

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190416001

聚吡咯改性聚偏氟乙烯膜的电学特性及生物相容性

周正难¹, 代 聪¹, 张凤苗¹, 谭帼馨¹, 宁成云²

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘 要: 聚偏氟乙烯因具有生物相容性、压电性及良好的机械性能而在生物医用中备受关注。利用电化学法在聚偏氟乙烯膜表面沉积聚吡咯涂层以表面改性聚偏氟乙烯膜, 研究了聚吡咯纳米颗粒和纳米线结构涂层对聚偏氟乙烯膜的表面亲水性、电学特性及生物相容性的影响。采用扫描电镜和原子力显微镜观察了纳米结构聚吡咯涂层改性聚偏氟乙烯膜的表面形貌; 利用表面接触角测量仪、原子力显微镜研究了改性聚偏氟乙烯膜的亲水性和电学特性; 通过体外矿化、细胞死活染色和 CCK-8 检测方法探讨了改性聚偏氟乙烯膜的生物相容性。结果表明: 纳米结构聚吡咯涂层改性聚偏氟乙烯膜的表面亲水性、表面电势分布及生物相容性明显提高了, 有利于表面类骨矿物的沉积及细胞的粘附与增殖。此外, 纳米线结构聚吡咯改性的聚偏氟乙烯膜具有更高的亲水性、表面电势分布, 更有利于细胞粘附与增殖。

关键词: 聚吡咯; 聚偏氟乙烯; 电学特性; 生物相容性

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0037-08

Electrical Property and Biocompatibility of Polyvinylidene Fluoride Films Modified by Polypyrrole

ZHOU Zhengnan¹, DAI Cong¹, ZHANG Fengmiao¹, TAN Guoxin¹, NING Chengyun²

(1. Institute of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) has attracted much attention due to its biocompatibility, piezoelectric and favourable mechanical properties. The modification of polypyrrole coating on the surface of the PVDF film by electrochemical method was studied. The surface morphology of the nanostructured polypyrrole coating modified PVDF film was observed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscope (AFM). The surface contact angle analyzer and AFM were used to study the hydrophilicity and electrical properties of the PVDF membrane modified by the nano structure polypyrrole coating. The biocompatibility of the nanostructured polypyrrole coating modified PVDF membrane was investigated by in vitro mineralization, cell viability staining and CCK-8 assay, respectively. The results show that the surface hydrophilicity, surface potential distribution and biocompatibility of PVDF films are significantly improved by the modification of the nanostructured polypyrrole coating, and more conducive to the surface bone mineral deposition and cell adhesion and proliferation. In addition, the PVDF membrane modified by polypyrrole nanowire has higher hydrophilicity and surface potential distribution, which is more conducive to cell adhesion and proliferation.

Keywords: polypyrrole; polyvinylidene fluoride; electrical property; biocompatibility

收稿日期: 2019-04-16; 修回日期: 2019-07-20

通信作者: 宁成云 (1971—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 电活性医用生物材料; E-mail: imcnying@scut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51772106, 51702104, 31771080); 中国博士后科学基金 (2017M622641)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51772106, 51702104, 31771080) and China Postdoctoral Science Foundation (2017M622641)

引用格式: 周正难, 代聪, 张凤苗, 等. 聚吡咯改性聚偏氟乙烯膜的电学特性及生物相容性[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 37-44.

ZHOU Z N, DAI C, ZHANG F M, et al. Electrical property and biocompatibility of polyvinylidene fluoride films modified by polypyrrole[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 37-44.

0 引言

近年来,电活性聚合物因其能够快速响应机械刺激从而为细胞提供电刺激,有利于细胞增殖和分化而受到研究者的广泛关注^[1-2]。聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的压电性、生物相容性及机械性能,逐渐成为最适合生物医用的压电高分子材料之一^[3-5],其主要应用于组织工程支架、神经导管及生物传感器等方面。但是,PVDF膜因其分子结构中含有大量氟原子而使其表面亲水性很差,细胞很难在其表面粘附分化,不易与组织形成生物性结合,这些问题限制了其生物应用和发展^[6]。因此,如何改善PVDF膜的亲水性和生物活性受到广泛关注。

等离子体表面处理技术是目前表面改性PVDF膜的最常用方法之一^[7]。等离子体表面处理可以在材料表面引入特定官能团或高分子链结构^[8]。目前国内外大量关于不同气体等离子体对材料表面细胞亲和性影响的研究工作表明,含氮等离子体处理能在材料表面引入氨基,促进细胞的粘附和生长,且表面氨基的数量和密度对细胞粘附有重要影响^[9-10]。但简单的等离子体表面处理只能在短时间内赋予材料一定的细胞相容性,不具有时效性。

