

# PVA/HA 复合水凝胶的结构和摩擦学性能\*

沈艳秋 张德坤 葛世荣

(中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221116)

**摘要** 将聚乙烯醇 (PVA) 和纳米羟基磷灰石 (HA) 按一定比例共混, 采用反复冷冻-融化法制备出 PVA/HA 复合水凝胶. 观察了 PVA/HA 复合水凝胶的微观结构和晶态结构, 并在小牛血清稀释液润滑条件下进行了 PVA/HA 复合水凝胶与牛膝关节软骨的摩擦磨损试验. 结果表明: 随着冷冻-融化循环数的增加, PVA/HA 复合水凝胶结构中氢键的作用增强, 缠结结构链上的交联点增多, 复合水凝胶的结晶度也随之提高, 微孔结构趋于完整, 因而使其压缩刚度增大; PVA/HA 复合水凝胶与牛膝关节软骨的摩擦系数、接触变形和磨损量都随着冷冻-融化循环数的增加而显著减小, 使复合水凝胶的减摩擦性和耐磨性提高.

**关键词** 复合材料, 聚乙烯醇, 羟基磷灰石, 复合水凝胶, 微观结构, 摩擦性能

**分类号** R318

**文章编号** 1005-3093(2008)03-0257-05

## Research on the structure characterization and the biotribological behaviors of PVA/HA composite hydrogel

SHEN Yanqiu ZHANG Dekun GE Shirong\*\*

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50535050 and No.50405042, the Program for New Century Excellent Talents in University No.NCET-06-0479, and the Jiangsu Provincial Natural Science Foundation of China No.BK2005403 and No.BK2005019.

Manuscript received November 10, 2007; in revised form January 27, 2008.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0516)83590090, E-mail: gesr@cumt.edu.cn

**ABSTRACT** The poly (vinyl alcohol) and hydroxylapatite were blended in a certain proportion. The Poly (vinyl alcohol)/Hydroxylapatite (PVA/HA) composite hydrogel was prepared by reiterative freezing-thawing method. The microstructures of PVA/HA composite hydrogels were observed, and the crystal structures were characterized. The sliding wear tests between the PVA/HA composite hydrogel and bovine knee articular cartilage were performed in the diluted bovine serum solution. The results showed that the effects of the hydrogen bonds, the cross-linking points in the tangled construction and the crystallization of the PVA/HA composite hydrogel increase with the increasing of freezing-thawing cycles. Its network structures tend to perfect conditions, so the compression rigidity improves. The coefficient of friction, the contact deformation and the wear depth between the PVA/HA composite hydrogel and bovine knee articular cartilage are inversely proportional to the freezing-thawing cycles, so the friction-reducing and anti-wear properties improve.

**KEY WORDS** composites, poly (vinyl alcohol), hydroxyapatite, composite hydrogel, microstructure, friction property

近年来, 人们对医用聚乙烯醇水凝胶 (PVA) 作为人工关节软骨替代材料的研究增多, 因其属于微孔结构的亲水性材料<sup>[1]</sup>, 具有弹性高和与天然关节相近的吸收和渗出体液的力学特性<sup>[2]</sup>, 所以比其它人工合

成材料更接近人体软骨组织<sup>[3]</sup>. Hisatoshi Kobayashi 等<sup>[4]</sup>采用冷冻/融化法将 PVA 水凝胶和羟基磷灰石复合, 并在凝胶表面固定胶原蛋白制备出具有良好生物相容性的人工角膜. 但是, 聚乙烯醇水凝胶的严重不足使其机械强度比较低, 无法承受较大的载荷和长时间摩擦. 将生物活性羟基磷灰石 (HA) 与 PVA 共混, 可提高复合水凝胶的力学性能<sup>[5]</sup>, 也提高复合水凝胶的结晶度<sup>[6]</sup>. Nanao 等<sup>[7]</sup>发现在轻载荷作用和水润滑下的摩擦过程中, PVA 水凝胶显示出良好的润

\* 国家自然科学基金 (50535050, 50405042), 江苏省自然科学基金 (BK2005403, BK2005019) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0479) 资助项目.

