

摩擦学学报

TRIBOLOGY



接枝-游离态两性离子聚合物刷的制备及润滑特性研究

邓宇星, 刘思思, 刘金刚, 刘春荣, 贾海涛, 姜胜强

Preparation and Lubricating Properties of Grafted-Free Zwitterionic Polymer Brushes

DENG Yuxing, LIU Sisi, LIU Jingang, LIU Chunrong, JIA Haitao, JIANG Shengqiang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2022103>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚多巴胺辅助两性离子聚合物界面组装制备水润滑纳米涂层

Polydopamine Assisted Co-Assembly for Fabrication of Zwitterionic Polymer Nanocoating with Efficient Aqueous Lubrication

摩擦学学报. 2019, 39(4): 387 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019069>

聚合物刷水润滑条件下水膜厚度和摩擦学行为的相关性研究

Correlation between Water Film Thickness and Tribological Behavior of Polymer Brush in Aqueous Lubrication

摩擦学学报. 2021, 41(6): 858 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020188>

水润滑环境下聚合物PLL-g-PEG的宏观摩擦学性能的研究

Macro-Tribological Studies of Polymer PLL-g-PEG in Aqueous Lubrication

摩擦学学报. 2019, 39(4): 434 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019017>

聚合物PLL-g-PEG构象变化对宏观摩擦学性能的影响

Effect of Polymer PLL-g-PEG Conformation on Macro-Tribological Properties

摩擦学学报. 2020, 40(6): 792 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019231>

水轮发电机碳刷/集电环无载流与载流干滑动摩擦磨损性能研究

Tribological Performance of Carbon Brush/Collector Ring for Hydroelectric Generator under Dry Sliding Condition with Current-Carrying and without Current-Carrying

摩擦学学报. 2019, 39(6): 713 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019114>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2022103

接枝-游离态两性离子聚合物刷的 制备及润滑特性研究

邓宇星¹, 刘思思^{1*}, 刘金刚¹, 刘春荣¹, 贾海涛², 姜胜强¹

(1. 湘潭大学 机械工程学院, 湖南 湘潭 411105;

2. 江苏泰州麦迪医疗科技有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要: 人工关节中常用高交联聚乙烯(HXLPE)髌臼杯和陶瓷关节头组成摩擦副。为改善表面间润滑性能, 采用紫外光诱导接枝法在HXLPE表面制备接枝态聚(2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱)两性离子聚合物刷(PMPC), PMPC溶液作为润滑剂, 使摩擦界面存在游离态PMPC, 研究接枝-游离态PMPC协同作用对摩擦副润滑特性的影响。进一步为了模拟人体组织液中金属离子的影响, 研究了Na⁺、Ca²⁺和Al³⁺对人工关节摩擦副表面间PMPC润滑特性的影响规律。结果表明: 在3 N载荷下, 人工关节摩擦副表面间仅用接枝态PMPC进行润滑时, 摩擦系数为0.158, 且波动频繁, 当接枝-游离态PMPC协同作用于摩擦副表面时, 摩擦系数降低为0.072, 且在120 min试验时长内保持稳定。在载荷为2 N时, 接枝-游离态PMPC协同作用时的摩擦系数为0.046, 当润滑剂中添加低价金属离子Na⁺与Ca²⁺时, 摩擦系数略微增加, 而添加高价金属离子Al³⁺时, 致PMPC各分子间吸引力增大而破坏其原有水合层均匀性, 使得摩擦系数增至0.118, 为无金属离子干扰接枝-游离态PMPC协同作用时的2.5倍。

关键词: 接枝-游离态; 两性离子聚合物刷; 协同作用; 金属离子; 润滑特性

中图分类号: TH117.2; TH145.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2023)07-0717-11

Preparation and Lubricating Properties of Grafted-Free Zwitterionic Polymer Brushes

DENG Yuxing¹, LIU Sisi^{1*}, LIU Jingang¹, LIU Chunrong¹, JIA Haitao², JIANG Shengqiang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Hunan Xiangtan 411105, China

2. Jiangsu Taizhou Med Medical Technology Co, Ltd, Jiangsu Taizhou 225300, China)

Abstract: High cross-linked polyethylene (HXLPE) acetabular cups and ceramic joint heads are commonly used in artificial joints to form friction pairs. In order to improve the inter-surface lubrication performance, the grafted poly (2-methacryloyloxyethylphosphorylcholine) zwitterionic polymer brush (PMPC) was prepared on HXLPE surface by UV-induced grafting method, the PMPC solution was used as a lubricant to make the friction interface had free PMPC to study the effect of grafted-free state PMPC synergy on the lubricating properties of friction pairs. In order to further simulate the effect of metal ions in human tissue fluid, studied the influence of Na⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ on the lubrication characteristics of PMPC between the surfaces of artificial joint friction pairs. The results showed that under the load of 3 N, when only the grafted PMPC was used to lubricate the surfaces of the artificial joint friction pairs, the friction coefficient was 0.158 and the fluctuation was frequent. When the grafted-free state PMPC acted synergistically on the surface of the friction pair, the friction coefficient was reduced to 0.072 and remained stable within 120 min of the experiment. Under

Received 10 June 2022, revised 7 August 2022, accepted 30 August 2022, available online 5 September 2022.

*Corresponding author. E-mail: liusisi@xtu.edu.cn, Tel: +86-18975200042.

This project was supported by the National Science Foundation of China (52175191) and the Hunan province Natural Science Foundation (21B0118).

国家自然科学基金(52175191)和湖南省自然科学基金(21B0118)资助。

the 2 N load, the friction coefficient of the synergistic effect of grafted-free state PMPC was 0.056, when low-valent metal ions Na^+ and Ca^{2+} were added to the lubricant, the friction coefficient increased slightly, however, when the high-valent metal ion Al^{3+} was added, the attraction between the molecules of PMPC increased, the original hydration layer uniformity was destroyed, so that the friction coefficient increased to 0.118, which was twice that of the synergistic effect of grafted-free state PMPC without interference of metal ions.

Key words: grafted-free state; zwitterionic polymer brushes; synergy; metal ions; lubricating properties

滑动摩擦产生的磨损颗粒是人工关节失效的主要原因,因此提高人工关节界面润滑性至关重要^[1]. 聚合物刷被认为是液体环境中良好的边界润滑剂,为提高材料的摩擦性能提供了1种简单而有前景的方法^[2-3]. Hartung等^[4]和Müller等^[5]将聚乙二醇(PEG)接枝到聚赖氨酸上,通过静电作用吸附在二氧化硅表面,PEG链在水溶液中形成聚合物刷提高其润滑性能. 带电聚合物刷表现出较低的摩擦系数,这是因为带电聚合物刷的水合能力高于中性聚合物刷^[6-9]. 进一步将聚甲基丙烯酸(阴离子聚合物)接枝到 Si/SiO_2 基体上,低接触压力下的摩擦系数低于0.005^[10]. 除了阴离子聚合物外,聚[2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯]作为1种阳离子聚合物,由于在酸性条件下能与正电荷质子化,从而实现超润滑性^[11-14]. 虽然带电聚合物刷具有良好的润滑性能,但生物污垢导致其生物相容性较差,从而增加表面摩擦,限制其在人工关节上的应用^[15]. 两性离子聚合物刷由于同时具有正负电荷基团而具有良好的抗污和润滑性能,引起了研究者的高度关注^[16-19]. 其中聚(2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱)(PMPC)结构由于与关节滑膜液中的磷脂结构相似而被广泛研究^[20-21]. Nakano等^[22]在聚醚醚酮表面光接枝PMPC,实现了高持久的润滑性. Yang等^[23]在聚乙烯上光接枝PMPC,实现表面超亲水性. 但是仅靠PMPC改性表面难以实现良好的润滑性能,所以应用外源性生物润滑材料改善受损组织或器官界面的润滑状况引起了研究人员的广泛关注^[24], Yue等^[25]采用壳聚糖与PMPC两性离子共聚物结合设计了1种可注射生物润滑剂治疗关节炎. 但是人体环境中会存在微量的金属离子进行相应的生理作用,所以金属离子可能对PMPC润滑性能的影响需要进一步明晰^[26-27].

为了解决以上问题,本文中采用光接枝法在高交联聚乙烯表面制备接枝态PMPC,并在PMPC溶液润滑条件下进行摩擦试验,研究摩擦副表面接枝-游离态PMPC协同作用对润滑特性的影响,并研究 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 对接枝-吸附态PMPC的润滑性能的影响.

