



PLA/PVA/SA 复合纱线的制备与表征

刘 玉, 徐国平, 祝佳琼

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 将聚乳酸(PLA)短纤纱与聚乙烯醇(PVA)/海藻酸钠(SA)混合水凝胶溶液复合, 经冷冻、解冻、浸泡和干燥后获得水凝胶复合纱线, 并进一步进行矿化处理。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)、红外光谱(FTIR)、吸水率和拉伸测试对试样的形貌结构、元素组成、基团变化、亲水性和力学性能表征分析。结果表明: 复合纱线中水凝胶成功披覆纱线表面并渗透入纱线内部, 在纱线表面形成三维微孔结构; 经矿化处理后, 纱线表面沉积大量磷灰石, 且磷灰石含量多于纯 PLA 短纤纱; 与纯 PLA 短纤纱相比, 复合纱线吸水率增加约 50%, 力学性能增强。该制备所得复合纱线具有良好的体外生物活性、吸水性和力学性能, 可用于构建组织工程支架材料。

关键词: 聚乙烯醇; 海藻酸钠; 水凝胶; 复合纱线; 支架材料

中图分类号: TS101.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0723-07

Preparation and characterization of PLA/PVA/SA composite yarns

LIU Yu, XU Guoping, ZHU Jiaqiong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The polylactic acid (PLA) spun yarn was combined with mixed hydrogel solution of polyvinyl alcohol (PVA)/sodium alginate (SA). After freezing, thawing, soaking and drying, the hydrogel composite yarn was obtained and further mineralization treatment was carried out. The morphology, elemental composition, group change, hydrophilicity and mechanical properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy (FTIR), water absorption and tensile tests. The results show that the hydrogel in the composite yarn successfully was coated on the surface of the yarn and penetrated into the inside of the yarn to form a three-dimensional microporous structure on the surface of the yarn. After mineralization, a large amount of apatite was deposited on the surface of the yarn. The apatite content was more than pure PLA spun yarn. Compared with the pure PLA spun yarn, the water absorption of the composite yarn increased by about 50%, and the mechanical properties were enhanced. The composite yarn has good in vitro biological activity, water absorption and mechanical properties, which can be used to construct tissue engineering scaffolds.

Key words: polyvinyl alcohol; sodium alginate; hydrogel; composite yarn; scaffold material

0 引 言

水凝胶材料具有良好的生物相容性和三维微孔结构, 在生物支架材料方面有很高的应用价值^[1]。将天然聚合物和人工合成聚合物复合有助于得到功

能良好的水凝胶生物材料。海藻酸钠(SA)水凝胶是一种天然共聚物, 具有良好的生物相容性以及生物降解性, 并且经济环保^[2], 但由于力学性能较差而限制了其应用^[3]。聚乙烯醇(PVA)水凝胶是一种人工合成聚合物, 具有良好的生物相容性、力学性能

收稿日期: 2019-05-29 网络出版日期: 2019-07-02

作者简介: 刘 玉(1995-), 女, 江苏涟水人, 硕士研究生, 主要从事现代纺织技术和产品开发应用方面的研究。

通信作者: 徐国平, E-mail: xuguoping8@126.com

及安全性,且无毒^[4]。若将 PVA 与 SA 水凝胶复合,有望得到性能优异的复合水凝胶,如邹小兵等^[5]利用冷冻-解冻、浸泡 CaCl_2 的方法制备出 PVA/SA 复合水凝胶,所得复合水凝胶既具备 SA 良好生物性能、亲水性能,又具有 PVA 良好力学性能,在生物医学等领域具有良好的应用前景。

