

仿生人工软骨材料的摩擦磨损性能 及润滑机理研究

吴 刚¹, 王成焘², 张文光²

(1. 三峡大学 机械与材料学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200030)

摘 要: 采用原位复合法制备聚乙烯醇水凝胶 (PVA - H), 采用模板 - 滤取法制备多孔超高分子量聚乙烯 (UHMW PE) 材料, 对比研究了这 2 种材料在相同条件下的摩擦磨损性能, 通过改变试验转速和载荷获得 Stribeck 曲线, 并对其润滑机理进行分析. 结果表明: 干摩擦条件下, 多孔 UHMW PE 和 PVA - H 的摩擦系数和磨损量均较大; 在水润滑和牛血清润滑条件下, 二者的摩擦磨损性能均得以改善, 且 PVA - H 具有更低的磨损量. Stribeck 曲线分析表明: 仿生 UHMW PE 具有的多孔结构使得在其一定的区域内可以形成混合润滑区域; PVA - H 具有更好的亲水性能和多孔结构, 对应的 Stribeck 曲线谷底较宽, 能够形成较宽的混合润滑区域和流体润滑区域, 从而降低了接触区域的磨损量.

关键词: PVA - H; UHMW PE; 摩擦学性能; 润滑机理

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 0595 (2009) 02 - 0157 - 06

优异的耐磨损性能是人工软骨材料获得应用的前提条件之一^[1-4]. 目前得到广泛研究的人工软骨材料主要有软弹性的聚乙烯醇水凝胶 (PVA - H) 及具有较高弹性模量和机械性能的超高分子量聚乙烯 (UHMW PE). 相关研究结果表明: UHMW PE 是一种具有良好自润滑性能的抗磨损关节材料, 其仿生多孔结构还能进一步提升其润滑性能, 降低磨损量^[5-6]. 同样具有优异的自润滑性能的 PVA - H, 经过增强后机械性能和耐磨损性能都得到提高^[7-9]. 但在同等摩擦学条件下这两种人工软骨材料的摩擦磨损以及润滑机理还没有得到对比研究.

本文作者对比研究了这两种人工软骨材料在相同条件下的摩擦磨损性能, 并利用 Stribeck 曲线对其润滑机理进行初步分析, 期望能了解各因素对材料性能的影响程度, 进而对人工关节材料的设计和改性提供理论依据.

1 实验部分

1.1 材料准备

聚乙烯醇 (PVA)、Ca (OH)₂、H₃PO₄、二甲亚砜

(DMSO)、NaCl 等均采用上海国药集团化学试剂有限公司产品, 其中 PVA 的聚合度为 1 750 ± 50, 醇解度为 99.5%; Ca (OH)₂ 为分析纯, 浓度大于 95%; H₃PO₄ 的浓度大于 85%; DMSO 溶液的浓度为大于 99.0%. 超高分子量聚乙烯 UHMW PE 粉末 (平均分子量 477 万) 购于上海化工研究院.

1.2 试样制备

利用原位复合法制备 PVA - H: 将 Ca (OH)₂ 研磨过筛后, 配制成一定浓度的乙醇悬浮分散液; 适当温度下按计量加入 PVA DMSO H₂O 质量比为 15% 68% 17% PVA 的溶液中, 搅拌均匀; 按 Ca/P 比 1 1.67 加入 H₃PO₄ 的乙醇溶液, 充分反应 3 h, 再浇注模具中成型. 将模具置于 - 25 冷冻 12 h, 取出, 在常温下解冻后, 再置于水中约 10 d, 充分置换出试样中的 DMSO 溶剂, 得到最后的试样, 放入水中保存.

溶液中生成 HA 的反应方程式如下^[10]



制备多孔 UHMW PE 试样: 按照 UHMW PE 和

收稿日期: 2008 - 01 - 10; 修回日期: 2008 - 07 - 20; 联系人: 吴刚, e - mail: wwwg2000@sjtu.org
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30300078); 三峡大学博士启动基金资助项目 (0620070133).
作者简介: 吴刚 (1978 -), 男, 副教授, 目前主要从事材料科学与生物摩擦学方面的研究.