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及制备

试验的摩擦副材料为医用高交联聚乙烯(HXLPE)与氧化锆(ZrO_2)陶瓷球, HXLPE表面粗糙度 $Ra < 0.5 \mu\text{m}$;两性离子单体为2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC),质量分数为97%;二苯甲酮(BP)用作光引发剂;体积分数为99.99%的 CaCl_2 、 NaCl 及 AlCl_3 溶液购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,使用去离子水将 CaCl_2 、 NaCl 及 AlCl_3 溶液的体积分数稀释为0.9%,作为提供金属离子的溶液;新鲜兔血用以进行溶血率测试,验证其生物相容性,柠檬酸钠作为抗凝剂同样采购自阿拉丁生化科技股份有限公司.

接枝态PMPC制备:将HXLPE用无水乙醇以及去离子水分别超声清洗30 min并进行干燥备用,然后将HXLPE样品浸入含有15 mg/mL BP的丙酮溶液中30 min,取出并在暗室中室温条件下干燥除去丙酮,得到表面附着BP的HXLPE;再分别配置0.2、0.3、0.4及0.5 mol/L的MPC水溶液(使用前通入氩气除去溶液中的氧气),随后将表面附着BP的HXLPE样品分别浸入不同浓度的MPC溶液中,并在400 W的高压汞灯下对附着BP的HXLPE表面进行120 min的接枝改性,接枝改性完成后,将HXLPE样品从溶液中取出,并用无水乙醇在60 °C下进行超声清洗,并在真空中干燥,得到表面接枝PMPC的HXLPE,标记为HXLPE-PMPC_x ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$),如图1(a)所示.

润滑剂制备:将一定浓度的MPC溶液在400 W紫外灯下进行聚合反应,90 min后取出冷却,得到PMPC溶液,随后向30 mL的去离子水、 CaCl_2 (0.9%)、 NaCl (0.9%)及 AlCl_3 (0.9%)溶液中分别加入10 mL的PMPC溶液,并搅拌均匀,分别标记为PMPC (H_2O), PMPC (CaCl_2), PMPC (NaCl)和PMPC (AlCl_3),作为润滑剂,如图1(b)所示.

1.2 结构和性能表征

表面化学成分由X射线光电子能谱(XPS, K-Alpha+, Thermo, USA)测定;使用衰减全反射(ATR)设备(NICOLET5700, USA)通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)检测表面官能团,光谱收集范围为500~4000 cm^{-1} ;由

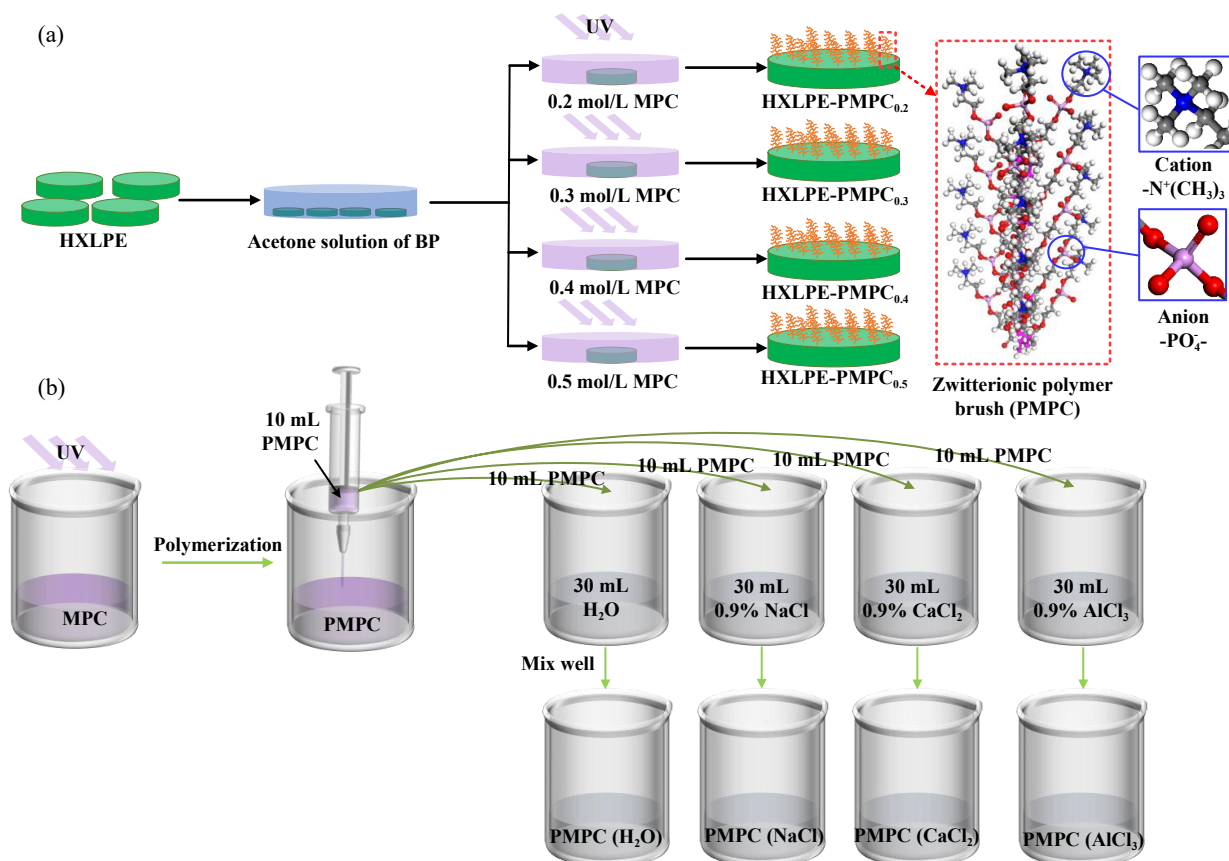


Fig. 1 (a) The flow chart of the preparation of grafted PMPC on HXLPE surface; (b) lubricant preparation flow chart
图1 (a) HXLPE表面制备接枝态PMPC流程图; (b) 润滑剂制备流程图

于罗丹明6G可以对样品表面接枝的PMPC进行染色^[28], 所以采用该方法来评价表面接枝的分布情况; 通过水接触角测试仪(SL200KB, Kino, USA)测量所有样品表面的静态水接触角, 每个样品进行5次测试并取平均值.

1.3 摩擦学性能测试

在室温条件下, 采用高速往复摩擦磨损试验机进行滑动摩擦试验, 摩擦副为直径4 mm的ZrO₂陶瓷球, 试验时间为120 min, 载荷取2~3 N, 转速为400 r/min, 试件台滑动行程为5 mm, 摩擦力和摩擦系数由计算机软件自动记录, 每个条件重复测试3次, 摩擦系数取平均值. 分别选用去离子水、PMPC (H₂O)、PMPC (NaCl)、PMPC (CaCl₂) 和 PMPC (AlCl₃) 作为润滑剂.

1.4 生物相容性测试

为了判断通过不同浓度制备的PMPC刷层是否满足植入物的生物相容性标准, 将样品进行了溶血率测定. 取4 mL新鲜兔血, 加入0.2 mL体积分数为3.8%的柠檬酸钠溶液(3.8 g柠檬酸钠加100 mL蒸馏水配制溶液)作为抗凝剂, 随后加入5 mL生理盐水得到稀释兔血溶液. 将样品在10 mL 37 °C的生理盐水中浸泡30 min, 随后缓慢加入0.2 mL稀释兔血溶液, 在37 °C条件下再

浸泡60 min作为试验组, 同时分别向10 mL生理盐水和10 mL蒸馏水加入0.2 mL稀释兔血溶液作为阴性对照组和阳性对照组. 将试验组和对照组在1000 r/min速度下离心10 min, 随后使用722型分光光度计在545 nm处测量上清液的光密度(OD)^[29]. 溶血率根据式(1)进行计算.

$$H(\%) = \frac{OD_t - OD_n}{OD_p - OD_n} \times 100\% \quad (1)$$

其中, H 表示溶血率, t 表示试验组, p 表示阳性对照组, n 表示阴性对照组.

2 结果与讨论

2.1 接枝态PMPC层的成分与结构分析

不同浓度制备的PMPC刷层红外光谱图如图2所示. 从图谱中可以看出, 当MPC浓度为0.2 mol/L时, PMPC层表面出现了-OH, 这是由于分子间的氢键以缔合-OH形式存在, 即3550~3200 cm⁻¹间的宽峰, 这与样品表面的吸水性有关, 可以发现随着MPC浓度增加至0.4 mol/L时, -OH的峰强也逐渐变强, 此外出现的-C=O、-C-N-C-、-P-O和-P=O均属于PMPC层的特征吸

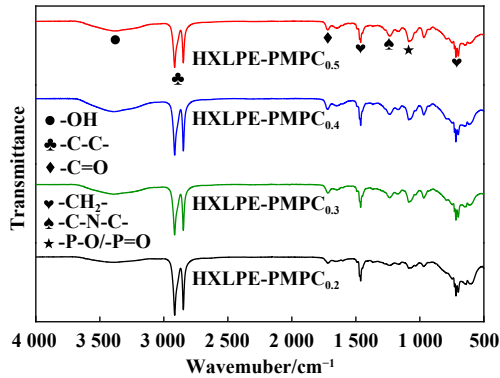


Fig. 2 FTIR spectra of PMPC brush layers prepared at different MPC concentrations

图2 不同MPC浓度制备的PMPC层的FTIR图谱

收峰,且随着MPC浓度的增加,PMPC的特征峰强度越明显.当MPC浓度增加到0.5 mol/L时,-OH的峰强开始减弱,且PMPC层的特征吸收峰也有略微减弱,这是因为MPC浓度过高时,MPC均聚反应的速率大于接枝反应速率,凝胶化的PMPC覆盖在样品表面阻碍了接枝反应的进行.