目前,将水凝胶与纱线等支架复合来制备复合支架,是当前的研究热点^[6-7],所得复合支架兼具水凝胶特殊微孔结构及纱线优异的可调控和可织造性,在诸多领域具有潜在的应用价值。Akbari 等^[8]以包含细胞或微粒的水凝胶包覆聚合物纱线,获得了可用于制备组织支架的复合活性纤维。Wang 等^[9]将纳米纤维纱线对齐排列后与水凝胶复合后制成生物支架,结果发现所得支架生物相容性良好,并具有诱导细胞排列和伸长的能力。Wu 等^[10]利用微纳纤维织造成机织物后,涂覆水凝胶后制备得到了具有各向异性结构复合支架,具有良好的应用价值。聚乳酸(PLA)纱线具有无毒、无刺激、优良的生物相容、可降解以及吸收性,在生物医学领域尤其是在组织工程的研究中,逐步得到人们的关注和广泛的研究^[11]。蔡俊瑶等^[12]以聚乳酸纤维和聚乙醇酸纤维为原料,用编织的方法制成组织工程肌腱支架的增强体,试验结果显示其生物相容性良好。

本文选取一定质量比的 PVA/SA 水凝胶与 PLA 短纤纱复合,来制备复合支架。首先采用冷冻-解冻法交联 PVA,获得水凝胶包覆的复合纱线,然后将复合纱线浸入一定浓度 CaCl_2 溶液交联 SA,再经冷冻干燥处理后,制备得到表面具有微孔结构复合纱线。通过扫描电子显微镜、红外光谱、拉伸性能测试、吸水率测试和体外矿化分析研究复合纱线的表面形貌、化学结构、力学性能、吸水性能和体外生物活性。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:PLA 短纤纱(28 Tex,河南省龙都生物科技有限公司),SA(AR,90%,上海麦克林生物化学有限公司),PVA(1799 型,醇解度 98%~99%,上海麦克林生物化学有限公司), CaCl_2 (分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),去离子水(电导率小于 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,实验室自制)。

主要仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司),CP114 型电子天平(上海奥豪斯仪器有限公司),S82-1 型磁力搅

拌器(上海志威电器有限公司),冰箱(广东海信容声冰箱有限公司),FD-1 A-50 型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司),Ultra55 型扫描电子显微镜(德国蔡司公司),Instron3367 型万能材料试验机(美国 ITW 集团公司),Nicolet5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 PVA/SA 水凝胶的制备

配制 5%PVA 溶液:称取一定量 PVA 颗粒放入烧杯,加入去离子水。常温浸泡 12 h 后,放置在控温磁力搅拌器中,95 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热并搅拌至完全溶解。配制 2%的 SA 溶液:称取一定量 SA 粉末放入烧杯,加入去离子水。放置在磁力搅拌器上,搅拌至完全溶解。按一定质量配比(分别设定 $m_{\text{PVA}}:m_{\text{SA}}$ 为 1:1、3:1、5:1)将 SA 溶液加入 PVA 溶液中,搅拌至均匀,静止去泡后即获得 PVA/SA 水凝胶溶液。

1.2.2 复合纱线的制备

图 1 为复合纱线制备的示意图。将 28 Tex PLA 短纤纱完全浸入复合溶液,然后均匀拉出纱线,获得水凝胶复合纱线;将复合纱线在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 冷却 12 h,室温解冻 6 h,如此重复 2 次,待反应完全后,取出复合纱线;室温下将复合纱线再浸入 2% CaCl_2 溶液中浸泡 4 h,并用去离子水清洗数次;最后将所得复合纱线置于低温冰箱冷冻,接着进行冷冻干燥处理,取出后置于恒温干燥箱中备用。

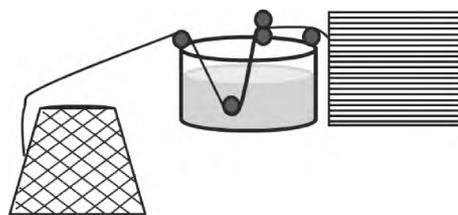


图 1 复合纱线制备示意

1.2.3 复合纱线体外矿化

取一定量 CaCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 分别置于不同烧杯,加入去离子水,分别制备成 0.1 mol/L 的饱和溶液。首先将复合纱线浸泡在 CaCl_2 溶液中一段时间,取出后用去离子水清洗;然后,将 CaCl_2 溶液浸泡过的复合纱线放入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中浸泡,静置一段时间,在复合纱线上获得白色沉淀物。每 24 h,更换新的 CaCl_2 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,并重复以上操作。最后,将矿化后的复合纱线取出,清洗并立即放入冰箱中冷冻 12 h 以上,再经冷冻干燥 2 d 后将获得矿化复合纱线。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌及元素分析