NaCl质量比为 50 : 50的比例均匀混合,利用 XLB 型平板硫化机热压成型. 压制条件:压力 10 MPa,温度 200 ℃,预压时间 1 000 s,保压时间 1 500 s. 制备出仿生多孔 UHMWPE 材料. 多孔 UHMWPE 的断面分析表明,其孔隙半径在 75 ~ 150 μm 之间,分布比较均匀^[11]. 在同样压制条件下制备出普通 UHMWPE 试样.

1.3 摩擦磨损试验

采用四球摩擦磨损试验机 (MRS - 10A 型,济南试金集团公司生产)进行摩擦磨损试验. 仿生多孔 UHMWPE 和 PVA - H 材料制备成 $\phi 60$ mm \times 5 mm 的盘试样,通过定位孔固定在底座夹具上,销试样采用 $\phi 2$ mm 的 316L 型不锈钢. 试验条件分别为:载荷 10 N (约 0.8 MPa),润滑条件为干摩擦、纯水润滑和牛血清润滑,试验机主轴转速 0.42 m/s (100 r/min),磨损时间 30 min. 摩擦系数为试验机上显示的摩擦力与法向载荷之比. 采用精度为 0.1 mg 的光电分析天平测定盘试样磨损前后的质量损失,试样在测量前后均利用超声波进行清洗并吹

干表面.

1.4 润滑机理研究

取普通 UHMWPE、仿生多孔 UHMWPE 以及 PVA - H,以不锈钢盘试样作摩擦副,分别以纯水和牛血清水溶液为润滑介质. 试验中用到的摩擦滑动速度分别为 0.01、0.03、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 和 0.40 m/s. 载荷为 8、16、40 和 80 N. 在速度一定、改变载荷以及载荷一定、改变速度的条件下进行试验,摩擦系数在试验稳定后获得. 将 2 种关节软骨材料的摩擦系数及相应的参数代入到 Stribeck 曲线图中,以期获得这 2 种关节材料在不同条件下的润滑机理.

2 结果与讨论

2.1 多孔 UHMWPE 与 PVA - H 的摩擦学性能研究

相同摩擦学条件下多孔 UHMWPE 与 PVA - H 试样的摩擦磨损性能如图 1 所示. 在干摩擦状态下,2 种试样的摩擦系数均较高,但 PVA - H 的摩

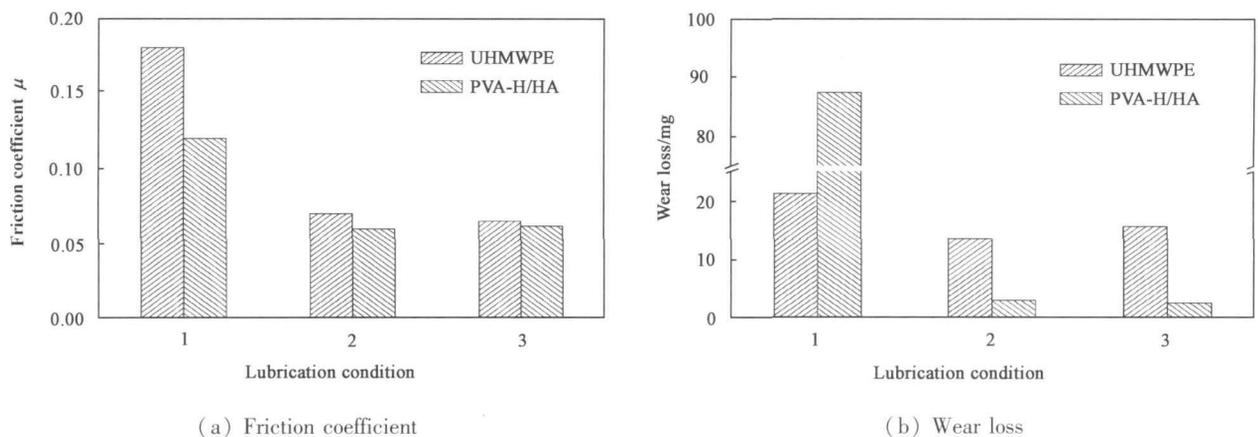


Fig 1 Tribological properties of porous UHMWPE and PVA - H/HA composites under different lubricated conditions

