

聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯/碳纳米管温敏水凝胶的制备及性能研究

李 月¹ 郭俊德² 付 兴³ 王贵松¹ 唐婧与¹ 董光能²

(1.中国工程物理研究院机械制造工艺研究所,绵阳 621999;2.西安交通大学机械工程学院,西安 710049;3.中国工程物理研究院总体工程研究所,绵阳 621999)

摘 要 为了降低人工关节材料的摩擦磨损,提高仿生滑液的润滑时长,将聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)温敏水凝胶与碳纳米管(CNT)相结合,制备了 PCEC/CNT 混合温敏水凝胶。通过流变学测试、缓释实验、摩擦磨损实验,对 PCEC/CNT 温敏水凝胶凝胶化时间、流变学性能、缓释润滑性能进行测试分析。结果表明:在 37℃ 条件下,PCEC/CNT 温敏水凝胶凝胶化(液态转固态)时间为 400s;PCEC/CNT 温敏水凝胶具有良好的缓释润滑性能,缓释液的摩擦系数比生理盐水的摩擦系数降低了 60% 左右,可有效地降低人工关节材料的摩擦磨损,可望延长人工滑液的润滑时长,为人工关节提供长效的润滑防护。

关键词 人工关节,温敏水凝胶,碳纳米管,流变学,缓释润滑性能

Research on preparation and performance of PCEC/CNT thermo-sensitive composite hydrogel

Li Yue¹ Guo Junde² Fu Xing³ Wang Guisong¹ Tang Jingyu¹ Dong Guangneng²

(1.Institute of Machinery Manufacturing Technology,CAEP,Mianyang 621999;
2.School of Mechanical Engineering,Xi'an Jiaotong University,Xi'an 710049;
3.Institute of Systems Engineering,CAEP,Mianyang 621999)

Abstract In order to reduce the friction and wear of artificial joint materials,and prolong the lubrication time of bionic synovial fluid,PCEC/CNT hybrid hydrogel was prepared by combining PCEC thermo-sensitive hydrogel with carbon nanotubes (CNT).The gelation time,rheological and slow-release lubrication properties of PCEC and PCEC/CNT hydrogels were tested by rheological test,slow-release test,friction and wear test.The results shown that the gelation time of the PCEC/CNT was 400 s at 37℃,and the PCEC/CNT had good slow-release properties.Through the friction and wear test,the friction coefficient of the sustained-release solution was reduced by about 60% compared with that of normal saline,which can effectively reduce the friction and wear of artificial joint materials,and can prolong the lubrication time of artificial synovial fluid.

Key words artificial joint, thermo-sensitive hydrogel, carbon nanotube, rheological property, slow release and lubrication

据不完全统计,全球每年髋关节置换已达 80 万例,随着我国人口老龄化,这一数值将呈现逐年上升的趋势^[1]。目前人工关节的使用寿命仅为 10~15 年左右,人工关节的失效将给骨关节炎患者带来二次病痛,而润滑不良是导致其失效的主要原因之一。降低人工关节的摩擦磨损,建立良好的润滑体系,是减少人工关节术后并发症,提高关节使用寿命的关

键措施之一。

为了减少人工关节的摩擦磨损,孙彦敏等^[2]利用等离子体处理技术在人工关节材料超高分子量聚乙烯(UHMWPE)表面镀类金刚石膜(DLC),结果表明此方法改善了材料的耐磨性。Chyr 等^[3]通过表面织构化技术,将织构应用于钴铬合金关节头表面,表面织构化可形成流体动压润滑,从而可降低关