聚偏氟乙烯作为生物医用材料更多是利用其电学特性^[11-12]。但目前对聚偏氟乙烯膜表面改性的方法均忽略了对电学性能的影响。研究发现电学信号能促进细胞的增殖与分化,与骨组织的修复、重建密切相关^[1]。有学者利用冲击波电学信号刺激了细胞成骨分化,促进骨生长和修复的临床效果^[13]。聚吡咯(PPy)是一种广泛应用于生物领域的导电高分子材料^[14-15],这是因为聚吡咯良好的电学特性及生物相容性^[16-17]。文中利用电化学法聚合纳米结构聚吡咯涂层表面改性聚偏氟乙烯膜,研究了纳米结构聚吡咯涂层对聚偏氟乙烯膜的亲水性、电学特性及生物相容性的影响。

1 试验

1.1 聚偏氟乙烯膜样品制备

将一定量PVDF粉末(FR904,内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司)溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮(4:6)的混合液中,在60℃下搅拌4h至完全溶解。将上述PVDF溶解液通过溶液涂覆法在清洗处理后的载玻片表面制备PVDF膜。

根据前期研究成果^[18-19],利用电化学工作

站(ZENNIUM)分别通过恒压法(反应电压为0.8V,反应时间为30s)和恒流法(反应电流密度为0.9mA/cm²,反应时间为7min)以pH7.4的PBS溶液中加入0.1M吡咯单体和0.01M萘磺酸掺杂剂为电解液在喷金后的PVDF膜表面电沉积聚吡咯纳米颗粒和纳米线结构的涂层,分别命名为PVDF-PPy nanoparticles和PVDF-PPy nanowires。

1.2 结构表征

利用场发射扫描电镜(Nano-430,SEM)和原子力显微镜(SPM-9600)分析各种样品的表面形貌;通过Bruker光谱仪,利用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱以1cm⁻¹的分辨率对样品在600~4000cm⁻¹范围内检测;原子力显微镜(SPM-9600)开尔文扫描模式用于分析样品表面电势分布。采用表面接触角测量仪(INCA X-act)分析样品表面接触角(SCA)大小及亲水性,表面测定时间10s,去离子水滴液滴1.0μL。样品重复数为3,每个样品重复测量4次,求平均值和标准偏差。

1.3 生物活性评价

1.3.1 体外矿化

采用仿生矿化的方法对PVDF膜、PVDF-PPy Nanoparticles膜和PVDF-PPy Nanowires膜样品的体外生物活性进行评价。37℃恒温下,15mL离心管中加入10mL模拟体液(Simulated body fluid,SBF)并将样品垂直浸泡3d,隔天换一次液。SBF溶液按照Kukobo配方(表1)配制,酸洗所有容器,在烧杯中加入700mL去离子水,缓慢依次按表1顺序加入药品并搅拌至完全溶解,定容到1000mL,逐滴加入Tris和盐酸调节pH至7.4,摇匀。样品浸泡矿化3d后,取出并用去离子水清洗3次,干燥待用。

表 1 1000 mL 模拟体液溶液配方

Table 1 Chemicals used for simulated body fluid of 1000 mL		
Order	Reagents	Weights
1	NaCl	11.994 g
2	NaHCO ₃	0.525 g
3	KCl	0.336 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.342 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.458 g
6	1M HCl	60 mL
7	CaCl ₂	0.417 g
8	Na ₂ SO ₄	0.107 g
9	Tris	9.086 g

1.3.2 细胞培养与接种

采用三至五代骨髓间充质干细胞 (Bone mesenchymal stem cells, BMSCs) 进行细胞试验, 在 37 ℃, 5%CO₂ 条件下使用含有 10% 胎牛血清蛋白 (Fetal bovine serum protein, FBS) 和 1% 的双抗低糖细胞培养基 (Dulbecco's modified eagle medium, DMEM) 培养细胞。待细胞生长至融合度达到 80% 时, 消化细胞并用培养基重悬为细胞悬液, 以 2×10⁴ cells/mL 浓度接种在分别通过 75% 酒精, 无菌 PBS, 紫外光照射灭菌后的膜样品表面。每隔一天换一次液。

1.3.3 骨髓间充质干细胞死活染色

膜样品表面 BMSCs 培养 24 h 后, 弃除培养基废液, 利用无菌 PBS 缓冲液轻轻清洗 2~3 次; 按每孔 300 μL 死活染色液计算所需染色液体积, 并采用 1 mg/mL 的钙黄绿素及 1 mg/mL 的碘化丙锭储存液加入无菌 PBS 缓冲液中稀释配制好死活染色液, 避光放入培养箱中孵育 30 min; 取出材料, PBS 溶液清洗 3 次。通过荧光显微镜在相同位置对活细胞 (绿色荧光) 和死细胞 (红色荧光) 进行观察拍照记录。

