

与基板间相互作用对聚乙烯醇水凝胶摩擦行为的影响

杜 森, 胡新亮, 郑 强

(浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要 选择分别与聚乙烯醇(PVA)水凝胶具有较强和较弱相互作用的基板, 研究水介质中 PVA 水凝胶在其表面的摩擦行为. 结果表明, 与具有弱相互作用的凝胶-玻璃板体系相比, 具有强相互作用的凝胶-铝板体系的摩擦力(f)较高, 且其粘弹-流体润滑转变速率(v_f)较大, 用吸附-排斥模型对其进行了分析. 当滑动速率 $v < v_f$ 时, f 对正压力的敏感性与凝胶-基板间的相互作用关系不显著. 但对于存在弱相互作用的摩擦体系, 其 v_f 随正压力的增加而向高速移动. 对具有强相互作用的摩擦体系而言, 其 v_f 对正压力不敏感.

关键词 PVA 水凝胶; 摩擦行为; 相互作用

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0832-05

人体关节的摩擦由于具有比硬质固体物质低得多的摩擦力及摩擦系数, 成为近年来基础理论和材料应用领域中活跃的研究课题之一^[1,2]. 人体关节由关节软骨和润滑液组成, 关节软骨是由蛋白质多糖和胶原组成的三维网络结构, 含有 70% ~ 80% 的水, 是一种聚合物水凝胶. 因此, 了解关节的低摩擦行为, 需从聚合物水凝胶摩擦行为的研究入手. Gong 等^[3~8] 研究了几种非聚电解质水凝胶及聚电解质水凝胶在不同负载下的摩擦行为, 发现水凝胶的摩擦行为不同于一般固体材料的摩擦, 不符合 Amontons 定律^[9]: $F = \mu W$ (其中 F 为摩擦力, μ 为摩擦系数, W 为载荷), 其摩擦行为与凝胶的化学结构、摩擦表面的性质和测量条件等密切相关. 聚乙烯醇(PVA)水凝胶是一种通过 PVA 大分子链上的羟基, 以氢键结合形成的三维网络结构, 具有类似天然软骨的多孔组织, 含有大量水分, 在载荷作用下可以渗出水分, 以增加润滑减小摩擦.

PVA 水凝胶及其复合材料在摩擦学方面的优异特性, 已引起人们的广泛关注^[1,10~14], 但基板性质对水凝胶摩擦行为的影响尚不十分清楚. 本文研究了水介质中 PVA 水凝胶在分别具有较强和较弱相互作用的基板上的摩擦行为, 考察基板性质对摩擦行为的影响.

1 实验部分

1.1 原 料

聚乙烯醇(PVA), 聚合度为 1750 ± 50 , 为中国医药集团化学试剂有限公司产品; 制备凝胶时所用溶剂为二甲亚砜(DMSO), 分析纯, 为无锡海硕生物有限公司产品; 实验用水为去离子水.

1.2 PVA 凝胶的制备

根据文献[15]的方法将一定量的粉状 PVA 加入到 H_2O 和 DMSO (质量比为 22.5:67.5) 混合溶剂中 (PVA 质量分数为 10%), 加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温约 1 h, 待其成为均匀透明的溶液后, 抽真空以除去溶液中的气泡; 再倒入两块干燥洁净的平行玻璃板构成的模板中 (中间厚约 3 mm), 然后于冷冻箱中 (约 $-45\text{ }^\circ\text{C}$) 放置 24 h 后取出, 加入大量去离子水中放置 10 d (每天更换去离子水, 以除去凝胶中的 DMSO), 待用.

收稿日期: 2007-11-27.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20674072) 资助.

联系人简介: 杜 森, 女, 博士, 副教授, 主要从事高分子水凝胶流变学及摩擦行为、多相多组分高分子体系流变行为的研究.