不同浓度条件下制备的PMPC层的XPS全谱如图3所示.可以发现随着MPC浓度的增加,O、N和P元素的含量也随之增加,当浓度增加到0.5 mol/L时,O、N和P元素的含量开始降低,这进一步证明了当MPC浓度过高时,MPC发生均聚反应形成凝胶化的PMPC覆盖在样品表面,阻碍了MPC接枝聚合反应的进行,使得接枝效率降低.根据以上结果可以看出,在MPC浓度的选择上既要保证最大的接枝率又要防止MPC的凝胶化.

不同浓度MPC制备的PMPC层的C、O、N和P元素精细谱高分辨拟合结果分别如图4(a~d)所示.在图4(a)中可以发现C 1s被拟合为3个峰位,分别对应为-C-C-/C-H (284.8 eV)、-C-O- (286.7±0.5 eV)和-C=O (288.7±0.5 eV),

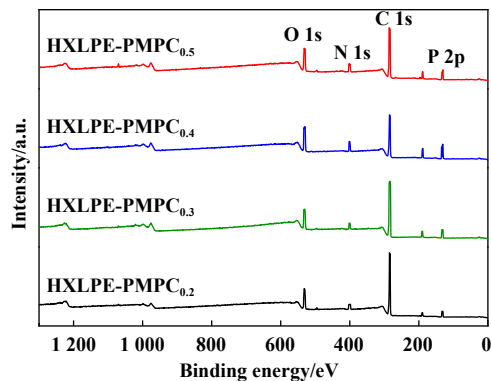


Fig. 3 XPS full spectrum of PMPC brush layers prepared with different MPC concentrations

图3 不同MPC浓度制备的PMPC层的XPS全谱

其中-C-O-和-C=O均来自于PMPC层中的-COOC-基团,-C-C-/C-H来自于MPC与HXLPE的化学键合以及MPC中的-C-C-/C-H.在图4(b)中O 1s被拟合为3个峰位,分别为O=C- (531.7±0.5 eV)、-PO₄⁻ (533.2±0.5 eV)和-O-C- (534.5±0.5 eV),其中O=C-与-O-C-来自于PMPC层的-COOC-基团,-PO₄⁻则属于PMPC刷中的磷酸胆碱基团.在图4(c)中N 1s峰被拟合为两个峰位,分别为-N⁺-C (398.2±0.5 eV)和-N⁺-(CH₃)₃ (401.7±0.5 eV),均属于PMPC层中的季铵根离子.同理图4(d)中P 2p被拟合为-P=O (131.9±0.5 eV)和-P-O (132.3±0.5 eV)两个峰位,均来自于磷酸胆碱基团.同时发现在MPC浓度为0.4 mol/L时各吸收峰的强度最大,而浓度进一步增加至0.5 mol/L时,吸收峰强度又开始下降.综上可知,当PMPC浓度为0.4 mol/L时的接枝率最高.

采用罗丹明6G对样品表面接枝的PMPC进行染色的结果如图5所示.从图5中可以发现,当MPC浓度为0.2 mol/L时,表面显示出荧光的面积非常少,说明表面PMPC的接枝率非常低,而随着MPC浓度的增加,表面的荧光面积也随之变得密集,表明表面的PMPC致密度越来越高,而当MPC浓度为0.5 mol/L时,表面的荧光密集度又有所下降,说明PMPC的接枝率开始降低,从而更好地验证了FITR以及XPS的结果.

2.2 润湿性能分析

采用如图6(a)所示的接触角测试仪测量PMPC层的水滴静态接触角,结果如图6(b)所示.可以发现当MPC浓度为0.2 mol/L时,表面的静态接触角为35.8°±0.7°,表现为亲水性,这是因为PMPC层的极性基团(磷酸基与季铵基)对水分子具有非常大的亲和力,能够吸引水分子;当MPC浓度增加到0.4 mol/L时,表面的静态水接触角减小至3.4°±0.2°,表现为超亲水性,这是因为较高的MPC浓度能够提供足够多的极性基团接枝在HXLPE表面,从而使表面的润湿性能由亲水性转变为超亲水性;随着浓度增加至0.5 mol/L时,表面的静态水接触角又上升到11.2°±0.5°,表面为亲水性.当MPC浓度过大时,使得表面PMPC接枝降低,所以表面具有吸水性的极性基团减少,使得水滴在表面的铺展性降低.综上可知,MPC的浓度在0.4 mol/L时接枝效率最高,表现出最好的润湿性能.

2.3 生物相容性分析

HXLPE表面经过接枝不同浓度MPC制备的PMPC层的溶血率结果如图7所示.从图7中可以看出,当MPC的浓度为0.2 mol/L时,HXLPE-PMPC_{0.2}的溶血率为0.48%;随着MPC的浓度增加,样品表面的溶血率逐渐

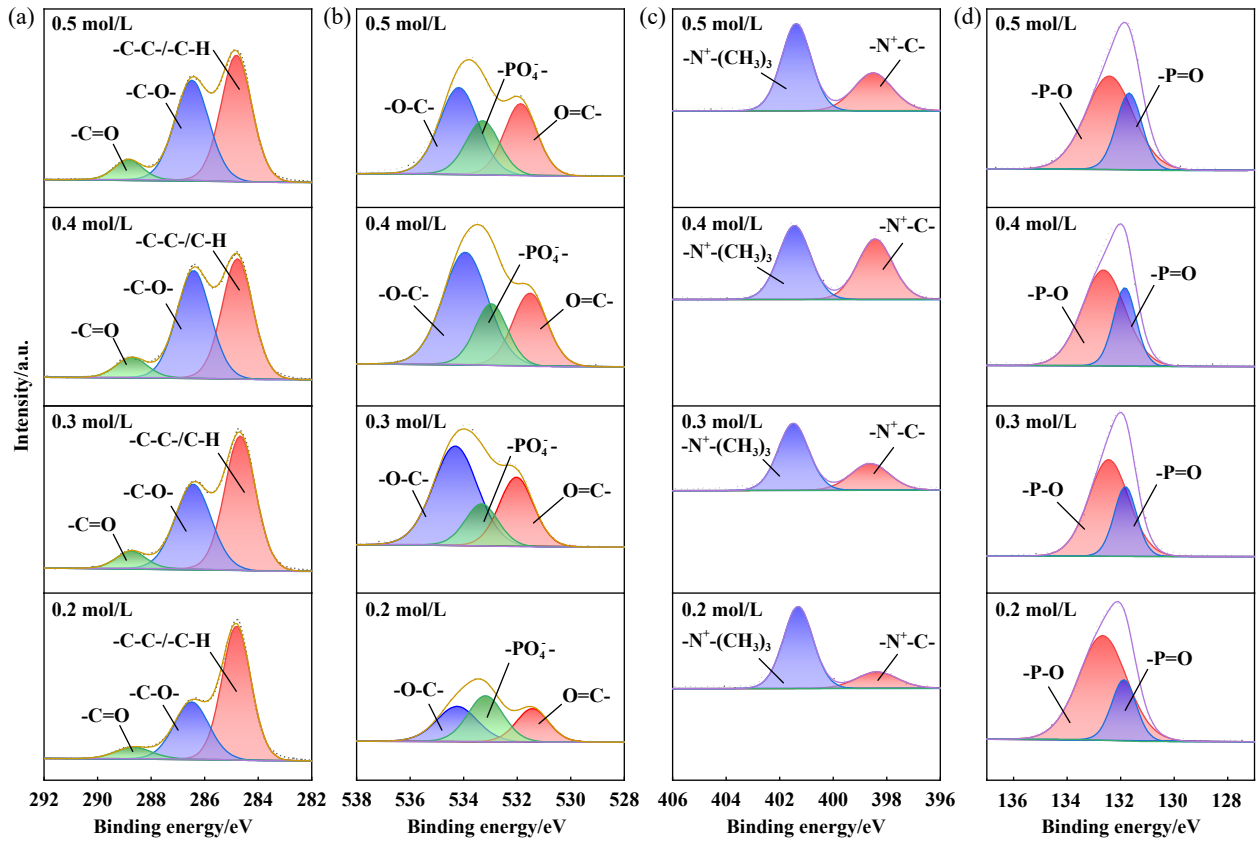


Fig. 4 XPS fine spectra of PMPC brush layers prepared with different MPC concentrations: (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) P 2p
 图 4 不同浓度MPC制备的PMPC层的XPS精细谱: (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) P 2p

