 号样品)和含埃洛石的 PVA 纤维(2 号样品),并用去离子水作为对照组进行相同的操作. 表 1 为仿生矿化电纺纤维的制备条件.

表 1 仿生矿化电纺纤维的制备条件
Table 1 The preparation of biomimetic mineralization electrospinning fibers

样品	PVA 浓度 w/%	埃洛石固含量 w/%	滚筒转速 /rpm	纺丝电压 /kV	针孔外内径 /mm	推液速度 /(mL·h ⁻¹)
1	10	0	2000	-6~+6	0.71 和 0.41	0.2
2	10	0.5	2000	-7~+7	0.71 和 0.41	0.1

1.2 方 法

将带有纺丝样品的铝箔剪成约 0.8 cm×0.8 cm 的方形片,放入圆形孔板中,每个样品各剪两个,一个加入适量去离子水浸泡,另一个加入矿化液浸泡. 然后将孔板置于恒温 37 ℃的培养箱中,待 40 h 后取出. 最后抽净浸泡液,用去离子水浸洗样品,待晾干后放入密封袋中存放.

电纺纤维的冻融吸潮处理:同样采用仿生矿化时选用的两个样品,剪成 0.8 cm×0.8 cm 的方形片,放入圆形孔板中,每个样品准备 8 份,样品准备完毕后用保鲜膜密封,再将其放入冰箱冷冻层-4 ℃环境中,冷冻约 12 h 后取出. 将装有样品的孔板置于底层有水的密封环境中(水的液面不超过孔板上边界),待室温下产生水蒸气并保持一段时间后取出,再次放入冰箱冷冻,以此类推,循环四次. 然后对经过冻融吸潮处理的电纺纤维样品进行仿生矿化处理. 为了考察浸泡时间的影响,分别浸泡一天、两天、

三天和四天,分别取出一批样品进行清洗,晾干及封装.

1.3 材料表征

利用场发射扫描电镜(SEM)对仿生矿化前后的电纺丝样品进行形貌观察,采用喷金喷碳仪对样品进行喷金处理,喷金时间为 60 s,再于 SEM 下进行形貌观察. 利用差示扫描量热法(DSC),对含有埃洛石的 PVA 电纺纤维进行聚合物结晶行为进行研究.

2 试验结果与讨论

2.1 含埃洛石的 PVA 电纺纤维

图 1 分别为纯 PVA 和含 0.5% 的埃洛石 PVA 电纺纤维的微观形貌图. 从图 1 可以明显看出:由于埃洛石浓度较低,短管状的埃洛石在 PVA 纤维中的分布良好,未观察到明显的团聚现象;同时,纳米

纤维的成形性好,未出现纤维断裂或结节的情况.表明,在 PVA 中添加埃洛石这种一维纳米材料,可使

得其在纤维中产生取向,使自身纵轴与纤维 n 轴平行,并在适度浓度下按一定密度自行排列.

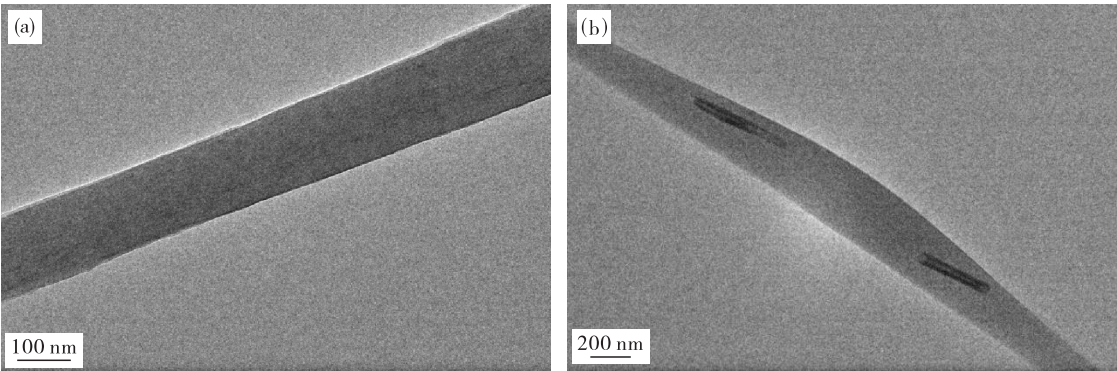


图 1 电纺纤维的微观形貌图
(a)纯 PVA;(b)含埃洛石的 PVA
Fig. 1 The morphology of electrospinning fibers
(a) pure PVA;(b) PVA containing halloysite