图 1 多孔 UHMWPE 与 PVA - H/HA 复合材料的摩擦学性能比较

擦系数略小于多孔 UHMWPE 试样,这是由于 PVA - H 试样强度较低,在摩擦过程中对盘试样的阻力较小所致. PVA - H 试样的磨损量比多孔 UHMWPE 高得多,约为多孔 UHMWPE 试样磨损量的 4.1 倍,其原因同样是由于 PVA - H 的强度低,盘试样表面的凸峰对水凝胶材料起到严重的犁削作用,这一结果说明 PVA - H 试样不适合在干摩擦磨损状况下使用. UHMWPE 在干摩擦条件下具有较低的磨损量,保持较好的抗磨损能力,原因在于 UHMWPE 具有相对较高的强度,能在一定程度上提高其耐磨损性能.

润滑条件下,2 种材料的摩擦系数均显著下降,且在不同润滑剂下的摩擦系数差别很小;另一方面,润滑条件对这两种材料耐磨损性能的影响程度明显不同:水润滑条件下,UHMWPE 的磨损量比干摩擦时降低 35.8%,而 PVA - H 的磨损量仅为干摩擦时的 3.67%,说明润滑条件对降低 PVA - H 的磨损量有着至关重要的作用.牛血清润滑条件下也得到类似的结果.同时还可以注意到,润滑条件下 PVA - H 的磨损量仅相当于多孔 UHMWPE 的 17.8% ~ 23.5%,说明 PVA - H 在润滑条件下的耐磨损性能更好.

图 2是干摩擦和水润滑条件下两种材料的磨损表面形貌. 其中图 2(a, b)分别是 PVA - H在干摩擦和水润滑条件下的磨损照片. 由图可见, 干摩擦时试样表面磨损严重, 有相当多犁沟和黏着的痕迹, 原因在于 PVA - H试样的强度和硬度低, 导致耐磨损性能很差, 试验过程中发生严重的磨粒磨损和黏着磨损; 水润滑下 PVA - H试样表面仅仅发生轻微的擦伤磨损, 因此磨损量也显著降低. 一些研

究文献将润滑剂对其改善作用归因于水凝胶的多孔可渗透结构及润滑剂的渗入、挤出过程, 但不同参数下的润滑机理还没有得到深入研究. 另一方面, 干摩擦条件下 UHMWPE表面的多孔结构有明显磨损痕迹 [图 2(c)], 表面还出现一些黏着磨损的痕迹, 在水润滑条件下多孔 UHMWPE的表面磨损痕迹相对轻微 [图 2(d)]. 水在不锈钢 /UHMWPE接触表面起到润滑作用, 降低摩擦面的阻力和磨粒磨损