2007 年 11 月 10 日收到初稿; 2008 年 1 月 27 日收到修改稿.

本文联系人: 葛世荣, 教授

滑性和较低的摩擦系数. Katta 等<sup>[8]</sup>发现 PVA/PVP 复合水凝胶在较大载荷作用下, 水凝胶表面的变形有助于在摩擦界面形成薄膜液体润滑而使摩擦系数降低. 但是目前掌握的聚乙烯醇水凝胶磨损性能的数据很少, 尤其在生物润滑介质中的摩擦磨损性能方面. 本文将聚乙烯醇和纳米羟基磷灰石共混, 用反复冷冻-融化的方法制备 PVA/HA 复合水凝胶, 研究冷冻-融化循环工艺对其结构和摩擦学性能的影响.

## 1 实验方法

将 15%(质量分数, 下同)的聚乙烯醇 (PVA, 型号为 20-99, 纯度  $\geq 95\%$ , 聚合度  $2000 \pm 50$ , 醇解度  $99.9\%$ ) 溶于去离子水中, 在温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$  的 HHS-7S 型恒温水浴箱中加热 4-6 h, 制成一定浓度的 PVA 水溶液. 在 PVA 水溶液中加入 1.0% 的纳米羟基磷灰石 (平均粒径  $R \leq 20\text{ nm}$ ) 成为复合溶液, 用 JJ 型电动搅拌器强力搅拌, 待混合均匀后放置在 CJ-1D 型超净工作台中静置脱泡, 然后将其倒入模具中冷冻成型. 在温度为  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  的 DW-FL90 型低温冷冻储存箱中冷冻 6-12 h 之后, 在室温下融化 2-4 h, 如此冷冻-融化分别重复 3、5、7 次制备出不同的 PVA/HA 复合水凝胶. 将 PVA/HA 复合水凝胶切成尺寸为  $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的长方体, 在温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的 DZF-6020 型真空干燥箱中干燥 12 h, 然后喷金处理, 在 S-3000N 型扫描电子显微镜下观察样品的形貌.

用 Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪测试 PVA/HA 复合水凝胶的 FTIR 谱. 将 PVA/HA 复合水凝胶切成小块, 加热使其融化制成薄膜, 用透射法分析试样, 扫描次数为 32, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ . 将 PVA/HA 复合水凝胶试样在室温 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下自然干燥 3-4 h 后, 用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪进行晶态结构分析. 实验条件: Cu 靶, 石墨弯晶单色器. X 射线管电压  $35\text{ kV}$ , 电流  $30\text{ mA}$ . 连续扫描, 扫描速率  $3^\circ/\text{min}$ , 采样间隔  $0.02^\circ$ . 在 UMT-2 摩擦磨损试验机上进行 PVA/HA 复合水凝胶与牛膝软骨配副的摩擦磨损性能试验, 滑动试样为天然软骨 (直径  $7.4\text{ mm}$ , 厚度  $3\text{ mm}$ ), 固定试样为 PVA/HA 复合水凝胶 (尺寸  $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ ); 软骨圆片沿着水凝胶长条方向往复滑动, 往复行程  $10\text{ mm}$ , 滑动速率  $4\text{ mm/s}$ , 平均接触压力  $0.58\text{ MPa}$ , 以 25% 稀释度的小牛血清溶液为润滑液, 磨损试验的持续时间为 1 h.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVA/HA 复合水凝胶的微观结构

从图 1 可以看出, 3 次冻融循环的 PVA/HA 复合水凝胶的交联度不高, 基本上没有形成网状结构, 只是形成了 PVA 基体与 HA 分散颗粒不均匀的共混结

构 (图 1a); 当冻融循环达到 5 次时, HA 粉体被 PVA 基体包覆, 网状结构基本上成形 (图 1b); 当冻融循环达到 7 次时, HA 颗粒均匀地分布在 PVA 基体中, 并被水凝胶很好地包覆, PVA 与 HA 的交联度增强, 形成了明显的三维网状结构 (图 1c).

