

纳米羟基磷灰石/聚乳酸 复合纳米纤维支架材料的研究

魏安方¹ 王娟² 魏取福³ 凤权¹

(1.“纺织面料”安徽省高校重点实验室,安徽工程大学,芜湖 241000;

2.皖南医学院,药学院,芜湖 241002;3.生态纺织教育部重点实验室,江南大学,无锡 214122)

摘要 采用静电纺丝的方法制得纳米羟基磷灰石(n-HA)/聚乳酸(PLA)(n-HA/PLA)复合纳米纤维支架材料,通过仪器测试,分析研究了不同 n-HA 用量对 n-HA/PLA 的形貌与性能的影响。研究表明:当 n-HA 用量为 10%(wt,质量分数)条件下,其在聚乳酸纳米纤维表面均匀分布,n-HA/PLA 复合纳米纤维支架材料的断裂强度、断裂伸长率达到最大,分别为 670.52cN·m/g、105.54%,热性能也得到了提高。

关键词 复合纳米纤维,支架材料,聚乳酸,静电纺,性能分析

Research on n-HA/PLA composite nanofibers' scaffold material

Wei Anfang¹ Wang Juan² Wei Qufu³ Feng Quan¹

(1.Anhui Key laboratory of Textile Materials, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000;

2.Department of Pharmacy, Wannan Medical College, Wuhu 241002;

3.Key Laboratory of Eco-textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract A new kind of n-HA/PLA composite nanofibers' scaffold material was prepared by electrospinning. The influence of different relative mass fractions of n-HA on the composite's morphology and properties was researched by using the modern testing tools. The outcomes showed when the relative mass fraction of n-HA in the solution was 10wt%, n-HA particles could disperse into PLA nanofibers evenly and most properties of n-HA/PLA were improved. The break strength was 670.52cN·m/g which was the best of all samples. The elongation at break was 105.54% which was the best, too. The thermal property of n-HA/PLA was also enhanced.

Key words composite nanofiber, scaffold material, PLA, electrospinning, property analysis

聚乳酸(PLA)是一种具有良好的生物相容性、可降解性以及优异加工性能的合成高分子材料,在组织工程材料领域应用非常广泛^[1-3]。由于 PLA 存在疏水性、缺乏生物活性和力学性能不理想等缺点,难以满足临床组织修复的需要^[4]。近年来,有研究表明,采用超细无机粒子与具有一定韧性的聚合物复合可以得到具有良好机械性能的复合材料^[5-7]。

纳米羟基磷灰石(n-HA)具有比表面积大、颗粒尺寸小和生物活性高,与骨组织中磷灰石结构相似等特点,一直是生物材料研究的热点^[8-9]。本研究将 n-HA 与 PLA 共溶于有机溶剂体系中,通过静电纺丝技术制备出一种(n-HA/PLA)复合纳米纤维支架材料,以充分利用 n-HA 的优良特性弥补 PLA 生物

活性低、脆性大的缺点,使之满足组织工程对支架材料的性能要求。

1 实验部分

1.1 材料及设备

PLA,山东省药科学院;n-HA,上海金山亭化工试剂厂;丙酮、二氯甲烷(DCM)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;超声波清洗机(YFT-1048S 型),苏州英菲腾超声科技有限公司;静电纺丝装置,实验室自制;冷冻干燥箱(DZX-6053B 型),上海福玛实验设备有限公司;扫

基金项目:国家自然科学基金项目(21377004);安徽省高校自然科学基金项目(KJ2015A022,1604b0602024);安徽工程大学校级国家科学基金预研项目(2016yyzr05);安徽省高等学校纺织面料重点实验室开放基金项目(2015FZ005)

作者简介:魏安方(1974-),男,博士,副教授,研究方向为功能性复合纳米纤维材料。

描电子显微镜(SEM,S-4800型),日本日立公司;X射线(粉末)衍射仪(XRD,D8型),德国布鲁克公司;微机差热天平(DTG-60H型),日本岛津公司;电子织物强力机(YG026D型),中国常州纺织机械厂。