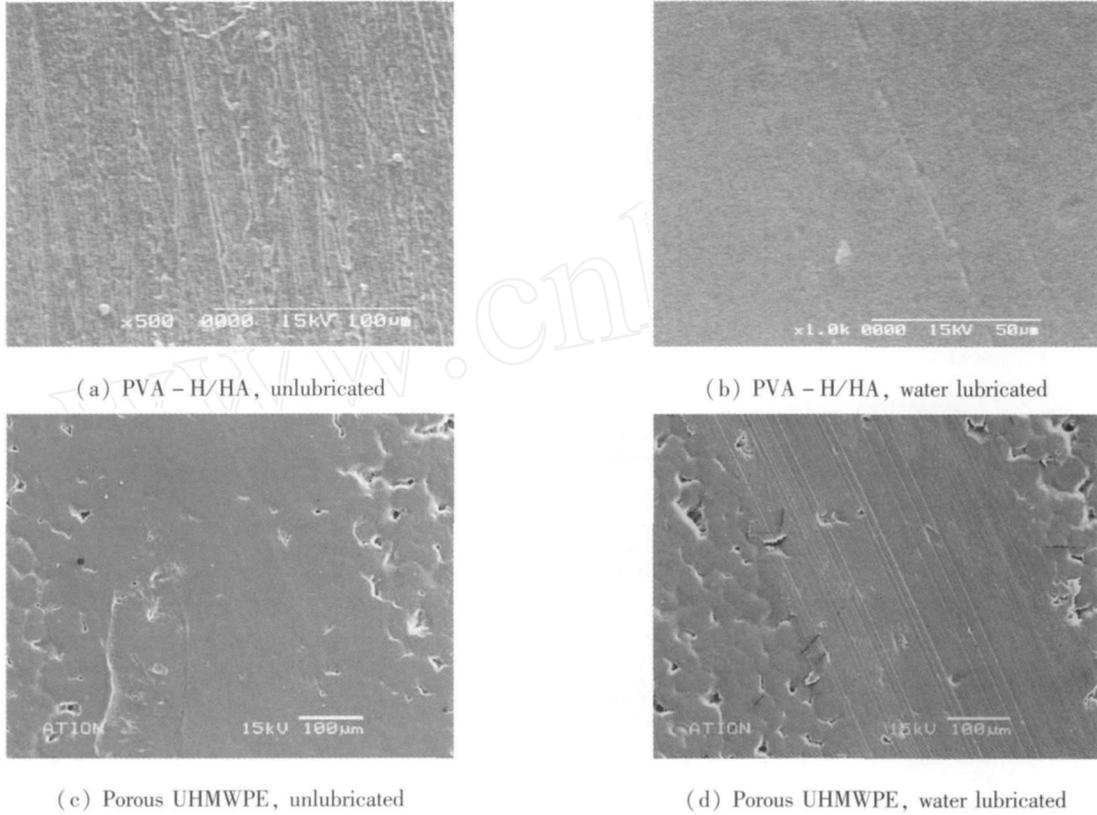


Fig 2 SEM micrographs of UHMWPE and PVA - H/HA under different lubricated conditions

图 2 不同润滑条件下 UHMWPE和 PVA - H/HA的磨损表面形貌图

分量, 但其改善程度不及 PVA - H

2.2 多孔 UHMWPE与 PVA - H的润滑机理分析

2.2.1 水润滑下的摩擦学分析

图 3是载荷分别为 8、16、40和 80 N时普通 UHMWPE(曲线 A)、多孔 UHMWPE(曲线 B)和 PVA - H(曲线 C)试样在水润滑条件下的 Stribeck 曲线.

对于普通 UHMWPE试样而言, 随着试验速度的增加, 其摩擦系数呈较为平稳的趋势, 说明该摩擦副处于边界润滑区域, 材料的特性决定接触表面难于形成润滑膜; 仿生多孔 UHMWPE和 PVA - H的 Stribeck曲线均存在摩擦系数突变区域, 其中谷底处于流体润滑状态, 分析认为这种变化源于润滑

机理的改变. 在本项研究中, 影响摩擦副产生混合润滑的原因在于仿生多孔 UHMWPE和 PVA - H均为多孔可浸润材料, 多孔结构所存储的润滑液增大了摩擦副表面生成润滑膜的可能性. 相比较而言, 多孔 UHMWPE试样的摩擦系数略大, 发生混合润滑的区域较小, 并且在较高速度下才出现流体润滑区域, 而 PVA - H在较低滑动速度下就进入流体润滑区域. 其原因在于 PVA - H具有多孔 UHMWPE所没有的黏弹性能, 在受到挤压作用时, 润滑液能从材料基体中挤出, 与存在于表面的润滑膜结合, 增加了润滑膜的厚度, 降低了摩擦系数; 多孔 UHMWPE不具备软弹性能和“软骨泵”机理, 难于形成稳定有效的弹流润滑膜, 但其多孔结构同样能

存储和释放润滑剂,也会提高摩擦副表面的润滑性能,但润滑效果比 PVA - H 的差. 结合图 3[(b) ~ (d)]可见,随着载荷的增加,试样的摩擦系数均有不同程度的上升,且试样的流体润滑区域和混合润滑区域逐渐右移,说明随着载荷的增加,水在摩擦副表面越难于形成稳定润滑膜,显著降低润滑性能. 在图 3(d)中多孔 UHMW PE 已无明显的流体润滑区域,而 PVA - H 仍显示出一定的流体润滑区

域,说明后者形成混合润滑的条件更低.