材料的细胞相容性不仅与材料的化学组成、结构成分密切相关,还与材料的结晶行为有密切关联.一般而言,结晶性越高,材料的细胞亲和性越好.为研究埃洛石对 PVA 聚合物结晶性能的影响情况,进一步采用差示扫描量热法(DSC)对 PVA 电纺纤维、含 0.5%的埃洛石的 PVA 电纺纤维及含 1%的埃洛石的 PVA 电纺纤维进行测试.图 2 为样品的 DSC 曲线,根据结晶峰的积分面积可以计算出样品的结晶度.经计算,三个样品的结晶度依次为

25.73%,19.11%和 17.23%.结果表明,埃洛石的加入可以降低 PVA 纤维的结晶度,并且随着埃洛石含量的逐步增加,结晶度也不断下降.这是因为埃洛石与 PVA 溶液混合后,进入到聚乙烯醇分子链间,破坏了分子链排列的规整性,导致结晶度下降.因此,综合考虑材料的结晶性能和矿化性能,采用含 0.5%埃洛石的 PVA 电纺纤维进行下一步的仿生矿化研究.

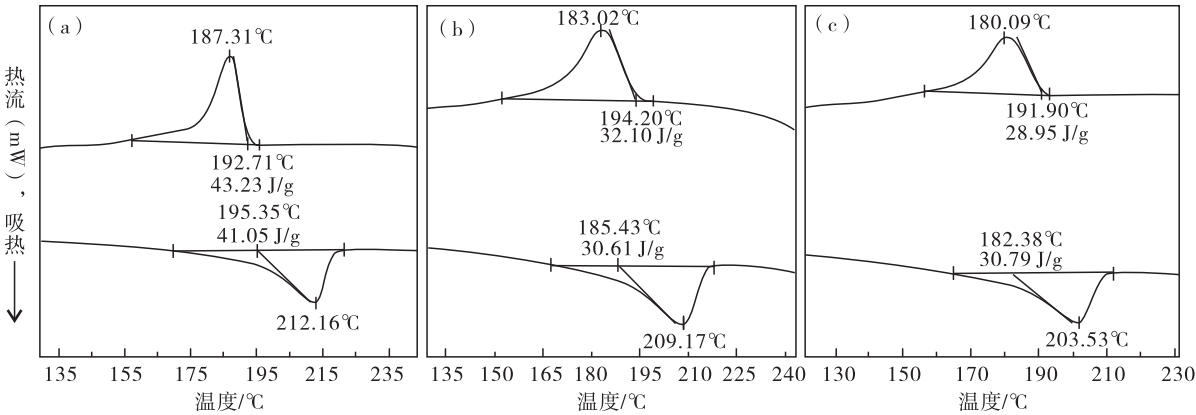


图 2 PVA 电纺纤维的 DSC 曲线
(a)纯 PVA;(b)含 0.5%的埃洛石的 PVA;(c)含 1%的埃洛石的 PVA
Fig. 2 DSC curve of electrospinning fibers
(a) pure PVA;(b) PVA containing 0.5wt% halloysite;(c) PVA containing 1wt% halloysite

2.2 PVA 电纺纤维的仿生矿化

PVA 电纺纤维经过冻融吸潮处理后,在 37 ℃ 环境下于去离子水中依次浸泡 0,1,2,3 天,结果如

图 3 所示.从图 3 可以看出:纯 PVA 纤维的粗细不均一,成形性一般;在去离子水中浸泡 1 天后,纤维出现轻微皱缩,相互之间的界限开始模糊;浸泡 2 天

后,这种皱缩现象加重,表层的聚合物纳米纤维发生溶胀,但纤维仍旧保持着完整的纤维条状形貌;浸泡 3 天后,纤维未出现溶解状态,依旧呈现相互缠结构,表层呈多孔网络结构,底层接近铝箔基底的纤维

开始出现溶胀现象而形成三维多孔结构,纤维累积较厚的地方则形成局部凸起. 作为对照组,纯 PVA 电纺纤维在去离子水浸泡 3 天,未观察到有仿生矿化的现象. 表明,浸泡去离子水对纤维的形貌影响不大.