节材料的磨损。随着人工关节低摩擦磨损和长寿命要求的提高,这些技术遇到了瓶颈,难以突破自身的局限,因此需要从人工关节润滑的方面进一步改善人工关节材料的摩擦性能。Kobayashi 等^[4]利用聚乙二醇(PEG)作为仿生滑液来改善人工关节材料 UHMWPE 的磨损问题,通过摩擦磨损实验证明,PEG 作为人工关节润滑剂具有较低的摩擦系数。Ghosh 等^[5]研究了白蛋白和球蛋白在陶瓷-聚乙烯结合植入物上的润滑性能,使用销盘摩擦测试其润滑性能,该项研究显示了白蛋白与球蛋白作为仿生滑液能够产生较低的摩擦系数。目前仿生滑液主要是通过注射的方式植入,但直接注射会导致润滑液润滑时效短,且多次注射也易使伤口受到感染。水凝胶由于其良好的生物相容性、降解性及良好的润滑特性,作为人工关节润滑材料具有良好的应用前景。而具有温敏性能的可注射聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)水凝胶不仅自润滑性能较好,还可以作为储存和缓慢释放润滑液的载体,表现出良好的缓释润滑性能^[6]。这主要是由于 PCEC 温敏水凝胶室温下呈液态,37℃ 体温条件下可形成凝胶固态,且凝胶具有大量的微孔隙结构,因此可以利用它来储存和缓慢释放润滑液,从而延长润滑时效。但纯 PCEC 温敏水凝胶存在凝化时间较长、力学性能不足等缺陷。因此,为了缩短凝胶化时间,提高凝胶的力学性能及摩擦学性能,本研究选取比强度高、耐热耐腐蚀、热稳定性好、热传导性能好的碳纳米管(CNT)作为 PCEC 水凝胶的增强相,制备 PCEC/CNT 混合水凝胶,有望提高可注射 PCEC 温敏水凝胶的性能。

1 实验部分

1.1 原料

己内酯单体(纯度>99%)、聚乙二醇(PEG,分析纯),Alorich 化学/生物试剂公司;异辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{OCt})_2$,纯度>95%),Sigma 公司;二氯甲烷、石油醚、共聚物提纯剂,均为分析纯,北京化学试剂公司。

1.2 实验方法

1.2.1 碳纳米管的制备

采用超声波方法进行分散处理:取 10mg 的碳纳米管材料于 1L 容量瓶中,选取乙醇溶剂定容,混合均匀。随后将容量瓶置于超声振荡器中振荡。

1.2.2 聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯/碳纳米管(PCEC/CNT)水凝胶的制备

PCEC/CNT 水凝胶的制备:将 ϵ -己内酯单体、聚乙二醇和异辛酸亚锡三者以一定的比例添加到烧瓶中,在干燥的氮气环境中油浴加热,温度 130℃,加热一定时间后冷却至室温。随后将生成物在足量的二氯甲烷中溶解,过量石油醚沉淀过滤;反复洗涤 3 次。洗涤后的共聚物置于通风橱中静置 24h,至石油醚挥发完全。最后将产物溶于蒸馏水中,离心洗涤后于 55℃ 下真空干燥至恒重,得到 PCEC 共聚物。选取了分散性能最好的 CNT 溶液作为 PCEC/CNT 的混合材料。将 CNT 溶液与 PCEC 共聚物按 1:1 的质量比混合,在振荡器中振荡 10min,使其充分溶解。溶解后的共混物在真空干燥箱中于 35℃ 下干燥 6h,使乙醇溶液挥发完全,得到 PCEC/CNT 混合物。

1.3 性能测试

利用流变仪(TA AR1500ex 型)对凝胶的流变学性能进行测试。应变扫描:运用振荡模式,设置恒定温度为 37℃,应变 γ 为 1%~200%,角频率 ω 为 1rad/s,观察储能模量 G' 与损耗模量 G'' 随着 γ 的变化。测定 PCEC、PCEC/CNT 的凝胶化时间,运用振荡模式,设定固定频率为 1Hz,应变振幅为 0.01%,温度设定为 37℃ 恒温,测定储能模量、损耗模量随时间的变化。

缓释性能实验:在盛放 PCEC/BSA、PCEC/CNT/BSA 凝胶样品的两支试管中分别加入 4mL 生理盐水(缓冲介质),在恒温水浴振荡容器(LSHZ-300 型)中进行释放实验,将恒温水浴振荡器的转速设定为 100r/min,温度设定为 37℃。每隔 1h 取样,并补充相同体积的生理盐水。通过 Brodford 法测得不同取样时间内的两种凝胶释放牛血清白蛋白(BSA)的释放量。

在多功能摩擦磨损机(CETR UMT-II 型)上进行摩擦磨损性能实验,采用往复模式。将 Al_2O_3 陶瓷球与 Co-Cr-Mo 合金盘作为摩擦配副,载荷为 5N,频率 2Hz,运行时间 30min。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