1.2 n-HA/PLA 的制备

采用 DCM 与 DMF 混合溶剂作为静电纺丝的溶剂体系。经过多次探索,选定 DCM:DMF 的体积配合比为 3:1,配制浓度为 5% 的 PLA 溶液,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 24h。保持溶液中溶质的相对质量分数不变,添加不同用量的 n-HA(wt,质量分数,下同)粉末,分别配制 n-HA:PLA 的配合比为 0:100、5:95、10:90、15:85 的混合纺丝溶液,采用超声波清洗机(YFT-1048S 型,苏州英菲腾超声科技有限公司)超声振荡 2h 后制得溶解均匀的混合溶液。

取 5mL 溶液置于注射器中,将高压直流电源正极连接到注射器针头上,另一极阴极连接在接收板上的铝箔上。设置接收距离为 20cm,纺丝电压为 19kV,喷丝速度为 0.4mL/h,温度为室温。收集纺丝时间为 0.5h、10h,纺丝收集在接收板上,采用冷冻干燥箱(DZX-6053B 型,上海福玛实验设备有限公司)干燥 8h 后取出,即制得 n-HA/PLA 支架材料。

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察,加速电压为 5kV。采用 X 射线(粉末)衍射仪(D8 型,德国布鲁克公司)对样品的物相进行分析,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,射线管电压 40kV,电流 40mA。采用微机差热天平(DTG-60H 型,日本岛津公司)测试样品的热学性能,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

将制得的 n-HA/PLA 裁成规格为 $50\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的样条,使样条在恒温恒湿条件(20°C , $\text{RH}=65\%$)下平衡 24h。采用电子织物强力机(YG026D 型,中国常州纺织机械厂)测定样品的拉伸断裂强度和伸长率,夹持长度 30mm,拉伸速率为 $30\text{mm}/\text{min}$ 。测得断裂强力后换算成断裂强度进行分析^[10]。每个样品测 5 组数据,取平均值。

支架材料的断裂强度计算见式(1)。

$$R(\text{cN} \cdot \text{m}/\text{g}) = \frac{P}{bm} \quad (1)$$

式中, P 为材料的断裂强力, cN ; b 为材料的宽度, m ; m 为材料的定量, g/m^2 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

不同配合比 n-HA/PLA 的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,不含 n-HA 的 PLA 纤维直径较粗,分布相对比较均匀,纤维之间没有特定取向而是相互搭接,堆积形成贯通的三维微米级孔隙结构,这种结构对接触细胞的粘附伸展和基因的表达非常有利,究其原因,主要是由于带电射流在静电场中受到溶液表面张力和静电场力的共同作用发生不稳定性的分裂而产生的结果^[11]。从图 1(b)可以看出, n-HA 用量为 5%, PLA 用量为 95% 制得的 n-HA/PLA 纤维表面变得粗糙,平均直径变细,不均匀现象增加,但 n-HA 粒子与 PLA 纤维基体结合良好,没有出现团聚现象,这主要是由于 n-HA 粒子的加入增加了电纺溶液的导电性,使得带电射流在静电场中的分裂进一步加剧而造成的。图 1(c)和图 1(d)是 n-HA 用量分别为 10%、15% 制得的 n-HA/PLA 的 SEM 图,从图可以看出,纤维的平均直径进一步减小,不均匀现象进一步加剧,且纤维表面出现了 n-HA 粒子的团聚现象,其中图 1(d)的粒子团聚现象已经非常严重。电纺纤维直径变细主要是由于混合溶液中形成纳米纤维的 PLA 的用量下降而引起的;同时,由于 n-HA 为纳米粒子,具有较高的表面能,极易团聚。当其用量较小时,可以通过充分的超声分散进入高聚物分子链间的缝隙之中而实现均匀混合。适当增加 n-HA 的用量, n-HA 的生物活性表达更为明显,复合纤维材料对组织细胞的粘附作用就会增加。但是过量则会使 n-HA 粒子团聚现