1.3.4 细胞增殖试验

通过 CCK-8 试剂盒对膜样品表面培养 1、3 和 5 d 后的 BMSCs 细胞增殖情况进行定量分析。细胞培养 1、3、5 d 后, 分别弃除孔板中的培养基废液; 按每孔 300 μL 体积计算试验所需 CCK-8 溶液体积, 并以 CCK-8 试剂与培养基体积比为 1/10 配制 CCK-8 溶液。加入孔板样品中并在培养箱中避光孵育 2~4 h, 取出混匀 CCK-8 检测液, 吸取 200 μL 混合液至 96 孔板中, 并通过酶标仪检测 450 nm 波长处的吸光度值。

1.3.5 统计分析

试验重复次数至少为 3 次, 样品重复数为 4, 数据以平均值±标准方差表示, 使用 GraphPad Prism 软件进行统计学分析, *p*<0.05 时为统计学差异, *p*<0.01 为显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 改性前后聚偏氟乙烯膜表面形貌与结构
通过电化学法聚合导电 PPy 涂层改性前后 PVDF 膜表面形貌如图 1 所示。未改性 PVDF 膜

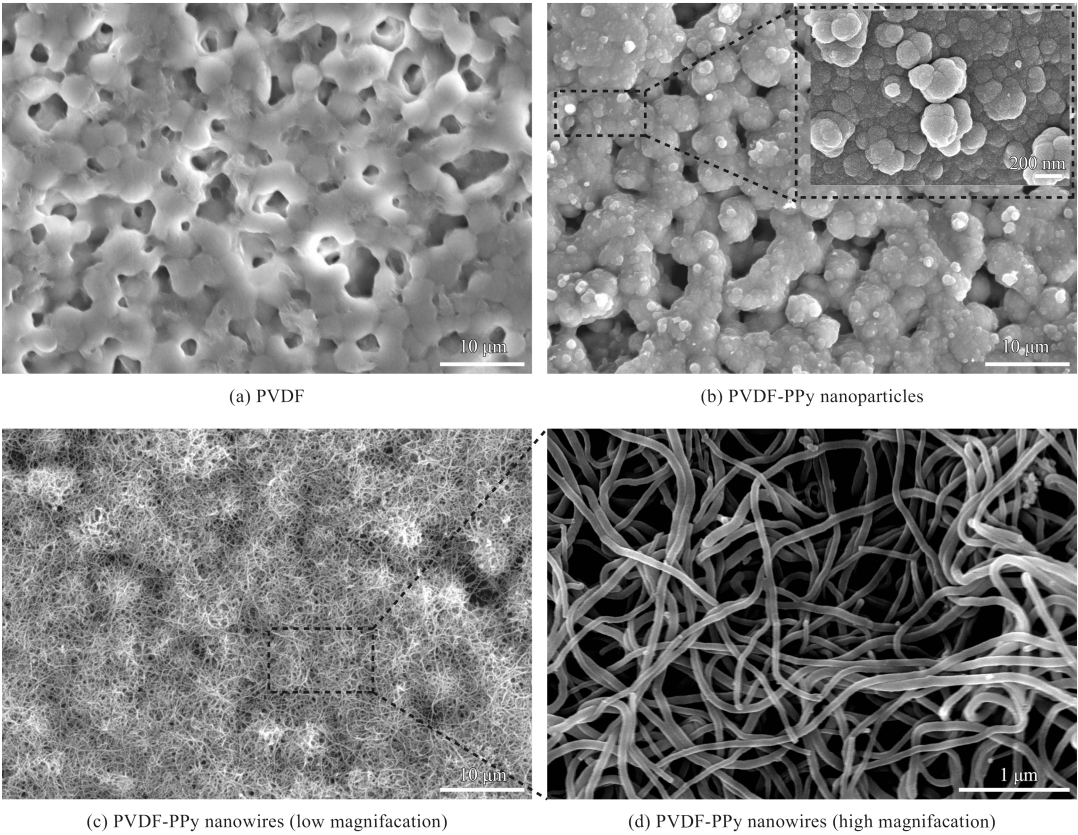


图 1 PVDF 膜和不同电化学条件下 PPy 涂层改性 PVDF 膜的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of PVDF membrane and PVDF membrane modified by PPy coating under different parameters

表面主要是球状结构，且呈现均匀连续分布区域，这是由于膜在制备过程中富集聚合物相聚合在一起，而溶剂相蒸发而形成的结构。PPy 涂层改性 PVDF 膜表面形貌主要是 PPy 纳米结构沉积在 PVDF 球上，不同电化学条件构建的 PPy 涂层改性 PVDF 膜表面形貌不同，分别是 PVDF 球状结构上沉积了大量 PPy 纳米颗粒和 PPy 纳米线，使整个样品表面是微米结构中有纳米表面。大量研究表明，这种微米结构中有纳米表面有利于细胞粘附和增殖，促进组织生长，改善材料与组织的结合^[20]。