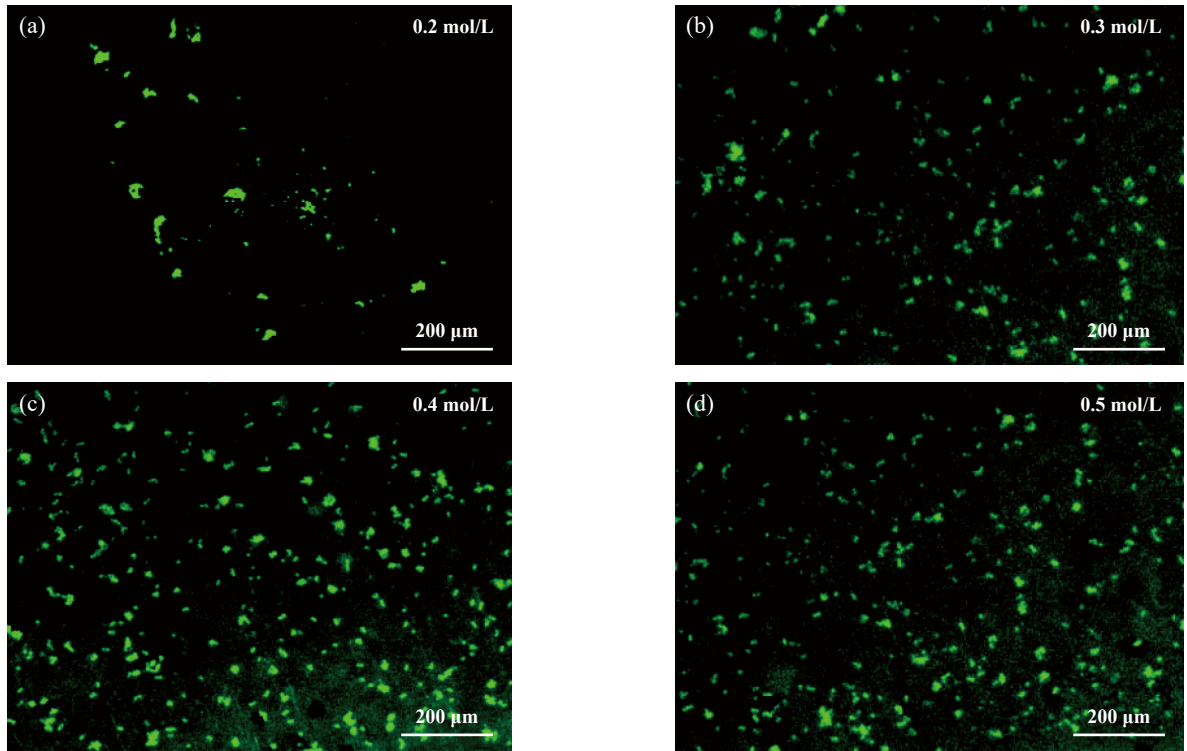


Fig. 5 Rhodamine 6G staining of PMPC brush layers prepared with different MPC concentrations:
 (a) 0.2 mol/L; (b) 0.3 mol/L; (c) 0.4 mol/L; (d) 0.5 mol/L

图 5 不同MPC浓度制备的PMPC层的罗丹明6G荧光染色图像: (a) 0.2 mol/L; (b) 0.3 mol/L; (c) 0.4 mol/L; (d) 0.5 mol/L

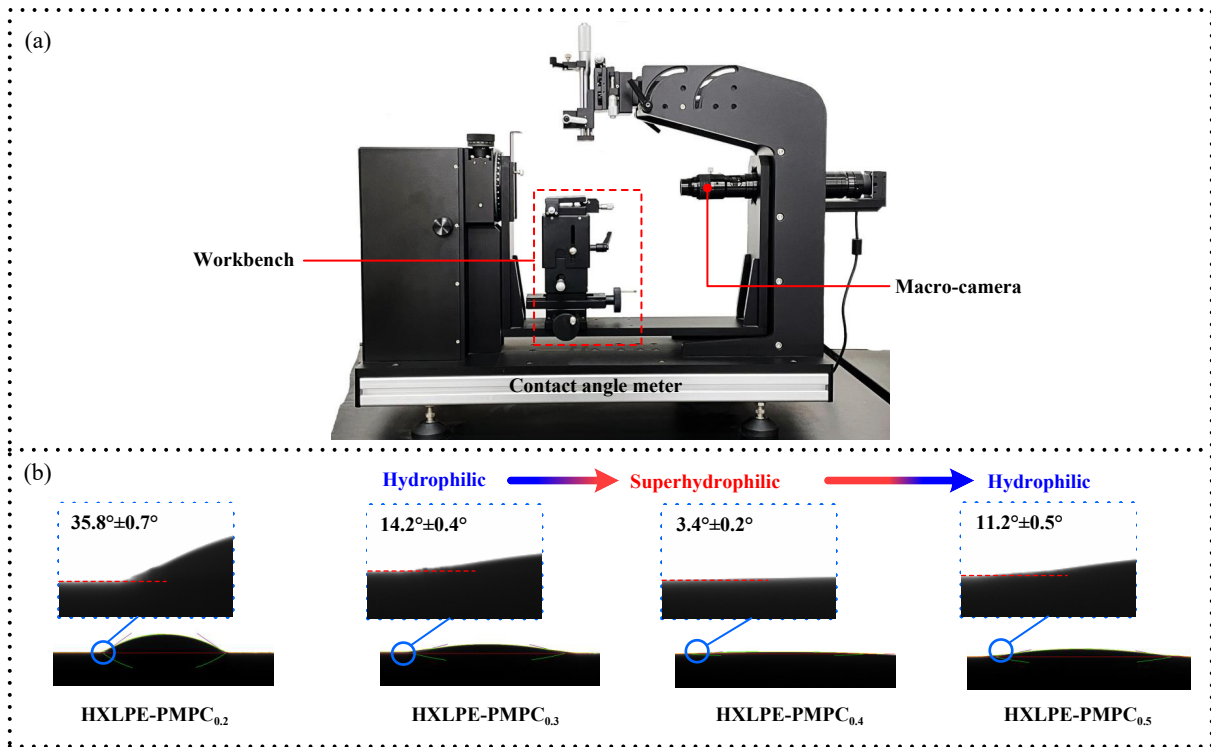


Fig. 6 Wetting properties of PMPC brush layers prepared with different MPC concentrations: (a) contact angle meter; (b) static water contact angle at different concentrations

图6 不同MPC浓度制备的PMPC层的润湿性能: (a) 接触角仪; (b) 不同浓度下的水滴静态接触角

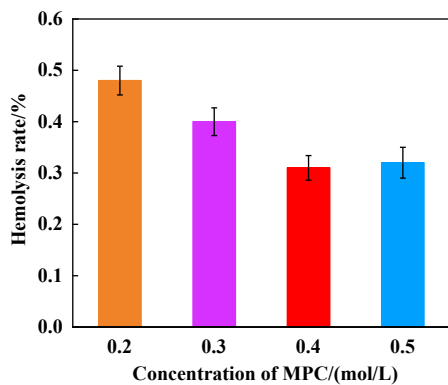


Fig. 7 Hemolysis rate of PMPC brush layers prepared with different MPC concentrations

图7 不同浓度MPC制备的PMPC刷层的溶血率

降低,当浓度为0.4 mol/L时,样品HXLPE-PMPC_{0.4}的溶血率表现出最低值,为0.32%;当MPC浓度进一步提高至0.5 mol/L时,样品HXLPE-PMPC_{0.5}的溶血率出现回升现象,这是由于表面PMPC层结构与软骨细胞的磷脂结构类似,PMPC的接枝量直接决定了其生物相容性.此外根据医用植入物的标准的要求^[30](植入物的溶血率<5%),样品均满足植入物的生物相容性标准.