由以上研究结果还可看出,只有当摩擦学条件为高速低载的情况下才会出现流体润滑状态,这与之前的观察结果一致(高速低载条件下,试样表面 SEM 照片上的划痕较少). 在低速高载时,由于载荷较大,从基体中挤出的润滑液不能形成有效的润滑膜,导致试样与摩擦副表面相互接触,处于边界润滑状态,在载荷的作用下容易发生犁沟效应,使

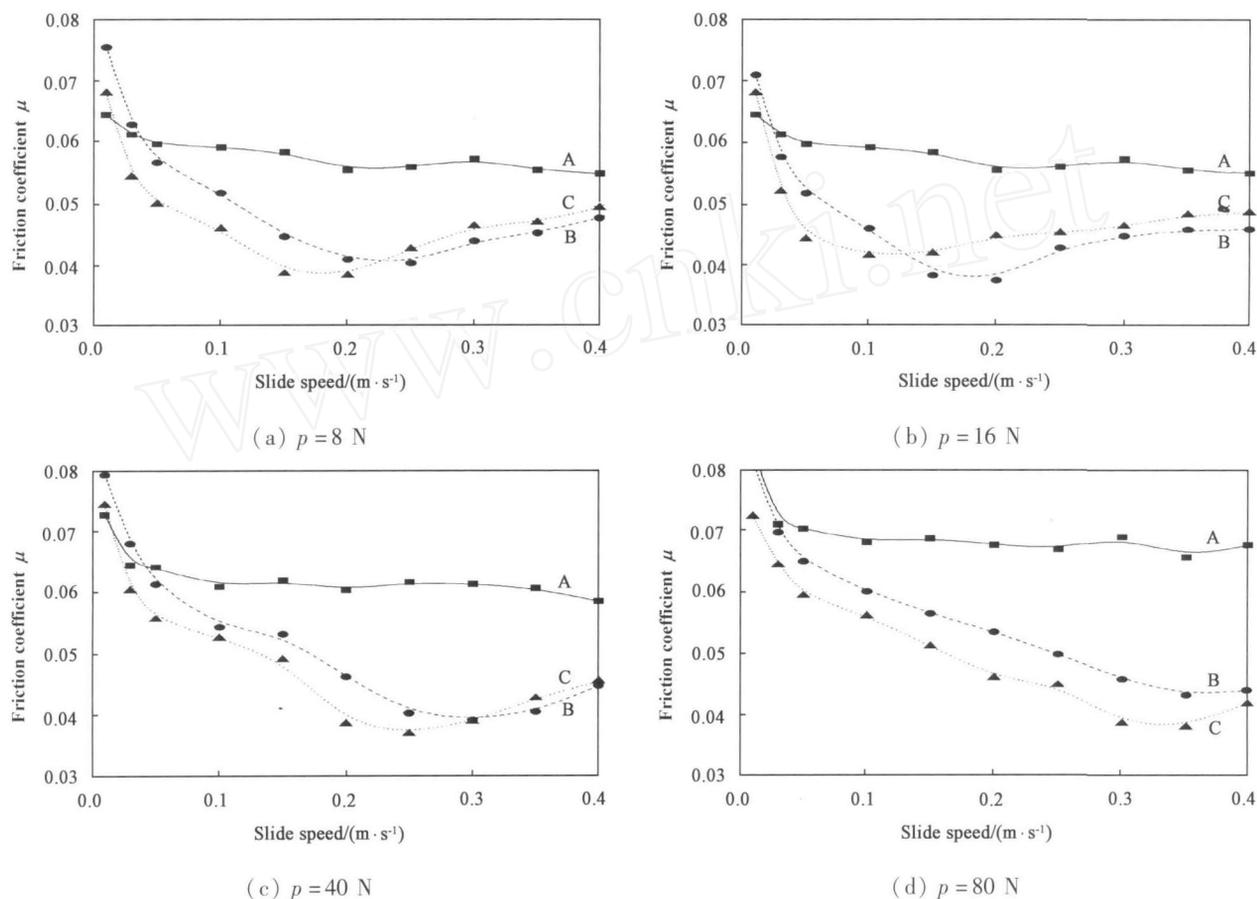


Fig 3 Stribeck curves of samples under water lubrication

图 3 不同摩擦副在水润滑下的 Stribeck 曲线

得摩擦系数和磨损量增大.

