

摩擦学学报

TRIBOLOGY



仿生层状聚乙烯醇水凝胶润滑材料的设计、制备和摩擦性能研究

袁浩航, 赵晓铎, 赵蔚祎, 理仁杰, 叶谦, 刘淑娟, 于波, 麻拴红

Design, Preparation and Tribological Performance Study of Bionic Layered Polyvinyl Alcohol Hydrogel Lubricating Materials

YUAN Haohang, ZHAO Xiaoduo, ZHAO Weiyi, LI Renjie, YE Qian, LIU Shujuan, YU Bo, MA Shuanhong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2024215>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高强度、低摩擦脂质润滑水凝胶材料的构建及其摩擦行为研究

Construction and Friction Behavior of High Strength and Low Friction Lipid Lubricated Hydrogel Materials

摩擦学学报. 2024, 44(10): 1441 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2023193>

自黏附硅橡胶表面水凝胶润滑层的原位生长及其性能研究

In-Situ Growth of Hydrogel Lubrication Film on Self-Adhesive Silicon Elastomer Surface and Its Performance

摩擦学学报. 2023, 43(4): 347 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021299>

仿生猪笼草结构的水润滑轴承摩擦学性能有限元分析研究

Finite Element Analysis of Tribological Properties of Bionic Water-Lubricated Bearings with Nepenthes Alata Structures

摩擦学学报. 2021, 41(3): 344 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020117>

含浸凝胶自润滑轴承材料的制备及性能研究

Preparation and Performance of Gel-Impregnated Bearing Self-Lubricating Material

摩擦学学报. 2022, 42(4): 792 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2021069>

往复摆动式仿生人工关节间润滑薄膜测量系统

A System for Measuring Lubrication Film in Reciprocating Oscillating Bionic Artificial Joint

摩擦学学报. 2024, 44(5): 644 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2023066>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

袁浩航, 赵晓铎, 赵蔚祎, 理仁杰, 叶谦, 刘淑娟, 于波, 麻拴红. 仿生层状聚乙烯醇水凝胶润滑材料的设计、制备和摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报(中英文), 2024, 44(11): 1592–1601. YUAN Haohang, ZHAO Xiaoduo, ZHAO Weiyi, LI Renjie, YE Qian, LIU Shujuan, YU Bo, MA Shuanhong. Design, Preparation and Tribological Performance Study of Bionic Layered Polyvinyl Alcohol Hydrogel Lubricating Materials[J]. Tribology, 2024, 44(11): 1592–1601. DOI: 10.16078/j.tribology.2024215

仿生层状聚乙烯醇水凝胶润滑材料的设计、 制备和摩擦性能研究

袁浩航^{1,2}, 赵晓铎^{2*}, 赵蔚祎², 理仁杰², 叶谦¹, 刘淑娟^{1*}, 于波², 麻拴红²

(1. 西北工业大学先进润滑与密封材料研究中心 凝固加工国家重点实验室, 陕西 西安 710072;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 聚乙烯醇(PVA)水凝胶因其具有良好的机械性能和生物相容性被视为理想的软骨替代材料, 但其单一结构难以满足实际应用复杂工况的需求. 关节软骨是覆盖在关节骨端表面的结缔组织, 独特的层状结构及表面状态使其具有优异的润滑功能. 受关节软骨复合结构及其润滑机制启发, 本文中基于界面分子链渗透互穿和多次溶剂交换的方法, 制备出具有优异机械性能和润滑性能的仿生层状PVA水凝胶. 首先将PVA溶解于二甲基亚砜(DMSO)中获得不同质量分数的溶液, 高质量分数溶液用于制备承载基底. 随后向低质量分数PVA溶液中加入多糖润滑物质(羧甲基壳聚糖, CMCS), 原位浇筑到承载基底表面以构建润滑层, 通过多次溶剂交换实现层状凝胶整体结构强化. 通过调控溶剂交换时间和CMCS添加量实现仿生层状PVA水凝胶的机械性能和润滑性能的优化, 明确表面模量与摩擦性能之间的关系. 与具有单一网络结构的PVA水凝胶相比, 该仿生层状水凝胶具有更低的摩擦系数, 摩擦系数在长时间测试(往复循环36 000次)中保持稳定(摩擦系数<0.05), 研究结果为设计PVA基水凝胶润滑材料提供了新的思路.

关键词: 聚乙烯醇; 层状水凝胶; 仿生设计; 减摩润滑

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2024)11-1592-10

Design, Preparation and Tribological Performance Study of Bionic Layered Polyvinyl Alcohol Hydrogel Lubricating Materials

YUAN Haohang^{1,2}, ZHAO Xiaoduo^{2*}, ZHAO Weiyi², LI Renjie²,

YE Qian¹, LIU Shujuan^{1*}, YU Bo², MA Shuanhong²

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Center of Advanced Lubrication and Seal Materials, Northwestern Polytechnical University, Shaanxi Xi'an 710072, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China)

Abstract: PVA hydrogel is a promising candidate for cartilage replacement materials due to its favorable mechanical

Received 6 October 2024, revised 31 October 2024, accepted 31 October 2024, available online 28 November 2024.

*Corresponding author. E-mail: zhaod@licp.cas.cn, Tel: +86-15850577615; E-mail: liusj@nwpu.edu.cn, Tel: +86-17702915993.

This project was supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB 0470201), the National Natural Science Foundation of China (22032006, 52075522, 52322506), West Light Foundation of The Chinese Academy of Sciences (xbzg-zdsys-202211) and Major Science and Technology Project of Gansu Province (23ZDGA011).

中国科学院战略性先导科技专项(XDB 0470201)、国家自然科学基金(22032006, 52075522, 52322506)、中国科学院“西部之光”项目(xbzg-zdsys-202211)和甘肃省科技重大专项(23ZDGA011)资助.

properties and biocompatibility. However, its structure poses challenges in meeting the demands of complex conditions encountered in practical applications. The mechanical and lubricating performances of PVA hydrogels fall short compared to human tissues, lacking the intricate architecture and functionality inherent in natural tissues. This deficiency results in suboptimal deformation, shock absorption and lubrication capabilities for cartilage substitutes. Consequently, researchers have shifted the focus towards simulating the natural lubricating tissues within the human body to address functional issues related to cartilage replacement materials and friction and wear concerns. Natural articular cartilage with a composite structure is important for supporting, cushioning, and lubricating human joints. The rapid hydration function of brush-like biomacromolecules, in conjunction with the synovial fluid present in the joint cavity, collaborates to sustain a low friction coefficient and minimize friction loss on the cartilage surface. Together with the superior mechanical properties of the cartilage itself, they establish a joint lubrication system characterized by high load-bearing capacity, low friction coefficient, and extended longevity. Inspired by the composite structure of natural articular cartilage and its lubrication mechanism, this paper constructed the interpenetration of molecular chains by casting a composite lubricating layer with CMCS molecules as lubricants on the bearing layer. At the same time, the structure was strengthened and toughened by solvent exchange, and a biomimetic layered PVA hydrogel with excellent mechanical and lubricating properties was prepared. The lubricating layer consisted of a low-concentration PVA hydrogel with CMCS aimed at reducing the friction coefficient while the load-bearing layer comprised highly concentrated PVA hydrogel with high mechanical performance. In addition, by changing the solvent exchange time and the mass fractions of CMCS molecules in the preparation process, the mechanical properties was optimized and the lubricating mechanism was investigated. During the solvent exchange process, the crosslinking network underwent shrinkage and the intercrystal spacing diminishes over time, leading to a denser cross-linked structure that enhanced surface modulus. An increase in CMCS content resulted in a progressive reduction of intercrystal spacing, indicating tighter crystal packing and further augmenting surface modulus. By optimizing both the solvent exchange time and the mass fraction of CMCS, an ideal contact surface with optimal surface modulus could be achieved, facilitating superior hydration lubrication effects without excessive deformation while minimizing the total friction coefficient. In comparison to PVA hydrogel with a single network structure, the biomimetic layered PVA hydrogel exhibited a lower friction coefficient, which remained stable (friction coefficient < 0.05) over an extended duration of testing (36 000 cycles). These research findings offered novel insights for the design of PVA-based lubrication materials.