将矿化后的样品经冷冻干燥后,采用扫描电子显微镜观察羟基磷灰石晶体的形貌,同时对相应样品通过电子能谱仪进行元素分析,观察羟基磷灰石晶体内 Ca、P 元素的含量变化。

1.3.2 水凝胶含量测试

取一定长度(45 cm)干燥的纱线称重并记录质量,纯 PLA 短纤纱质量记作 M_a ,复合纱线量记作 M_b 。水凝胶含量(M)按式(1)计算:

$$M/\% = [(M_b - M_a)/M_b] \times 100 \quad (1)$$

1.3.3 结构分析

使用傅里叶变换红外光谱仪,对复合纱线及矿化后的复合纱线表面进行结构分析。

1.3.4 拉伸测试

将纱线置于万能材料试验机上进行拉伸测试,设置夹持距离 25 mm,拉伸速率为 10 mm/min,拉伸至样品断裂时停止。

1.3.5 吸水率测试

取一定质量(W_d)干燥的复合纱线称重,然后将复合纱线放入去离子水中,在 5、10、30、60 min 和 120 min 时将复合纱线取出擦去表面水分,称重并记录质量(W_w)。吸水率(W)按式(2)计算^[13]:

$$W/\% = [(W_w - W_d)/W_d] \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 复合纱线形貌及水凝胶含量分析

图 2 为纯 PLA 短纤纱和 PVA/SA 复合纱线的

SEM 图像。图 2(a)是多根纯 PLA 短纤纱集合体的横截面图,从图中可以看出,纤维有逆向旋转的趋势,说明截面中纤维在张力和几何作用下发生扭曲、转移,加捻形成纱线。从图 2(a)中圈出的单根短纤纱截面可以看出,截面中纤维结构比较松散,且纤维之间抱合接触不良。图 2(b)~(c)是多根 PVA/SA 复合纱线的横截面图。从图 2(b)可以看出,单根复合纱线的纤维间有较好的粘合,使得复合纱线单根截面面积小于纯 PLA 短纤纱截面面积,集束性变好。从图 2(c)可以看出,PVA/SA 水凝胶不仅涂覆纱线表面并且还有部分渗透进纱线内部。结合图 2(a)~(c)可知:纱线经水凝胶复合处理后,水凝胶成功涂覆纱线表面,并且渗透入纱线内部,使得纱线中纤维之间联系更为紧密。纤维在纱截面中的径向分布规律不同,对纱线条干和强度都会有影响。

图 2(d)~(f)展示了复合纱线表面 SEM 图像,从图中可以看出,复合纱线中 PVA/SA 水凝胶部分形成较为规则的三维微孔结构,微孔之间连通。这种微孔结构的形成主要是由于水凝胶中含有的水分在冷冻时形成小冰晶,经冷冻干燥后,冰晶挥发,在材料表面形成如图所示的微孔结构^[14]。同时通过 SEM 图像,可以看出水凝胶与纱线间有较好的黏附。复合纱线中的水凝胶三维微孔结构既有利于水分子进出,又有利于复合纱线的吸水性能的提高,同时表面微孔形貌使复合纱线表面变得粗糙,这有利于复合纱线生物活性的提高。