图 2 为 PVDF 膜及纳米结构 PPy 涂层改性 PVDF 膜样品的红外谱图及纳米结构 PPy 涂层改性 PVDF 膜样品的 ESD 能谱分析。从图中可以看出，PVDF 膜、PVDF-PPy nanoparticles 膜和 PVDF-PPy nanowires 膜 3 组样品在 1402 cm⁻¹，1172 cm⁻¹ 和 873 cm⁻¹ 处都显示 C—F 特征吸收峰^[17,21]。且通过对比分析 PVDF 膜的谱图发现，PVDF-PPy

nanoparticles 膜和 PVDF-PPy Nanowires 膜的红外谱图在 1538 cm⁻¹ 和 1289 cm⁻¹ 处有 Py 环中 C—N 和 C=C 的振动特征峰，及 C—H 的面内振动峰在谱图中 668 cm⁻¹ 和 965 cm⁻¹ 处也有出现^[22]。这表明聚吡咯涂层已成功电聚合改性在 PVDF 膜表面。同时 PVDF-PPy nanoparticles and PVDF-PPy nanowires 膜样品的 ESD 能谱分析结果均含有聚吡咯特有的 N、O 元素，这也证实了聚吡咯涂层成功电聚合在 PVDF 膜表面的结论。且因聚吡咯纳米颗粒没有完全覆盖满在 PVDF 膜表面，而聚吡咯纳米线完全覆盖在 PVDF 膜表面，表面能谱显示出 PVDF-PPy nanoparticles 样品的 N、O 元素含量低于 PVDF-PPy nanowires 膜样品，而 F 元素含量则高于后者。

进一步利用 AFM 接触模式表征了聚偏氟乙烯膜改性前后的形貌。如图 3 所示，未改性 PVDF 膜表面的微球颗粒十分明显，但受 AFM 测试探针检测所限，PVDF-PPy nanoparticles 膜和 PVDF-

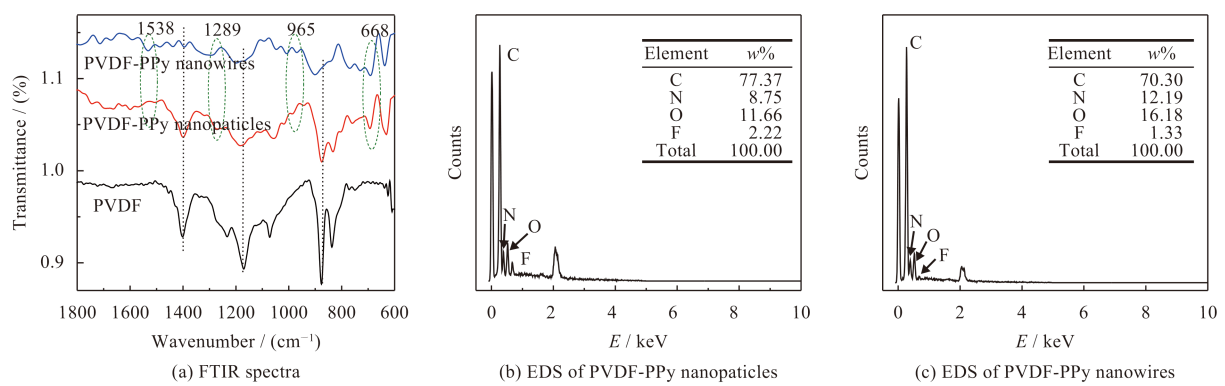


图 2 PVDF、PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜的红外谱图及 EDS 能谱分析
Fig.2 Infrared spectra and EDS results of PVDF, PVDF-PPy nanoparticles and PVDF-PPy nanowires films

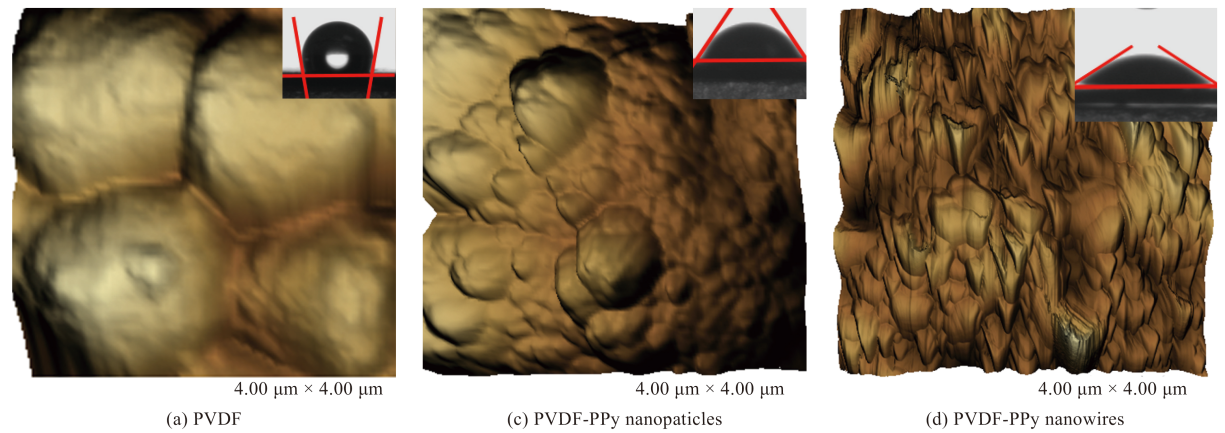


图 3 PVDF、PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜的 AFM 形貌和表面接触角

Fig.3 AFM morphologies and surface contact angles of PVDF, PVDF-PPy nanoparticles and PVDF-PPy nanowires films