Key words: PVA; Layered hydrogel; Bionic design; Antifriction lubrication

关节软骨是1层覆盖在关节骨表面的坚韧结缔组织,主要由细胞外基质和软骨细胞组成^[1-3],在关节面间可起到缓冲载荷和降低摩擦的作用.以健康人体内的膝关节润滑系统为例,当其所受压强为3~18 MPa时,对摩关节面之间的摩擦系数(Friction coefficient)仅为0.001~0.03^[4-7].天然软骨独特的组成结构和表面性质赋予其优异的润滑性能,研究表明,天然软骨具有随深度变化且垂直分布的层状结构.由表及里可分为表层区、中层区、深层区及钙化层,软骨细胞及其产生的胶原纤维的形态和排列随着深度的增加逐渐发生变化^[8-10].此外,软骨表面具有多种亲水性大分子链(如透明质酸、磷脂和蛋白多糖等),可吸收并结合大量关节滑液^[11-12].

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)水凝胶因其具有良好的机械性能和生物相容性,可用于软骨替代材料的制作^[13-15].早在20世纪70年代,Peppas等^[16-17]通过循环冷冻-解冻的方法制备出PVA水凝胶,通过测试PVA水凝胶与天然软骨的摩擦系数,对其润滑性能进行评价.近年来,研究人员通过热处理^[18-19]和盐析^[20-21]等手段

对PVA凝胶网络和结晶域进行致密化处理以提高其力学强度;还通过优化交联网络,如多网络或共轭网络来提高机械性能^[22-24]. Xu等^[25]通过新颖简便的两步法溶剂交换,构建了坚韧的水凝胶网络,实现了机械性能优化.然而,水凝胶内部网络结构的致密程度直接影响其润滑性能,致密的凝胶网络限制了水分子向凝胶内部渗入,使其含水量降低并导致润滑性能下降.因此,在制备PVA水凝胶润滑材料时需从凝胶网络结构入手进行设计.

受天然关节软骨复合结构及其润滑机制启发,本文中通过构筑分子链界面渗透互穿和多次溶剂交换的方法,制备了仿生层状PVA润滑水凝胶材料.该凝胶表层为含有羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMCS)的低浓度PVA水凝胶,可起到降低摩擦作用;底层为高浓度PVA水凝胶,可起到承载作用.通过优化溶剂交换时间及表面润滑层中CMCS多糖添加量,系统研究了不同制备参数对机械性能和摩擦性能的影响,明确了层状润滑水凝胶的润滑机制,为设计新型PVA基水凝胶润滑材料提供理论依据.

1 试验部分

1.1 试验材料

聚乙烯醇(PVA, 分子量为146 000~186 000, 水解度为99%)购自Sigma-Aldrich公司; 二甲基亚砜(DMSO, 分析纯)购自利安隆博华(天津)医药化工有限公司; 羧甲基壳聚糖(CMCS, 分子量为240 kDa, 脱乙酰度>90%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 去离子水由实验室自制。

1.2 仿生层状PVA润滑水凝胶的制备

首先, 配制质量分数为20%的PVA/DMSO溶液, 在90 °C的恒温油浴中持续搅拌4 h后倒入间隙为1 mm的玻璃模具中。静置10 min后放入-4 °C的冰箱中冷冻6 h, 脱模获得PVA凝胶基底。随后, 配制质量分数为10%的PVA/DMSO溶液, 并向其中添加不同质量的CMCS以获得CMCS质量分数为1%、3%、5%和10%的前体溶液。将其在90 °C的恒温油浴中持续搅拌4 h后浇筑于PVA凝胶基底表面, 静置10 min后放入-4 °C的冰箱中冷冻6 h。用于机械性能和摩擦学性能分析的仿生层状PVA润滑水凝胶的复合润滑层厚度为200 μm。脱模后在室温(25 °C)下将样品浸入过量的无水乙醇中进行初次溶剂交换, 浸泡时间设置为0.16、0.5、1、6、12和48 h(每6 h更换乙醇)。浸泡结束后, 将所得样品再次浸入过量的去离子水中进行二次溶剂交换, 浸泡时间为48 h(每6 h更换去离子水), 最终制得仿生层状PVA水凝胶, 简称层状水凝胶。

1.3 形貌表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira3)观察样品的表面和截面形貌: 首先, 将水凝胶样品在-20 °C下冷冻12 h, 随后在-40 °C真空冷冻干燥24 h (Scientz-20F/A, 宁波新芝生物科技股份有限公司), 将样品取出后对其表面进行喷金处理, 然后通过SEM对层状水凝胶的表面和截面进行扫描。使用高分辨率3D X射线显微镜(Xradia 515 Versa)观察样品内部微观结构, 除无需喷金外, 所需样品的制备流程同上。

1.4 表面元素与晶体学表征

样品的红外光谱图采用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Perkin-Elmer)获得, 测试前样品需在去离子水中浸泡24 h以上。对层状水凝胶分别进行小/广角X射线散射(SAXS/WAXS, Xenocs Xeuss 3.0), 用以评价不同制备参数对所得样品晶体结构的影响。

通过修正后的散射强度(Iq^2)与二维SAXS模式得到的散射矢量(q)的一维散射曲线, 并计算润滑层的晶

体间距(L_4), 具体计算公式为

$$L_4 = 2\pi/q \quad (1)$$

$$q = 4\pi \sin\theta/\lambda \quad (2)$$

式中, λ 为衍射波长, θ 为入射角。

润滑层的平均晶体尺寸(D)通过WAXS反射得到的一维衍射角(2θ)进行量化, 使用以下谢勒方程计算:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

式中, β 为最大衍射峰的半宽, k 为无量纲形状因子。

1.5 机械性能测试

采用电子万能试验机(EZ-Test, SHIMADZU)对水凝胶试样进行压缩试验和恢复能力测试。拉伸速度为50 mm/min, 拉伸测试的样品尺寸为2 mm×35 mm。压缩速度为5 mm/min, 样品尺寸为10 mm×10 mm×1.5 mm, 预载荷为0.2 N, 压缩应变量为60%。恢复能力测试中, 压缩速度、样品尺寸和预载荷同压缩测试一致, 压缩应变从10%逐步增加至60%。在首次压缩测试后, 水凝胶被浸泡于去离子水中恢复2 h, 随后再次进行压缩测试。

使用纳米压痕仪(Bioindenter UNHT³ Bio, Anton Paar)进行表面模量测试。纳米压痕压头为红宝石球针尖($R=0.5$ mm), 载荷为1000 μN。样品尺寸为10 mm×10 mm×1.5 mm, 在去离子水中溶胀平衡后进行测试。

用流变仪(RS6000, HAAKE)分析样品黏性, 黏度测试采用C35/1° Ti L椎板, 椎板间距设为0.051 mm, 样品测试量为2 ml, 剪切速率为57.3 s⁻¹(1 rad/s), 测试温度为20 °C, 测试时间为300 s。

1.6 溶胀性能与含水量测试

水凝胶的溶胀性能主要通过称重法获得。首先称出冻干后的水凝胶重量记为 W_0 , 随后放入去离子水中溶胀, 每隔一段时间取出称重, 直至试样重量不再发生变化, 记为 W_e , 水凝胶平衡溶胀比公式为

$$Q_e = \frac{W_e}{W_0} \quad (4)$$

试验通过称重法检测水凝胶内部的含水率。首先将达到溶胀平衡的试样从去离子水中取出, 擦干表面水分后, 称其重量记为 W_1 , 随后将其放入冷冻干燥机中至恒重, 记重量为 W_2 , 水凝胶的含水率(C_w)计算公式为

$$C_w = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (5)$$

1.7 摩擦性能测试

本试验中采用球-盘往复摩擦机(CSM, Anton Paar)进行摩擦性能测试, 摩擦副为直径6 mm的316L不锈

钢球, 润滑剂为去离子水. 在摩擦试验中, 往复滑动距离为 5 mm, 频率为 1 Hz, 默认载荷为 1 N, 循环次数为 600 次. 为进一步表征材料长效润滑性能, 在 0.5 N 载荷下对样品进行了 36 000 次的滑动摩擦测试.

