

DOI: [10.16078/j.tribology.2018.03.008](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.03.008)

两亲性氧化石墨烯/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)复合水凝胶的制备及介质调控的摩擦学性能研究

荣明明^{1,2}, 麻拴红^{1*}, 蔡美荣¹, 周峰^{1*}

(1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为解决水凝胶在溶剂中机械强度差的问题, 同时保持其表面低摩擦特性以满足软物质材料的润滑需求, 文中通过使用N,N-二甲基甲酰胺/水(DMF/H₂O)混合溶剂, 采用一步聚合法制备得到氧化石墨烯增强的两亲性氧化石墨烯/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)复合水凝胶材料. 利用流变仪测试了复合水凝胶材料的机械性能, 结果表明疏水性组分聚甲基丙烯酸甲酯的对复合水凝胶起到了明显的增强作用. 系统考察了氧化石墨烯/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)复合水凝胶材料分别在不同亲疏水单体比例和不同DMF/H₂O混合比例溶剂中的溶胀和摩擦性能, 结果表明两亲性复合水凝胶具有明显的介质响应行为, 从而实现在不同溶剂环境下摩擦性能的调控.

关键词: 两亲性复合水凝胶; 介质响应性; 摩擦调控

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2018)03-0309-10

Preparation of Amphipathic Graphene Oxide/Poly(acrylic acid-methyl methacrylate) Composite Hydrogel and the Study on Its Tribological Property Under Media Regulation

RONG Mingming^{1,2}, MA Shuanhong^{1*}, CAI Meirong¹, ZHOU Feng^{1*}

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

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to address the problem of poor mechanical strength of hydrogels in solvents and maintaining its property of low surface friction coefficient to meet the requirements for bio-lubrication materials, the amphipathic graphene oxide/poly(acrylic acid-methyl methacrylate) composite hydrogel which is enhanced by graphene oxide was prepared by one-step polymerization method in N,N-Dimethylformamide/pure water(DMF/H₂O) mixed solvent. The rheometer was used to test the mechanical property of composite hydrogel material. The results showed the hydrophobic content of PMMA polymer chains can significantly enhance the mechanical strength of composite hydrogel. Furthermore, by changing the ratios of hydrophilic-hydrophobic segments in composite hydrogel network as well as the DMF/H₂O mixed solvent respectively, the swelling and tribological properties of graphene oxide/poly(acrylic acid-methyl methacrylate) composite hydrogel were tested. The experimental results exhibited that the amphipathic

Received 7 March 2018, revised 12 March 2018, accepted 14 March 2018, available online 28 May 2018.

*Corresponding author. E-mail: mashuanhong@licp.cas.cn; zhoul@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968466.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51705507) and CAS (QYZDYSSW-JSC013).

国家自然科学基金项目(51705507)和中科院前沿局项目(QYZDYSSW-JSC013)资助.

composite hydrogel possesses obvious media responsive behavior so that the tunable friction property under different solvents can be realized.

Key words: amphipathic composite hydrogel; solvent responsiveness; friction control

水凝胶是由亲水性聚合物构成的三维高分子网络结构,它可以吸收大量的水,从而表现出“软”与“湿”的特性^[1].制备水凝胶可选用的聚合单体以及制备方法多样化,使得水凝胶材料具有高度的可设计性.通过合理的网络结构设计可得到具有不同环境刺激响应的智能水凝胶^[2-4]、可用于生物组织工程^[5-6]和可控药物运输载体^[7]的生物相容性水凝胶.事实上,人体关节软骨本质上也是由纤维胶原和蛋白多糖组成的水凝胶材料而构成的,它与存在于关节腔的关节滑液相互配合,从而实现高机械承载下(3~18 MPa)的低摩擦特性(摩擦系数为 0.001~0.030).水凝胶材料特有的湿、软、滑特性使得其在生物润滑领域具有重要的应用前景^[8].近10年来,研究水凝胶材料的润滑性能成为材料学领域的一个重要方向.Gong等^[9-10]设计出了可以实现表面超低摩擦系数的双网络结构水凝胶,并进一步探究了其表面摩擦机理,发现摩擦行为与水凝胶表面化学结构和测试环境具有密切关系.深度探究水凝胶表面的摩擦性能,开发具有低摩擦,高承载及耐溶剂特性的水凝胶材料,成为生物学及医学领域一个重要的前沿性研究课题.

水凝胶材料网络的亲水本质使得其能够吸收大量的水分子,发生溶胀,表现出“湿软滑”特性,但同时,凝胶的溶胀会导致机械强度下降.因此,如何保持水凝胶材料在溶剂中的机械稳定性是一个难题.由于传统的水凝胶材料承载及抗磨性能均较差,无法满足生物润滑的技术要求.近10年来,研究人员已经发展了多种方法来解决水凝胶材料在溶剂中力学性能差的问题,并制备出了一系列新型水凝胶材料,例如有机无机纳米复合水凝胶^[11]、双网络水凝胶^[12]及结构化层状水凝胶^[13]等.其中,文献报道指出在水凝胶材料中添加氧化石墨烯(GO),GO与水凝胶的聚合物网络通过氢键等作用力形成交联点,从而可以有效改善网络的机械强度^[14-17].由此在之前的工作中,我们制备了聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)/氧化石墨烯(GO)复合水凝胶,其中GO起到了明显的增强作用.并且通过改变外界环境刺激如温度和自身水凝胶成分比例,调节了水凝胶表面的摩擦行为,得到了一种具有一定强度的新型温敏性智能摩擦软材料^[18].但同时也存在 PNIPAM/GO 在水中溶胀度过大导致材料机械强度差

的问题,因此通过添加氧化石墨烯来改善水凝胶材料的机械模量,也不能完全解决问题.相关报道指出,通过在水凝胶三维网络中引入疏水性结构单元可有效抑制因吸水溶胀而诱发的体积膨胀效应^[19],进而在一定程度上维持了水凝胶材料的机械模量稳定.总之,利用疏水结构单元维持凝胶的机械强度和亲水结构单元易水化特征维持凝胶表面的低摩擦特性,可能是解决问题的一条思路^[20-21].

本文中,我们报道一种新型的氧化石墨烯/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)(GO/P(AAc-MMA))两性复合水凝胶材料,研究了复合水凝胶材料在不同溶剂体系中的机械性能、溶胀性能和摩擦学性能,对于发展机械性能和润滑性能可控的摩擦学材料具有重要的意义.

1 试验部分

1.1 试验材料及制备

1.1.1 试验试剂

丙烯酸(Acrylic acid, AAc), 99%, Sigma-Aldrich 公司; 甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 过硫酸钾(Potassium persulfate, KPS), 化学纯, 天津化学试剂有限公司产品; N,N-亚甲基双丙烯酰胺(Methylene-bis-acrylamide, MBA), 99%, Sigma-Aldrich 公司; N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethyl formamide, DMF), 化学纯, 天津化学试剂有限公司产品; 所有试验用水均为蒸馏水.