2.4 摩擦学性能分析

采用去离子水作为润滑剂,在2 N的载荷下,不同

浓度MPC制备的接枝态PMPC表面的摩擦系数如图8所示.可以看到当MPC浓度为0.2 mol/L时,摩擦系数较大且存在较大的波动,这是由于MPC的浓度过小时,HXLPE表面接枝的PMPC层的致密度较小,使得表面形成的水合层不稳定.随着MPC的浓度增加,摩擦系数也逐渐降低且趋于稳定,当MPC浓度为0.4 mol/L时,摩擦系数达到最低为0.08,且一直保持稳定,这是由于此时HXLPE表面的PMPC层的结构较为致密,在水润滑状态下形成了致密的水合层,从而降低了摩擦系数且保持稳定.当MPC的浓度增加至0.5 mol/L时,摩擦系数逐渐增大,这是由于MPC浓度过大时造成PMPC凝胶化,降低了PMPC在HXLPE表面的接枝率,导致PMPC层的致密度有所下降,使得形成的水合层不均匀,从而使润滑性能降低.

通过以上试验可知MPC浓度为0.4 mol/L时,HXLPE表面PMPC层的润滑效果最好,接下来试验中仅以HXLPE-PMPC_{0.4}表面作为接枝态PMPC相对摩擦表面进行摩擦学性能测试.

HXLPE-PMPC_{0.4}样品在不同载荷下去离子水为润滑剂的摩擦系数如图8(a)所示.从图9(a)中可以发现,当载荷为2 N时,经过跑合阶段后,摩擦系数能够在0.08处保持稳定,因为在适当的承载力下,PMPC层

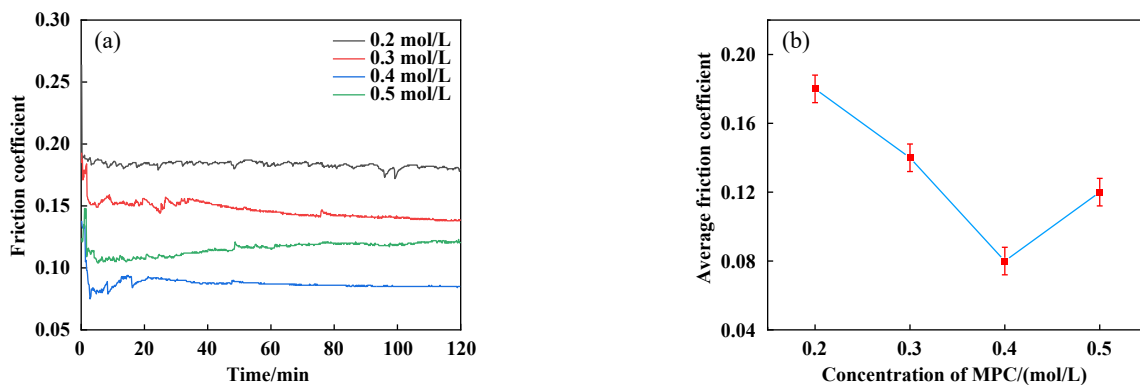


Fig. 8 Friction coefficient of PMPC brush layers prepared with different MPC concentrations: (a) friction coefficient within 120 min; (b) average friction coefficient

图8 不同浓度MPC制备的PMPC刷层的摩擦系数: (a) 120 min内的摩擦系数; (b) 平均摩擦系数

形成的水合层将陶瓷球与HXLPE摩擦副的摩擦界面分离开来,从而保证低而稳定的摩擦系数;当载荷增加到2.5 N时,摩擦系数在105 min处存在较大的波动;而载荷进一步增加至3 N时,在120 min内摩擦系数存在较大的波动,表现极为不稳定,且摩擦系数随着载荷的增加出现大幅度上升的现象,平均摩擦系数为0.158,如图9(b)所示。从图9(c)可以看到,在3 N载荷下的磨痕中存在较多的划痕,说明发生了磨粒磨损。这是由于随着承载力的增加,PMPC层变得扭曲,使得形成的水合层不足以将陶瓷球与HXLPE表面分离开来,使得陶瓷球与HXLPE表面直接接触而造成磨损,而磨损颗粒也会进一步加速表面的磨损,从而摩擦系数增大且不稳定。

为了研究接枝-游离态PMPC对摩擦副间润滑性能的影响,采用PMPC (H₂O)作为润滑剂,使摩擦界面存在游离态PMPC, HXLPE-PMPC_{0.4}样品在不同载荷下的摩擦系数如图9(d)所示。当施加载荷为2 N时,在20 min内经过跑合阶段后一直保持稳定,随后摩擦系数一直稳定在0.047左右。当载荷增加到2.5 N时,依然能够维持稳定的摩擦系数,平均摩擦系数为0.056。当载荷增加到3 N时,可以发现摩擦系数在90 min后出现了较小的波动,平均摩擦系数为0.072。随着施加载荷的增加,摩擦系数增加幅度与去离子水润滑条件下相比变得平缓,如图9(e)所示。在3 N载荷下的磨痕形貌照片如图9(f)所示,可以发现磨痕中没有明显的刮擦痕迹,说明接枝-游离态PMPC改善了表面的润滑性能。在接枝态和游离态PMPC的协同作用下, HXLPE表面接枝态PMPC与摩擦界面游离态PMPC形成水合层,其摩擦界面变成水合层之间的相互作用,且游离的PMPC提供了良好的流体润滑效果,所以表现出优异的润滑性能与承载性能。

为了进一步研究金属离子对接枝-游离态PMPC协同作用的影响,分别采用PMPC (NaCl)、PMPC (CaCl₂)和PMPC (AlCl₃)这三种溶液作为润滑剂,为了突出金属离子对接枝-游离态PMPC协同作用的影响,在2 N载荷下进行摩擦测试,摩擦系数变化规律如图10所示。从图10(a)中可以发现,在PMPC (NaCl)与PMPC (CaCl₂)中的平均摩擦系数分别为0.049和0.057,略高于在PMPC (H₂O)中的(0.046);而在PMPC (AlCl₃)中的摩擦系数显著增加,平均摩擦系数为0.118,如图10(b)所示。这是由于高价Al³⁺的存在使得PMPC之间吸引力急剧增加从而造成PMPC的扭曲,使得PMPC形成的水合层均匀性受到破坏,进而影响PMPC层的润滑性能,相比之下,低价的Na⁺与Ca²⁺对PMPC结构的影响要小很多,低价金属离子产生的吸引力不足以完全破坏PMPC结构,这也是Na⁺与Ca²⁺对摩擦系数影响小的原因。

从以上结果可以得知Al³⁺对PMPC链的伸展程度及润滑性能具有较大的影响,但是Al³⁺在人体内属于微量元素,正常人体浓度大约为 0.04×10^{-6} mol/L (经换算体积分数大约为 $4.65 \times 10^{-7}\%$),而体积分数0.9%的AlCl₃中Al³⁺含量远高于此,因此本文中对0.9% AlCl₃进行逐级稀释,研究不同浓度Al³⁺对PMPC润滑性能的影响,结果如图11所示。从图11中可以发现随着PMPC (AlCl₃)中Al³⁺浓度的降低, HXLPE-PMPC_{0.4}表面的摩擦系数逐渐降低,在当AlCl₃的体积分数稀释为0.009%时,其摩擦系数为0.048,与PMPC (H₂O)润滑时的摩擦系数持平,这是由于随着Al³⁺浓度的减小, Al³⁺对PMPC链的伸展程度及接枝态PMPC与游离态PMPC之间缠绕的影响逐渐减小,进而使得对PMPC的润滑性能减小。这说明接枝-游离PMPC在人工关节处提供润滑受金属离子的影响较小,可以正常提供润滑。