2 结果与讨论

2.1 仿生层状PVA水凝胶的制备与表征

基于界面分子链互穿渗透和多次溶剂交换的方法制备仿生层状PVA润滑水凝胶材料的流程如图1(a)所示. DMSO作为1种强氢键受体, 能够抑制PVA分子链内/间的非共价作用并优先与PVA形成氢键. 因此, 在高温溶解过程中, PVA分子链具有舒展的构象且分布均匀, 冷却后形成规整的凝胶网络, 即承载基底, 如图1(a)中(i)图所示^[25]. 在此基础上, 将溶有CMCS的高温低浓度PVA/DMSO溶液浇筑在凝胶表面[图1(a)中(ii)图], 液-固两相界面处产生从高温溶液到低温基底的热量传递, 表层PVA和CMCS分子链向底部凝胶网络中进行互穿扩散[图1(a)中(iii)图]. 待样品冷却之后, 初步形成具有层状结构的凝胶, 继而进行多次溶剂交换处理.

首先将样品浸泡到无水乙醇中, 进行无水乙醇-DMSO溶剂交换, 此时PVA分子链内/间的氢键相互作用优先形成. 在将凝胶网络中的DMSO充分置换后,

原本充分舒展并均匀排布的分子链收缩并形成大量结晶域. 随后将样品置入去离子水中进行二次溶剂交换, 原本致密的水凝胶网络在去离子水中有所溶胀[图1(a)中(iv)图]. PVA的结晶域通常被认为是物理交联PVA水凝胶的交联点, 其数量和尺寸会对水凝胶的机械性能和抗溶胀性能造成影响^[26-27]. 此外, 表层水凝胶中的亲水性CMCS分子链与PVA网络之间通过氢键锚固, 保证了CMCS的均匀分布和交联, 可增加表面亲水性, 如图1(b)和(c)所示^[28-29]. 在以上多种结构协同作用下, 最终获得具有仿天然软骨组成结构的仿生层状PVA水凝胶, 如图1(d)所示.

首先对制备的层状PVA水凝胶进行形貌表征. 由于层状PVA水凝胶在经冷冻干燥处理后网络内的水分被除去, 表面发生收缩出现褶皱相貌, 如图2(a)中(i)图所示; 截面的SEM照片示出了明显的分层结构, 如图2(a)中(ii)图所示: 表层是PVA-CMCS复合润滑层, 底层是PVA承载层. 在样品制备过程中, 低浓度的PVA-CMCS溶液浇筑在PVA承载层表面时产生微气泡, 这些气泡在冷冻和溶剂交换处理时在两层界面处形成中空结构, 可起到储液和缓冲的作用. 层状水凝胶在溶胀平衡后, 从光学显微镜照片可以看出水凝胶中不同层级间结合紧密, 如图2(b)所示.

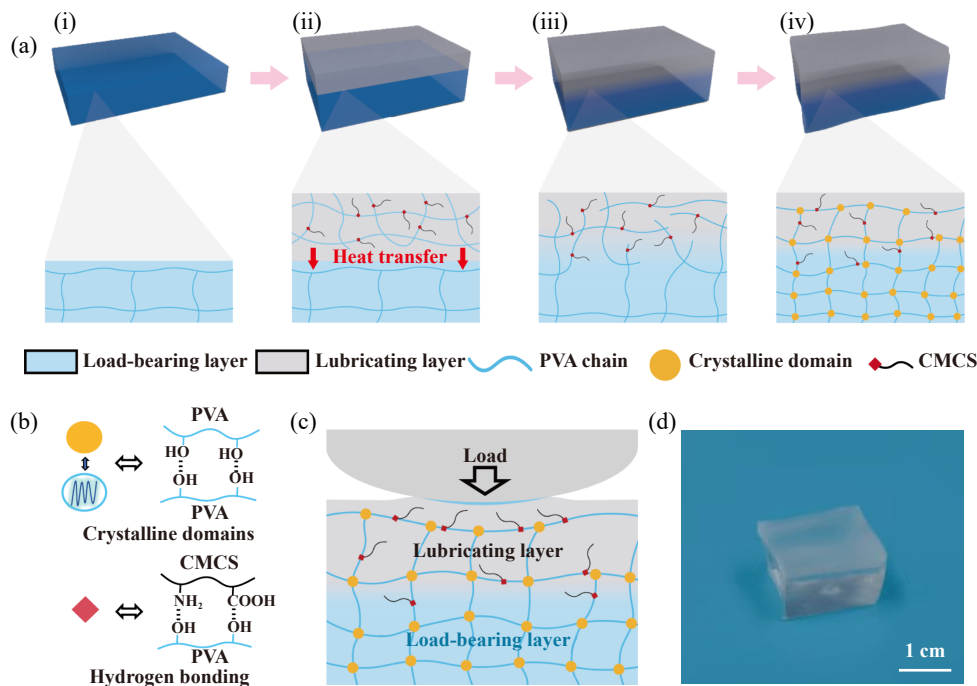


Fig. 1 (a) The preparation process of the layered hydrogel; (b) Crystal domains and hydrogen bond structures formed by different molecular chains; (c) Layered hydrogel bearing diagram; (d) Photo of the layered hydrogel sample
 图 1 (a)层状水凝胶的制备过程; (b) PVA分子链之间形成晶畴与PVA-CMCS之间形成氢键;
 (c)层状水凝胶承载示意图; (d)层状水凝胶样品照片