1.1.2 水溶性的氧化石墨烯的制备

本文中采用Hummers法^[22]制备氧化石墨烯(GO).将220 mL浓硫酸加入三口圆底烧瓶中,并将圆底烧瓶置于冰浴中冷却至0℃.随后,缓慢加入9.8 g石墨粉和5 g硝酸钠,并保持剧烈搅拌,得到分散均匀的悬浮液.将30 g高锰酸钾缓慢加入到悬浮液中,并保持体系温度不要超过20℃.移开冰浴,保持悬浮液温度在室温范围内1 h.随着反应的进行,混合溶液黏度逐渐增加,气泡减少,最后得到棕灰色糊状物.反应结束后,将500 mL水缓慢搅拌加入到产物中,稀释后的悬浮液呈褐色,维持温度15 min后,再次用温水稀释悬浮液,并用质量分数为3%的双氧水进行处理,以还原剩余的高锰酸钾和二氧化锰变为无色的可溶性硫酸锰.双氧

水处理后, 悬浮液呈亮黄色. 在恒温条件下, 过滤悬浮液得到黄褐色的滤饼. 用大量温水多次洗涤滤饼后, 按质量分数0.5%将滤饼分散水中, 进行多次离心, 直到离心液pH变为中性. 收集离心得到的产物, 以一定量五氧化二磷为干燥剂, 在40 °C环境下进行真空干燥, 得到固态氧化石墨烯. 我们将其配置成质量分数为7.5%的GO水溶液备用.

根据图1(a, L)所示, 合成后的质量分数为7.5%的

GO悬浮液在静置72 h后未见分层, 且溶液颜色均匀为不透明棕黑色, 说明GO可以在水中保持稳定均匀地分散. 将悬浮液稀释20倍后[图1(a, R)], GO悬浮液颜色变为透明浅棕黄色, 静置72 h后溶液仍保持透明, 无明显沉淀, 说明氧化还原法制备的GO悬浮液具有良好的稳定性. GO的AFM形貌测试结果表明, 制备得到的GO呈现片层状态[图1(b)]. 根据轮廓跟踪曲线[图1(c)]可知, GO片层的厚度大约为1 nm左右.

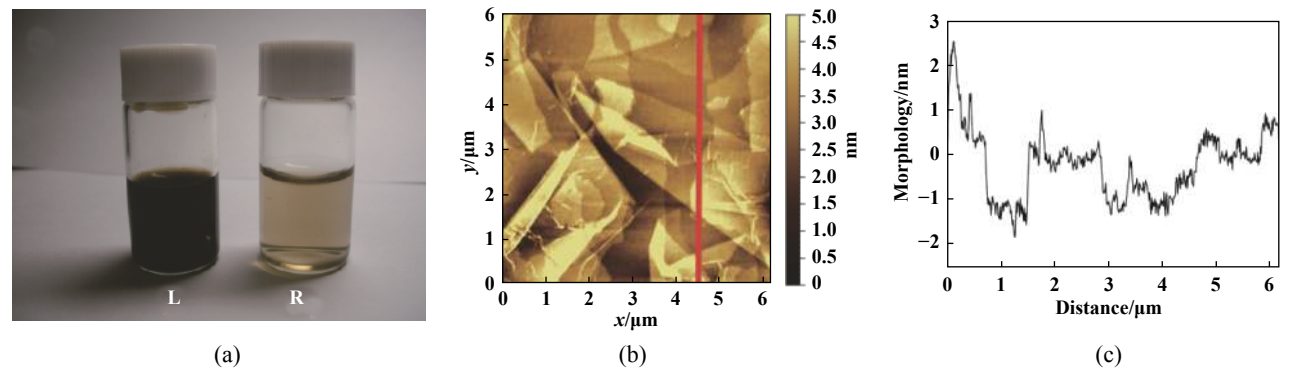


Fig. 1 (a) The as-prepared water soluble GO after resting for 72h . (L): 7.5% GO solution; (R): 0.375% GO solution; (b) AFM showing the morphology of GO sheets; (c) the tracking curve showing the profile of GO sheets

图 1 静置72 h后的GO水溶液照片. (左边)7.5% GO溶液;(右边)0.375% GO溶液; (b)GO的AFM扫描形貌图和 (c)与形貌对应的轮廓追踪曲线

1.1.3 两亲性水凝胶成型模具的制备

制备水凝胶的模具主要是将固态聚二甲基硅烷(PDMS)容器中的硅片表面进行疏水改性, 具体操作如图2所示. PDMS由商用的硅烷预聚体(SYLGARD 184, Dow Corning)制备, 预聚体和固化剂以10:1的比例配成混合液, 抽真空30 min除去溶液中气泡. 后将混合液倒入干净的玻璃容器中80 °C热处理2 h, 形成了一层表面平整的厚度为1 mm的PDMS基层. 接着将一片清洗后的直径18 cm的硅片放在固化后的PDMS

基底层上. 室温条件下, 采用抽真空气相沉积法, 将1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷($C_8H_4Cl_3F_{13}Si$)组装在硅片表面. 采用上述方法, 在氟化硅片表面固化另一层厚度为3 mm的PDMS层. 沿中心区域将PDMS片以7 cm×7 cm×0.3 cm尺寸从氟化硅片表面剥离, 得到制备两亲性水凝胶的模具.

1.1.4 两亲性氧化石墨烯/聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)复合水凝胶的制备

取7.5 ml GO水溶液(7.5%)和7.5 ml DMF溶剂混

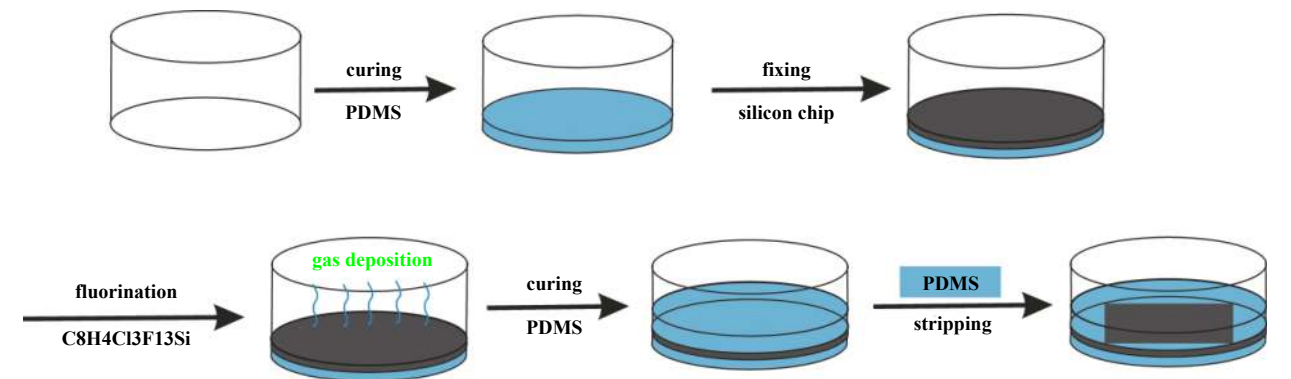


Fig. 2 Schematic diagram showing the preparation process of amphiphilic composite hydrogel mould

图 2 两亲性复合水凝胶模具制备过程示意图

合均匀,向混合溶液中加入不同质量比的丙烯酸(AAc)和甲基丙烯酸甲酯(MMA),在冰浴中搅拌均匀.接着加入0.02 g过硫酸钾(KPS)引发剂和0.01 g亚甲基丙烯酰胺(MBA)交联剂,在冰浴中搅拌30 min形成均匀黑色混合溶液.向混合溶液通入高纯氮气除氧3 min,并快速将溶液转移到水凝胶模具中,进行无氧密封,于70 ℃条件下反应3 h得到两亲性GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶.我们用GO/P(AAc_x-MMA_y)标记不同单体比例样品,其中 x 表示PAAc质量, y 表示PMMA质量.