2.2.2 牛血清润滑下的摩擦学分析

牛血清润滑条件下试样的 Stribeck 曲线如图 4 所示. 与水润滑条件相比,普通 UHMW PE 试样的摩擦系数略有降低,原因在于牛血清溶液中含有较多的大分子物质,使得溶液具有较高的黏性,在摩擦过程中能黏附在摩擦副表面,降低摩擦系数.

牛血清润滑条件下,多孔 UHMW PE 的曲线同样表现出混合润滑区域和弹流区域,在低载条件下更为明显,原因在于牛血清溶液的黏度较高,摩擦过程中多孔 UHMW PE 试样表面生成的润滑膜较

厚,从而形成弹流润滑状态,降低摩擦系数. 对于亲水性能非常好的 PVA - H 而言,在低载荷下,牛血清润滑有着与水润滑类似的 Stribeck 曲线,但边界润滑区域缩小,混合润滑和流体润滑区域增加,而且该区域内摩擦系数波动较小,这说明 PVA - H 形成混合润滑或流体润滑的条件更低. 同时, PVA - H 的摩擦系数比多孔 UHMW PE 试样的略低,表明良好的可浸润性能有利于提高摩擦润滑性能.

随着载荷的增加,多孔 UHMW PE 和 PVA - H 的曲线也发生变化,但是与水润滑条件不同的是,其混合润滑区域和弹流润滑区域右移的趋势均较

慢,在较高载荷下仍有一定的混合润滑和流体润滑区域,而且混合润滑区域变宽,说明牛血清润滑液有着更好的承载能力,在较高载荷下仍可形成润滑膜,降低摩擦副间的摩擦系数及磨损行为。

对 Stribeck 曲线的进一步分析表明,运动过程中摩擦副的运动速度、载荷、润滑剂等条件对结果均有较大影响.要形成稳定的流体润滑区域,PVA - H 的运动参数需维持在 8 N (0.1 Mpa)和 0.15 m/s

或者 80 N (1.0 Mpa)和 0.25 m/s(牛血清润滑)以及 8 N 和 0.1 m/s 或者 80 N 和 0.35 m/s(水润滑),多孔 UHMW PE 试样达到流体动力润滑所需要的条件更为苛刻.而对于人体髌关节而言,其实际所受载荷约为 1.5 ~ 2.5 Mpa,运动速度小于 0.05 m/s,均与试验中形成流体动力润滑的条件有一定差距.为使 PVA - H 与摩擦副之间形成有效的润滑、减摩型“软垫轴承”系统,还需要进一步从试样自身的性

