

·研究简报·

电纺丝法制备聚乳酸/多壁碳纳米管/羟基磷灰石 杂化纳米纤维的研究*

龚华俊¹ 杨小平^{1**} 陈国强² 刘太奇³ 张淑敏³ 邓旭亮⁴ 胡晓阳⁴

(¹北京化工大学北京市新型高分子材料加工重点实验室 北京 100029) (²清华大学第二附属医院 北京 100039)

(³北京石油化工学院材料化工学院 北京 102617) (⁴北京大学口腔医学院 北京 100081)

关键词 电纺丝, PLA/MWNT/HA, 复合材料, 杂化纳米纤维

电纺丝^[1]是一种利用聚合物溶液或熔体在强电场中进行喷射纺丝的加工技术,所制得的纤维直径一般在数十纳米至几微米之间,比传统方法制得的纤维直径小几个数量级,是获得纳米尺寸长纤维的有效方法之一^[2].

电纺丝法制备的超细纤维具有较高比表面积及多孔结构,可用作组织工程支架^[3,4],但目前还仅限于单一的可降解聚合物纳米纤维在组织工程支架方面的应用研究.而传统的聚乳酸(PLA)/羟基磷灰石(HA)类3-D复合材料支架^[5]则存在结构和形态上仍不能满足理想组织工程支架^[6,7]的要求以及骨细胞生长不足等缺点.最近Webster^[8,9]和白春礼^[10]的研究表明碳纳米管能促进成骨细胞的生长.

基于此,杨小平等提出了在已广泛研究的PLA/HA体系中引入多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotube, MWNT),并通过电纺丝技术制备一种新型的PLA/MWNT/HA纳米纤维组织工程支架材料,用来弥补目前PLA/HA支架存在的不足,并试图提高纳米纤维的力学性能^[11].

本实验首先通过超声辅助原位湿法合成了MWNT/HA纳米复合材料,再与PLA复合,通过电纺丝方法制备了PLA/MWNT/HA杂化纳米纤维.

1 原材料

聚乳酸($M_n = 100,000$)由山东医疗器械研究所提供;多壁碳纳米管(直径20~40 nm)由深圳纳米港有限公司提供;硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),磷酸氢二氨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$),1,4-二氧六环(Dioxane),二氯甲烷(Dichloromethane)均为分析纯.

2 MWNT/HA 纳米复合材料的合成

将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 分别用去离子水配成一定摩尔浓度的溶液,用氨水调节pH值分别到12和9,反应的化学计量比为 $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ (与人体自然骨中的 Ca/P 一致).将钙液和MWNT(MWNT为钙离子质量的3%,经阳极氧化处理,表面富含 $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 等极性基团)放入三口烧瓶中搅拌,并超声波振荡10 min,然后滴加磷液,滴速4~5 mL/min,并用氨水维持pH值在10以上.反应完毕后,用去离子水反复清洗产物直至清洗液为中性.

3 PLA/MWNT/HA 纳米纤维的制备

将制备的湿态MWNT/HA纳米复合材料用1,4-二氧六环溶剂反复清洗,以除去其中的水分.然后用1,4-二氧六环溶剂配制成一定浓度的MWNT/HA分散液,超声振荡0.5 h,使得MWNT/HA在溶剂中呈纳米级分散,随后将一定量的PLA二氯甲烷溶液缓慢的滴加到MWNT/HA分散液中,滴加完毕后继续超声振荡0.5 h,最后得到分散均匀的质量浓度为4.65%的PLA/MWNT/HA混合液,其中MWNT/HA与PLA的质量比为1:9.在18 kV的静电压,接收板距针孔为4 cm的条件下通过电纺丝制备了PLA/MWNT/HA杂化纳米纤维,在该条件下还制备了PLA纳米纤维(图1).

4 MWNT/HA 纳米粒子的 TEM 分析

图2(a),(b)分别是纯HA和MWNT/HA纳米粒子的TEM照片.从图2(a)中可以看出,HA颗粒的长度大约为40~70 nm,直径在15 nm左右,其尺寸接近于人体骨中的HA针状晶(长约40~

* 2004-08-03 收稿,2004-10-21 修稿;国家863项目(项目号2003AA302220),国家自然科学基金(基金号30471907)和归国人员人事部科研专项基金[基金号 国人发(2003)90号]资助项目;**通讯联系人

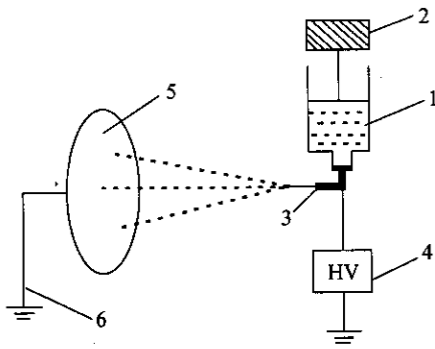


Fig. 1 Equipment scheme of the electrospinning

1) Spinning liquid; 2) Pump; 3) Spinneret; 4) High voltage; 5) Collector; 6) Grounding

60 nm, 宽约 20 nm). 由图 2(b) 则可以看出, 纳米 HA 吸附在经阳极氧化处理过的 MWNT 的表面. 这表明 HA 和 MWNT 之间有着良好的相容性和较强的相互作用.