1.2 试验测试

1.2.1 溶胀性能测试

通过水凝胶在溶剂中溶胀平衡时与干燥后的质量比来表征其溶胀性能.将GO/P(AAc-MMA)水凝胶从模具中剥离后,将其浸泡在相应H₂O和DMF混合溶剂中一周,期间每12 h更换一次溶剂,除去未反应的单体.将制备得到的GO/P(AAc_{1.2}-MMA_{1.4})水凝胶(质量比AAc:MMA=1.2 g:1.4 g)切成2 cm×2 cm×0.3 cm尺寸的待测样品,将其浸泡入DMF、H₂O及DMF/H₂O的混合溶剂中至溶胀平衡记录当前质量,随后将样品放在指定温度下干燥直到完全失去溶剂,测其干态下质量.将不同单体质量比GO/P(AAc_x-MMA_y)水凝胶(AAc:MMA=1.2g:1.4g; 1.4 g:1.2 g; 1.8 g:0.8 g; 2.0 g:0.6 g; 2.6 g:0.0 g)同样切成2 cm×2 cm×0.3 cm尺寸的待测样品,后放入H₂O中至溶胀平衡记录当前质量,随后将样品放在指定温度下干燥直到完全失水,测其干态下质量.其中,每个样品平行测量3次.样品溶胀率为 $D\% = W_t/W_d$,其中 W_t 为指定温度干燥状态下水凝胶质量, W_d 为室温下达到溶胀平衡状态时水凝胶的质量.

1.2.2 摩擦学性能测试

采用14-FW静动摩擦试验机(HEIDON Co, Ltd)考察水凝胶材料的摩擦学性能.摩擦副接触方式为面-面(水凝胶-水凝胶)接触,滑动方式为往复运动,润滑介质为纯水或水/DMF混合溶剂,载荷为0.1、0.25、0.5、1、2、3和4 N.将2 cm×2 cm×0.3 cm水凝胶块固定于上托盘作为摩擦副,将3 cm×5 cm×0.5 cm水凝胶块固定于底盘作为测试基底,以17 cm/min的滑动速度进行摩擦学测试.摩擦学性能测试之前,所有样品都在相应溶剂中浸泡达到溶胀平衡.

1.2.3 流变学性能测试

采用商用流变仪(HAKKE, RS600, Germany)测试水凝胶样品的机械性能.待水凝胶样品在不同溶剂中达到溶胀平衡后,将其切成直径为35 mm的圆盘状,

并固定于流变仪的底盘,底盘中加入相应溶剂.测试中振动频率选择为1 Hz,工作转子直径为35 mm,水凝胶片与转子之间的间隙为1 mm,剪切应力从0.1 Pa到100 Pa.

2 结果与讨论

2.1 两亲性复合水凝胶的成型及其在DMF和H₂O溶剂中的可逆溶胀行为

将不同质量比的丙烯酸(AAc)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体溶于DMF/H₂O混合溶剂中,通过加热引发自由基聚合,化学交联得到两亲性聚(丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)(P(AAc-MMA))复合水凝胶.其间,由于氧化石墨烯片(GO)可在聚合物溶液中稳定存在,其在聚合过程中很容易原位掺杂到水凝胶网络之中,形成GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶,结构如图3(a)所示.二维的GO纳米片层通过氢键与聚合物网络形成物理交联点,并与化学交联点起到协同作用,以此增加水凝胶体系的机械强度^[23].由于DMF对于PAAc和PMMA聚合物都属于良溶剂,GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶的聚合物链段在DMF中可以充分伸展,形成膨胀的网络结构,吸收大量DMF溶剂分子并发生溶胀.在纯水介质中,PAAc聚合链段因亲水而吸水溶胀,PMMA链段因疏水而憎水,导致水凝胶网络整体溶胀度下降.如图3(b)所示,GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})复合水凝胶在纯DMF溶剂中溶胀率可达到14以上,而纯水中浸泡并达到溶胀平衡后,其溶胀率降低了大约90%,体积收缩至之前的1/12[见图3(c)].在经过6次DMF-H₂O浸泡循环后,凝胶在水中的溶胀率有轻微提高,这是由于在DMF溶液中多次浸泡后,有机溶剂分子在凝胶网络中有一定的累积,从而提高了其在纯水中的溶胀率.两亲性GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶在DMF和H₂O中可逆的溶胀行为说明了此凝胶材料具有优异的溶剂响应性.

2.2 两亲性复合水凝胶的模量变化

此两亲性复合水凝胶与单一亲水网络结构水凝胶相比,其力学性能会有明显提高.如图4(a)所示,在纯水中达到溶胀平衡后,无PMMA的GO/P(AAc_{2.6}-MMA₀)水凝胶的储能模量仅为约 2×10^3 Pa,其数值远远低于GO/P(AAc_{1.8}-MMA_{0.8})的储能模量(6×10^3 Pa).这是由于随着凝胶网络中PMMA链段增多,疏水相互作用增强,形成有效疏水微区,成为第三种物理交联点,从而进一步提高水凝胶的机械强度^[24].随着PMMA含量从0.8增长至1.4而PAAc的含量从1.8降至1.2时,水凝胶