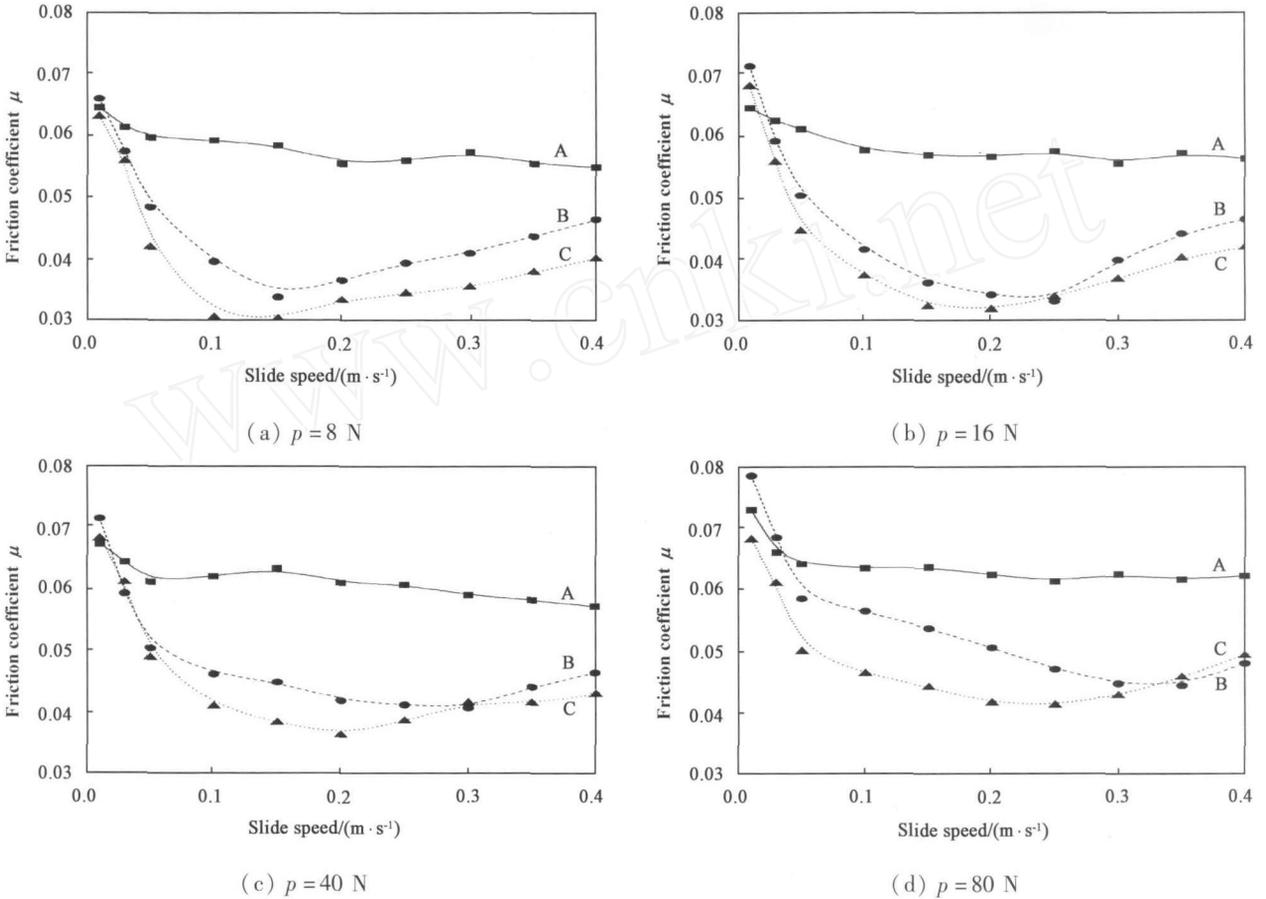


Fig 4 Sticbeck curves of samples under lubrication of BSA

图 4 不同试样在牛血清润滑下的 Stribeck 曲线

能以及润滑剂、摩擦副特性等方面进行研究。

3 结论

a 比较相同摩擦学条件下多孔 UHMW PE 和 PVA - H 的摩擦磨损特性:干摩擦时多孔 UHMW PE 具有较小的磨损量.润滑剂的加入大幅降低了摩擦副的磨损,对 PVA - H 磨损的影响尤为明显;

b 仿生 UHMW PE 的多孔结构具有储液能力,在一定的区域内能形成混合润滑区域;PVA - H 具有更好的亲水性能和多孔结构,更易形成流体

润滑区域,且形成的混合润滑区域和流体润滑区域较宽;牛血清润滑剂有助于混合润滑区域的形成;

c 人工软骨材料形成流体润滑的条件与人体实际情况有一定差距,还需从试样自身的性能以及润滑剂、摩擦副特性等方面开展进一步的研究。

参考文献:

[1] 葛世荣,王成焘. 人体生物摩擦学的研究现状与展望 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 186 - 191.
 Ge S R, Wang C T, State of the art and prospect of biotribology in human body[J]. Tribology, 2005, 25(2): 186 - 191.
 [2] 葛世荣. 人体生物摩擦学的基础科学问题 [J]. 中国科学基