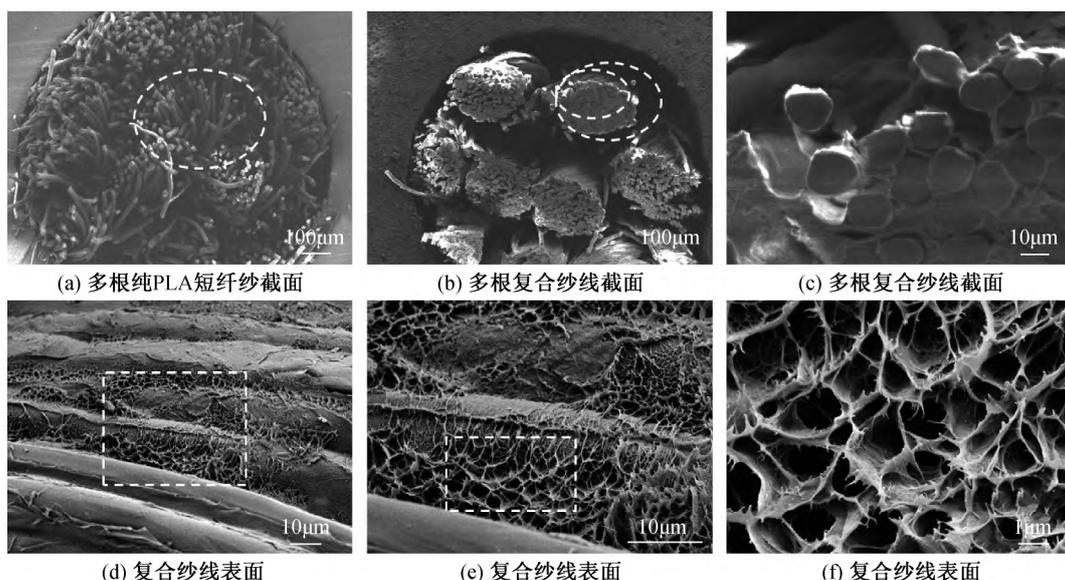


图 2 纯 PLA 短纤纱和复合纱线横截面和表面的 SEM 图

表1为各种纱线的质量和凝胶含量分析数据。从表1中可以看出,复合纱线中水凝胶含量约16%,这说明水凝胶成功涂覆到了纱线中。由

纱线 SEM 图像也能看出,涂覆在纱线上的凝胶形成了特殊微孔结构,但复合纱线中凝胶含量相对较少。

表1 纱线的质量和凝胶含量

纱线名称	纯 PLA 短纤纱	5:1复合纱线	3:1复合纱线	1:1复合纱线
纱线质量/g	0.0128	0.0158	0.0151	0.0148
水凝胶含量/%	0	19.0	15.2	13.5

2.2 复合纱线 FTIR 分析

图3为纯 PLA 短纤纱以及不同配比水凝胶复合纱线在冷冻干燥脱水后的红外光谱图。可以看出,相对于纯 PLA 短纤纱,水凝胶复合纱线中 PLA 的主要吸收峰—CH 和—CH₃ 所对应的伸缩振动吸收峰分别为 2962 cm⁻¹和 2948 cm⁻¹,H—C=O 伸缩振动吸收峰为 1759 cm⁻¹,—CH₃ 弯曲振动吸收峰为 1456 cm⁻¹和 1363 cm⁻¹,C—O—C 的伸缩振动峰为 1134 cm⁻¹和 1093 cm⁻¹,且基本保持不变。但在 1639 cm⁻¹和 1419 cm⁻¹处,增加了吸收峰,这说明 PVA/SA 水凝胶成功涂覆到 PLA 短纤纱上。从红外光谱图中还可以看出:3290、1082 cm⁻¹和 2940 cm⁻¹处分别对应的是 PVA 的—OH 伸缩振动峰、C—O 伸缩振动峰和 C—H 的非对称伸缩振动峰;1639 cm⁻¹和 1419 cm⁻¹为 SA 的—COO—对称和反对称伸缩振动峰^[3]。