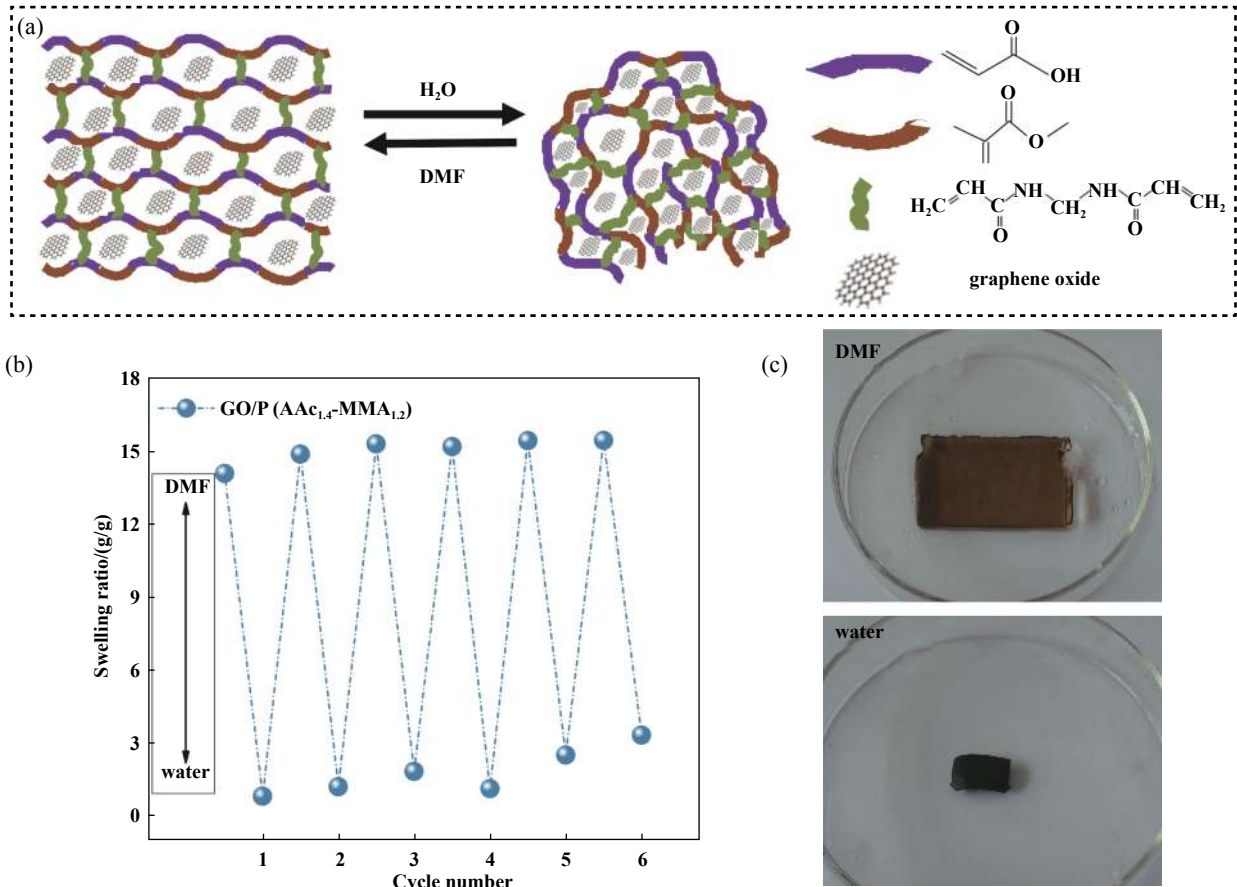


Fig. 3 (a) The schematic illustration showing the switchable swelling behavior of the GO/P(AAc-MMA) composite hydrogel in DMF and H₂O solvent; (b) the swelling kinetic curve of sample in pure DMF and water; (c) the photos showing swelling state of the GO/P(AAc-MMA) hydrogel after reaching swelling equilibrium in pure DMF and water

图 3 GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶在DMF和H₂O溶剂中的可逆溶胀行为示意图;(b)凝胶样品在DMF和H₂O中交替溶胀的动力学曲线图;(c)凝胶样品在DMF和H₂O中达到溶胀平衡后的照片

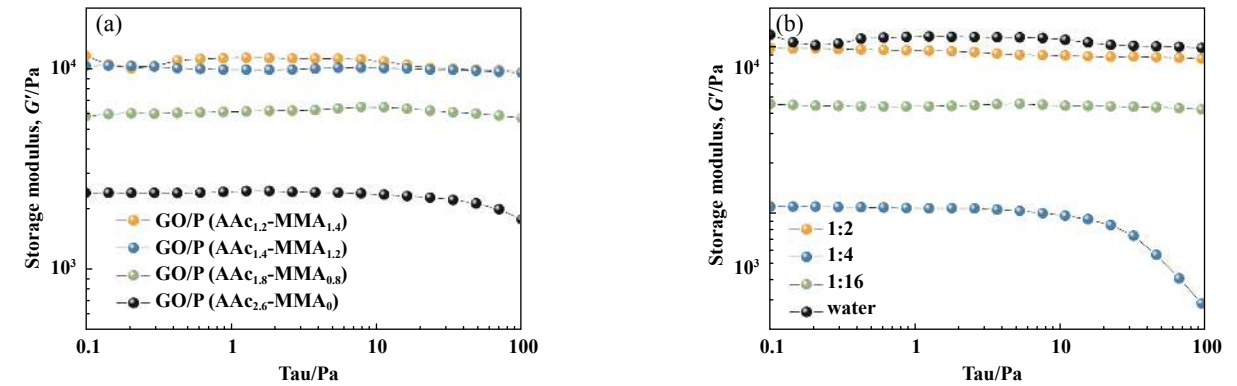


Fig. 4 The rheological properties of the as-prepared composite hydrogel samples. (a) The storage modulus-shear stress curve of four hydrogel samples with different AAc/MMA mass ratios after swelling equilibrium in pure water. (b) The storage modulus-shear stress curve of GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2}) hydrogel after swelling equilibrium in DMF/H₂O solution with different proportion

图 4 复合水凝胶的流变学性能(a)不同AAc/MMA质量比的四个水凝胶样品在水溶液中溶胀平衡后的储能模量-剪切应力曲线图和(b)GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶在不同比例的DMF/H₂O混合溶剂中溶胀平衡后的储能模量-剪切应力曲线图

的储能模量由 $\sim 6 \times 10^3$ Pa增长至约 10×10^3 Pa。由于纯水环境下, PMMA含量的增加使得水凝胶网络间的疏水微区进一步增多, 同时PAAc含量的下降也使得体系含水量下降, 两者共同作用使得水凝胶储能模量增加, 材料刚度增强。

两亲性水凝胶网络中同时存在亲水与疏水链段,

使其弹性模量也会受溶剂种类的影响. 如图4(b)所示, 将GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶分别在DMF/H₂O=1:2、1:4、1:16和纯水中浸泡至溶胀平衡, 测试发现各试验组凝胶储能模量随着溶剂中纯水含量的增加而增加. 当DMF/H₂O=1:2时, 水凝胶的模量仅为约 1×10^3 Pa, 且在施加10 Pa的剪切应力后, 储能模量会进一步减少. 当水含量增加至DMF/H₂O=1:4时, 凝胶的储能模量增加至约 3×10^3 Pa, 为原先的3倍左右, 并在测试剪切应力范围内模量始终保持较稳定的状态. 当水凝胶浸泡在纯水中, 样品模量增加到约 1.2×10^4 Pa.

水凝胶在DMF溶液中分子链伸展, 大量溶剂分子进入网络, 溶胀率最高, 聚合物网络由于溶剂分子的填充而膨胀, 使得水凝胶整体模量下降. 而当溶剂中纯水含量增加, 由于PMMA的疏水作用, 原有的溶剂分子从疏水微区中被挤出, 网络结构收缩, 聚合物链排列紧密, 从而水凝胶在同样的剪切应力下更不容易发生形变. 这说明制备得到的两亲性复合水凝胶在水中具有较大的刚度, 且其弹性模量呈现出溶剂响应性.