- 金, 2005, 19(2): 74 - 79.
- Ge S R, The fundamental problems of biotribology in human body[J]. Bulletin of National Science Foundation of China, 2005, 19(2): 74 - 79.
- [3] 周仲荣. 关于我国生物摩擦学研究的思考 [J]. 机械工程学报, 2004, 40(5): 7 - 10.
- Zhou Z R, On Bio - tribology in China[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(5): 7 - 10.
- [4] 方建华, 陈波水, 董凌等. 生物摩擦学的研究现状和展望 [J]. 合成润滑材料, 2004, 31(2): 12 - 16.
- Fang J H, Chen B S, Dong L, Present research and prospect of biological tribology[J]. Synthetic Lubricants, 2004, 31(2): 12 - 16.
- [5] 熊党生, 张彦华, 徐嘉东. 氮离子注入超高分子量聚乙烯的生物摩擦学性能 [J]. 中国生物医学工程学报, 2001, 4: 380 - 384.
- Xiong D S, Zhang Y H, Xu J D, Biotribological properties of ion implanted UHMWPE [J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2001, 4: 380 - 384.
- [6] Ananthanarayan T V, Shutov F. Development of fabric sintering/compaction process to produce porous UHMW polyethylene composites [J]. Journal of Biomaterials Applications, 2001, 16: 139 - 148.
- [7] Shutov F, Ananthanarayan T V. Cellular UHMW polyethylene produced by non - foaming leaching technique: morphology and properties[J]. Journal of Cellular Plastic, 2002, 28: 163 - 176.
- [8] Hai Trieu, Syed Qutubuddin Poly(vinyl alcohol) hydrogels - 2 Effects of processing parameters on structure and properties [J]. Polymer, 1995, 36(13): 2 531 - 2 539.
- [9] 潘育松, 熊党生. 聚乙烯醇水凝胶的生物摩擦学研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2006, 26(2): 188 - 192.
- Pan Y S, Xiong D S Recent development on biotribology of poly (vinyl alcohol) hydrogel [J]. Tribology, 2006, 26 (2) : 188 - 192.
- [10] 郑裕东, 王迎军, 陈晓峰. 溶胶 - 凝胶法原位复合 PVA /HA 水凝胶的结构表征与性能研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(9): 1 735 - 1 738.
- Zhen Y D, Wang Y J, Chen X F. Characterization and properties of Poly (Vinyl Alcohol) /Hydroxylapatite hydrogels prepared by compound in situ with sol - gel method [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2005, 26 (9) : 1 735 - 1 738.
- [11] 吴刚, 张文光, 王成焘. 仿生 UHMWPE 软骨材料的制备和性能研究 [J]. 功能材料, 2007, 10(38): 1 694 - 1 697.
- Wu G, Zhang W G, Wang C T. Study on the UHMWPE cartilage materials based on T - L technique [J]. Journal of Functional Materials, 2007. 10(38): 1 694 - 1 697.

Tribological Property and Lubricant Mechanism of Biomimetic Artificial Cartilage Material

WU Gang¹, WANG Cheng - tao², ZHANG Wen - guang²

(1. College of Mechanical and Material Engineering, China Three Gorges University, Yichang Hubei 443002, China;

2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: PVA - H/HA composite and porous UHMWPE were prepared by in situ method and Template - Leaching, respectively. The friction and wear properties of two materials were comparatively studied under the same condition. The lubricating regimes of two materials sliding against stainless steel disc were investigated based on theoretical analysis of the relevant Stribeck curves. Both friction and wear loss of porous UHMWPE were higher than that of PVA - H/HA under dry sliding. While under lubrication, PVA - H/HA exhibited better self - lubricating performance than that of porous UHMWPE. Stribeck curves involving the hydro - dynamics lubrication regime were obtained by changing the sliding speed and loads. Hydro - dynamics lubrication regime was recognized on as shown on Stribeck curves of PVA - H/HA and porous UHMWPE. The hydro - dynamics lubrication zone was near to the valley of the plot of friction coefficient as function of sliding duration. The appearance of hydro - dynamics lubrication regime and its range was closely dependent on the loads, speed and lubricant. The Stribeck curve for stainless steel/PVA - H/HA pair showed a broader frictional coefficient valley and hydro - dynamics lubrication zone as well.

Key words: PVA - H/HA, UHMWPE, tribological property, lubricating mechanism

Author: WU Gang, male, born in 1978, Associate Professor, e - mail: wwwg2000@sjtu.org