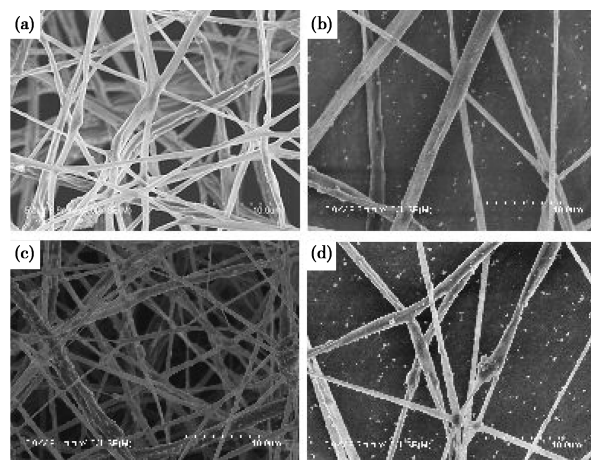


图1 不同配合比 n-HA/PLA 的 SEM 图
[(a)0% n-HA:100% PLA;(b)5% n-HA:95% PLA;
(c)10% n-HA:90% PLA;(d)15% n-HA:85% PLA]

象加剧,影响其分布的均匀性,从而对组织细胞的生长产生不利影响。通过 SEM 分析可知,当 n-HA 用量为 10% 时,复合纳米纤维因纤维平均直径较细,且含有均匀分布的 n-HA 活性粒子,这非常有利于组织细胞的良好生长。

2.2 XRD 分析

不同配合比 n-HA/PLA 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,不同 n-HA:PLA 配合比制得的 n-HA/PLA 的 XRD 的谱线都很相似,只是在结晶峰的宽度和高度上存在差异,3 根谱线在 16°、25°左右处都有较强的衍射峰,在 16°左右处是 PLA 的特征衍射峰,对照 n-HA 的标准衍射图(JCPDS No. 09—0432)可知,在 25°左右处的衍射峰为 n-HA(002)晶面的特征衍射峰,但是 n-HA 其他位置的衍射峰在途中却呈现出宽化变弱的现象,这表明 n-HA/PLA 复合纤维支架材料具有 n-HA 和 PLA 两种物质的部分特征,但是结晶状态却发生较大减弱,这是因为静电纺丝时 PLA 溶液黏度较大,阻碍了 n-HA 晶体形成过程中界面相关离子的移动速度,降低了界面离子浓度,从而导致 n-HA 结晶困难^[12-13];另一方面,随着 n-HA 用量的增加,复合纤维支架材料的衍射峰强度也在增加,这是因为 n-HA 无机粒子用量增加后容易形成晶体结构,导致复合纤维支架材料的结晶性能增加的缘故。

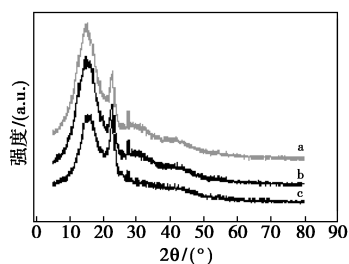


图 2 不同配合比 n-HA/PLA 的 XRD 谱图
[(a)15% n-HA:85% PLA;(b)10% n-HA:90% PLA;
(c)5% n-HA:95% PLA]

2.3 热稳定性分析

不同配合比 n-HA/PLA 的 DTA 谱图见图 3。从图可以看出,不同配合比的 n-HA/PLA 复合纳米纤维支架材料在 180℃、350℃左右有吸热峰,在 370℃左右有一放热峰,吸热峰分别为 n-HA/PLA 的物理吸附水脱出峰、结晶水脱出峰,放热峰主要是由于 PLA 主链和侧链氧化分解所造成的,放热峰的位置会随着 n-HA 用量增加呈后移的态势,这说明 n-HA 的添加使得 n-HA/PLA 材料的热稳定增加。究其原因,可能是因为在静电纺丝形成复合纳米纤维