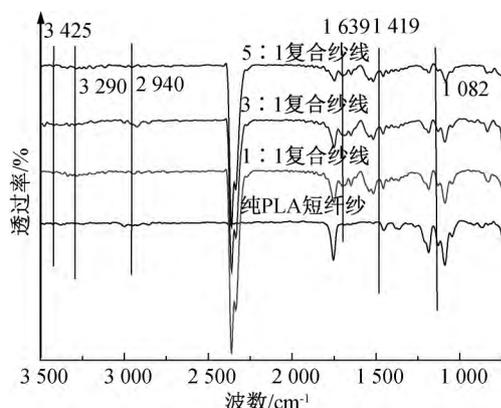


图3 纯 PLA 短纤纱和复合纱线的红外光谱图

2.3 复合纱线吸水性能分析

图4为纯 PLA 短纤纱和复合纱线的吸水率曲线。由图4可知,纱线在去离子水中浸泡 10 min 左右,吸水率基本达到最大值,保持基本平衡。纯 PLA 短纤纱吸水率 110.84%左右;复合纱线中,当 PVA/SA 水凝胶配比为 5:1、3:1和 1:1时,复合纱线吸水率分别对应为 159.28%、170.31%和 150.95%,增加约 50%,分别是纯 PLA 短纤纱的 1.44 倍、1.55 倍和 1.36 倍。还可以看出,随着水凝胶配比的变化,复合纱线吸水率变化不大。这可能

是因为,复合纱线中水凝胶含量较少;复合纱线吸水率明显高于纯 PLA 短纤纱,这主要是由于 PVA 和 SA 水凝胶有较好的亲水性,有利于水分子的进入,复合纱线表面三维微孔结构也有利于水分子进入,促进吸水率的提高。

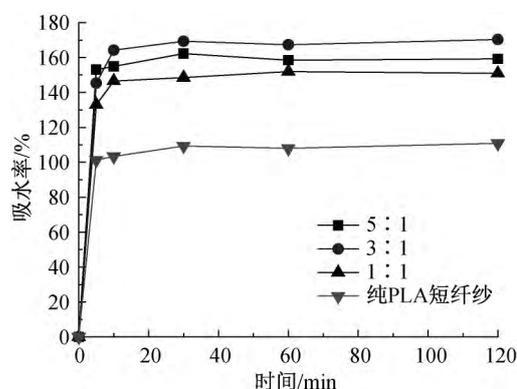


图4 纯 PLA 短纤纱和复合纱线的吸水率

2.4 复合纱线拉伸性能分析

图5为纯 PLA 短纤纱和复合纱线的拉伸曲线。图6为纯 PLA 短纤纱和复合纱线拉伸断口 SEM 图像。从图5可以看出,在拉伸过程中纯 PLA 短纤纱和复合纱线的应力均随拉伸应变呈反“S”型增加,应力增加速度由快变慢,然后再变快。在拉伸起始阶段纱线模量较大,这是因为纱线在拉伸过程中,内外纤维应变不一致,随着时间推移,内外层纤维受拉力作用被拉直并产生挤压,使纱线产生变形,拉伸强度增加,模量增加。与纯 PLA 短纤纱相比,复合纱线初始模量较大,不易变形,刚性较好。结合图6可以发现,复合纱线断口相对整齐,断口附近纤维相对集中,这是由于复合纱线表面与内部存在水凝胶,使纤维与纤维之间产生黏附,增加了纤维间抱合力;纯 PLA 短纤纱断口相对凌乱,纤维比较松散,且纤维之间抱合接触不良,则表现得较为柔软。在屈服区,模量减小,这是因为先被拉直的纤维先发生断裂,与纯 PLA 短纤纱相比,复合纱线屈服点较高,说明复合纱线不易产生塑性变形,纱线制品尺寸稳定性较好。在强化区,模量逐渐增大,纱线中断裂余下的纤维出现了应变硬化^[15-16]。此外,从图5中可以看出,