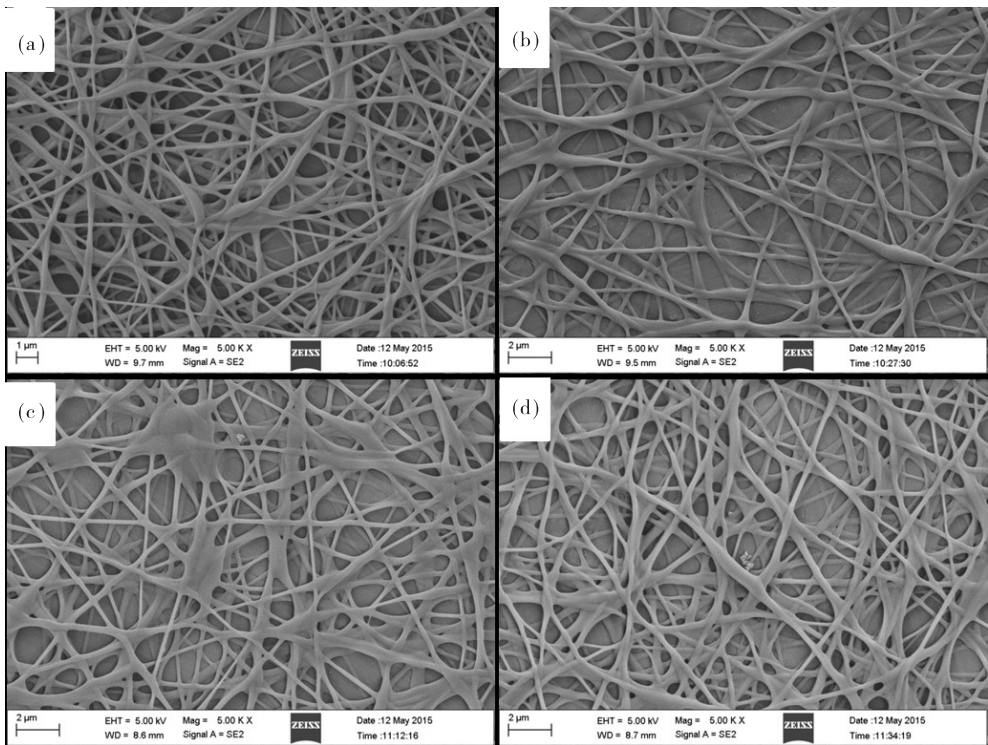


图 3 经去离子水浸泡后的 PVA 电纺纤维

(a) 浸泡 0 天;(b) 浸泡 1 天;(c) 浸泡 2 天;(d) 浸泡 3 天

Fig. 3 PVA electrospinning fibers after soaking in deionized water

(a) without soaking; (b) soaking for one day; (c) soaking for two days; (d) soaking for three days

将纯 PVA 电纺丝纤维在 37 ℃ 环境下于矿化液中分别浸泡 0,1,2,3 天,结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出,与去离子水浸泡的纯 PVA 电纺纤维相比,矿化液处理的纤维没有观察到溶胀及溶解的情况,很好地保持了原有纤维的形状. 这是因为矿化液中的成分能够在纤维表面沉积并形成良好的保护层,进而避免了水引起的溶胀行为. 另外,当纯 PVA 纤维在矿化液中浸泡 1 天后,未观察到明显的矿化结晶物出现,当浸泡到第二天时,PVA 纤维表面长满了一层甚至多层矿化结晶物. 随着浸泡时间延长至第 3 天,纯 PVA 纤维表明的矿化行为越发明显,开始观察到不规则分布的花簇状矿化物. 结果表明,将材料浸泡于矿化液中,随着时间的延长矿化现象逐渐明显.