Ppy nanowires 膜的形貌需要在较高倍数下观察更明显。从图 3(b)(c) 中, 也可以发现 PPy 纳米颗粒和纳米线是在 PVDF 膜表面的微球上分布沉积, 这也与电镜形貌结果一致。3 种膜样品的表面接触角 (SCA) 结果如图 3 中插图所示, 未改性 PVDF 膜表面接触角为 108° , 比较疏水, 而 PVDF-PPy nanoparticles 膜表面接触角为 76° , PVDF-PPy nanowires 膜表面接触角为 43° , 比未改性 PVDF 膜更加亲水。这说明纳米结构 PPy 涂层改性提高了 PVDF 膜表面的亲水性。这是因为 PPy 分子结构中含有 C-N 键, 且掺杂剂中含有亲水基团磺酸基。另一方面, 纳米结构 PPy 涂层改性的 PVDF 膜表面的微米结构中有纳米表面显著提高了膜表面比表面积, 这也将提高膜表面的亲水性^[23]。

2.2 改性前后聚偏氟乙烯膜的电学性能
通过原子力显微镜的开尔文扫描模式 (KFM)

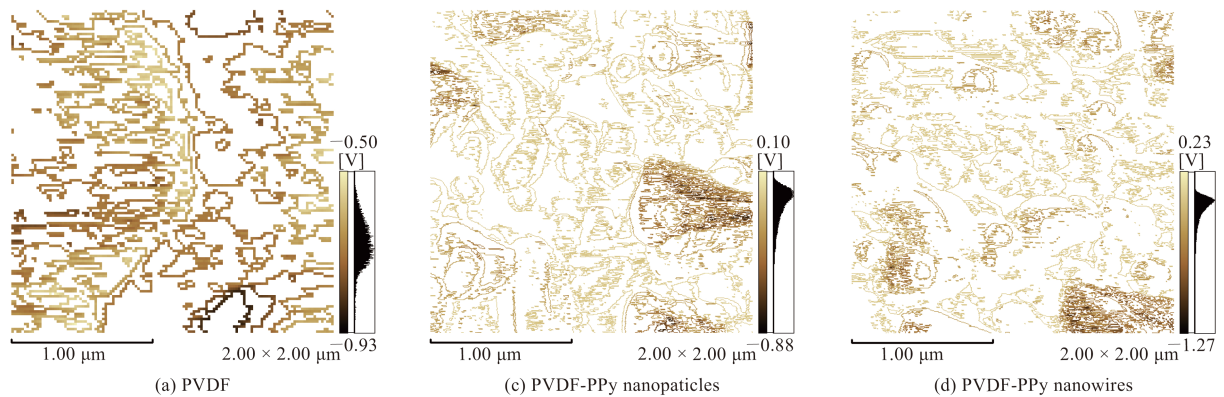


图 4 PVDF、PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜的表面电势分布图

Fig.4 Surface potential profile of PVDF, PVDF-PPy nanoparticles and PVDF-PPy nanowires films

2.3 改性前后聚偏氟乙烯膜的体外矿化
为检测纳米结构聚吡咯表面改性前后聚偏氟乙烯膜的体外矿化性能, 将所有膜样品在模拟体液中浸泡矿化 3 天后, 取出样品, 用去离子水缓慢清洗干净, 真空干燥箱中 37°C 干燥, 并用扫描电镜观察样品表面矿化层形貌并利用表面能谱测试分析表面矿化物的成分。

如图 5 所示, 矿化结果表明未改性 PVDF 膜样品表面矿化层主要是由钙、磷元素组成的类骨矿物, 且 Ca/P 为 1.33 的类骨矿物比较少, 分布不均, 这是由于其表面比较疏水导致矿物沉积能力较差。而纳米结构 PPy 涂层改性的 PVDF 膜因明

测试了未改性 PVDF 膜, PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜样品的表面电学性能。测试过程中样品受交流偏压作用, 产生表面电荷并累积, 累积电荷在探针尖端和样品之间产生静电力, 会导致相图发生位移。图 4(a~c) 分别是未改性 PVDF 膜, PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜样品的表面电势分布图, 表面电势 V_{zjis} (绝对值) 结果分别对应如下: PVDF 膜为 0.43 V ; PVDF-PPy nanoparticles 膜为 0.98 V ; PVDF-PPy nanowires 膜为 1.50 V 。表面电势由聚吡咯的掺杂剂磺酸基团所贡献, PVDF-PPy nanowires 膜涂层完全覆盖在 PVDF 膜表面, 掺杂剂含量高, 故表面电势提高较大。可以发现, 纳米结构 PPy 涂层的存在显著提高了 PVDF 膜的表面电势, 丰富了 PVDF 膜表面亲水性带负电功能基团, 这将有利于促进细胞的粘附与增殖^[24]。