2.3 两亲性复合水凝胶在不同溶剂中的摩擦学性能

进一步, 我们考察了水凝胶的溶胀率与摩擦性能之间的关系. 如图5(a)所示, 纯水中水凝胶GO/P(AAc_{1.4}-

MMA_{1.2})的溶胀率约为0.3~0.4, 而随着混合溶剂中DMF比例的递增, 水凝胶的溶胀率大幅度增加. 当溶剂为DMF/H₂O=1:4时, 水凝胶的溶胀率增加至7, 当溶剂比例变为1:2时, 溶胀率依旧有小幅度增加, 这是由于良溶剂DMF的存在, PAAc和PMMA链段均伸展使得凝胶网络膨胀, 凝胶溶剂化程度增加. 由于溶胀率的变化, 水凝胶表面溶剂化度发生明显变化, 进而影响水凝胶的摩擦性能. 如图5(b~c)所示, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶在DMF/H₂O=1:2、1:4和1:8的混合溶剂中达到溶胀平衡时, 表面摩擦力均低于0.1 N, 摩擦系数均在0.1以下, 表现了优异的润滑性能. 这是由于此时水凝胶处于溶胀状态, 内部良溶剂含量较高, 表面溶剂化程度高, 有利于形成有效的流体润滑膜, 降低了摩擦力以及摩擦系数. 然而, 当混合溶剂中水含量增加为DMF/H₂O=1:16或更高时, 凝胶表面摩擦阻力显著增加, 在纯水中摩擦力达到约75 g, 并出现了明显的黏滑现象. 由于溶剂中纯水的增加, PMMA链段溶剂化程度变差, 在摩擦过程中网络中没有足够的溶剂分子被挤出来, 在摩擦界面缺少有效润滑膜, 减摩作用差, 故而摩擦阻力显著增加且摩擦系数也随之增加. 这种溶剂响应的摩擦特性可通过宏观的演示试验

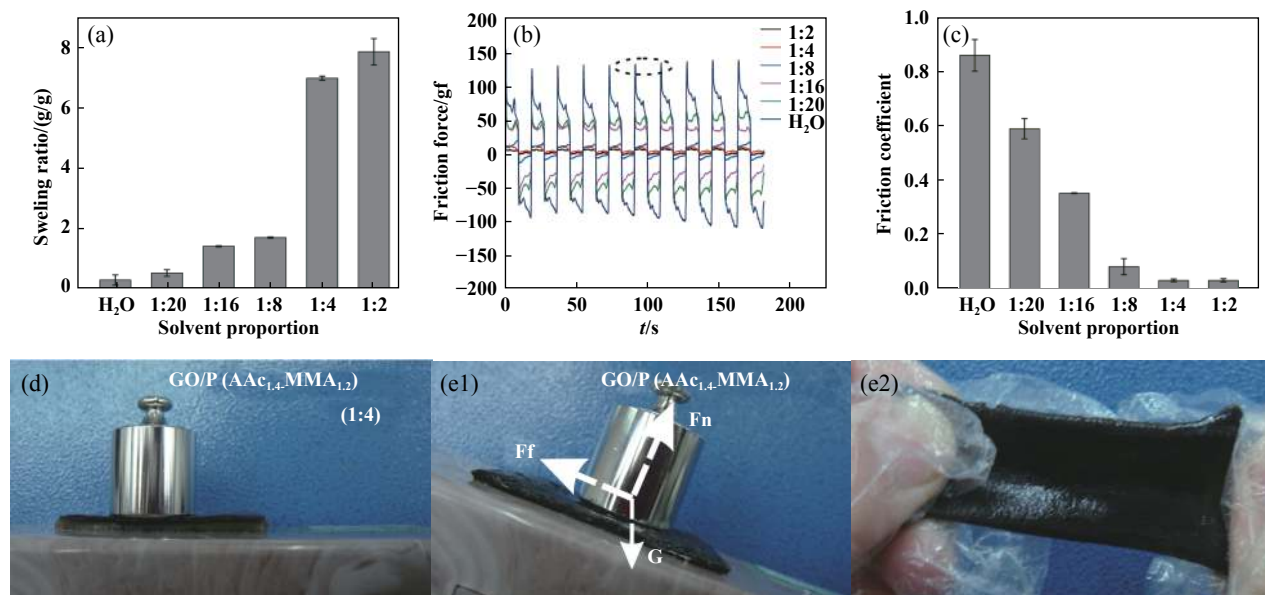


Fig. 5 The swelling and friction properties of GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2}) hydrogel in DMF/H₂O mixed solvent. (a) the swelling ratios of hydrogel sample after reaching swelling equilibrium in different proportion of DMF/H₂O solvent; (b) the friction force curve and the friction coefficient change (c) of hydrogel after swelling in corresponding DMF/H₂O solvent; (d) the weight can only stay on the horizontal hydrogel surface after wetting by DMF/H₂O=1:4 mixed solvent; (e₁) the weight can stably stay on the oblique hydrogel surface after wetting by pure water, (e₂) the surface of the sample turned coarse after immersing in pure water

图5 GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶的溶胀和摩擦性能. (a)样品在不同比例DMF/H₂O溶剂中的溶胀率; (b)水凝胶在不同比例DMF/H₂O溶剂中溶胀平衡后的摩擦力曲线和(c)对应的摩擦系数变化; (d)样品浸泡在DMF/H₂O=1:4的混合溶剂中后, 砝码只能放置在水平的凝胶表面; (e₁)样品浸泡在纯水中后, 砝码可以稳定在倾斜的水凝胶表面, (e₂)凝胶样品在纯水中浸泡后表面变粗糙

进行直观说明, 如图5(d)所示, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})复合水凝胶在DMF/H₂O=1:4的混合溶剂中浸泡达到平衡后, 其表面很滑, 放置于凝胶表面的砝码只能水平稳定在其上, 基底出现轻微倾斜, 砝码便会滑落下去. 相比之下, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})复合水凝胶在纯水中达到溶胀平衡后, 放置在其上的砝码却能够稳定地倾斜放置[见图5(e₁)]且水凝胶表面结构粗糙[见图5(e₂)].

2.4 两亲性水凝胶网络化学组分调控及在纯水介质中的摩擦学性能

本文中所制备的两亲性复合水凝胶材料的摩擦学性能不仅受混合溶剂配比的影响, 而且凝胶网络中亲疏水链段比例的变化也会影响其摩擦学性能. 在保持石墨烯掺杂量不变的情况下, 通过调节水凝胶网络中PAAc和PMMA的比例, 制备得到不同亲疏水单体比例的复合水凝胶材料. 将所有样品浸泡在纯水中至溶胀平衡, 施加0.5 N的载荷, 测试其溶胀性能与摩擦性能的变化规律. 如图6(a)所示, 当复合水凝胶网络中PAAc和PMMA比例差别不大时, 如测试组GO/P(AAc_{1.2}-MMA_{1.4})和GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2}), 两组在纯水中的溶胀率都在2.5左右. 当PAAc和PMMA比例差渐渐增加时, 即PAAc含量增至2.0而PMMA含量降低至0.6时, 复合水凝胶溶胀率逐渐增加至5左右. 当PMMA含量为0时, 制备得到的GO/PAAc水凝胶溶胀率可升至25左右. 这是由于随着PAAc含量的增加, 聚合物网络中的亲水基团数量增加, 凝胶的吸水量也在不断增加; 然而由于PMMA疏水链段的存在, 阻碍了一部分亲水基团吸收水分子的能力, 水凝胶的溶胀率随PAAc含量的增加变化的并不明显. 但是对于GO/P(AAc_{2.6}-MMA₀)水凝胶而言, 没有了疏水基团的阻碍,