### 2.2 PVA/HA 复合水凝胶物质结构

在纯 PVA 的红外光谱 (I) (图 2a) 上, 位于  $3395.0$ ,  $2942.9$  和  $1095.1\text{ cm}^{-1}$  的峰分别由  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CO}-$  基团伸缩振动所致, 位于  $1668.2\text{ cm}^{-1}$  的峰由  $-\text{C}=\text{C}-$  伸缩振动所致, 位于  $1444.5\text{ cm}^{-1}$  的峰由  $-\text{COH}-$  面内弯曲所致, 由此可确定该物质确实为聚乙烯醇水凝胶<sup>[9,10]</sup>. 同时, 位于  $3395.0\text{ cm}^{-1}$

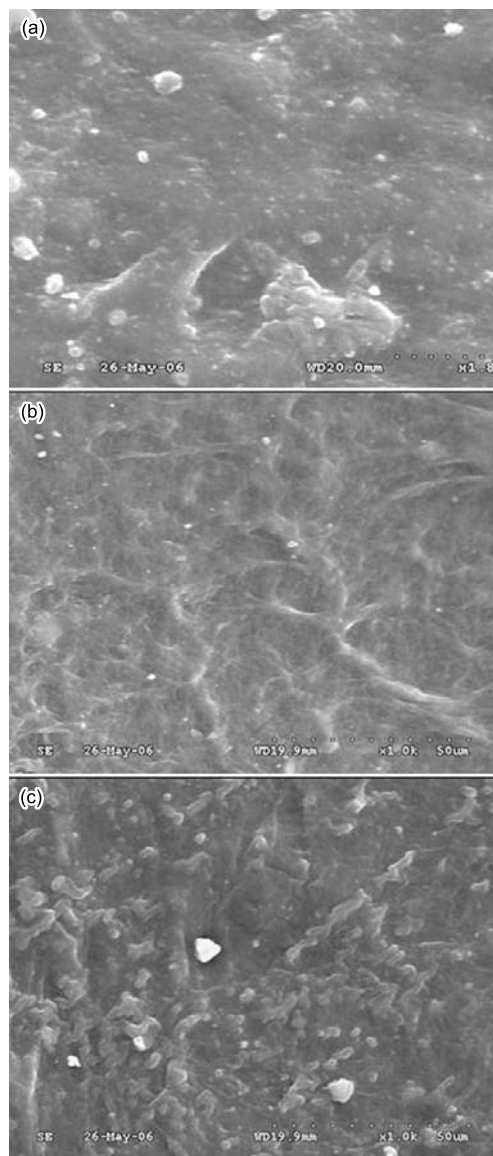


图 1 不同冻融循环的 PVA/HA 复合水凝胶的 SEM 照片

Fig.1 SEM pictures of PVA/HA composite hydrogel with various freezing-thawing cycles: (a) 3 cycles, ( $\times 1800$ ), (b) 5 cycles, ( $\times 1000$ ), (c) 7 cycles, ( $\times 1000$ )

的峰对应的—OH 基团吸收属于强吸收,表明该聚合物具有比较强的亲水性。

在 HA 的红外光谱 (II)(图 2a) 上,位于  $1037.5\text{ cm}^{-1}$  的峰是  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的反对称伸缩振动吸收峰,属于峰形尖锐的强吸收峰;位于  $962.4\text{ cm}^{-1}$  的峰是  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的对称伸缩振动吸收峰,也是很强的吸收峰,具有拉曼活性;位于  $629.6\text{ cm}^{-1}$  的峰是  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的不对称变角振动引起的,  $468.6\text{ cm}^{-1}$  谱峰是  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的对称变角振动引起的,二者均属于弱吸收峰<sup>[10-12]</sup>。