纯 PLA 短纤纱断裂应力约 0.33 MPa,复合纱线断裂应力高于纯 PLA 短纤纱,约 0.40 MPa。结合图 6 可知,这是因为复合纱线表面与内部存在水凝胶,使纤维与纤维之间产生黏附,增加了纤维间抱合力。纯 PLA 短纤纱断裂应变约 26%,复合纱线断裂应变约 27%,两者相近,说明复合纱线弹性并未损失。随着 PVA/SA 水凝胶质量比的变化,复合纱线的力学性能变化不大,且复合纱线的拉伸曲线和纯 PLA 短纤纱形状一致,这可能是因为复合纱线中还是由纯 PLA 短纤纱提供主要的力学支撑,复合纱线中的凝胶只占一小部分。

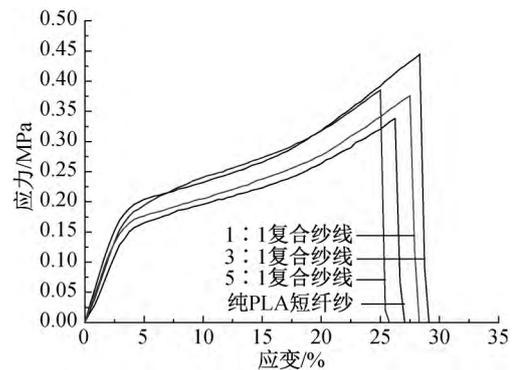


图 5 纯 PLA 短纤纱和复合纱线的拉伸曲线



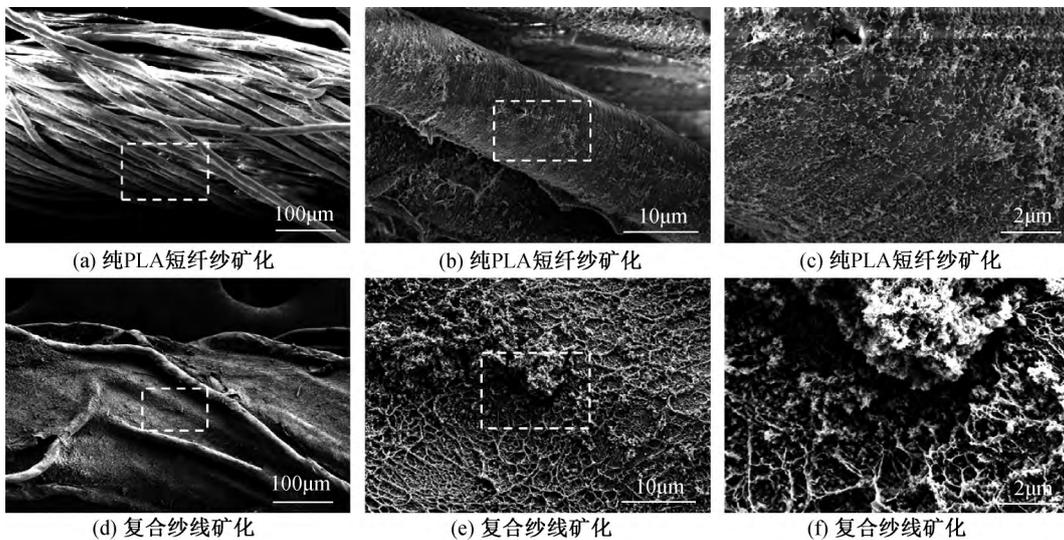
(a) 纯PLA短纤纱 (b) 复合纱线 (c) 复合纱线

图 6 纯 PLA 短纤纱和复合纱线的拉伸断口形貌

2.5 复合纱线体外矿化分析

为了探究复合纱线的体外生物活性,将复合纱线进行体外矿化处理。图 7(a)—(c)是纯 PLA 短纤纱矿化后的 SEM 电镜图,图 7(d)—(f)是复合纱线矿化后的 SEM 电镜图。图 8 是纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后 EDS 图。从图 7 可以看出矿化后,纯 PLA 短纤纱和复合纱线表面可见明显的晶状物生成,由 EDS 和 FTIR 表征,证明表面生成的物质是羟基磷灰石。从图 7(c)可以看出,纯 PLA 短纤纱上羟基磷灰石稀少且较为分散。从图 7(f)可以看出,复合纱线表面的微孔中有大量羟基磷灰石沉积与生长,分布较多