水凝胶的溶胀率显著增加. 结合溶胀率的测试结果, 我们发现随着凝胶网络中亲疏水单体比例的变化, 其表面摩擦性能也随之变化. 如图6(b)所示, 从水凝胶GO/P(AAc_{2.6}-MMA₀)开始, 摩擦力随着疏水链段PMMA的增加以及亲水链段PAAc的减少而缓慢上升. 对于GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})复合水凝胶而言, 其在纯水中的摩擦力可达75 g, 并出现明显的黏滑现象. 而对于GO/P(AAc_{2.6}-MMA₀)水凝胶而言, PAAc链段强的吸水能力, 使得水凝胶在充分溶胀后表面可形成均匀的水化膜, 起到良好的水润滑效果, 其摩擦力可以低至2~5 g. 如图6(c)所示, 水凝胶样品表面的摩擦系数遵循相似的规律. 对于GO/P(AAc_{2.6}-MMA₀)复合水凝胶, 其表面摩擦系数可低至0.05. 随着PMMA含量的增加, 摩擦系数缓慢上升, 当AAc/MMA=1.4:1.2时摩擦系数突然增大至0.85. 当MMA含量大于AAc时(AAc/MMA=1.2:1.4), 摩擦系数增至0.97左右.

2.5 不同亲疏水比例的GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶材料保水性能研究

对于水凝胶材料而言, 保水性能尤为重要, 直接影响其表面的摩擦学性能. 当凝胶暴露在空气中时, 网络中的水分会挥发, 最终导致润滑失效. 本试验中, 我们将亲疏水链段比例不同的三个凝胶样品[GO/P(AAc_{1.2}-MMA_{1.4}), GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2}), GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})]切成2 cm×2 cm的凝胶片, 在纯水中浸泡24 h后, 观察其形貌. 如图7(a)所示, 凝胶溶胀的尺寸有显著区别, 这与图6(a)的结果相一致. 这说明PAAc链段含量的增加有利于两亲性复合水凝胶吸水能力的增强. 将溶胀平衡的三个水凝胶样品置于室温环境下自然失水. 72 h之后, GO/P(AAc_{1.2}-MMA_{1.4})和

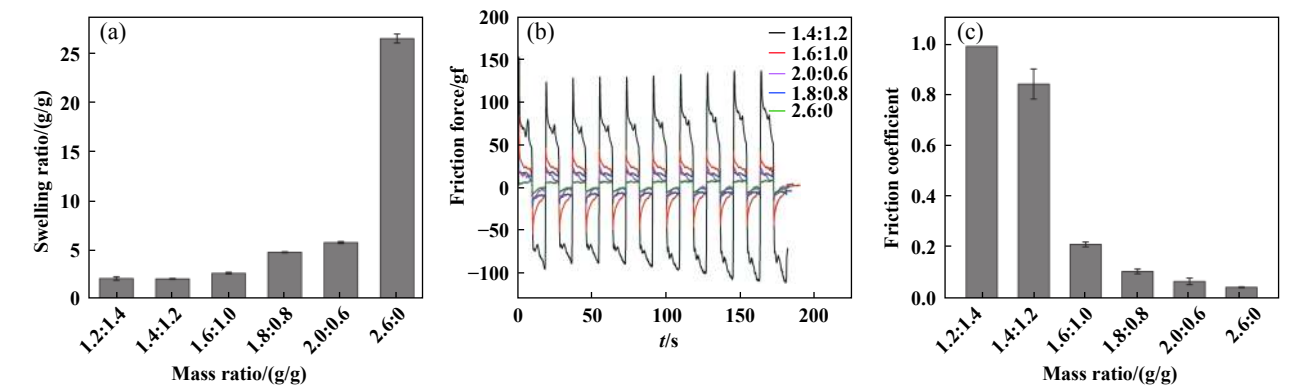


Fig. 6 The swelling and friction properties of hydrogel samples with different AAc/MMA ratios. (a) The swelling ratios of the as-prepared hydrogel samples with different hydrophilic/hydrophobic monomer mass ratios after reaching swelling equilibrium in pure water; (b) the friction force curve and (c) the friction coefficient change of the as-prepared hydrogel samples with different monomer mass ratios after swelling in pure water

图 6 不同AAc/MMA质量比水凝胶的溶胀和摩擦性能.(a)不同亲疏水单体质量比的水凝胶样品在纯水中的溶胀率变化;(b)不同亲疏水单体质量比的水凝胶在纯水介质中溶胀平衡后其摩擦力曲线和(c)对应的摩擦系数变化

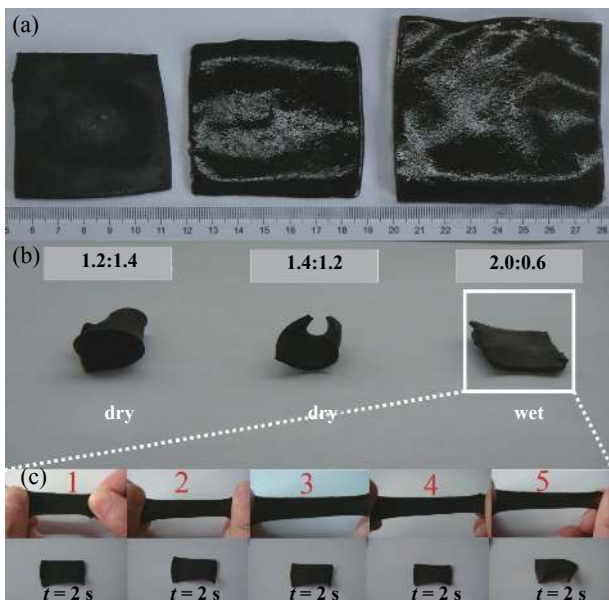


Fig. 7 (a) The swelling state of the as-prepared hydrogel samples with different AAc/MMA ratios as GO/P(AAc_{1.2}-MMA_{1.4}), GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2}) and GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6}) after immersing into water for 24 h; (b) the water-retaining ability test of the above three samples which were placed in room temperature for 72 h; (c) after placed in room temperature for 72 h, the GO-PAAc_{2.0}-PMMA_{0.6} hydrogel sample was continuously stretched and recovered for five cycles

图7 不同AAc和MMA质量比聚合得到的GO/P(AAc_{1.2}-MMA_{1.4})、GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})和GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})三个复合水凝胶样品在纯水中浸泡24 h后的溶胀状态; (b)三个溶胀平衡的样品在室温空气中放置72 h后的状态, 测试其保水能力; (c)GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})水凝胶在室温空气中放置72 h后的5连续拉伸与恢复试验

GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})凝胶都变干蜷缩, 只有GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})凝胶呈现出一定的柔性[图7(b)]. GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})凝胶优异的保水能力来自于含量较多的PAAc的亲水基团, 使得其在长时间无水无溶剂的情况下依然可以保持稳定的湿软状态. 我们对GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})凝胶样品进行一定程度拉伸[图7(c)], 待其自由恢复2 s, 样品基本恢复到原本形状, 依次进行5次拉伸和恢复的循环后, 样品形状基本维持不变, 说明即使在没有充分溶胀的状态下, GO/P(AAc_{2.0}-MMA_{0.6})水凝胶依旧具有良好的弹性. 这种快速弹性恢复特性主要归因于PMMA链段良好的柔性, 使得聚合物链在准湿态条件下可以恢复到最稳定的状态.