从掺杂了0.9% NaCl、0.9% CaCl₂和0.9% AlCl₃的

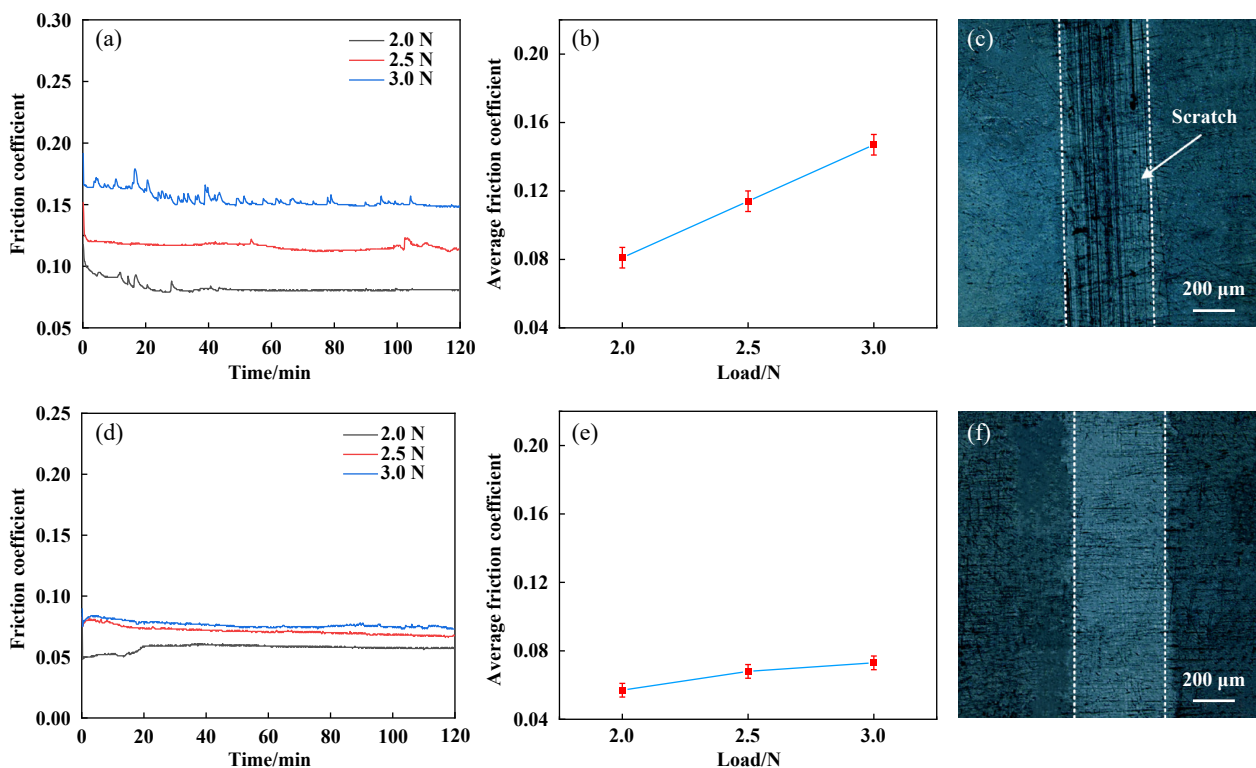


Fig. 9 Friction coefficients of HXLPE-PMPC_{0.4} samples in deionized water and PMPC (H₂O) lubricant under different loads: (a) friction coefficient in deionized water for 120 min; (b) average friction coefficient in deionized water; (c) wear marks in deionized water under 3 N load; (d) friction coefficient in PMPC (H₂O) for 120 min; (e) average friction coefficient in PMPC (H₂O); (f) wear marks in PMPC (H₂O) under 3 N load

图9 不同载荷下, HXLPE-PMPC_{0.4}样品分别在去离子水及PMPC (H₂O)润滑剂中的摩擦系数: (a)去离子水中120 min内的摩擦系数; (b)去离子水中的平均摩擦系数; (c)去离子水中3 N载荷下的磨痕的光学显微镜照片; (d) PMPC (H₂O)中120 min内的摩擦系数; (e) PMPC (H₂O)中的平均摩擦系数; (f) PMPC (H₂O)中3 N载荷下的磨痕的光学显微镜照片

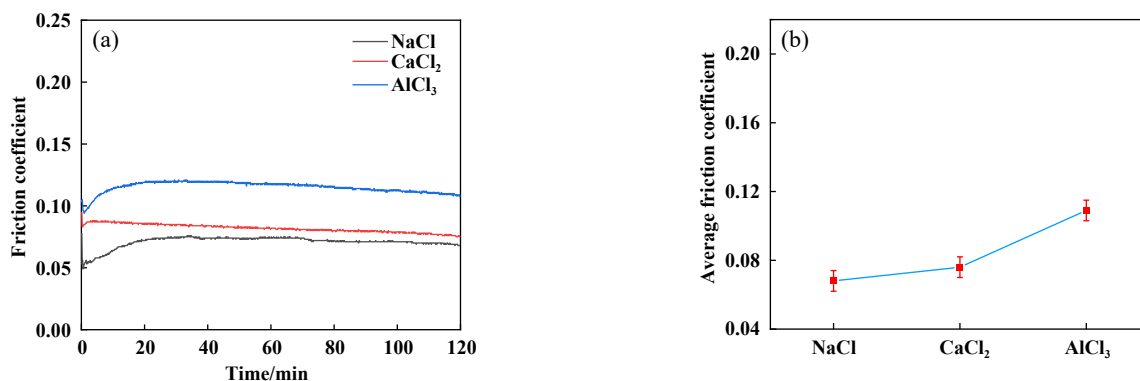


Fig. 10 Friction coefficient of HXLPE-PMPC_{0.4} samples in solution lubrication of PMPC doped with different metal ions: (a) friction coefficient within 120 min; (b) average friction coefficient

图10 HXLPE-PMPC_{0.4}样品在不同金属离子掺杂的PMPC溶液润滑中的摩擦系数: (a) 120 min内的摩擦系数; (b) 平均摩擦系数

PMPC (H₂O) 润滑的磨痕中可以发现, 随着金属离子价位的升高, 表面磨痕的宽度也越来越大, 如图12(a)、(b)和(c)所示. 这是由于随着金属离子的价位升高, 接枝态PMPC的伸展程度与游离态PMPC的流动性限制越来越大, 使得水合润滑层均匀性越来越差. 当将

0.9% AlCl₃分别稀释为0.09% AlCl₃和0.009% AlCl₃时, 其磨痕形貌照片如图12(d)和(e)所示, 可以发现磨痕的痕迹越来越浅, 说明表面磨损逐渐减小. 因为随着金属离子浓度减小, 接枝态PMPC的伸展程度与游离态PMPC的流动性正常发挥润滑作用.

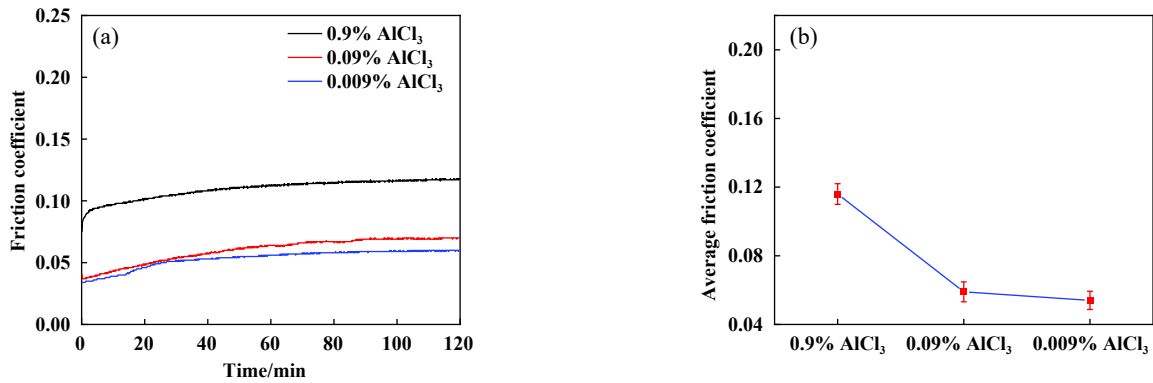


Fig. 11 Friction coefficient of HXLPE-PMPC_{0.4} samples in solution lubrication of PMPC doped with different concentrations Al³⁺: (a) friction coefficient within 120 min; (b) average friction coefficient