CNT 的分散情况决定其性能,分散越好,性能越好。为了不增添新物质,并能得到良好的分散效果,采用超声波方法进行分散处理。分别超声振荡

6h、12h、24h,得到 CNT 的分散情况,结果见图 1。

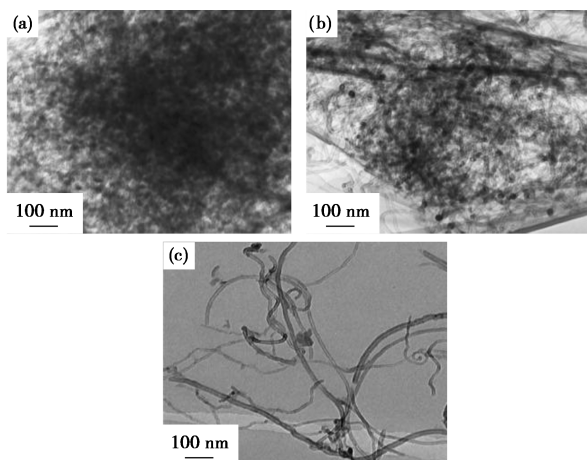


图1 不同超声时间下 CNT 的 TEM 图
[(a)超声 6h;(b)超声 12h;(c)超声 24h]

由图可得,超声 6h 的 CNT 分散性较差,有大量的团聚现象产生。随着超声时间的延长,CNT 逐渐分散。超声 24h 后,CNT 分散良好,能够看到明显的卷曲结构,具有典型的中空管状多壁结构,外径约为 10~50nm。

2.2 凝胶的流变学分析

通过流变学实验,测试 PCEC/CNT 和 PCEC 水凝胶的抗应变性能,结果见图 2。

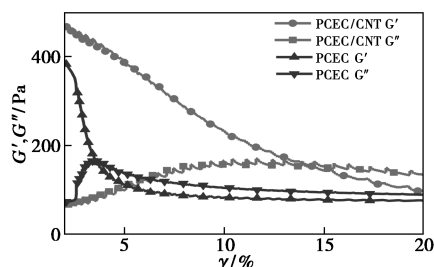


图2 γ 对 PCEC/CNT 和 PCEC 水凝胶 G' 和 G'' 的影响

由图可见,PCEC/CNT 和 PCEC 水凝胶的 G' 随 γ 的增大而减小, G'' 则先增加后减小。在初始阶段, G' 大于 G'' ,表现出典型的固态性质,随着 γ 的增大, G' 与 G'' 之差逐渐减小。最后 G'' 大于 G' ,表现出溶液状态。 G' 与 G'' 相等的点即为凝胶相变的临界点,此时的 γ 值为凝胶态转化为溶胶态所能承受的最大应变。另外,PCEC/CNT 水凝胶所能承受的最大 γ 为 14% 左右,而 PCEC 水凝胶所能承受的最大 γ 仅为 2%,其值仅为 PCEC/CNT 水凝胶的 1/7。CNT 的加入,提高了水凝胶结构的稳定性。

本实验还制备 35% 的 PCEC 溶液、PCEC/CNT 溶液,通过流变仪测定 G' 和 G'' 随着时间的变化,从

而测得具体的凝胶化时间,结果见图 3。

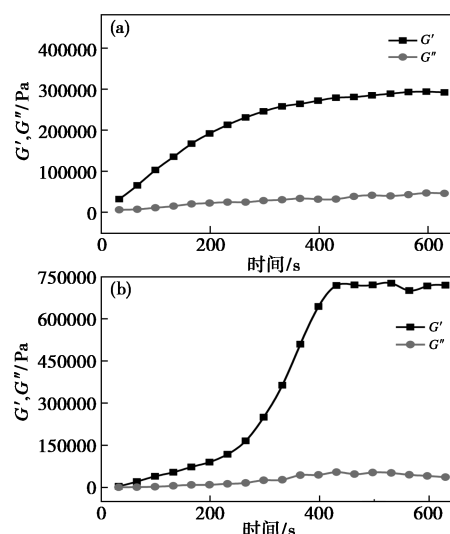


图3 时间对 PCEC 和 PCEC/CNT 溶液 G' 和 G'' 的影响
[(a)PCEC;(b)PCEC/CNT]