2.3 含埃洛石的 PVA 电纺纤维的仿生矿化

将含有埃洛石的 PVA 电纺丝纤维在 37 ℃ 环境下于矿化液中分别浸泡 0,1,2,3 天,结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出,添加埃洛石的 PVA 电纺丝纤维粗细均匀,成形性良好,说明适量的埃洛石浓度可以促进 PVA 在静电纺丝中的成形. 经仿生矿化 1 天后,明显可看到钙磷盐晶体在纤维表面析出,并且是沿着纤维的形状和取向方向形成矿化物. 在矿化液中浸泡 2 天后,这种现象更加明显,不仅能看到花簇状的矿化结晶物,还可以观察到三维网孔的复杂结构. 随着浸泡时间延长至第 3 天,矿化结晶物均匀、规律地在纤维膜表面进一步生长且大小均一. 由此可见,埃洛石纳米粒子的加入在一定程度上促进了 PVA 电纺纤维的仿生矿化,并且可能具有引导其

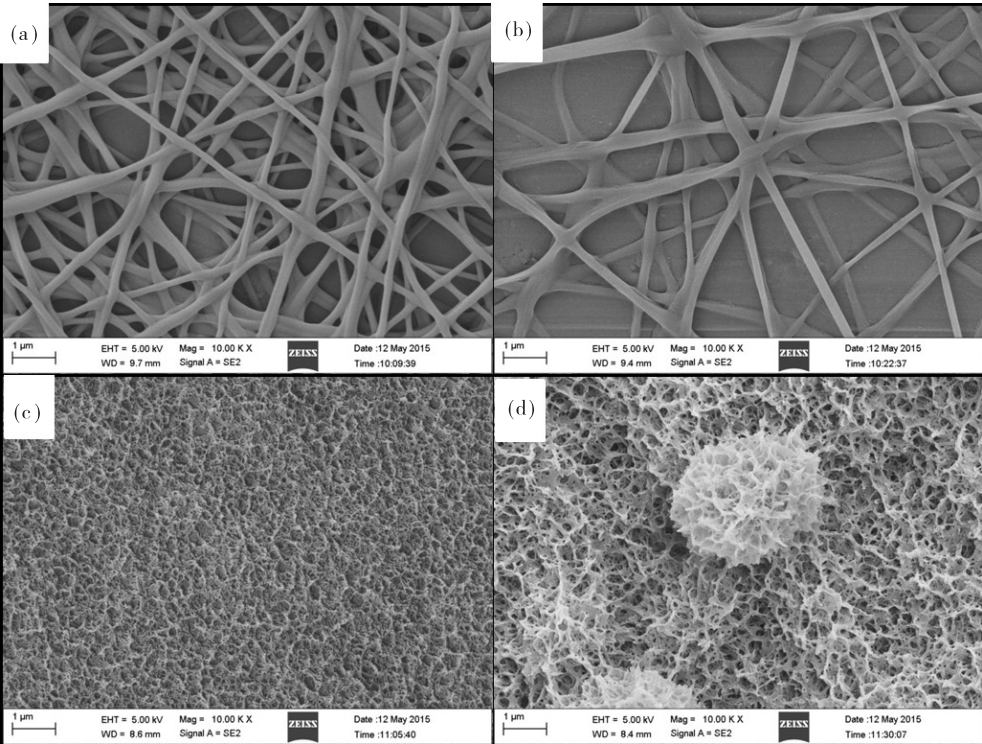


图 4 经矿化液浸泡后的 PVA 电纺纤维

(a)经矿化液浸泡 0 天;(b)浸泡 1 天;(c)浸泡 2 天;(d)浸泡 3 天

Fig. 4 PVA electrospinning fibers after soaking in mineralization fluid

(a)without soaking;(b) soaking for one day;(c) soaking for two days;(d) soaking for three days