将 PVA 和 HA 的红外光谱与 PVA/HA 复合水凝胶的红外光谱 (III)(图 2a) 对比,—OH,—CH<sub>2</sub>—和—CO—基团伸缩振动引起的谱峰位置明显向低频方向迁移,分别为  $3372.8$ ,  $2940.6$  和  $1089.2\text{ cm}^{-1}$ 。其原因是,HA 的添加使 PVA/HA 复合水凝胶中的分散相 HA 与连续相 PVA 基体之间存在着较强的相互作用,HA 分子与 PVA 分子上羟基之间的氢键作用使羟基的振动转变能降低,振动频率下降。位于  $1051.9$  和  $565.4\text{ cm}^{-1}$  的峰分别属于磷酸根基团的伸缩振动峰和弯曲振动峰<sup>[12]</sup>。

随着冻融次数的增加,由—OH 基团伸缩振动引起的  $3395.0\text{ cm}^{-1}$  谱峰变宽(图 2b)。因为冷冻次数

愈多,PVA/HA 复合水凝胶分子结构中的氢键愈强,氢键效应使 O—H 的伸缩振动谱带变宽。当冻融 3 次时,没有明显的—C=C—振动吸收峰,冻融次数增至 5 次和 7 次,在  $1650\text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的—C=C—振动吸收峰,而且随着冻融次数增加,位于  $1051.9$  和  $565.4\text{ cm}^{-1}$  的磷酸根基团的伸缩振动和弯曲振动峰的形状也变得愈来愈尖锐,说明复合水凝胶的结晶程度随着冻融循环次数的增加而提高。

从纯聚乙烯醇水凝胶、纳米羟基磷灰石粉末以及 PVA/HA 复合水凝胶的 X 射线衍射图谱(图 3a) 可以看出,纯 HA 的衍射图谱(I) 在  $2\theta$  为  $25.82^\circ$ ,  $31.80^\circ$ ,  $32.86^\circ$  和  $39.82^\circ$  处的尖峰是 HA 的特征峰<sup>[13,14]</sup>;室温干燥的纯 PVA 水凝胶试样的衍射图谱(II) 在  $2\theta$  为  $18.84^\circ$  和  $39.48^\circ$  处的衍射峰是 PVA 的特征峰<sup>[6,10]</sup>。在 PVA/HA 复合水凝胶试样经室温干燥后的衍射图谱(III) 上,PVA 和 HA 组分的特征峰都有反映,但由于 HA 含量很低,图中 HA 组分的衍射峰强度明显弱于纯 HA 的衍射峰。

从不同冻融次数的 PVA/HA 复合水凝胶的衍射图谱(图 3b) 可以看出,随着冻融次数的增加,复合水凝胶特征峰的衍射强度逐渐增强,冻融 7 次时表征 PVA 和 HA 组分的特征峰形状最尖锐,说明其结晶

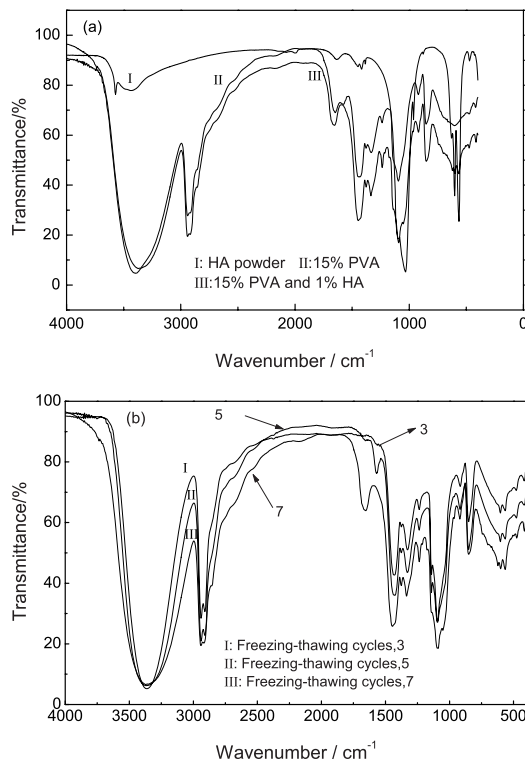


图 2 不同冻融循环次数的 PVA/HA 复合水凝胶的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of (a) pure PVA, HA particles and PVA/HA samples, (b) PVA/HA samples obtained from 3, 5 and 7 cycles of freezing-thawing