由图可得,随着时间的增加,在 37℃ 下,PCEC 溶液的 G' 在前 300s 迅速上升, G'' 也逐渐增大,最后趋于平缓。整个过程中, G' 大于 G'' ,表现出黏性特征,随着储能模量逐渐上升,PCEC 开始凝胶化。当 G' 和 G'' 同时趋于平稳时,说明 PCEC 已经完全凝胶化,即由液态完全转化为固态。由图 3(a) 可得,该振荡模式下,PCEC 溶液完全凝胶化的时间为 500s 左右。同理,由图 3(b) 可得,PCEC/CNT 溶液完全凝胶化的时间为 400s 左右。混合水凝胶的凝胶化时间要小于纯 PCEC 水凝胶,这主要是由于 CNT 的热传导性能好^[7-8],因此在相同的时间内的热传递率高于纯 PCEC,导致混合水凝胶的凝胶化时间要低于纯 PCEC 水凝胶。

2.3 凝胶的缓释性能分析

为了测定 PCEC/CNT 的缓释性能,将缓释性能良好的 PCEC 水凝胶作为对比。通过 Brodford 法测得不同取样时间内,PCEC 和 PCEC/CNT 这两种水凝胶释放 BSA 的量,结果见图 4。

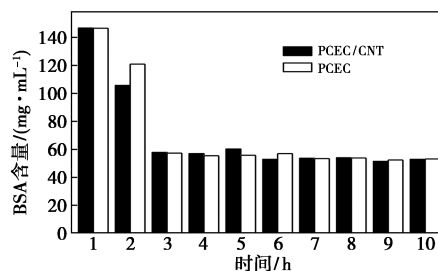


图4 时间对 PCEC 和 PCEC/CNT 水凝胶的 BSA 释放量的影响

由图可得,PCEC/CNT 水凝胶的释放规律与纯 PCEC 一致。在开始的 2h 内,会出现 BSA 的突释现象。第 1h 内,BSA 释放总量均为 $145\mu\text{g/mL}$ 左右。随着时间的延长,BSA 释放量降低,并趋于稳定。突释现象主要有两方面的原因:首先是由于 BSA 为亲水物质,将会与凝胶中的 $\text{C}=\text{O}$ 基团结合形成氢键。当结合位点出现饱和时,水凝胶中游离 BSA 量增加,导致了突释现象的产生。而另外的原因是由于释放初期,均匀分布在凝胶外层的 BSA 传质阻力较小,因此释放速率较快。但随着游离态及表层的 BSA 溶出,凝胶载体内部的 BSA 渗透压差减小,因此释放速度减慢并趋于稳定。前期研究已经证实 PCEC 温敏水凝胶具有良好的缓释性能^[7],通过缓释实验可以得到,PCEC/CNT 水凝胶与 PCEC 水凝胶具有相似的缓释性能,因此混合水凝胶也具有良好的缓释性能。

2.4 凝胶及其缓释液的润滑性能分析

为了得到缓释液和凝胶的润滑性能,选用与人体体液渗透压相同的生理盐水,取不同时间下的 PCEC 水凝胶、PCEC/CNT 水凝胶缓释液进行对比,并与凝胶态的 PCEC、PCEC/BSA 和 PCEC/CNT/BSA 对比,得到摩擦系数随时间的变化关系,结果见图 5 和图 6。