显改善了表面亲水性, 因此 PVDF-PPy nanoparticles 膜和 PVDF-PPy nanowires 膜表面沉积物较多, 且 PVDF-PPy nanowires 膜表面大量沉积物完全均匀分布在样品表面, 显示出更好的类骨矿物沉积能力。

结合表面接触角结果分析表明 PVDF-PPy nanowires 膜亲水性更强, 且根据 KFM 结果可以发现 PVDF-PPy nanowires 膜表面的电势分布高于 PVDF-PPy nanoparticles 膜表面, 说明 PVDF-PPy nanowires 膜表面类骨矿物沉积能力较强。因此, 表明纳米结构 PPy 涂层改性 PVDF 膜因提高表面亲水性和表面电势分布更有利于类骨矿物沉积。

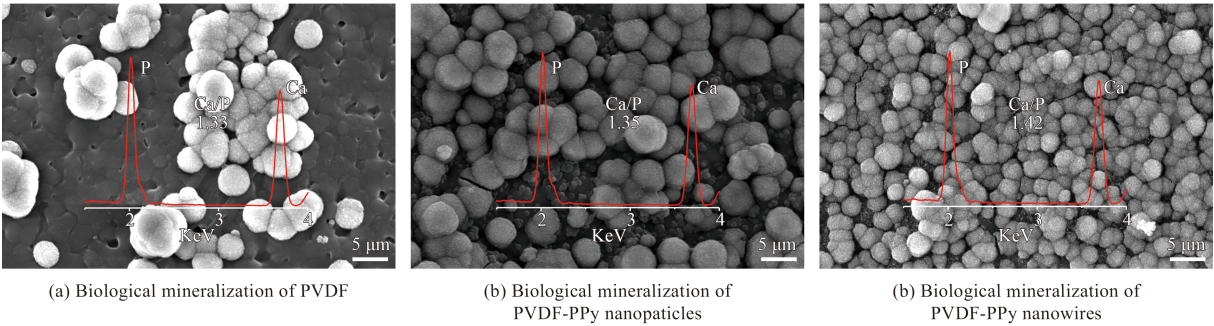


图 5 PVDF、PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜体外矿化 3 天后的表面沉积物形貌

Fig.5 Surface topographies of PVDF, PVDF-PPy nanoparticles and PVDF-PPy nanowires films after 3 days of mineralization

2.4 改性前后聚偏氟乙烯膜的生物相容性

采用 Live/Dead 荧光染色试剂对未改性 PVDF 膜、PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 3 种膜样品表面培养了 24 h 的 BMSCs 进行荧光染色，探究纳米结构 PPy 涂层改性前后 PVDF 膜的细胞毒性。细胞死活染色结果如图 6 所示，由图中

可以看出 3 种膜样品表面均能观察到绿色荧光标记的活细胞。说明 BMSCs 均能在 3 种表面存活，且 BMSCs 在膜样品表面附着良好。对比图 6(a) 可以发现，统计学分析结果表明 PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 改性膜样品表面细胞活细胞粘附数量明显高于未改性 PVDF 膜，且 PVDF-