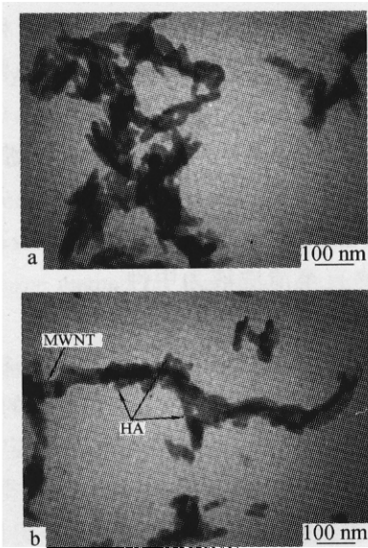


Fig. 2 TEM photos of HA nano-particles (a) and MWNT/HA nano-composites (b)

5 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维的 SEM 分析

图 3(a), (b) 分别是纯 PLA 和 PLA/MWNT/HA 纳米纤维的 SEM 电镜照片. 由电镜照片可以看出, 通过电纺丝方法制备的纤维的直径是纳米级的, 而纳米纤维之间相互交叉形成的孔隙则是微米级的. 此外, 杂化纳米纤维体系的直径要比纯 PLA 纳米纤维的直径大; 而且其表面也比后者要粗糙得多. 这可能与 MWNT 在纳米纤维中的团聚和取向有关, 由于 MWNT 在纳米纤维中存在团聚现象使其不能完全沿着纳米纤维的一维方向取向排列, 从而直接导致了纳米纤维直径变粗, 而且表面的粗糙度也变得较高^[11], 更有利于细胞粘附和

成骨细胞的生长.

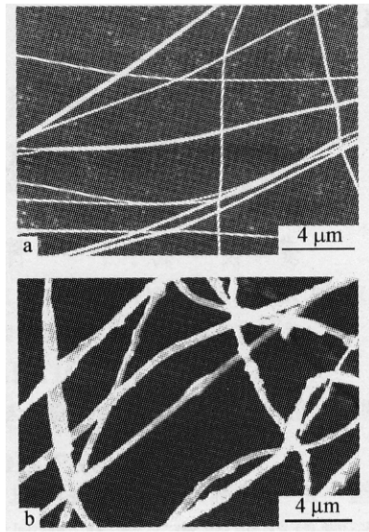


Fig. 3 SEM photos of PLA nanofibers (a) and PLA/MWNT/HA hybrid nanofibers (b)

6 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维的 IR 分析

图 4 分别是 MWNT/HA (a) 纳米复合材料、PLA (b) 纳米纤维和 PLA/MWNT/HA (c) 纳米纤维的 IR 谱图, 将 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维的 IR 谱图与 MWNT/HA 纳米复合材料、PLA 纳米纤维 IR 谱图相比较, 发现在杂化纳米纤维的 IR 谱图 1600 cm^{-1} 处出现了新的羧酸盐 (COO^-) 特征峰, 这是由 PLA 中的 $-\text{COOH}$ 基团与 HA 中的 Ca^{2+} 相互作用形成的 COO^- 引起的. 因为 PLA 中 $-\text{COOH}$ 的振动峰在红外谱图上表现为 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 两个基团的振动峰, 而当 $-\text{COOH}$ 和 Ca^{2+} 发生相互作用后, $-\text{OH}$ 的特征峰就几乎消失, 表现为 COO^- 的特征峰, 因此 3500 cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 基团振动

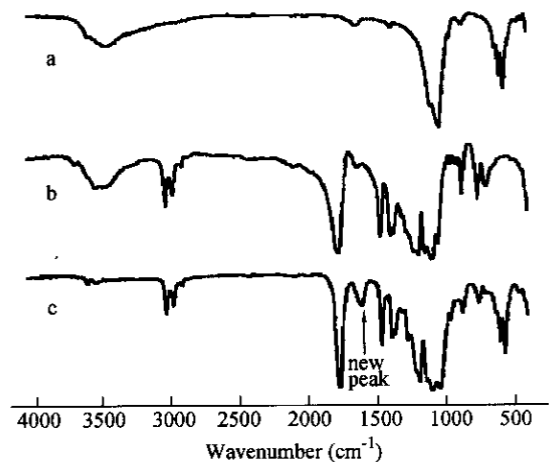


Fig. 4 FT-IR spectra of MWNT/HA nano-composites (a), PLA nanofibers (b) and PLA/MWNT/HA hybrid nanofibers (c)

峰的几乎消失进一步证实了这一相互作用的存在.由此推断,PLA 与 MWNT/HA 纳米粒子之间存在相互作用,并且在两相的界面间形成了较强的键合力.