的过程中,纳米级的 n-HA 粒子进入了 PLA 聚合物分子链的空隙中,并与其通过离子键或弱离子键的作用结合在一起^[14],从而提高了复合材料的热稳定性。

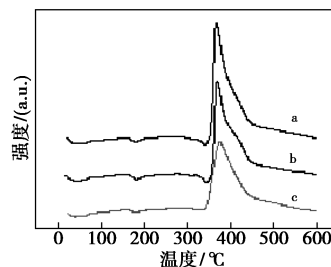


图 3 不同配合比 n-HA/PLA 的 DTA 谱图
[(a)5% n-HA:95% PLA;(b)10% n-HA:90% PLA;
(c)15% n-HA:85% PLA]

2.4 力学性能分析

不同配合比 n-HA/PLA 的力学性能测试结果见表 1。从表 1 可知,纯 PLA 纳米纤维的断裂强度为 461.41cN·m/g,断裂伸长率为 97.91%,当添加了一定量的 n-HA 后,复合纳米纤维支架材料的断裂强度和断裂伸长率呈增长态势;在 n-HA 用量为 10% 条件下,n-HA/PLA 的断裂强度、断裂伸长率最高,分别达到 670.52cN·m/g、105.54%,但是当 n-HA 用量增加到 15%,n-HA/PLA 的断裂强度和断裂伸长率反而下降,这是因为当 n-HA 在复合纳米纤维支架材料中的含量较低时,其能够被较好的分散,HA 本身具有的高刚性对 PLA 纳米纤维起到了补强增韧的效果,使得复合纳米纤维支架材料的断裂强度和断裂伸长率都得以增加。但是 n-HA 超过一定用量后,n-HA 为无机粒子,PLA 为有机高分子材料,两者相容性差的缺点暴露出来,使得较多的 n-HA 粒子无法在 PLA 纤维表面均匀分散,出现了团聚现象,从而无法达到增强力学性能的效果。另外,由于复合纳米纤维支架材料中成纤的 PLA 高分子材料含量的相对减少,也会导致整个材料力学性能降低。

表 1 不同配合比 n-HA/PLA 的力学性能测试结果

样品 ^①	断裂强度/(cN·m·g ⁻¹)	断裂伸长率/%
A	461.41±3.54	97.91±2.02
B	552.23±7.02	99.27±3.58
C	670.52±4.33	105.54±3.51
D	459.53±6.75	95.18±4.35

注:①A 为 0% n-HA:100% PLA,B 为 5% n-HA:95% PLA,C 为 10% n-HA:90% PLA,D 为 15% n-HA:85% PLA。

3 结论

通过静电纺丝技术制得 n-HA/PLA 复合纳米纤维支架材料。研究表明:当 n-HA 相对用量较低时,n-HA 能在纳米纤维支架中均匀分散。在 n-HA 用量为 10%,PLA 用量为 90% 条件下,制得的 n-HA/PLA 复合纳米纤维支架材料的断裂强度、断裂伸长率最高分别达到 670.52cN·m/g、105.54%。当 n-HA 用量为 15% 时,n-HA 在 PLA 纳米纤维表面出现严重的团聚现象,断裂强度和断裂伸长率反而下降。一定量的 n-HA 的添加使得复合纳米纤维支架材料的结晶性能和热稳定得以提高。但是,当 n-HA 用量过多时,复合纳米纤维支架材料的力学性能反而下降。因此,合理控制好 n-HA 的用量才能提高 n-HA/PLA 复合纤维支架材料的性能,使之满足组织工程对支架材料的性能要求。