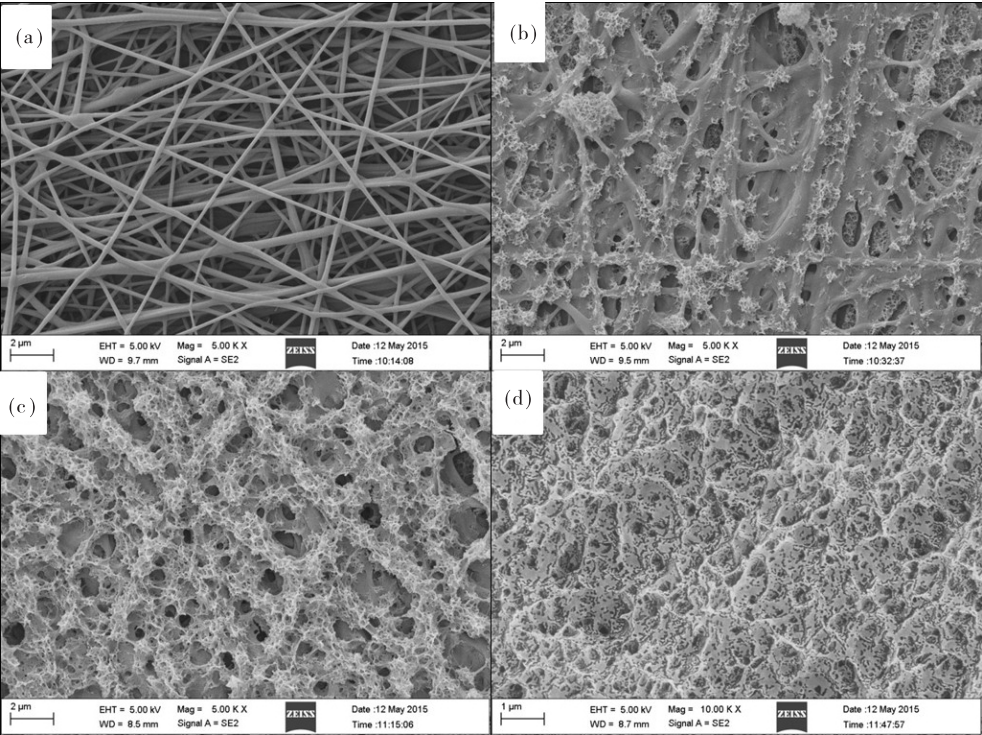


图 5 经矿化液浸泡后的含埃洛石的 PVA 电纺纤维

(a)经矿化液浸泡 0 天;(b)浸泡 1 天;(c)浸泡 2 天;(d)浸泡 3 天

Fig. 5 PVA electrospinning fibers containinghalloysite after soaking in mineralization fluid

(a)without soaking;(b) soaking for one day;(c) soaking for two days;(d) soaking for three days

定向矿化沉积的能力,这种有取向的、均匀的表面矿化结构,对细胞的引导生长也具有有良好的促进作用。

3 结 论

(1)埃洛石可以在PVA电纺纤维内形成有序的取向排列,可以提高纤维尺寸均一性和成形性,促进纺丝效果。

(2)在PVA电纺纤维中添加埃洛石会降低聚合物的结晶性能,并且随着埃洛石含量的增加,聚合物的结晶度下降。

(3)埃洛石纳米粒子的加入在一定程度上促进了PVA电纺纤维的仿生矿化,并且可能存在引导其定向矿化沉积的能力。

参考文献:

- [1] LIU H, LIU W, LUO B, et al. Electrospun composite nanofiber membrane of poly (l-lactide) and surface grafted chitin whiskers; Fabrication, mechanical properties and cytocompatibility [J]. Carbohydrate Polymers, 2016,147:216-225.
- [2] LUO C, ZOU Z, LUO B, et al. Enhanced mechanical properties and cytocompatibility of electrospun poly(L-lactide) composite fiber membranes assisted by polydopamine-coated halloysite nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2016,369:82-91.
- [3] 李慧华,罗丙红,秦小鹏,等. 静电纺丝法制备 PLLA/g-HNTs 复合纳米纤维膜及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2015(1):31-40.
- [4] 张倩莉,袁重阳,王晓燕. 静电纺纳米纤维支架在牙髓再生中的应用[J]. 口腔疾病防治, 2018,11:738-742.
- [5] MELCHIORRI A J, HIBINO N, BEST CA, et al. A. 3D-printed biodegradable polymeric vascular grafts. Adv Healthcare Mater, 2016,5(3):319-325.