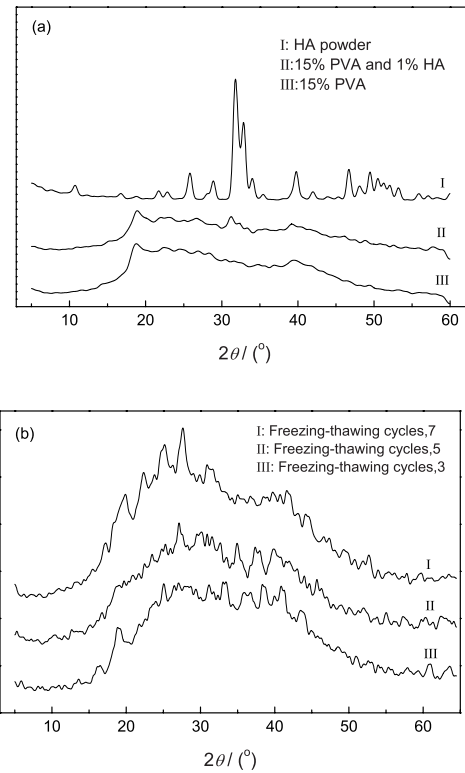


图 3 PVA/HA 复合水凝胶的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of (a) pure PVA, HA particles and PVA/HA samples, (b) PVA/HA samples obtained from 3, 5 and 7 cycles of freezing-thawing

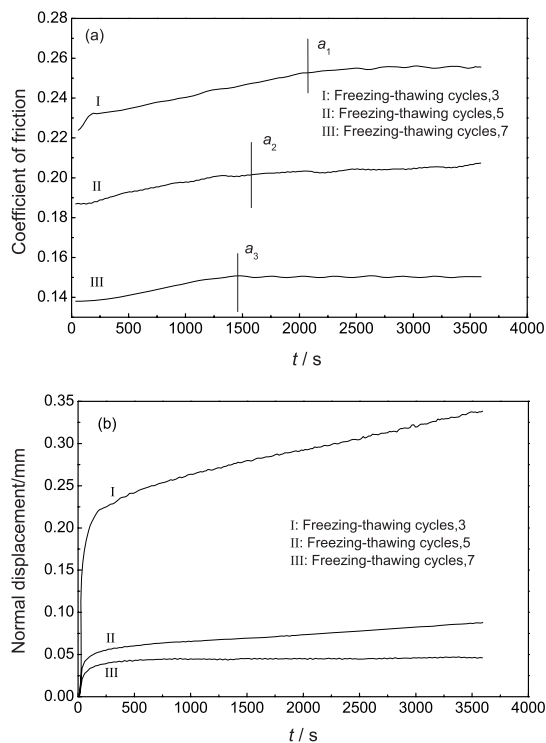


图4 PVA/HA 复合水凝胶与牛膝关节软骨的滑动摩擦系数和接触变形的变化曲线

Fig.4 Variations of friction coefficients and normal contact displacement of PVA/HA composite hydrogel against bovine knee articular cartilages. (a) Friction coefficients, (b) normal contact displacements

程度最高。冷冻降低了复合水凝胶分子链的运动速度,大分子链之间有较长的接触时间,从而使得链间羟侧基间有机会形成氢键缔合结构,并形成交联网络结构中的交联点<sup>[15]</sup>。将融化后的凝胶再次冷冻处理,就会在已形成的缠结链上形成新的缠结点,使交联程度提高。因此,随着冻融次数的增加,PVA/HA 复合水凝胶的交联度提高,结晶度提高,衍射图谱中的特征峰的尖锐度随之增强。