参考文献

- [1] Zhang W J, Chen Zh, Ma S J, et al. Cistanche polysaccharide (CDPS)/polylactic acid (PLA) scaffolds based coaxial electrospinning for vascular tissue engineering[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2016, 65(1): 38-46.
- [2] Zhu X M, Zhong T, Huang R, et al. Preparation of hydrophilic poly(lactic acid) tissue engineering scaffold via (PLA)-(PLA-b-PEG)-(PEG) solution casting and thermal-induced surface structural transformation[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2015, 26(17): 1286-1296.
- [3] Rosenzweig D H, Carelli E, Steffen T, et al. 3D-printed ABS and PLA scaffolds for cartilage and nucleus pulposus tissue regeneration[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(7): 15118-15135.
- [4] Stefaniab I, Cooper-Whitebcd J J. Development of an in-process UV-crosslinked, electrospun PCL/aPLA-co-TMC composite polymer for tubular tissue engineering applications[J]. Acta Biomater, 2016, 36: 231-240.
- [5] Andrey S Z, Konstantin L B, Olga B. Gorbatssevitch, synthesis and characterization of organo-inorganic nanoobjects based on hyperbranched polyethoxysiloxanes[J]. Silicon, 2015, 7(2): 165-176.
- [6] 刘雪莲, 扈中武, 张胜, 等. 羟基磷灰石对聚氨酯防火涂料阻燃抑烟性能的影响[J]. 现代化工, 2015, 35(5): 88-91.
- [7] Vimal K, Anshu D, Gupta A P. Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites[J]. Composites Part B, Engineering, 2014, 56(1): 184-188.
- [8] Chen F M, Liu X H. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53: 86-168.
- [9] Ajaykumar V, Nupura S B, Marta B, et al. Engineering immunomodulatory biomaterials to tune the inflammatory response[J]. Trends Biotechnology, 2016, 36(4): 470-482.
- [10] 何志贵, 陈庆东. 非织造材料标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2009, 1-48.
- [11] Mir R M, Mehdi R, Farhad S. Investigation of effect of electrospinning parameters on the morphology of polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate nanofibers: a box-behnken-based study[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, Physics, 2015, 54(8): 975-991.
- [12] Liao F H, Ju Y Q, Dai X Y, et al. A novel efficient polymeric flame retardant for poly(lactic acid)(PLA): synthesis and its effects on flame retardancy and crystallization of PLA[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120: 251-261.
- [13] Nikpour M R, Rabiee S M, Jahanshahi M. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/chitosan nanocomposite materials for medical engineering applications[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(4): 1881-1886.
- [14] Toshihiro K, Yoshio O, Masayuki N, et al. Preparation and mechanical properties of polylactic acid composites containing hydroxyapatite fibers[J]. Biomaterials, 2001, 22(1): 19-23.
- [15] Yates D J C. Infrared studies of the surface hydroxyl groups on titanium dioxide, and of the chemisorption of carbon monoxide and carbon dioxide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1961, 65(5): 746-753.
- [16] Kiselev A V, Uvarov A V. Infrared spectra and electron spin resonance of aluminium, silicon and titanium oxides and of adsorbed substances[J]. Surface Science, 1967, 6(4): 399-421.
- [17] Rong Y, Chen H Z, Wu G, et al. Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91(2): 370-374.
- [18] Bineesh K V, Kim D K, Park D W. Synthesis and characterization of zirconium-doped mesoporous nano-crystalline TiO₂ [J]. Nanoscale, 2010, 2(7): 1222-1228.

收稿日期: 2017-02-28

修稿日期: 2018-04-08

(上接第 77 页)

- [14] Wang S Q, Liu Q L, Zhu A M. Preparation of multisensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid)/TiO₂ composites for degradation of methyl orange[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 1168-1175.
- [15] Coutinho C A, Harrinath R K, Gupta V K. Settling characteristics of composites of PNIPAM microgels and TiO₂ nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 318(1): 111-121.
- [16] Meeussen F, Nies E, Berghmans H, et al. Phase behaviour of poly(N-vinyl caprolactam) in water[J]. Polymer, 2000, 41(24): 8597-8602.
- [17] Lebedev V, Toeroek G, Cser L, et al. Polymer hydration and microphase decomposition in poly(N-vinylcaprolactam)-water complex[J]. Journal of Applied Crystallography, 2003, 36(4): 967-969.

收稿日期: 2017-03-09

修稿日期: 2018-03-14