2.6 两亲性复合水凝胶在不同载荷下的摩擦学性能

本文中, 我们也考察了复合水凝胶材料在不同载荷下的摩擦学性能, 并比较了其在不同溶剂中的区别.

如图8(a)所示, 以DMF/H₂O=1:4的混合溶剂作为润滑剂, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})复合水凝胶表面摩擦系数随载荷的增加波动不大, 摩擦系数在0.035~0.05范围内, 呈现出低摩擦特性. 与此同时, 我们观察到摩擦力值也较小, 且曲线比较规整[图8(b)]. 当以纯水作为润滑剂时, 如图8(c)所示, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶表面摩擦系数随载荷增加而持续减小. 载荷为0.1 N时摩擦系数为1.2, 当载荷增加至2 N时, 摩擦系数可以低至0.5, 并且摩擦力也较大, 摩擦曲线既不对称也不规整, 出现了明显的黏滑现象[图8(d)]. 结合之前关于GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶在不同比例溶剂中的储能模量及溶胀度的结果, 我们发现GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶虽在DMF/H₂O=1:4的混合溶剂中溶胀率较大(约7), 储能模量较低(3.5×10^3 Pa左右), 但因其表面溶剂化程度较大, 从而使得凝胶表面形成较厚的润滑膜. 此状态下, 界面以流体润滑占主导, 故水凝胶表面的摩擦系数变化不大. 事实上, 研究已经表明软物质表面的摩擦性能与其摩擦副之间的接触面积和润滑状态界有关^[25]. 由于水凝胶在混合溶剂中溶胀平衡后模量较小, 施加一定的载荷后材料易变形, 导致了充分的面面接触, 故摩擦力也很小.

然而, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})水凝胶在纯水中的溶胀率很低(约0.3), 储能模量却很高(1.2×10^4 Pa), 网络结构处于收缩状态, 水凝胶含水量较低, 表面溶胀不充分, 粗糙度较大, 润滑膜很薄, 界面处于边界润滑状态. 随着载荷的增加, 凝胶网络内部的水分子逐渐被挤出来, 形成了有效的润滑膜, 界面润滑状态由边界向混合润滑状态转变, 有利于减小凝胶表面的摩擦系数. 因此, 随着载荷的增加摩擦系数持续减小. 但受凝胶自身水化度的限制, 摩擦系数未能降至0.5以下. 同时, 因为材料表面粗糙度的影响, 其摩擦阻力整体要比在DMF/H₂O=1:4混合溶剂中高出10倍左右.

3 结论

a. 疏水聚合物PMMA链段的存在可以有效提高水凝胶的机械强度; 在纯水中, 随着PMMA含量的增加复合水凝胶的模量明显升高; 在DMF/H₂O混合溶剂中, 复合凝胶的模量随溶剂中DMF含量升高而降低.

b. 两亲性GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶具有优异的溶剂响应性. 在DMF含量高的混合溶剂中, 水凝胶呈溶胀状态, 摩擦系数也随着DMF的增加而减小; 反之, 随着混合溶剂中纯水含量增加, 水凝胶趋向收缩状态, 摩擦系数随之增加.

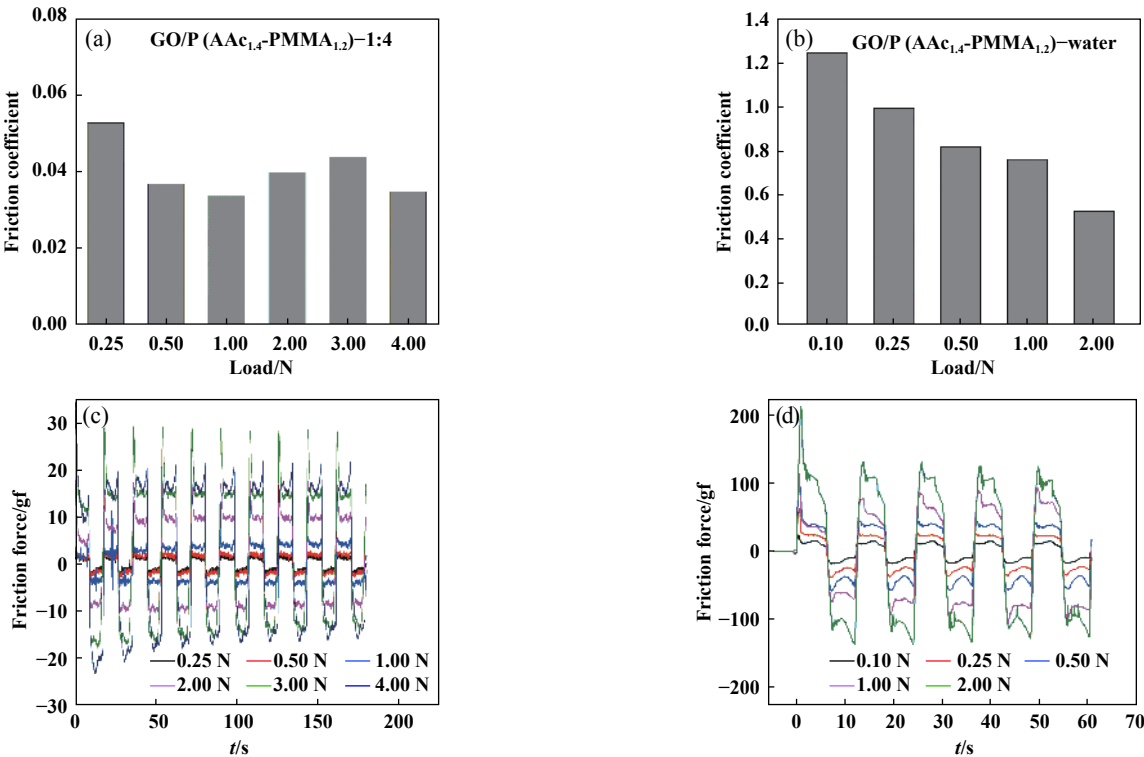


Fig. 8 The change of friction performance of GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2}) composite hydrogel with applied load in DMF/H₂O mixed solvent and pure water media. (a) The change of friction coefficient of hydrogel in DMF/H₂O=1:4 mixed solvent with load increase; (b) the friction force curve of hydrogel in DMF/H₂O=1:4 mixed solvent with load increase; (c) the change of friction coefficient of hydrogel in pure water with load increase; (d) the friction force curve of hydrogel in pure water with load increase