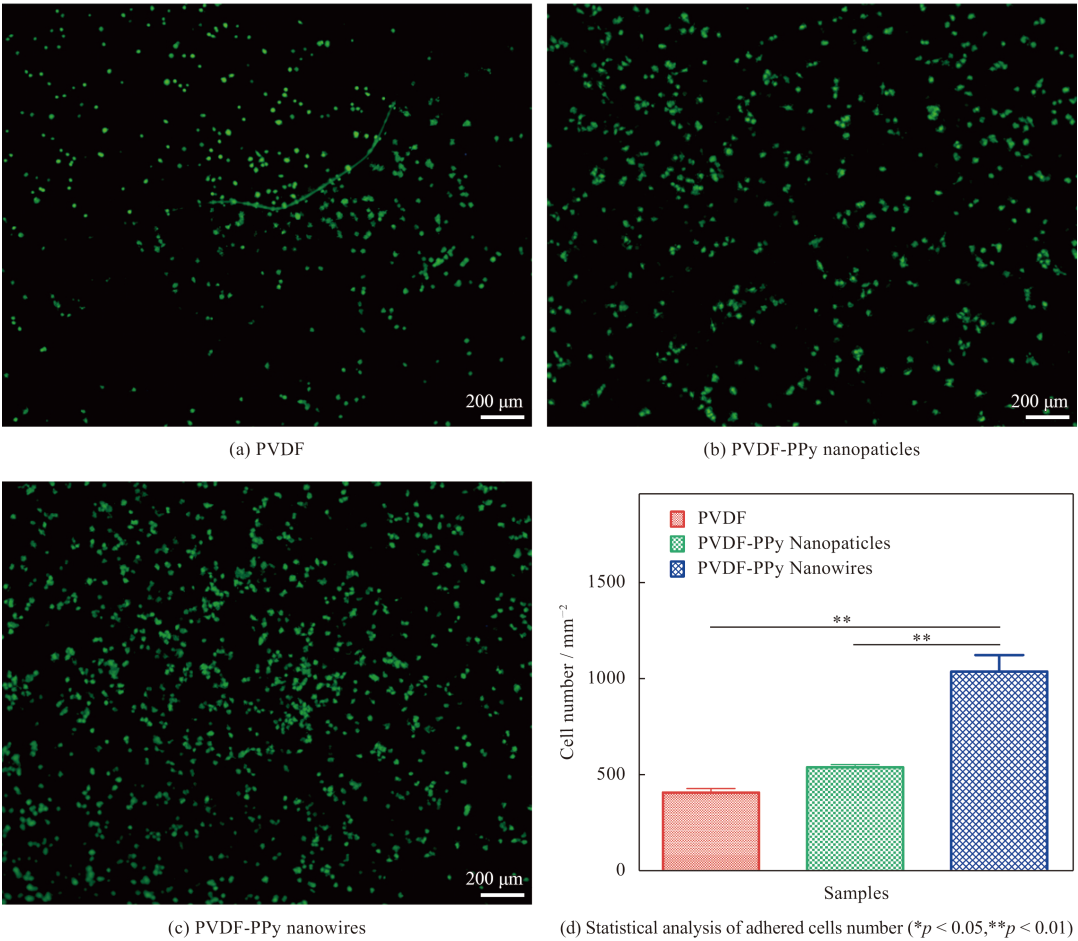


图 6 PVDF、PVDF-PPy nanoparticles 和 PVDF-PPy nanowires 膜表面 BMSCs 培养 24 h 后的死活染色荧光图和定量统计分析结果

Fig.6 Live/Dead staining fluorescent images and quantitative statistical analysis results of of BMSCs cultured for 24 h on the surface of PVDF, PVDF-PPy nanoparticles and PVDF-PPy nanowires films

PVPy nanowires 表面活细胞数量最多。这一结果进一步证实了表明纳米结构 PVPy 涂层改性 PVDF 膜因提高表面亲水性和表面电势分布更有利于表面细胞的粘附。

骨髓间充质干细胞接种到未改性 PVDF 膜、PVDF-PVPy nanoparticles 和 PVDF-PVPy nanowires 3 种膜样品表面培养 1、3 和 5 d 后利用 CCK-8 试剂盒定量检测样品表面细胞增殖行为,分析纳米结构聚吡咯涂层改性对 PVDF 膜表面细胞增殖的影响。试验结果如图 7 所示,与未改性 PVDF 膜样品相比,纳米结构 PVPy 表面改性得到的 PVDF-PVPy nanoparticles 膜和 PVDF-PVPy nanowires 膜样品表面的细胞测定吸光度值均有所增加,且 PVDF-PVPy nanowires 膜样品组增殖效果较为明显。结合细胞死活染色结果,表明纳米结构 PVPy 涂层表面改性 PVDF 膜明显提高了其生物相容性。

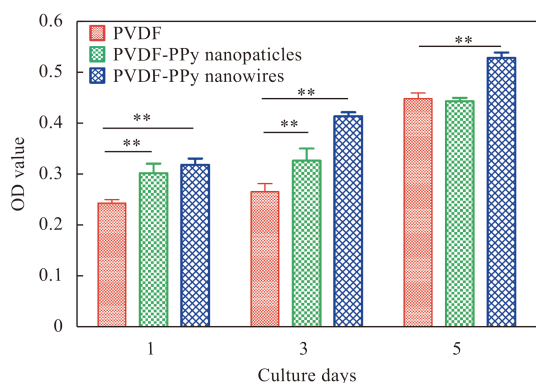


图7 骨髓间充质干细胞在膜样品表面培养 1、3 和 5 d 的 CCK-8 检测细胞增殖结果

Fig.7 Proliferation results of BMSCs cultured on the surface of PVDF, PVDF-PVPy nanoparticles and PVDF-PVPy nanowires films for 1, 3 and 5 days tested by CCK-8 (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$)

3 结论

通过电化学法聚合导电聚吡咯涂层改性聚偏氟乙烯膜,结果表明:

(1) 聚吡咯涂层均匀分布在聚偏氟乙烯膜微球表面,且恒压法改性得到 PVDF-PVPy nanoparticles 膜层,恒流法改性得到 PVDF-PVPy nanowires 膜层。