且团聚呈球状。图 7(c)与图 7(f)比较,可以看出,复合纱线上沉积并生长的羟基磷灰石的量明显多于纯 PLA 短纤纱上生长的量。对纱线表面做 EDS 测试,得到图 8 所示的纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后 EDS 谱图。从图中可见,在纱线上存在 Ca、P 元素且复合纱线中 Ca、P 元素含量明显多于纯 PLA 短纤纱。这主要是因为,复合纱线中含有的 SA 水凝胶为天然多糖,具有优异的生物活性。此外,复合纱线表面形成的特殊微孔结构也有利于羟基磷灰石的沉积与生长。此结果表明,与纯 PLA 短纤纱相比,复合纱线具有更好的生物活性。



(d) 复合纱线矿化 (e) 复合纱线矿化 (f) 复合纱线矿化

图 7 纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后 SEM 图

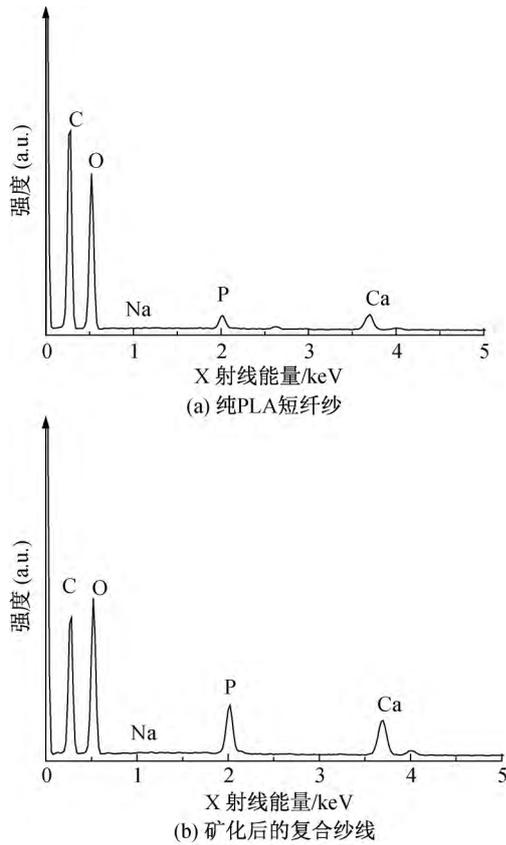


图8 纯PLA短纤纱和矿化后复合纱线的EDS

图9是纯PLA短纤纱和复合纱线矿化后红外光谱图,从图中可以看出,矿化后出现了 PO_4^{3-} 的特征峰在 1056 、 590 cm^{-1} 和 539 cm^{-1} 附近出现。由此可以认为,复合纱线表面有大量羟基磷灰石产生,表明复合纱线具有良好的生物活性。

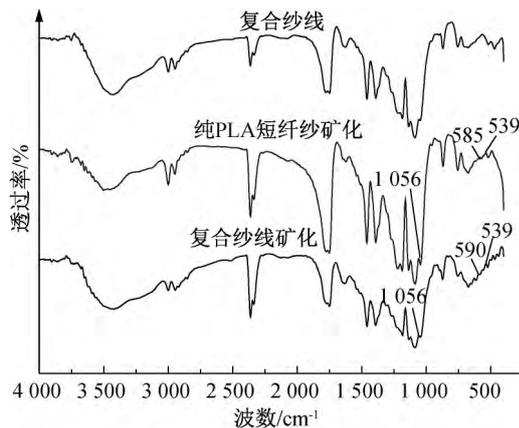


图9 纯PLA短纤纱和复合纱线矿化后的红外光谱图

3 结论

本文以PVA/SA水凝胶复合PLA短纤纱,通过冷冻解冻、浸泡 CaCl_2 溶液交联水凝胶部分,经冷冻干燥后,制备出表面具有特殊三维微孔结构的复合纱线。将纯PLA短纤纱作为对照组,探究了复合