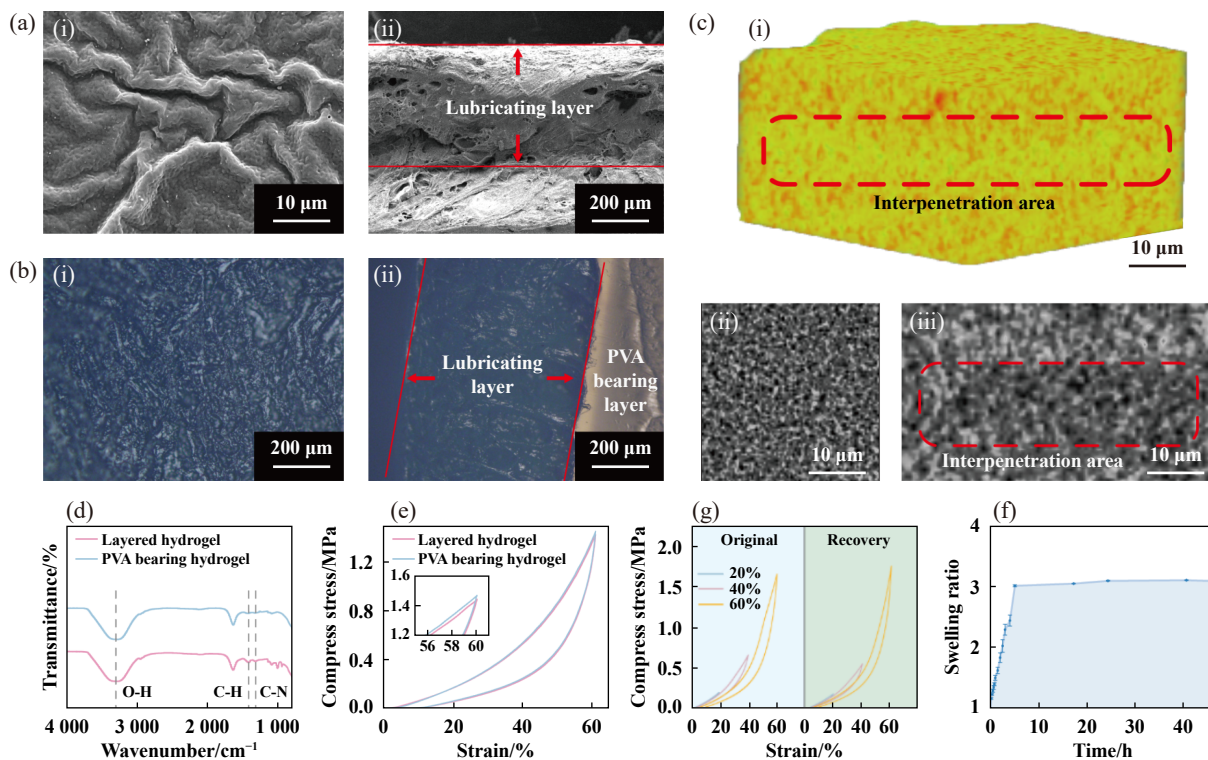


Fig. 2 (a) SEM micrographs of (i) surface morphology and (ii) cross-section morphology of the layered hydrogel; (b) Optical microscope micrographs of (i) surface morphology and (ii) cross-section morphology of the layered hydrogel; (c) (i) Three-dimensional structural reconstruction model and X-ray microscopy micrographs of the (ii) surface and (iii) cross sections of the layered hydrogel; (d) Fourier infrared spectral absorption curve and (e) compressive stress-strain curves of the layered hydrogel and PVA bearing hydrogel; (f) Compressive stress-strain curves of layered hydrogel before and after recovery; (g) Swelling rate curve of layered hydrogel

图 2 (a)层状水凝胶的(i)表面和(ii)截面的SEM照片;(b)层状水凝胶的(i)表面和(ii)截面的光学显微镜照片;(c)层状水凝胶的(i)三维结构重构模型以及(ii)表面和(iii)截面的X射线显微镜照片;(d)层状水凝胶和PVA承载层的红外光谱曲线;(e)层状水凝胶和PVA承载层的压缩应力-应变曲线图;(f)层状水凝胶恢复前后的压缩应力-应变曲线图;(g)层状水凝胶的溶胀率曲线图

为进一步表征层状水凝胶内部结构,使用高分辨率X射线显微镜(HR-TXM)获得了层状PVA水凝胶微观结构的三维结构重构模型,如图2(c)所示.重构模型[图2(c)中(i)图]中区域密度随颜色深度的增加而增大,重构模型中部与X射线显微镜截面照片[图2(c)中(ii)图]中有一段明显的过渡区域,该区域即是复合润滑层与承载层的渗透互穿区域.X射线显微镜表面照片的颜色分布均匀,表明复合润滑层具有均匀的内部结构[图2(c)中(iii)图].红外光谱结果表明,与PVA水凝胶相比,层状水凝胶在 1316 cm^{-1} 处出现C-N伸缩振动峰,表明CMCS成功引入到凝胶表面^[30-31],如图2(d)所示.此外,仿生层状复合润滑水凝胶与PVA承载层具有相似压缩应力-应变曲线,表明复合润滑层能够有效地将载荷传递到承载层,如图2(e)所示.在经过首次压缩测试并恢复2 h后,层状水凝胶的恢复后的压缩曲线同首次压缩的曲线具有一致的趋势和接近的最大应力,表明水凝胶的机械性能在2 h内基本恢复,如图2(f)

所示.层状水凝胶具有较高的含水量(67.5%),且在水中浸泡8 h后达到溶胀平衡,如图2(g)所示.

2.2 仿生层状PVA水凝胶的溶剂交换时间优化

为量化研究溶剂交换时间对层状水凝胶网络结构的影响,通过SAXS和WAXS表征水凝胶中的结晶^[32-33].随着溶剂交换时间的增加,PVA-CMCS复合润滑层的SAXS曲线发生偏移,如图3(a)和(b)所示.根据公式(1)计算可得,溶剂交换时间为0.16和48 h的复合润滑层的晶体间间距(L_4)分别为13.22和10.79 nm.结果表明溶剂交换过程会使凝胶交联网络收缩,晶体间距随溶剂交换时间的延长而降低.此外,随着溶剂交换时间的增加,PVA-CMCS复合润滑层的WAXS曲线发生了偏移,如图3(c)所示.溶剂交换时间为0.16 h时平均晶体尺寸(D)为5.42 nm,当溶剂交换时间延长至48 h时平均晶体尺寸增加到6.70 nm,这有可能是PVA分子链在无水乙醇中倾向于形成分子链间/内氢键所导致的.表面纳米压痕结果表明,随着溶剂交换时间的增

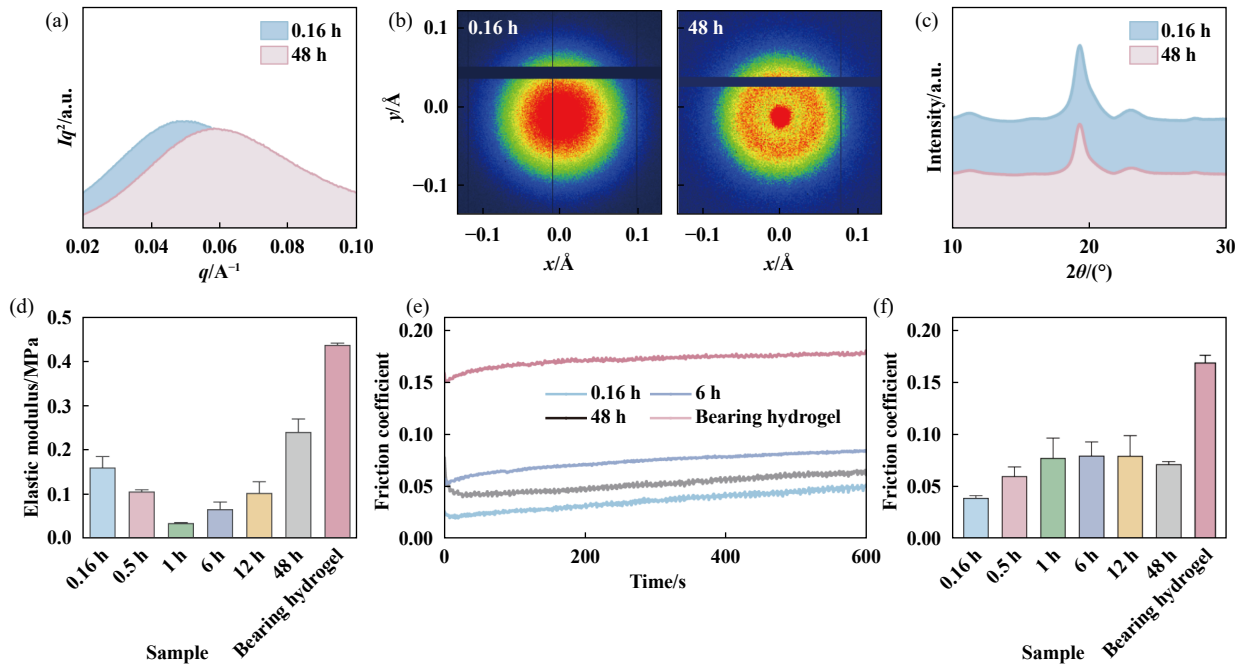


Fig. 3 (a) SAXS spectrum, (b) SAXS aperture images, and (c) WAXS spectrum of samples prepared by different solvent exchange times (0.16 and 48 h); (d) The elastic modulus, (e) dynamic friction coefficient curves and (f) average friction coefficient of the samples prepared by different solvent exchange times