图 8 随着载荷的增加, GO/P(AAc_{1.4}-MMA_{1.2})复合水凝胶分别在DMF/H₂O混合溶剂中和纯水中摩擦性能的变化. (a)水凝胶在DMF/H₂O=1:4混合溶剂中摩擦系数随载荷的变化; (b)水凝胶在DMF/H₂O=1:4混合溶剂中随载荷变化的摩擦力曲线; (c)水凝胶在纯水中摩擦系数随载荷的变化; (d)水凝胶在纯水中随载荷变化的摩擦力曲线

c. 两亲性GO/P(AAc-MMA)复合水凝胶的溶胀和摩擦性能也明显受到网络中亲疏水链段比例影响. 在纯水介质中, 随着疏水PMMA链段增加, 凝胶溶胀率下降, 摩擦系数随之增加; 反之, 随着亲水PAAc链段增多, 溶胀率增加, 摩擦系数随之减小.

d. 综合分析, 摩擦学测试结果表明溶胀率较高的样品表现出更低的摩擦力和摩擦系数, 但溶胀率较高的水凝胶样品储能模量也相对较低. 我们可以按照应用领域对摩擦性能大小的不同要求, 通过改变水凝胶的亲疏水单体比例和所用溶剂组分, 来调控不同情况下水凝胶的机械强度和摩擦系数之间的平衡, 使其实现不同溶剂环境中适当的摩擦响应调控行为.

参考文献

[1] Drury J L, Mooney D J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications[J]. *Biomaterials*, 2003, 24: 4337–4351. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00340-5.

[2] Haraguchi K T T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling propertie[J]. *Advanced Materials*, 2002,

14(16): 1120. doi: 10.1002/1521-4095(20020816)14:16<1120::AID-ADMA1120>3.0.CO;2-9.

[3] Mano J F. Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(6): 515–527. doi: 10.1002/(ISSN)1527-2648.

[4] Eslahi N, Abdorahim M, Simchi A. Smart polymeric hydrogels for cartilage tissue engineering: A review on the chemistry and biological functions[J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(11): 3441–3463. doi: 10.1021/acs.biomac.6b01235.

[5] Yasuda K, Kitamura N, Gong J P, et al. A novel double-network hydrogel induces spontaneous articular cartilage regeneration in vivo in a large osteochondral defect[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2009, 9(4): 307–316. doi: 10.1002/mabi.v9:4.

[6] Moutos F T, Freed L E, Guilak F. A biomimetic three-dimensional woven composite scaffold for functional tissue engineering of cartilage[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(2): 162–167. doi: 10.1038/nmat1822.

[7] Choi S W, Zhang Y, Xia Y. A temperature-sensitive drug release system based on phase-change materials[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(43): 7904–7908. doi: 10.1002/anie.v49:43.

[8] Gong J P. Friction and lubrication of hydrogels-its richness and

- complexity[J]. *Soft Matter*, 2006, 2(7): 544–552. doi: [10.1039/B603209P](https://doi.org/10.1039/B603209P).
- [9] Gong J P, Kurokawa T, Narita T, et al. Synthesis of hydrogels with extremely low surface friction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(23): 5582–5583. doi: [10.1021/ja003794q](https://doi.org/10.1021/ja003794q).
- [10] Kaneko D, Tada T, Kurokawa T, et al. Mechanically strong hydrogels with ultra-low frictional coefficients[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(5): 535–538. doi: [10.1002/\(ISSN\)1521-4095](https://doi.org/10.1002/(ISSN)1521-4095).
- [11] Schexnaider P, Schmidt G. Nanocomposite polymer hydrogels[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2008, 287(1): 1–11.
- [12] Gong J P K Y, Kurokawa T. Double - network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1155–1158. doi: [10.1002/adma.200304907](https://doi.org/10.1002/adma.200304907).
- [13] Lin P, Zhang R, Wang X, et al. Articular cartilage inspired bilayer tough hydrogel prepared by interfacial modulated polymerization showing excellent combination of high load-bearing and low friction performance[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(11): 1191–1195. doi: [10.1021/acsmacrolett.6b00674](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00674).
- [14] Zhang L, Wang Z, Xu C, et al. High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(28): 10399–10406. doi: [10.1039/c0jm04043f](https://doi.org/10.1039/c0jm04043f).
- [15] Xu Y, Wu Q, Sun Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7358–7362. doi: [10.1021/nn1027104](https://doi.org/10.1021/nn1027104).
- [16] Liu R, Liang S, Tang X Z, et al. Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(28): 14160–14167. doi: [10.1039/c2jm32541a](https://doi.org/10.1039/c2jm32541a).
- [17] Wu Yang, Wang Xiaolong, Zhou Feng. Tribological property of polyacrylic acid-graphene oxide composite hydrogel[J]. *Chemistry*, 2014, 77(6): 510–514 (in Chinese) [吴杨, 王晓龙, 周峰. 聚丙烯酸/氧化石墨烯复合水凝胶摩擦学性能研究[J]. *化学通报*, 2014, 77(6): 510–514].
- [18] Wu Y, Cai M, Pei X, et al. Switching friction with thermal-responsive gels[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(22): 1785–1790. doi: [10.1002/marc.v34.22](https://doi.org/10.1002/marc.v34.22).
- [19] Ge Hongjiang, Liu Xijun, Lei Qiling. Properties and synthesis of hydrophobic high strength hydrogel[J]. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2003(4): 18–21 (in Chinese) [葛红江, 刘希君, 雷齐玲. 疏水型高强度水凝胶的合成与性能[J]. *胶体与聚合物*, 2003(4): 18–21]. doi: [10.3969/j.issn.1009-1815.2003.04.006](https://doi.org/10.3969/j.issn.1009-1815.2003.04.006).
- [20] Meng Y, Ye L, Coates P, et al. In situ cross-linking of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide–polyethylene glycol nanocomposite hydrogels as artificial cartilage replacement: intercalation structure, unconfined compressive behavior, and biotribological behaviors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(5): 3157–3167. doi: [10.1021/acs.jpcc.7b12465](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12465).
- [21] Dolan G K, Yakubov G E, Bonilla M R, et al. Friction, lubrication, and in situ mechanics of poroelastic cellulose hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(19): 3592–3601. doi: [10.1039/C6SM02709A](https://doi.org/10.1039/C6SM02709A).
- [22] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339–1339. doi: [10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017).
- [23] Cong H P, Wang P, Yu S H. Stretchable and self-healing graphene oxide–polymer composite hydrogels: A dual-network design[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(16): 3357–3362. doi: [10.1021/cm401919c](https://doi.org/10.1021/cm401919c).
- [24] Jeon I, Cui J, Illeperuma W R, et al. Extremely stretchable and fast self-healing hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4678–4683. doi: [10.1002/adma.v28.23](https://doi.org/10.1002/adma.v28.23).
- [25] Li Xuefeng, Sun Yuan, Hu Bo, et al. Progress in high-strength hydrogels with low friction[J]. *Materials Review*, 2011, 25(1A): 94–98 (in Chinese) [李学锋, 孙媛, 胡波, 等. 高强度水凝胶的摩擦性能研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(1A): 94–98].