7 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维的 XRD 分析

图 5 是 PLA 纳米纤维与 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维的 XRD 曲线. PLA 纳米纤维的 XRD 曲线上 $2\theta = 16.84^\circ$ 处对应的是 PLA 结晶主峰;而 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维在该处的结晶峰的尖锐程度明显降低,说明在杂化体系中,由于 MWNT/HA 纳米粒子的引入导致 PLA 的结晶度明显降低.这是因为 PLA 和 MWNT/HA 纳米粒子之间存在较强的相互作用,使得 PLA 分子链的运动受到阻碍,从而导致参与结晶的分子链数目减少,最终表现为杂化体系的结晶度有所下降^[12].此外在 2θ 为 10.80° 、 26.07° 和 33.08° 处都可以明显的观察到 HA 的特征衍射峰,只是由于 MWNT/HA 纳米复合材料的含量较少,因此这些特征峰的衍射

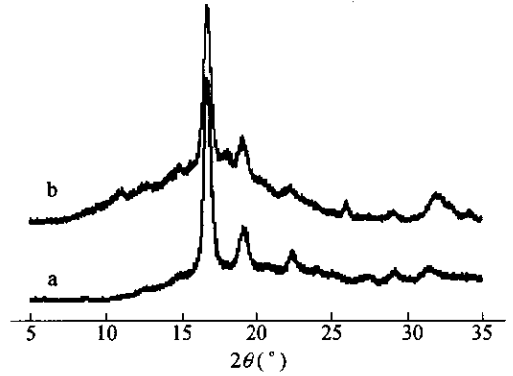


Fig. 5 XRD patterns of PLA nanofibers (a) and MWNT/HA/PLA hybrid nanofibers (b)

强度都不是很强.

综上所述,通过电纺丝技术,使用 1,4-二氧六环和二氯甲烷混合溶剂制备了 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维,并对其表面形貌进行了初步表征,有关 PLA/MWNT/HA 杂化纳米纤维的力学性能、生物降解和细胞培养实验将另文报道.

REFERENCES

- Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2223 ~ 2253
- Ko F, Gogotsi Y, Naguib N. *Advanced Materials*, 2003, 14: 1161 ~ 1165
- Xu C Y, Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. *Biomaterials*, 2004, 25: 877 ~ 886
- Yoshimoto H, Shin Y M, Terai H, Vacanti J P. *Biomaterials*, 2003, 24: 2077 ~ 2082
- Wei G B, Peter X M. *Biomaterials*, 2004, 25: 4749 ~ 4757
- Hutmacher D W. *Biomaterials*, 2000, 21: 2529 ~ 2543
- Luu Y K, Kim K, Hsiao B S, Chu B, Hadjiargyrou M. *Journal of Controlled Release*, 2003, 89: 341 ~ 353
- Elias K L, Price R L, Webster T J. *Biomaterials*, 2002, 23: 3279 ~ 3287
- Price R L, Waidb M C, Webster T J. *Biomaterials*, 2003, 24: 1877 ~ 1887
- Kang Shizhao(康诗钊), Wan Yuqing(万玉青), Bai Chunli(白春礼). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2004, (16): 1614 ~ 1616
- Frank Ko, Yury Gogotsi, Ashraf Ali. *Advanced Materials*, 2003, 15: 1161 ~ 1165
- Jiang Shichun(蒋世春), Ji Xiangling(姬相玲), An Lijia(安立佳), Jiang Bingzheng(姜炳政). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 452 ~ 458

STUDY ON PLA/MWNT/HA HYBRID NANOFIBERS PREPARED VIA ELECTROSPINNING TECHNOLOGY

GONG Huajun¹, YANG Xiaoping¹, Chen Guoqiang², LIU Taiqi³, ZHANG Shumin³
DENG Xuliang⁴, Hu Xiaoyang⁴

(¹ The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Second Subsidiary Hospital of Tsinghua University, Beijing 100039)

(³ Faculty of Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

(⁴ Mouth Cavity Medical College of Beijing University, Beijing 100081)

Abstract PLA/MWNT/HA hybrid nanofibers were prepared via electrospinning technology. Multi-walled carbon nanotube (MWNT) were first treated by anodic oxidation, which resulted in various functional groups such as C—O, C=O and O—C=O on the surface of oxidized MWNT. Then the MWNT/hydroxyapatite (HA) nano-composites (MWNT content 3 wt%) were *in situ* synthesized by wet method with the help of ultrasonic treatment. Because of the strong interaction between the functional groups on the surface of MWNT and Ca²⁺ in HA, the obtained HA nano-particles were deposited onto the surface of oxidized MWNT. The as-received MWNT/HA nano-composites with excellent biocompatibility and osteoinduction were introduced into a bioabsorbable polymer, polylactide (PLA), and the PLA/MWNT/HA hybrid nanofibers were electrospun through a double solvent method under the voltage of 18 kV and the capillary to target distance was 4 cm. The structure and morphology of hybrid nanofibers were characterized by SEM. Because of the nanoscaled diameters, microscaled interconnected pores and suitable surface chemistry, the hybrid nanofibers would match the requirements of ideal bone tissue engineering scaffold and may be a potential material for preparing bone tissue engineering scaffold.

Key words Electrospinning, PLA/MWNT/HA, Composites, Hybrid nanofibers