图 3 经不同溶剂交换时间(0.16和48 h)制得样品的(a) SAXS图谱、(b) SAXS光圈图像和(c) WAXS图谱; 经不同溶剂交换时间制得样品及PVA承载层的(d)表面模量、(e)动态摩擦系数曲线和(f)平均摩擦系数

加, 表面弹性模量呈先降低后升高的趋势, 如图3(d)所示. 这是因为短时间的溶剂交换难以有效提升润滑层的机械性能, 而溶剂交换时间的延长会使凝胶交联网络更加致密, 与SAXS和WAXS结果一致.

水分子整体上呈电中性, 但是氢原子和氧原子具有不同的电负性导致水分子中的电荷分布是不均匀的, 这使得水分子成为1种极性分子, 即电偶极子. 这种特性会导致水分子被存在于水溶液中的其他极性分子吸引, 并形成1层松散结构, 称为水化层. 水化层的存在极大降低了电偶极子的固有能量, 这也意味着需要较大的能量才能移除水化层中的水分子. 因此, 水化层能够在承受很大的正应力的情况下保证其中的水分子不被挤出. 同时, 水化层内的水分子与附近的自由水分子之间能够在极短的时间内交换, 在这个动态过程中水化层中的水不会产生不可逆损失. 这种动态过程允许水化层在剪切作用下快速松弛, 并以高流动性的流体形式作出反应. 因此, 水化层在承受正应力时能够维持其结构, 而在承受剪切应力时能够以流体的形式降低剪切或摩擦应力. 这种基于水化层特性实现摩擦系数降低的机制被称为水化润滑机制^[1,34-36]. 由于CMCS多糖具有优异的水合能力, 层状水凝胶表面能够结合更多的水分子并形成水化润滑层, 因此其

摩擦系数低于具有单一网络结构的PVA水凝胶, 如图3(e)和(f)所示.

当溶剂交换时间低于1 h时, 溶剂交换会导致水凝胶内部网络结构的致密化, 这会限制水分子向凝胶内部的渗透, 使其含水量降低并导致润滑性能下降, 表现为摩擦系数随着溶剂交换时间的增加而增加. 溶剂交换时间高于1 h时, 复合润滑层已经形成了相对致密的凝胶网络, 溶剂交换时间的增加难以起到对水分子渗透的更多的限制效果, 故溶剂交换时间为1~48 h所得样品的摩擦系数较为接近, 均处于0.05~0.07之间.

2.3 仿生层状PVA水凝胶的CMCS添加量优化.

为量化研究CMCS添加量对层状水凝胶网络结构的影响, 通过X射线小角散射(SAXS)和X射线广角散射(WAXS)这两种测试手段表征水凝胶中的结晶, 结果如图4(a-c)所示. 当溶剂交换时间为6 h时, 不同CMCS含量的复合润滑层的SAXS曲线发生了偏移, 如图4(a)所示. 根据计算, CMCS质量分数为1%和10%的复合润滑层的晶体间间距(L_4)分别为10.35和9.63 nm, 而平均晶体尺寸(D)均为6.09和6.12 nm. 随着复合润滑层中CMCS含量的增加, 晶体间间距逐渐降低, 表明晶体堆积更加致密. 这是由于CMCS能够通过氢键连接到PVA分子链上, 而溶剂交换会导致含有CMCS的

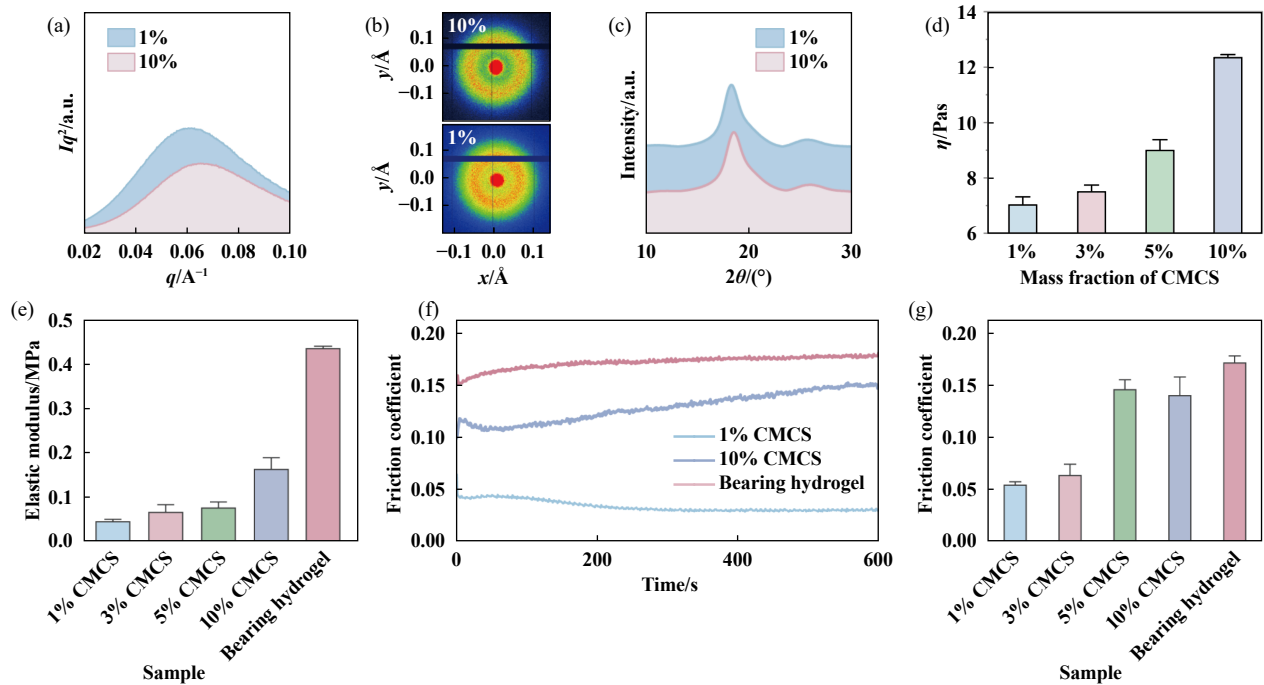


Fig. 4 (a) SAXS spectrum, (b) SAXS aperture images and (c) WAXS spectrum of samples with CMCS mass fraction of 1% and 10%; (d) Viscosity of precursor solution, (e) modulus, (f) dynamic friction coefficient curves and (g) average friction coefficient of samples with different CMCS mass fractions

图 4 添加不同CMCS质量分数(1%和10%)制得样品的(a) SAXS图谱、(b) SAXS光圈图像和(c)WAXS图谱; (d)添加不同CMCS质量分数的前体溶液的黏度; 添加不同CMCS质量分数制得样品及PVA承载层的(e)表面模量、(f)动态摩擦系数曲线和(g)平均摩擦系数