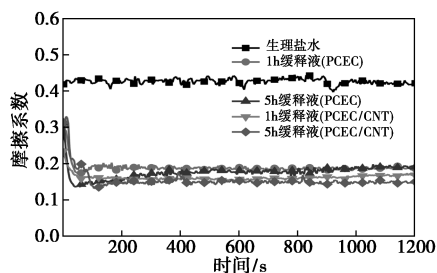


图 5 时间对不同缓释液摩擦系数的影响

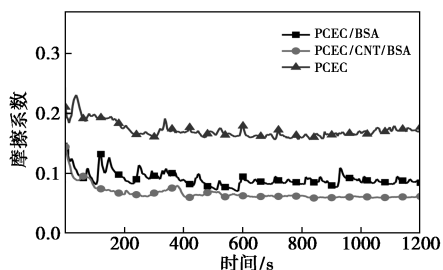


图 6 时间对 PCEC、PCEC/BSA 和 PCEC/CNT/BSA 水凝胶摩擦系数的影响

从图 5 可知,不同取样时间下纯 PCEC 水凝胶、PCEC/CNT 水凝胶缓释液的摩擦系数均低于生理盐水(缓释性能实验中的缓冲介质)。缓释液的平均

摩擦系数最大的仅为 0.19,最小值为 0.16,生理盐水的平均摩擦系数为 0.42,缓释液中摩擦系数最大的仅为生理盐水的 45%左右,最小的仅为生理盐水的 38%左右,比生理盐水的摩擦系数降低了 60%左右。另外,混合水凝胶缓释液的摩擦系数要略低于纯 PCEC 水凝胶。这主要是由于在缓释过程中,有少量凝胶碎片剥落。而 PCEC/CNT 剥落的凝胶碎片中含有 CNT,它能减少对摩擦副之间的直接接触;另一方面是由于 CNT 长径比大的特征,在摩擦过程中相当于“滚柱”,能起到良好的承载作用,从而降低了摩擦磨损^[9-11]。

由图 6 可得,纯 PCEC 水凝胶的摩擦系数要大于 PCEC/BSA 和 PCEC/CNT/BSA 水凝胶。其中,纯 PCEC 水凝胶的平均摩擦系数为 0.16,PCEC/BSA 水凝胶为 0.09,PCEC/CNT/BSA 水凝胶仅为 0.07。因此,BSA、CNT 的加入有利于降低摩擦系数。在摩擦磨损的过程中,BSA 容易在摩擦副间形成蛋白吸附膜,能有效地降低摩擦磨损^[12]。CNT 由于其较小的粒度及管状结构,能够很容易地进入对磨界面,在低载荷下形成微轴承而降低了摩擦^[13-14]。

在摩擦磨损实验后,对不同润滑液作为润滑介质后的磨损表面进行光镜测试,结果见图 7。

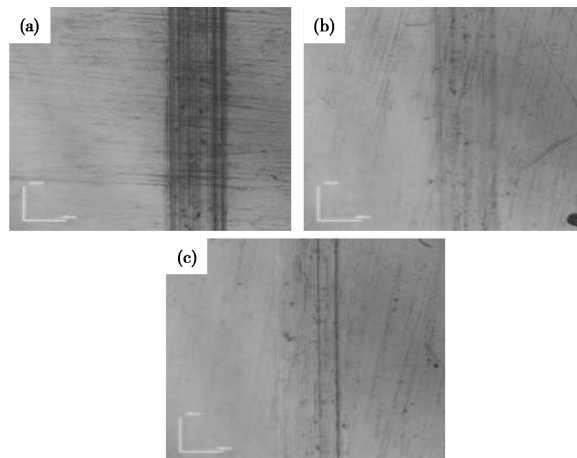


图 7 不同润滑液下磨损试样表面的磨损形貌图

[(a)生理盐水;(b)PCEC/BSA 水凝胶;
(c)PCEC/CNT/BSA 水凝胶]

由图可得,生理盐水润滑后的配副表面呈现明显的犁沟现象,CNT 混合水凝胶的磨损表面也有少量的犁沟产生,而 PCEC/BSA 水凝胶润滑后的表面较光滑。这主要是由于水凝胶由于具有自润滑性,能够降低滑移界面的摩擦系数^[15]。BSA 的加入,能够有效地形成蛋白吸附膜,降低摩擦磨损。PCEC/

CNT水凝胶润滑后的表面存在少量的犁沟现象,这主要是由于少量CNT存在团聚现象,在摩擦磨损过程中会增大磨损,形成犁沟^[16]。

3 结论

在37℃条件下,CNT的加入有利于缩短纯PCEC水凝胶凝胶化时间。通过PCEC、PCEC/CNT水凝胶的流变学实验和缓释润滑性能实验对比可知,混合水凝胶与纯PCEC水凝胶具有相似的缓释行为,但CNT的加入有利于增强水凝胶的抗应变性能以及缓释液、水凝胶的摩擦学性能。