- [6] 王晓,刘玉杰,陈旭. β -磷酸三钙/聚-L-乳酸复合材料的骨内降解[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011,15(21):3807-3810.
- [7] 危培玲,陈涛,陈国印,等. 有机/无机杂化水凝胶纤维研究进展[J]. 中国基础科学, 2019,21(3):11-16.
- [8] LI C, LIU H, LUO B, et al. Nanocomposites of poly (L-lactide) and surface-modified chitin whiskers with improved mechanical properties and cytocompatibility [J]. European Polymer Journal, 2016,81:266-283.
- [9] ZOU Z, LUO C, LUO B, et al. Synergistic reinforcing and toughening of poly (L-lactide) composites with surface-modified MgO and chitin whiskers [J]. Composites Science and Technology, 2016,133:128-135.
- [10] LIU H, LI W, LUO B, et al. Icarin immobilized electrospinning poly (l-lactide) fibrous membranes via polydopamine adhesive coating with enhanced cytocompatibility and osteogenic activity [J]. Materials Science and Engineering: C, 2017,79:399-409.
- [11] 柴乐,全仁夫,黄小龙. 羟基磷灰石构建组织工程骨支架的研究进展[J]. 中医正骨, 2018,30(1):44-46.
- [12] 王鹏飞,阮孝慈,杨富帮. 纳米羟基磷灰石/胶原复合材料的进展[J]. 杭州化工, 2017,47(2):10-13.
- [13] KUNERT-KEIL C, SCHOLZ F, GEDRANGE T, et al. Comparative study of biphasic calcium phosphate with beta-tricalcium phosphate in rat cranial defects; A molecular-biological and histological study [J]. Annals of Anatomy, 2013,199:79-84.
- [14] MARK P, ALEXIS M, JERAWALA H. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials; A review [J]. Biomaterials, 2005,27(9):1728-1734.
- [15] 王琬莹,秦晓素,颜廷亨,等. 聚乙烯醇/硫酸软骨素静电纺丝纤维支架的制备及性能研究 [J]. 高分子通报, 2019(9):8.

The preparation and biomimetic mineralization of inorganic nanoparticles/polymer composite nanofibers

LIU Hua, WANG Hao, ZHANG Chen, HE Yutian, WANG Xiulian

Guangdong Academy of Sciences, Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: Electrospinning technology can integrate inorganic nanoparticles and polymers into a nanofiber by

simple blending process and realize rapid assembly of nanoparticles. Because of this characteristic, nano-particle/polymer composite electrospinning fiber can be applied to the construction of bone tissue engineering scaffold, to simulate the collagen graded ordered structure of bone tissue and to provide a new idea for bone repair. Composite electrospun fibers were prepared from polyvinyl alcohol and halloysite, and the study of biomimetic mineralization was carried out. Results showed that the addition of halloysite could improve the spinning effect of PVA nanofibers, but it also decreased the crystallinity of the polymer with the increase of the concentration. In addition, after adding nanoparticles, calcium and phosphorus salt crystals could be sequentially precipitated on the composite electrospun fiber to form regular mineralized crystals. Therefore, the halloysite nanoparticles can promote the biomimetic mineralization of polymer electrospun fibers, which play an important role in improving the cell affinity of the materials.

Key words:halloysite; polyvinyl alcohol; electrospinning; biomimetic mineralization



• 信 息 •

《材料研究与应用》第一届编委会	封二
本刊开设特约文章专栏	第 266 页
著作权使用声明	第 273 页
《材料研究与应用》征稿启事	插页 1
《材料研究与应用》承接广告业务	插页 2
广东省新材料研究所高层次人才引进公告	插页 16~17

• 单位介绍 •

广东省新材料研究所	封三
发展中的广东省科学院	封底
广东粤科新材料科技有限公司	插页 3~5
广东省材料研究学会	插页 6~7
广东工业大学材料与能源学院	插页 8
深圳技术大学	插页 9
佛山科学技术学院材料科学与能源工程学院	插页 10
佛山市陶瓷研究所集团股份有限公司	插页 11
东莞宜安科技股份有限公司	插页 12
广东材料谷	插页 13
广州鹿山新材料股份有限公司	插页 14
北矿新材料科技有限公司	插页 15
广东省新材料研究所热喷涂研究室	插页 18
广东省新材料研究所冷喷涂研究室	插页 19
广东省新材料研究所真空镀膜研究室	插页 20
广东省新材料研究所激光制造研究室	插页 21
广东省新材料研究所分析测试中心	插页 22