PVA物理交联网络收缩,能够同时对PVA分子内/间和CMCS分子内/间氢键起到强化作用,从而形成了更为稳定的润滑层。

水凝胶的前体溶液的黏度测试表明随着CMCS添加量的增加,前体溶液的黏度也不断增加,黏度的增加会对层状水凝胶的润滑性能产生影响,如图4(d)所示.复合润滑层的表面模量随着CMCS含量的增加而逐步上升,如图4(e)所示.这主要归因于CMCS分子中含有大量的羟基和羧基,向PVA物理交联网络中加入CMCS后,能够与PVA分子中的羟基之间形成氢键.这些氢键可作为水凝胶的物理交联点,形成更加致密且均匀的网络结构,从而提高了水凝胶的力学性能. CMCS的添加量会影响材料表面水化层的形成,进而影响层状水凝胶的润滑效果.在CMCS的质量分数低于5%时,层状水凝胶能够保持较低的摩擦系数(<0.06); CMCS的质量分数超过5%时,层状水凝胶的摩擦系数有所升高,甚至接近于承载层,这是因为CMCS固有的粘性特性导致的,如图4(f)和(g)所示.高浓度的CMCS在接触面间产生一定的粘附力,削弱了表面水化层的减摩作用,阻碍了摩擦副之间的相对运动,从而增加了摩擦系数。

2.4 仿生层状PVA水凝胶的摩擦学优化设计

在橡胶的摩擦学研究中,摩擦系数(μ)被认为是界面贡献(μ_{Int})和形变/滞后贡献(μ_{Hyst})的总和^[37-39],其公式表示为

$$\mu = \mu_{\text{Int}} + \mu_{\text{Hyst}} \quad (6)$$

水凝胶作为1种极为亲水的软物质材料,在承受载荷时的反应与橡胶类似.当施加在水凝胶的载荷较低时,其形变与滞后效果较小,此时摩擦系数主要来源于界面贡献(μ_{Int}).当载荷不断增加时,水凝胶的形变与滞后效果的影响逐步变大,摩擦系数最终由形变/滞后贡献(μ_{Hyst})主导.对于水凝胶,其界面贡献(μ_{Int})主要来源于其表面形成的水化层产生的水化润滑效果.因此,对于水凝胶而言,公式可修正为

$$\mu = \mu_{\text{Hydration}} + \mu_{\text{Hyst}} \quad (7)$$

由公式(7)可知,水凝胶的摩擦系数主要来源于水化贡献($\mu_{\text{Hydration}}$)和形变/滞后贡献(μ_{Hyst}). $\mu_{\text{Hydration}}$ 主要取决于水凝胶形成水化层的能力,其大小同水凝胶的成分、结晶和应力等有关^[40].而 μ_{Hyst} 主要取决于水凝胶的表面模量,表面模量的大小决定了在同载荷下产生的形变大小.在水凝胶模量一定的前提下,当载荷

较低时, 润滑层表面的水化层能够提供良好的水化润滑效果, $\mu_{Hydration}$ 较小, 此时产生的形变较小, μ_{Hyst} 同样较小, 总摩擦系数较低. 当载荷继续增加时, 形变降低了应力集中, 导致 $\mu_{Hydration}$ 有所减小, 但形变增加所带来的影响也随之增大, 即 μ_{Hyst} 在该情况下占主导地位, 故总体表现为摩擦系数的上升^[40-41]. 因此, 为了获得最小的总摩擦系数, 需要针对水化层的形成和水凝胶的表面模量进行调控. 表面强韧的水凝胶材料在承受载荷时产生形变较小, μ_{Hyst} 较小, $\mu_{Hydration}$ 较大, 最终的总摩擦系数偏大; 表面柔软的水凝胶材料产生形变较大, μ_{Hyst} 较大, $\mu_{Hydration}$ 较小, 最终的总摩擦系数同样偏大, 如图 5(a) 所示. 而理想的水凝胶材料具有合适的弹性模量, 能够在不产生过大形变的前提下实现最佳的水化润滑效果, 兼顾 μ_{Hyst} 和 $\mu_{Hydration}$, 产生最低的总摩擦系数.

综上所述, 本研究中通过优化复合润滑层的溶剂交换时间与 CMCS 的质量分数, 设计了理想的层状水凝胶的制备工艺. 在从 0.16 h 到 48 h 的溶剂交换时间中, 6 h 的溶剂交换时间的复合润滑层能够有效起到承载和缓冲作用, 有助于形成理想接触表面. 而在 CMCS 的质量分数从 1% 到 10% 的范围中, 3% 的 CMCS 的复合润滑层显示出较好的水化润滑效果的同时能够有效起到承载和缓冲作用. 故最终采用溶剂交换时间为 6 h, CMCS 的质量分数为 3% 的层状水凝胶来研究其摩擦学性能.

图 5(b) 和 (c) 所示为载荷对上述层状水凝胶的摩擦性能的影响. 随着载荷从 0.2 N 增加到 10 N, 层状水凝胶在不同载荷下的平均摩擦系数由 0.020 增加至 0.099. 这是由于载荷的增加会导致润滑层表面形变程度的增加, 起主导的 μ_{Hyst} 增加, 最终体现为摩擦系数的上