纱线形貌、吸水性、力学性能、体外矿化性能等。经测试分析所得结论如下:

a) 所制备的复合纱线表面具有三维微孔结构;经体外矿化,大量磷灰石在复合纱线表面沉积与生长,使纱线具有较好的体外生物活性。

b) 与纯PLA短纤纱相比,所得复合纱线的吸水性能提高,其吸水率增加约50%,且复合纱线的力学性能也有所提高。

本文制备所得复合纱线具有良好的体外生物活性、吸水性和力学性能,可用于构建组织工程支架材料。

参考文献:

- [1] Wu Y B, Wang L, Guo B L, et al. Interwoven aligned conductive nanofiber yarn/hydrogel composite scaffolds for engineered 3D cardiac anisotropy[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5646-5659.
- [2] 秦承玲, 欧康康, 董霞, 等. 海藻酸钙/聚乙烯醇水凝胶的制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(5): 739-744.
- [3] 蒋瑶, 杨涛, 费国霞, 等. 医用聚乙烯醇/海藻酸钠/氧化石墨水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7): 150-155.
- [4] Jiang S, Liu S, Feng W H. PVA hydrogel properties for biomedical application[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2011, 4(7): 1228-1233.
- [5] 邹小兵, 郑丹, 于光磊, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钙水凝胶的制备及其力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 118-120.
- [6] Kim J O, Park J K, Kim J H, et al. Development of polyvinyl alcohol - sodium alginate gel-matrix-based wound dressing system containing nitrofurazone [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 359(1/2): 79-86.
- [7] Kamoun E A, Kenawy E R S, Tamer T M, et al. Poly(vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes for wound dressing applications: Characterization and bio-evaluation[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8(1): 38-47.
- [8] Akbari M, Tamayol A, Laforte V, et al. Composite living fibers for creating tissue constructs using textile techniques[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(26): 4060-4067.
- [9] Wang L, Wu Y, Guo B, et al. Nanofiber yarn/hydrogel core-shell scaffolds mimicking native skeletal muscle tissue for guiding 3D myoblast alignment, elongation,

- and differentiation[J]. ACS Nano, 2015, 9(9): 9167-9179.
- [10] Wu S, Duan B, Qin X, et al. Living nano - micro fibrous woven fabric/hydrogel composite scaffolds for heart valve engineering[J]. Acta Biomaterialia, 2017, 51: 89-100.
- [11] Wang L Y, Wang M J. Removal of heavy metal ions by poly (vinyl alcohol) and carboxymethyl cellulose composite hydrogels prepared by a freeze-thaw method [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5): 2830-2837.
- [12] 蔡俊瑶,文添卉,邓丹,等.网状组织工程肌腱支架增强体的降解性能[J].东华大学学报(自然科学版),2010, 36(5):491-495.
- [13] Ramadass S K, Perumal S, Gopinath A, et al. Sol-gel assisted fabrication of collagen hydrolysate composite scaffold: A novel therapeutic alternative to the traditional collagen scaffold [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(17): 15015-15025.
- [14] 张洁,徐烈.冻干支架孔隙形态的影响因素[J].低温工程,2002(2):38-43.
- [15] 霍福磊,张国利,马明,等.涤纶纱与棉纱模量-应变曲线的分析[J].天津工业大学学报,2012,31(2):37-39.
- [16] 刘彦伯,杨原梅,王作安.纤维和纱线断裂机理及属性指标再认识[J].内蒙古工业大学学报(自然科学版),2005,24(2):154-156.

(责任编辑:刘国金)