对红外光谱和 X 射线衍射谱的分析表明,纳米 HA 填充 PVA 之中以及增加冷冻-融化次数都在一定程度上提高了 PVA/HA 复合水凝胶的结晶度。结晶度愈大,晶区的范围愈大,材料的强度、硬度、刚度愈高,密度愈大,尺寸稳定性愈高,耐热性和耐化学性也愈好。

### 2.3 PVA/HA 复合水凝胶的摩擦磨损性能

图 4 是 PVA/HA 复合水凝胶与牛膝关节软骨配副的滑动摩擦系数和法向接触变形的试验曲线。在磨损过程中,水凝胶与天然软骨的摩擦系数逐渐升高,经过一段时间后达到基本稳定值(图 4a)。随着 PVA/HA 复合水凝胶冻融次数的增加,试样的摩擦

系数显著降低。3 次冻融水凝胶的稳定摩擦系数达到 0.25,而 5 次和 7 次冻融水凝胶的稳定摩擦系数分别降至 0.21 和 0.15。摩擦副的法向接触变形具有蠕变特征,即随着接触时间延长,接触变形呈现非线性增长(图 4b)。产生接触的初期,接触变形急速增大,随后缓慢增长。冻融 3 次的 PVA/HA 复合水凝胶在摩擦初期的接触变形(水凝胶和软骨变形之和)急速增至 0.157 mm,摩擦持续 1 h 后接触变形达到 0.339 mm。冻融 5 次的 PVA/HA 复合水凝胶的最大接触变形约为 0.088 mm;冻融 7 次的 PVA/HA 复合水凝胶的最大接触变形约为 0.046 mm。由此可见,冻融循环次数越多,复合水凝胶的压缩刚度越大,产生的接触变形越小。

冻融次数为 3、5、7 的 PVA/HA 复合水凝胶试样与牛膝关节软骨的磨损深度分别为 0.116、0.031 和 0.006 mm。可见,随着冷冻-融化次数的增加,PVA/HA 复合水凝胶的磨损深度显著减小。PVA/HA 复合水凝胶是一种多孔的网络结构,随着冻融循环次数的增多,PVA/HA 复合水凝胶的结晶度增强,网络的致密度趋于完善,微孔尺寸均匀,强度、硬度、刚度提高,密度大,尺寸稳定性好。在相同接触应力作用下 PVA/HA 复合水凝胶的压缩变形量小,PVA/HA 复合水凝胶与牛膝软骨之间的切向阻力减小,其减摩效果和耐磨性提高。

### 3 结 论

随着冷冻-融化次数的增加,PVA 与 HA 颗粒的包覆效果更好,分子链间的结合更紧密,PVA/HA 复合水凝胶的交联度提高,网络结构趋于完善。PVA/HA 复合水凝胶中分散相 HA 与连续相 PVA 基体之间有较强的相互作用,随着冷冻-融化次数的增加,复合水凝胶中氢键的作用增强,其结晶程度也随之增强,相应地其强度、硬度和刚度等力学性能提高。PVA/HA 复合水凝胶的网络状微观结构愈完善,其力学性能愈好,摩擦系数和法向变形愈小,耐磨性能提高。

### 参 考 文 献

- JI Bing, GAO Jin, MA Yuanzheng, Manufacture of prosthetic nucleus and analysis of stress-relaxation properties, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **27**(5), 589(2005)  
(冀冰,高瑾,马远征,髓核假体的制备及应力松弛特性的影响分析,北京科技大学学报, **27**(5), 589(2005))
- GU Zhengqiu, XIAO Jiumei, ZHANG Xianghong, The development of a kind of artificial articular cartilage PVA hydrogel, *Journal of Biomedical Engineering*, **16**(1), 13(1999)  
(顾正秋,肖久梅,张湘虹,人工软骨材料-聚乙烯醇水凝胶的研制,生物医学工程学杂志, **16**(1), 13 (1999))