(2) 聚吡咯涂层明显改善了聚偏氟乙烯膜表面亲水性和表面电势分布,且 PVDF-PVPy Nanowires 改性膜表面亲水性和表面电势分布显著提高。

(3) 聚吡咯涂层明显改善了聚偏氟乙烯膜表面生物活性,提高了表面矿物沉积能力和细胞生物相容性。

参考文献

- [1] NING C, ZHOU Z, TAN G, et al. Electroactive polymers for tissue regeneration: Developments and perspectives[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 81: 144-162.
- [2] NUNES-PEREIRA J, RIBEIRO S, RIBEIRO C, et al. Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications[J]. *Polymer testing*, 2015, 44: 234-241.
- [3] RIBEIRO C, CORREIA D M, RIBEIRO S, et al. Piezoelectric poly(vinylidene fluoride) microstructure and poling state in active tissue engineering[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2015, 15(4): 351-356.
- [4] RAJABI A H, JAFFE M, ARINZEH T L. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 24: 12-23.
- [5] CORREIA D M, GON ALVES R, RIBEIRO C, et al. Electrospayed poly(vinylidene fluoride) microparticles for tissue engineering applications[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(62): 33013.
- [6] DAMARAJU S M, WU S, JAFFE M, et al. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function[J]. *Biomedical Materials*, 2013, 8(4): 045007.
- [7] KAMAZ M, SENGUPTA A, GUTIERREZ A, et al. Surface modification of PVDF membranes for treating produced waters by direct contact membrane distillation[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(5): doi. 10.3390/ijerph16050685.
- [8] GUO D, HAN Y, HUANG J, et al. Hydrophilic poly(vinylidene fluoride) film with enhanced inner channels for both water- and ionic liquid-driven ion-exchange polymer metal composite actuators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 2386-2397.
- [9] SAHRASH R, SIDDIQA A, RAZZAQ H, et al. PVDF based ionogels: applications towards electrochemical devices and membrane separation processes[J]. *Heliyon*, 2018, 4(11): e00847.
- [10] DING S, ZHANG L, LI Y, et al. Fabrication of a novel polyvinylidene fluoride membrane via binding SiO₂ nanoparticles and a copper ferrocyanide layer onto a membrane surface for selective removal of cesium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 292-299.
- [11] ZHANG Z, YAO C, YU Y, et al. Mesoporous piezoelectric polymer composite films with tunable mechanical modulus for harvesting energy from liquid pressure fluctuation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(37): 6760-6765.
- [12] MARINO A, GENCHI G G, MATTOLI V, et al. Piezoelectric nanotransducers: The future of neural stimulation[J].

- [Nano Today](#), 2017, 14: 9-12.
- [13] HAFFNER N, SMOLEN D, DAHM F, et al. Significance of extracorporeal shockwave therapy in fracture treatment[J]. *Translational Research in Biomedicine*, 2017(6): 42-63.
- [14] SPEARMAN B S, HODGE A J, PORTER J L, et al. Conductive interpenetrating networks of polypyrrole and polycaprolactone encourage electrophysiological development of cardiac cells[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 28: 109-120.
- [15] YANG M, LIANG Y, GUI Q, et al. Electroactive biocompatible materials for nerve cell stimulation[J]. *Materials Research Express*, 2015, 2(4): 042001.
- [16] STOPPEL W L, KAPLAN D L, BLACK L D. Electrical and mechanical stimulation of cardiac cells and tissue constructs[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 96: 135-155.
- [17] YAN L, ZHAO B, LIU X, et al. Aligned nanofibers from polypyrrole/graphene as electrodes for regeneration of optic nerve via electrical stimulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 6834-6840.
- [18] ZHOU Z, LI W, HE T, et al. Controllable protein adsorption and bacterial adhesion on polypyrrole nanocone arrays[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(9): 950-955.
- [19] ZHOU Z, ZHU W, LIAO J, et al. Chondroitin sulphate-guided construction of polypyrrole nanoarchitectures[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 48: 172-178.
- [20] WEI Y, MO X, ZHANG P, et al. Directing stem cell differentiation via electrochemical reversible switching between nanotubes and nanotips of polypyrrole array[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5915-5924.
- [21] HITSCHERICH P, WU S, GORDAN R, et al. The effect of PVDF-TrFE scaffolds on stem cell derived cardiovascular cells[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2016, 113(7): 1577-1585.
- [22] HUANG Z B, YIN G F, LIAO X M, et al. Conducting polypyrrole in tissue engineering applications[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2014, 8(1): 39-45.
- [23] ROBERTS J N, SAHOO J K, MCNAMARA L E, et al. Dynamic surfaces for the study of mesenchymal stem cell growth through adhesion regulation[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6667-6679.
- [24] YU P, NING C, ZHANG Y, et al. Bone-inspired spatially specific piezoelectricity induces bone regeneration[J]. *Theranostics*, 2017, 7(13): 3387-3397.