参考文献

- [1] 李婷婷.人工关节材料摩擦学性能评价技术研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
 - [2] 孙彦敏,王庆良,张磊,等.超高分子量聚乙烯表面沉积类金刚石膜的摩擦磨损性能[J].中国表面工程,2010,23(6):45-50.
 - [3] Chyr A, Qiu M, Speltz J, et al. A patterned microtexture to reduce friction and increase longevity of prosthetic hip joints[J]. *Wear an International Journal on the Science & Technology of Friction Lubrication & Wear*, 2014, 315(1-2): 51-57.
 - [4] Kobayashi M, Koide T, Hyon S H. Tribological characteristics of polyethylene glycol (PEG) as a lubricant for wear resistance of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) in artificial knee joint[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2014, 38: 33-38.
 - [5] Ghosh S, Choudhury D, Pingguan-murphy B. Lubricating ability of albumin and globulin on artificial joint implants: a tribological perspective[J]. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2015, 10(2), DOI: 10.1504/IJSURFSE.2016.076516.
 - [6] 李月,郭俊德,王伟,等.PCEC水凝胶缓释BSA/CS的润滑性能[J].中国表面工程,2017,30(5):74-80.
 - [7] 李倩倩.碳纳米管接触热特性的分子动力学模拟[D].大连:大连理工大学,2016.
 - [8] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613.
 - [9] 崔立军,王义斌,修文军,等.碳纳米管/环氧树脂复合材料摩擦磨损性能的研究[J].玻璃/复合材料,2013(4):16-19.
 - [10] Zhang B, Xue Y, Qiang L, et al. Assembling of carbon nanotubes film responding to significant reduction wear and friction on steel surface[J]. *Applied Nanoscience*, 2017, 7: 835-842.
 - [11] Khalil W, Mohamed A, Bayoumi M, et al. Tribological properties of dispersed carbon nanotubes in lubricant[J]. *Fullerene Science & Technology*, 2016, 24(7): 479-485.
 - [12] 李月,郭俊德,董国忠,等.温敏水凝胶释放润滑液的摩擦学性能[J].西安交通大学学报,2017,51(4):16-22.
 - [13] 谢凤,李磊,葛世荣.新型碳纳米添加剂的摩擦学性能研究进展[J].润滑油,2013,28(3):61-64.
 - [14] 雷子恒.稀土改性碳纳米管自组装膜的制备及其摩擦学性能研究[D].上海:上海交通大学,2013.
 - [15] 刘国强,郭文清,刘志鲁,等.聚合物仿生润滑剂研究进展[J].摩擦学学报,2015,35(1):108-120.
 - [16] 李瑞,陆天扬.碳纳米管与石墨烯作为润滑油添加剂对界面摩擦磨损性能的影响[J].中国科技论文,2015(10):1123-1126.
- 收稿日期:2018-12-25
- ~~~~~
- (上接第240页)
- [38] Hui H, Zhang J, Lu K, et al. Characterization of acidosa edulis shoot shell and its biosorption of copper ions from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 357-364.
 - [39] Ngah W S W, Hanafiah M A K M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(10): 1168-1176.
 - [40] Ofomaja A E, Naidoo E B, Modise S J. Biosorption of copper (II) and lead (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(8): 1674-1685.
 - [41] Sulaymon A H, Mohammed A A, Al-Musawi T J. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(5): 3011-3023.
 - [42] 何环宇.重金属铜吸附优势菌株的筛选及其特性研究[D].成都:西南交通大学,2017.
 - [43] Liu X, Chen Z Q, Han B, et al. Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: optimization, equilibrium and kinetic studies[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 150: 251-259.
 - [44] Dávila-Guzmán N E, de Jesús Cerino-Córdova F, Soto-Regalado E, et al. Copper biosorption by spent coffee ground: equilibrium, kinetics, and mechanism[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2013, 41(6): 557-564.
 - [45] Tu C, Liu Y, Wei J, et al. Characterization and mechanism of copper biosorption by a highly copper-resistant fungal strain isolated from copper-polluted acidic orchard soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(25): 24965-24974.
 - [46] 安娜,梁运祥.阿维菌素发酵废菌丝体对Cu²⁺吸附机制的研究[J].环境科学与技术,2010,33(10):29-32.
 - [47] 宋慧平.趋磁细菌对贵金属离子的选择性吸附行为及溶液中金的回收研究[D].天津:天津大学,2007.
 - [48] Sayer J A, Gadd G M. Solubilization and transformation of insoluble inorganic metal compounds to insoluble metal oxalates by aspergillus niger[J]. *Mycological Research*, 1997, 101(6): 653-661.
 - [49] 秦玉春,关晓辉,王海涛,等.浮游球衣菌对Cu²⁺的吸附及生物吸附机理初探[J].环境科学学报,2008(5):892-896.
- 收稿日期:2019-06-23