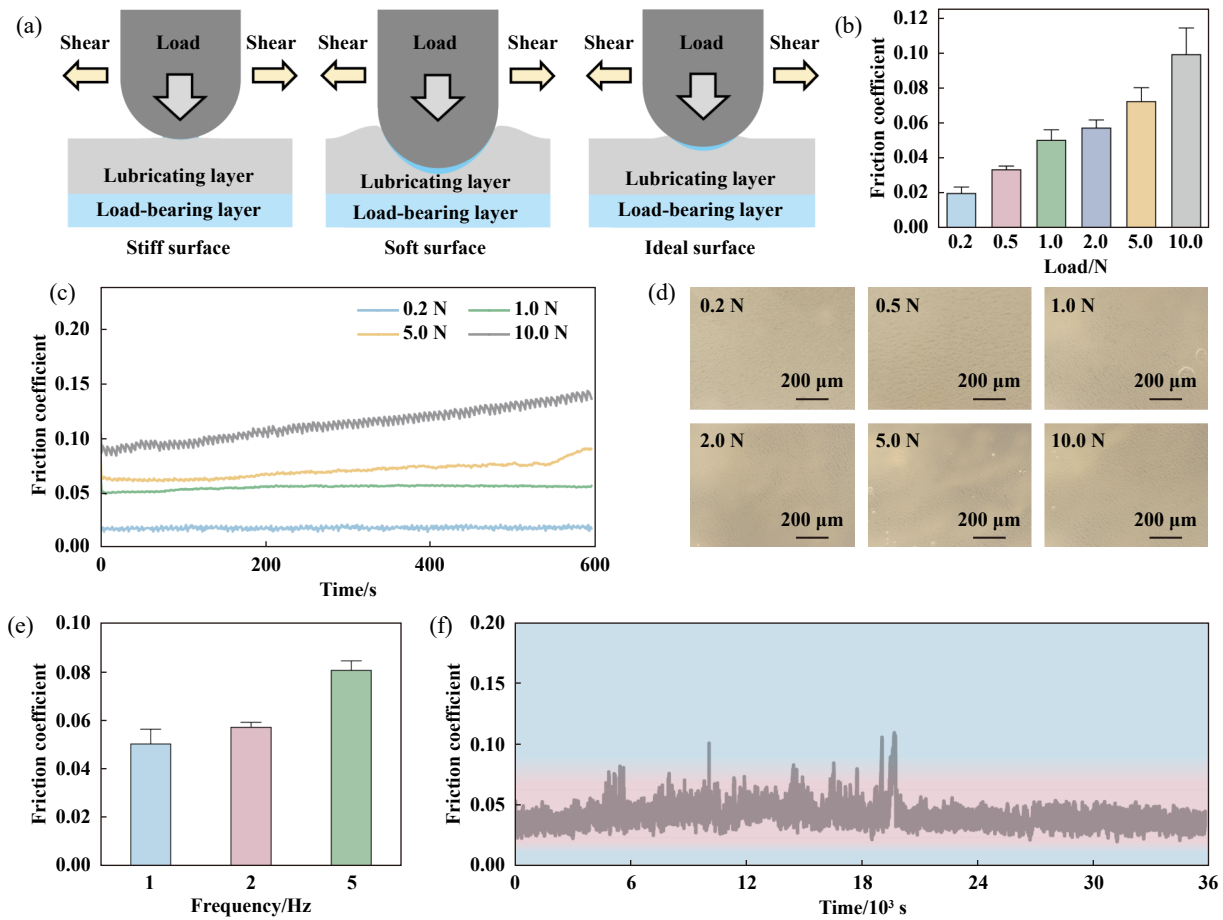


Fig. 5 (a) Schematic diagram of different surface contact modes; (b) Average friction coefficient, (c) dynamic friction coefficient curves and (d) wear morphologies micrographs under different loads for the parameter-optimized hydrogel; (e) Average friction coefficients of the optimized layered hydrogel at different reciprocating frequencies and (f) the dynamic friction coefficient curve for 36 000 cycles at 0.5 N

图 5 (a) 不同表面接触模式的示意图; (b) 优化的层状水凝胶在不同载荷下的平均摩擦系数, (c) 动态摩擦系数曲线和 (d) 磨损形貌的光学显微镜照片; (e) 优化的层状水凝胶在不同往复频率下的平均摩擦系数以及 (f) 在 0.5 N 下持续摩擦 36 000 个循环的动态摩擦系数曲线

升. 从载荷为0.2和1 N下的摩擦系数曲线能够看出, 层状水凝胶能够在低载荷的剪切作用下维持其表面结构, 摩擦系数基本不变; 而在5 和10 N的载荷下, 高载荷的剪切作用会改变复合润滑层的表面结构, 导致摩擦系数上升. 层状水凝胶在不同载荷下进行了的滑动摩擦测试后均为未观察到明显的磨痕, 如图5(d)所示. 此外, 层状水凝胶的摩擦系数随着往复频率的增加而有所上升, 这是由于当往复频率增加时, 水凝胶在受压变形后不能及时再水化恢复原有形状, 因此 μ_{Hyst} 上升且 $\mu_{\text{Hydration}}$ 下降, 使得摩擦系数有所增加, 如图5(e)所示. 为进一步表征材料的长效润滑性能, 层状水凝胶在0.5 N载荷下进行了36 000个循环的滑动摩擦测试, 摩擦系数基本上低于0.05, 这说明层状水凝胶具有优异的长效润滑性能, 在润滑材料方面的应用具有潜力, 如图5(f)所示.

3 结论

本研究中受天然关节软骨复合结构与润滑机制的启发, 在PVA水凝胶基底上构筑了PVA-CMCS复合润滑层来构建界面渗透互穿结构, 并利用溶剂交换实现了结构强韧化, 制备了1种兼具机械强度和润滑性能的仿生层状PVA水凝胶. 表层是PVA-CMCS复合润滑层, 提供优秀的润滑性能; 底层是PVA承载层, 提供承载功能. 通过调控水凝胶的溶剂交换时间与CMCS的质量分数, 实现了仿生层状PVA水凝胶的机械性能和润滑性能的优化. 与空白的PVA承载层相比, 仿生层状PVA水凝胶展现出了更为优异的润滑性能, 且能在36 000次循环的滑动摩擦测试中保持稳定(摩擦系数 <0.05). 本研究中所制备的仿生层状PVA水凝胶在润滑材料方面具有很大的应用潜力, 这种方法也为制造高性能润滑材料提供了新的途径.

参考文献

- [1] Lin W F, Klein J. Hydration lubrication in biomedical applications: from cartilage to hydrogels[J]. *Accounts of Materials Research*, 2022, 3(2): 213–223. doi: 10.1021/accountsr.1c00219.
- [2] Tan Qin, Zhang Yali, Zhang Xiaogang, et al. Progress of influence of synovial fluid compositions on tribological behavior of artificial joints[J]. *Tribology*, 2023, 43(5): 581–596 (in Chinese) [谭琴, 张亚丽, 张小刚, 等. 滑液组分对人工关节摩擦学行为影响研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2023, 43(5): 581–596]. doi: 10.16078/j.tribology.2022014.
- [3] Li Feng, Wang Anmin, Wang Chengtao. Tribological behavior of articular cartilage against medical stainless steel[J]. *Tribology*, 2016, 36(1): 42–47 (in Chinese) [李锋, 王安敏, 王成焘. 天然关节软骨与医用不锈钢摩擦磨损行为研究[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(1): 42–47]. doi: 10.16078/j.tribology.2016.01.007.
- [4] Crowinshield R D, Brand R A, Johnston R C. The effects of walking velocity and age on hip kinematics and kinetics[J]. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1978(132): 140–144.
- [5] Bergmann G, Graichen F, Rohlmann A. Hip joint loading during walking and running, measured in two patients[J]. *Journal of Biomechanics*, 1993, 26(8): 969–990. doi: 10.1016/0021-9290(93)90058-M.
- [6] Mow V C, Lai W M. Recent developments in synovial joint biomechanics[J]. *SIAM Review*, 1980, 22(3): 275–317. doi: 10.1137/1022056.
- [7] Macirowski T, Tepic S, Mann R W. Cartilage stresses in the human hip joint[J]. *Journal of Biomechanical Engineering*, 1994, 116(1): 10–18. doi: 10.1115/1.2895693.
- [8] Ge Zigang, Li Chao, Heng B C, et al. Functional biomaterials for cartilage regeneration[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2012, 100(9): 2526–2536. doi: 10.1002/jbm.a.34147.
- [9] Bank R A, Bayliss M T, Lafeber F P, et al. Ageing and zonal variation in post-translational modification of collagen in normal human articular cartilage. The age-related increase in non-enzymatic glycation affects biomechanical properties of cartilage[J]. *Biochemical Journal*, 1998, 330 (Pt 1)(Pt 1): 345–351. doi: 10.1042/bj3300345.
- [10] Kempson G E, Muir H, Pollard C, et al. The tensile properties of the cartilage of human femoral condyles related to the content of collagen and glycosaminoglycans[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1973, 297(2): 456–472. doi: 10.1016/0304-4165(73)90093-7.
- [11] Klein T J, Malda J, Sah R L, et al. Tissue engineering of articular cartilage with biomimetic zones[J]. *Tissue Engineering Part B, Reviews*, 2009, 15(2): 143–157. doi: 10.1089/ten.TEB.2008.0563.
- [12] Klein T J, Schumacher B L, Schmidt T A, et al. Tissue engineering of stratified articular cartilage from chondrocyte subpopulations[J]. *Osteoarthritis and Cartilage*, 2003, 11(8): 595–602. doi: 10.1016/S1063-4584(03)00090-6.
- [13] Shen Yanqiu, Zhang Dekun, Ge Shirong. Contact deformation and friction performance of start-up for PVA/HA composite hydrogel[J]. *Tribology*, 2008, 28(2): 97–102 (in Chinese) [沈艳秋, 张德坤, 葛世荣. 聚乙烯醇/纳米羟基磷灰石复合水凝胶的接触变形与启动摩擦特性研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(2): 97–102]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2008.02.001.
- [14] Cheng Huiru, Zhang Dekun, Shen Yanqiu, et al. Friction properties of poly (vinyl alcohol)/hydroxylapatite hydrogel prepared by compound in situ with sol-gel method[J]. *Tribology*, 2008, 28(5): 422–427 (in Chinese) [程慧茹, 张德坤, 沈艳秋, 等. 沉淀法制备PVA/HA复合水凝胶的摩擦性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(5): 422–427]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2008.05.007.
- [15] Wu Gang, Wang Chengtao, Zhang Wenguang. Tribological property and lubricant mechanism of biomimetic artificial cartilage material[J]. *Tribology*, 2009, 29(2): 157–162 (in Chinese) [吴刚, 王