图 11 HXLPE-PMPC_{0.4}样品在不同浓度Al³⁺掺杂的PMPC溶液润滑中的摩擦系数:(a) 120 min内的摩擦系数;(b) 平均摩擦系数

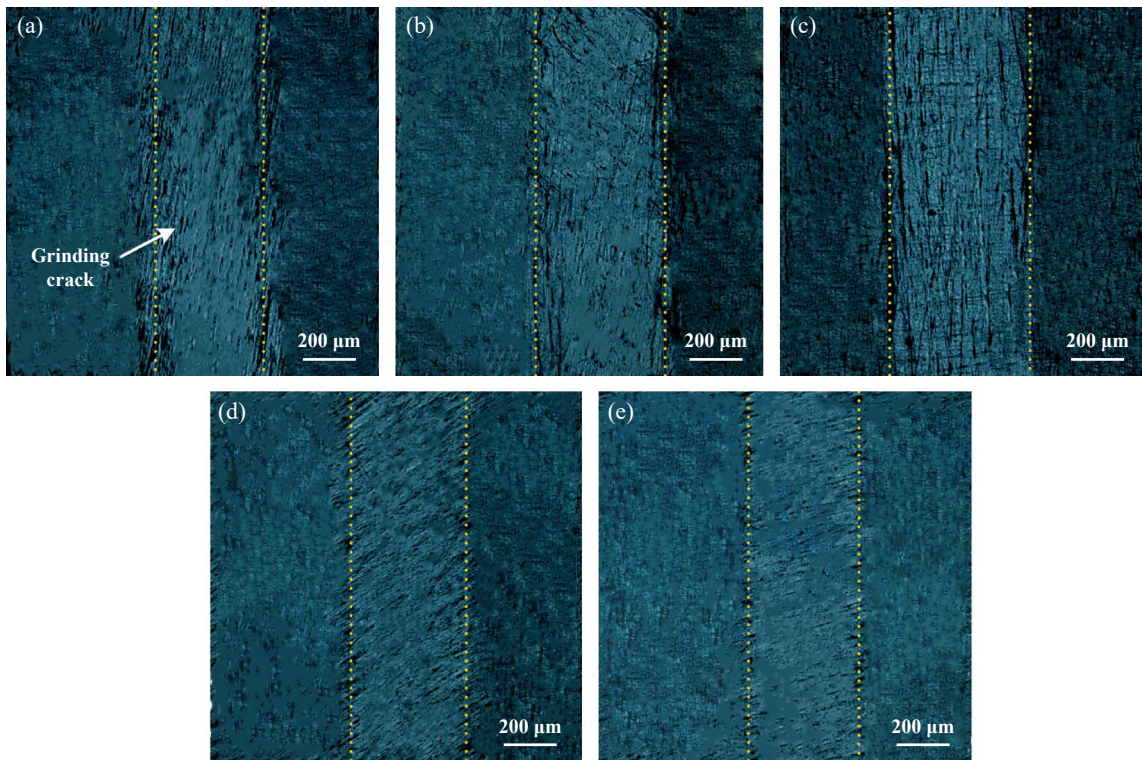


Fig. 12 Optical micrographs of the wear scar morphology of HXLPE-PMPC_{0.4} lubricated under the condition of metal ion doped PMPC (H₂O): (a) 0.9% NaCl; (b) 0.9% CaCl₂; (c) 0.9% AlCl₃; (d) 0.09% AlCl₃; (e) 0.009% AlCl₃

图 12 HXLPE-PMPC_{0.4}样品在掺杂金属离子的PMPC (H₂O)条件下润滑的磨痕形貌的光学显微镜照片:(a) 0.9% NaCl;(b) 0.9% CaCl₂;(c) 0.9% AlCl₃;(d) 0.09% AlCl₃;(e) 0.009% AlCl₃

根据上述结果得出PMPC的润滑特性示意图,如图13所示.对于PMPC,水分子被吸引到其带电的两性离子磷酸胆碱基团上,形成水合层,其产生的排斥力用以维持正常的负载行为.据报道,每个MPC单体最多吸引25个水分子^[31].当仅在HXLPE表面存在接枝态PMPC时,剪切层主要发生在PMPC水合层与陶瓷球之间,如图13(a)所示.当法向载荷过大时,导致PMPC

水合层发生较大变形,从而导致摩擦力大幅度增加.当表面存在接枝态PMPC的HXLPE与陶瓷球在PMPC (H₂O)润滑剂中摩擦时,润滑剂中的游离的PMPC与HXLPE表面接枝的PMPC协同作用,在剪切力下,接枝态PMPC与游离态PMPC中磷酸胆碱基团(PC)形成的水合层协同作用,剪切面从陶瓷/接枝态PMPC界面变为接枝态PMPC/游离态PMPC界面,如图13(b)所

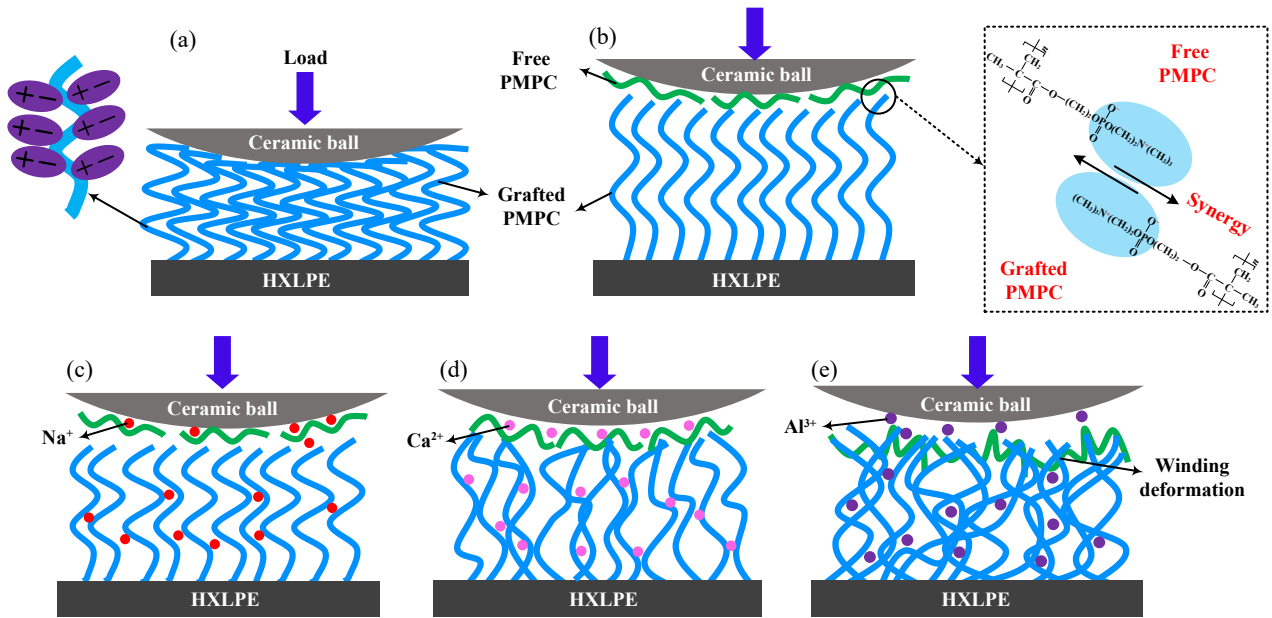


Fig. 13 (a) Schematic diagram of the lubrication effect of grafted PMPC; (b) schematic diagram of the synergistic effect of grafted PMPC and free PMPC; (c) schematic diagram of the effect of Na^+ on graft-free PMPC; (d) schematic diagram of the effect of Ca^{2+} on graft-free PMPC; (e) schematic diagram of the effect of Al^{3+} on graft-free PMPC

图 13 (a) 接枝态PMPC润滑作用示意图; (b) 接枝态PMPC与游离态PMPC协同作用示意图; (c) Na^+ 对接枝-游离态PMPC的作用示意图; (d) Ca^{2+} 对接枝-游离态PMPC的作用示意图; (e) Al^{3+} 对接枝-游离态PMPC的作用示意图

示, 具有良好流动性和均匀性的水合层使得剪切面在相互滑动过程中的摩擦能量损耗极低, 从而实现优异的润滑性能。当PMPC刷在PMPC (NaCl)或PMPC (CaCl_2) 溶液中时, 其中 Na^+ 对PMPC的形态的影响非常小, 能够维持正常的刷子形态, Ca^{2+} 对PMPC形态的影响略微增大, PMPC出现了轻微的缠绕, 还是能够展现出刷子形态, 如图13(c)和(d)所示。当PMPC刷在PMPC (AlCl_3) 溶液中时, Al^{3+} 极大地破坏了PMPC之间的电荷平衡, 从而使PMPC之间具有强大的吸引力, 导致PMPC之间发生扭曲与缠绕现象进而发生严重变形, 从而影响均匀水合层的形成, 就使得摩擦力大幅度增加, 如图13(e)所示。但是当 Al^{3+} 的浓度足够小时, PMPC又能够维持正常的伸展状态来提供润滑性能。

3 结论

a. 在HXLPE表面采用紫外光诱导接枝PMPC, PMPC的接枝效率随MPC单体的浓度增加而增加, 在浓度为0.4 mol/L时PMPC的接枝率最高, 当浓度为0.5 mol/L时, MPC发生凝胶化阻碍了接枝聚合反应, 不利于接枝率进一步提高。

b. 在PMPC (H_2O)润滑条件下, PMPC (H_2O)中的游离态PMPC与HXLPE表面接枝态PMPC协同作用, 为摩擦副间提供了优异的润滑性能与承载性能, 在3 N载荷下与水润滑条件相比, 摩擦系数降低了40%, 且

更加稳定。

c. 接枝-游离态PMPC在金属离子存在条件下的润滑性能受到抑制, 尤其是在高价金属离子中, Al^{3+} 使PMPC之间吸引力增加, 导致PMPC扭曲和缠绕而发生严重变形, 限制了均匀水合层的形成, 从而使得润滑性能降低, 但是当 Al^{3+} 的体积分数仅为0.009%时, 接枝-游离态PMPC又能够维持正常的形态, 为摩擦副界面提供良好的润滑。