- 3 Z.Q.GU, J.M.Xiao, The Development of artificial cartilage PVA hydrogel, *Bio-Medical Materials and Engineering*, **8**(1), 75(1998)
- 4 Hisatoshi Kobayashi, Masabumi Kato, Tetsushi Taguchi. Collagen immobilized PVA hydrogel-hydroxyapatite composites prepared by kneading methods as a material for peripheral cuff of artificial cornea, *Materials Science and Engineering*, **24**, 729(2004)
- 5 WANG Yingjun, LIU Qing, WU Gang, The compound-ing in situ by precipitation of Poly(vinyl alcohol) hydro-gel with hydroxyapatite and investigation on the structure and properties, *Chinese Journal of Biomedical Engineer-ing*, **24**(2), 150(2005)  
(王迎军, 刘青, 吴刚, 沉淀法原位复合聚乙烯醇(PVA)/羟基磷灰石(HA)水凝胶的结构与性能研究, *中国生物医学工程学报*, **24**(2), 150(2005))
- 6 ZHENG Yudong, WANG Yingjun, CHEN Xiaofeng, Characterization and properties of poly(vinyl alco-hol)/hydroxylapatite hydrogels prepared by compound in situ with sol-gel method, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **26**(9), 1735(2005)  
(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, *高等学校化学学报*, **26**(9), 1735(2005))
- 7 H.Nanao, S.Hosokawa, S.Mori, Relation between molec-ular structure of gels and friction properties under low load in water, *Japanese Society of Tribologists*, **46**(12), 968(2001)
- 8 J.K.Katta, M.S.Marcolongo, A.M.Lowrnan, Friction and wear characteristics of PVA/PVP hydrogels as synthetic articular cartilage, *IEEE*, **4**, 142(2004)
- 9 SONG Ming, MA Huimin, HUANG Yuexian, An analysis of polyvinyl alcohol, *Chemistry*, **9**, 27(1996)  
(宋明, 马会民, 黄月仙, 聚乙烯醇分析, *化学通报*, **9**, 27(1996))
- 10 S.Mollazadeh, J.Javadpour, A.Khavandi, In situ synthe-sis and characterization of nano-size hydroxyapatite in poly(vinyl alcohol) matrix, *Ceramics International*, **33**(8), 1579(2007)
- 11 Claire Richard, Ghislain Guyot, Agnès Rivaton, Olga Tru-betskaya, Oleg Trubetskoj, Luciano Cavani and Claudio Ciavatta, Spectroscopic approach for elucidation of struc-tural peculiarities of andisol soil humic acid fractionated by SEC-PAGE setup, *Geoderma*, **142**(1-2), 210(2007)
- 12 Prajakta R. Patil, Satyawati S., Joshi Polymerized organic-inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide, *Materials Chemistry and Physics*, **105**(2-3), 354(2007)
- 13 Elena Landi, Anna Tampieri, Giancarlo Celotti, Simone Sprio, Monica Sandri, Giandomenico Logroscino, Sr-substituted hydroxyapatites for osteoporotic bone replace-ment, *Acta Biomaterialia*, **3**(6), 961(2007)
- 14 R.M.Trommer, L.A.Santos, C.P.Bergmann, Alternative technique for hydroxyapatite coatings, *Surface and Coat-ings Technology*, **201**(24), 9587(2007)
- 15 LIU Mingzhu, CHENG Rongshi, QIAN Renyuan, Investi-gation of swelling property of Poly(vinyl alcohol) hydrogel, *Acta Polymerica Sinica*, **2**, 234(1996)  
(柳明珠, 程颀时, 钱人元, 聚乙烯醇水凝胶溶胀特性研究, *高分子学报*, **2**, 234(1996))