- 成焘, 张文光. 仿生人工软骨材料的摩擦磨损性能及润滑机理研究[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(2): 157–162. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2009.02.011.
- [16] Adelnia H, Ensandoost R, Shebbrin Moonshi S, et al. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future[J]. European Polymer Journal, 2022, 164: 110974. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110974.
- [17] Peppas N A. Turbidimetric studies of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1975, 176(11): 3433–3440. doi: 10.1002/macp.1975.021761125.
- [18] Wan Hongbo, Wu Baohu, Hou Lei, et al. Amphibious polymer materials with high strength and superb toughness in various aquatic and atmospheric environments[J]. Advanced Materials, 2024, 36(2): 2307290. doi: 10.1002/adma.202307290.
- [19] More N, Ranglani D, Kharche S, et al. Electrospun mat of thermal-treatment-induced nanocomposite hydrogel of polyvinyl alcohol and cerium oxide for biomedical applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(46): e49426. doi: 10.1002/app.49426.
- [20] Liu Desheng, Cao Yufei, Jiang Pan, et al. Tough, transparent, and slippery PVA hydrogel led by syneresis[J]. Small, 2023, 19(14): 2206819. doi: 10.1002/smll.202206819.
- [21] Hua Mutian, Wu Shuwang, Ma Yanfei, et al. Strong tough hydrogels via the synergy of freeze-casting and salting out[J]. Nature, 2021, 590(7847): 594–599. doi: 10.1038/s41586-021-03212-z.
- [22] Xu Liju, Wang Chen, Cui Yang, et al. Conjoined-network rendered stiff and tough hydrogels from biogenic molecules[J]. Science Advances, 2019, 5(2): eaau3442. doi: 10.1126/sciadv.aau3442.
- [23] Kamata H, Akagi Y, Kayasuga-Kariya Y, et al. “Nonswellable” hydrogel without mechanical hysteresis[J]. Science, 2014, 343(6173): 873–875. doi: 10.1126/science.1247811.
- [24] Zhao Xuanhe. Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks[J]. Soft Matter, 2014, 10(5): 672–687. doi: 10.1039/c3sm52272e.
- [25] Xu Liju, Gao Shan, Guo Qirui, et al. A solvent-exchange strategy to regulate noncovalent interactions for strong and anti-swelling hydrogels[J]. Advanced Materials, 2020, 32(52): e2004579. doi: 10.1002/adma.202004579.
- [26] Liu Ji, Lin Shaoting, Liu Xinyue, et al. Fatigue-resistant adhesion of hydrogels[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1071. doi: 10.1038/s41467-020-14871-3.
- [27] Ricciardi R, Auriemma F, De Rosa C, et al. X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques[J]. Macromolecules, 2004, 37(5): 1921–1927. doi: 10.1021/ma035663q.
- [28] Kumari S, Kishor R. Chitin and chitosan: origin, properties, and applications[M]//Handbook of Chitin and Chitosan. Amsterdam: Elsevier, 2020: 1–33. doi:10.1016/b978-0-12-817970-3.00001-8.
- [29] Chai Pinghai, Zhang Wenqing, Jin Xinrong. New trends in development and research of chitin/chitosan[J]. Chemistry, 1999, 62(7): 8–11 (in Chinese) [柴平海, 张文清, 金鑫荣. 甲壳素/壳聚糖开发和研究的动向[J]. 化学通报, 1999, 62(7): 8–11].
- [30] Yan Xiaodong, Chen Kai, Chen Qin, et al. Construction and friction behavior of high strength and low friction lipid lubricated hydrogel materials[J]. Tribology, 2024, 44(10): 1441–1452 (in Chinese) [严小东, 陈凯, 陈琴等. 高强度、低摩擦脂质润滑水凝胶材料的构建及其摩擦行为研究[J]. 摩擦学学报(中英文), 2024, 44(10): 1441–1452]. doi: 10.16078/j.tribology.2023193.
- [31] Bi Zhanjian, Teng Haifeng, Li Qiuqing, et al. Enhanced carboxymethylcellulose sponge for hemostasis and wound repair[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9: 944274. doi: 10.3389/fmats.2022.944274.
- [32] Christoff-Tempesta T, Cho Y, Kim D Y, et al. Self-assembly of aramid amphiphiles into ultra-stable nanoribbons and aligned nanoribbon threads[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(4): 447–454. doi: 10.1038/s41565-020-00840-w.
- [33] Lin Shaoting, Liu Xinyue, Liu Ji, et al. Anti-fatigue-fracture hydrogels[J]. Science Advances, 2019, 5(1): eaau8528. doi: 10.1126/sciadv.aau8528.
- [34] Raviv U, Klein J. Fluidity of bound hydration layers[J]. Science, 2002, 297(5586): 1540–1543. doi: 10.1126/science.1074481.
- [35] Liang Xiangyu, Chen Guangda, Lei I M, et al. Impact-resistant hydrogels by harnessing 2D hierarchical structures[J]. Advanced Materials, 2023, 35(1): e2207587. doi: 10.1002/adma.202207587.
- [36] Li Jinpeng, Yang Shuyan, Wu Yang, et al. Correlation between water film thickness and tribological behavior of polymer brush in aqueous lubrication[J]. Tribology, 2021, 41(6): 858–869 (in Chinese) [李金鹏, 杨淑燕, 吴杨, 等. 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[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(6): 858–869]. doi: 10.16078/j.tribology.2020188.
- [37] Adams M J, Briscoe B J, Johnson S A. Friction and lubrication of human skin[J]. Tribology Letters, 2007, 26(3): 239–253. doi: 10.1007/s11249-007-9206-0.
- [38] Greenwood J A, Tabor D. The friction of hard sliders on lubricated rubber: the importance of deformation losses[J]. Proceedings of the Physical Society, 1958, 71(6): 989–1001. doi: 10.1088/0370-1328/71/6/312.
- [39] Tang Jie, Zhang Lihui, Zhou Chunyu, et al. Research progress on antifriction and anti-wear modification of rubber[J]. Tribology, 2024, 44(3): 379–395 (in Chinese) [汤洁, 张丽慧, 周春宇, 等. 橡胶减摩抗磨改性研究进展[J]. 摩擦学学报(中英文), 2024, 44(3): 379–395]. doi: 10.16078/j.tribology.2023006.
- [40] Zhang Yunlei, Zhao Weiwei, Zhao Xiaoduo, et al. Exploring the relevance between load-bearing capacity and surface friction behavior based on a layered hydrogel cartilage prototype[J]. Friction, 2024, 12(8): 1757–1770. doi: 10.1007/s40544-023-0846-3.
- [41] Zhang Zekai, Shen Chaojie, Zhang Peipei, et al. Fundamental, mechanism and development of hydration lubrication: From bio-inspiration to artificial manufacturing[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2024, 327: 103145. doi: 10.1016/j.cis.2024.103145.