参考文献

- [1] Zhang Xiaogang, Zhang Yali, Jin Zhongmin. A review of the biotribology of medical devices[J]. Friction, 2022, 10(1): 4–30. doi: 10.1007/s40544-021-0512-6.
- [2] Zhulina E B, Rubinstein M. Lubrication by polyelectrolyte brushes[J]. Macromolecules, 2014, 47(16): 5825–5838. doi: 10.1021/ma500772a.
- [3] Rong Mingming, Liu Hui, Scaraggi M, et al. High lubricity meets load capacity: cartilage mimicking bilayer structure by brushing up stiff hydrogels from subsurface[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(39): 2004062. doi: 10.1002/adfm.202004062.
- [4] Hartung W, Rossi A, Lee S, et al. Aqueous lubrication of SiC and Si₃N₄ ceramics aided by a brush-like copolymer additive, poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol)[J]. Tribology Letters, 2009, 34(3): 201–210. doi: 10.1007/s11249-009-9424-8.
- [5] Müller M, Lee S, Spikes H A, et al. The influence of molecular architecture on the macroscopic lubrication properties of the brush-like Co-polyelectrolyte poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol)

- (PLL-g-PEG) adsorbed on oxide surfaces[J]. *Tribology Letters*, 2003, 15(4): 395–405. doi: [10.1023/B:TRIL.0000003063.98583.bb](https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000003063.98583.bb).
- [6] Pettersson T, Naderi A, Makuska R, et al. Lubrication properties of bottle-brush polyelectrolytes: an AFM study on the effect of side chain and charge density[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3336–3347. doi: [10.1021/la703229n](https://doi.org/10.1021/la703229n).
- [7] Raviv U, Giasson S, Kampf N, et al. Lubrication by charged polymers[J]. *Nature*, 2003, 425(6954): 163–165. doi: [10.1038/nature01970](https://doi.org/10.1038/nature01970).
- [8] Liu Guoqiang, Liu Zhilu, Li Na, et al. Hairy polyelectrolyte brushes-grafted thermosensitive microgels as artificial synovial fluid for simultaneous biomimetic lubrication and arthritis treatment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20452–20463. doi: [10.1021/am506026e](https://doi.org/10.1021/am506026e).
- [9] Zhang Ran, Ma Shuanhong, Wei Qiangbing, et al. The weak interaction of surfactants with polymer brushes and its impact on lubricating behavior[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(17): 6186–6196. doi: [10.1021/acs.macromol.5b01267](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01267).
- [10] Heeb R, Bielecki R M, Lee S, et al. Room-temperature, aqueous-phase fabrication of poly(methacrylic acid) brushes by UV-LED-induced, controlled radical polymerization with high selectivity for surface-bound species[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 9124–9132. doi: [10.1021/ma901607w](https://doi.org/10.1021/ma901607w).
- [11] Ge Xiangyu, Li Jinjin, Luo Rui, et al. Macroscale superlubricity enabled by the synergy effect of graphene-oxide nanoflakes and ethanediol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40863–40870. doi: [10.1021/acsami.8b14791](https://doi.org/10.1021/acsami.8b14791).
- [12] Wang Hongdong, Liu Yuhong. Superlubricity achieved with two-dimensional nano-additives to liquid lubricants[J]. *Friction*, 2020, 8(6): 1007–1024. doi: [10.1007/s40544-020-0410-3](https://doi.org/10.1007/s40544-020-0410-3).
- [13] Chen Xinchun, Li Jinjin. Superlubricity of carbon nanostructures[J]. *Carbon*, 2020, 158: 1–23. doi: [10.1016/j.carbon.2019.11.077](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.077).
- [14] Han Tianyi, Yi Shuang, Zhang Chenhui, et al. Superlubrication obtained with mixtures of hydrated ions and polyethylene glycol solutions in the mixed and hydrodynamic lubrication regimes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 479–488. doi: [10.1016/j.jcis.2020.06.095](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.095).
- [15] Salloum D S, Schlenoff J B. Protein adsorption modalities on polyelectrolyte multilayers[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3): 1089–1096. doi: [10.1021/bm034522t](https://doi.org/10.1021/bm034522t).
- [16] Wang Jingjing, Li Juan. Dopamine-assisted deposition of lubricating and antifouling coatings on polyurethane surfaces by one-pot ATRP and click chemistry[J]. *Materials Letters*, 2017, 186: 178–181. doi: [10.1016/j.matlet.2016.09.096](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.096).
- [17] Yang Jintao, Chen Hong, Xiao Shengwei, et al. Salt-responsive zwitterionic polymer brushes with tunable friction and antifouling properties[J]. *Langmuir*, 2015, 31(33): 9125–9133. doi: [10.1021/acs.langmuir.5b02119](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02119).
- [18] Zhao Weiwei, Wang Hua, Han Ying, et al. Dopamine/phosphorylcholine copolymer as an efficient joint lubricant and ROS scavenger for the treatment of osteoarthritis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51236–51248. doi: [10.1021/acsami.0c14805](https://doi.org/10.1021/acsami.0c14805).
- [19] Pan Shengyang, Chen Min, Wu Limin. Synthesis of raspberry-like polymer/SiO₂ hybrid colloidal spheres grafted by block-copolymer poly(MPC-b-MPS) for underwater superoleophobic anti-biofouling coatings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 522: 20–28. doi: [10.1016/j.jcis.2018.03.054](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.054).
- [20] Wang Yixin, Sun Yulong, Gu Yanhong, et al. Lubrication: articular cartilage-inspired surface functionalization for enhanced lubrication[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(12): 1970075. doi: [10.1002/admi.201970075](https://doi.org/10.1002/admi.201970075).
- [21] Peng Shaojun, Men Yongzhi, Xie Ruihong, et al. Biodegradable phosphorylcholine-based zwitterionic polymer nanogels with smart charge-conversion ability for efficient inhibition of tumor cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 19–29. doi: [10.1016/j.jcis.2018.12.035](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.035).
- [22] Nakano H, Noguchi Y, Kakinoki S, et al. Highly durable lubricity of photo-cross-linked zwitterionic polymer brushes supported by poly(ether ether ketone) substrate[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(2): 1071–1078. doi: [10.1021/acsabm.9b01040](https://doi.org/10.1021/acsabm.9b01040).
- [23] Yang Biao, Duan Xiaobo, Huang Jijun. Ultrathin, biomimetic, superhydrophilic layers of cross-linked poly(phosphobetaine) on polyethylene by photografting[J]. *Langmuir*, 2015, 31(3): 1120–1126. doi: [10.1021/la5031137](https://doi.org/10.1021/la5031137).
- [24] Yang Lumin, Zhao Xiaoduo, Ma Zhengfeng, et al. An overview of functional biolubricants[J]. *Friction*, 2023, 11(1): 23–47. doi: [10.1007/s40544-022-0607-8](https://doi.org/10.1007/s40544-022-0607-8).
- [25] Yue Qinyu, Lei Lele, Gu Ya, et al. Bioinspired polysaccharide-derived zwitterionic brush-like copolymer as an injectable biolubricant for arthritis treatment[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2022, 11(13): e2200090. doi: [10.1002/adhm.202200090](https://doi.org/10.1002/adhm.202200090).
- [26] Yu Yunlong, Yao Yongchao, van Lin S, et al. Specific anion effects on the hydration and tribological properties of zwitterionic phosphorylcholine-based brushes[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 222–227. doi: [10.1016/j.eurpolymj.2019.01.013](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.013).
- [27] Yu J, Jackson N E, Xu X, et al. Multivalent counterions diminish the lubricity of polyelectrolyte brushes[J]. *Science*, 2018, 360(6396): 1434–1438. doi: [10.1126/science.aar5877](https://doi.org/10.1126/science.aar5877).
- [28] Wang J H, Bartlett J D, Dunn A C, et al. The use of rhodamine 6G and fluorescence microscopy in the evaluation of phospholipid-based polymeric biomaterials[J]. *Journal of Microscopy*, 2005, 217(3): 216–224. doi: [10.1111/j.1365-2818.2005.01453.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01453.x).
- [29] Klapperich C, Pruitt L, Komvopoulos K. Chemical and biological characteristics of low-temperature plasma treated ultra-high molecular weight polyethylene for biomedical applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2001, 12(6): 549–556. doi: [10.1023/A:1011232032413](https://doi.org/10.1023/A:1011232032413).
- [30] Dey R K, Ray A R. Synthesis, characterization, and blood compatibility of polyamidoamines copolymers[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(18): 2985–2993. doi: [10.1016/S0142-9612\(03\)00122-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00122-4).
- [31] Zhang Zhenyu, Morse A J, Armes S P, et al. Effect of brush thickness and solvent composition on the friction force response of poly(2-(methacryloyloxy)ethylphosphorylcholine) brushes[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2514–2521. doi: [10.1021/la1043848](https://doi.org/10.1021/la1043848).