E-mail: dumiao@zju.edu.cn

1.3 测试方法

采用流变仪 (AR-G2, TA Instruments, USA) 测试室温下 PVA 水凝胶在铝板 (Al) 和玻璃板 (Glass) 两种基板上的摩擦行为 (实验装置示意图见图 1). 首先将 PVA 凝胶切成直径 (d) 为 15 mm 的圆饼状, 再放入去离子水中平衡至少 24 h, 以消除内应力. 测试前, 将 PVA 水凝胶试样用 502 胶水粘于流变仪上部的几何测头上, 摩擦基板粘在溶液池底部, 平衡约 30 min, 以消除由局部粘接产生的内应力. 然后, 将上部几何测头缓慢接近下部基板, 当正压力 (P) 达到预定值时, 平衡约 5 min. 然后进行剪切速率扫描 (扫描范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$), 每个测试点测量时间为 60 s. 某一预定正压力下扫描完成后, 抬起上部几何测头, 使凝胶松弛约 1 h, 然后进行下一次扫描.

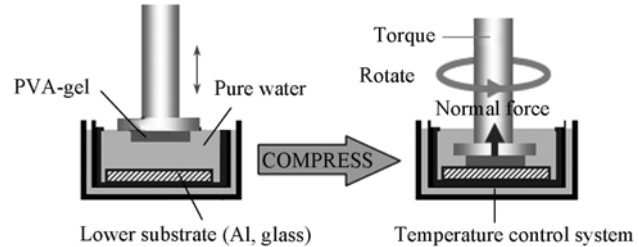


Fig. 1 Schematic illustration of the AR-G2 used to measure the PVA gel friction

由公式^[5] $F = 4T/(3R)$ 计算摩擦力 F (式中 T 为扭矩, R 为试样半径). 单位面积的摩擦应力 f 由公式 $f = F/(\pi R^2)$ 计算. 滑动速率为 $v = \dot{\gamma}h$ (式中 $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, h 为凝胶的厚度).

铝板和玻璃板的表面粗糙度采用原子力显微镜 (AFM, SPI3800N, Seiko Instruments Inc., Japan) 表征. PVA 水凝胶的弹性模量 (E) 由电子万能试验机 (CMT4204, 深圳新三思材料检测有限公司) 测定.

2 结果与讨论

2.1 与基板有吸附作用时水凝胶的摩擦行为概述

本文选择的摩擦基板是日常所见的玻璃板和铝板. 首先用 AFM 表征了两种基板的表面粗糙度, 结果显示二者差别不大. 因此, 我们忽略两种基板粗糙度对水凝胶摩擦行为的影响, 只考察两种基板与 PVA 水凝胶间的相互作用. 文献[5]已证实, PVA 凝胶在水中与玻璃表面有弱吸附作用. 表面能在一定程度上反映了物体表面吸附能力的大小, 玻璃和铝的比表面能^[16] 分别为 1.210×10^{-4} 和 0.90 J/cm^2 . 可以认为, 单位面积的铝板比玻璃板能吸附更多的 PVA 分子链.

根据 Kurokawa 和 Gong 等^[17,18] 的吸附-排斥模型, 当水凝胶与摩擦基板表面有一定吸附作用时, 摩擦应力 f 主要来源于两方面: 一是凝胶被基板表面吸附的高分子链滴 (blob) 由于拉伸形变产生的弹性变形力; 二是润滑层流体表现出的粘性力 (图 2).

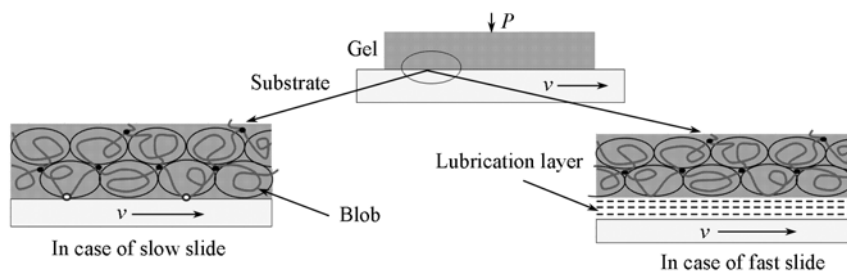


Fig. 2 Illustration of an interfacial adsorption model for the sliding gel against solid substrate

低滑动速率时以前者为主, 高滑动速率时以后者为主^[7,17]. 低滑动速率时, f 正比于单位面积内高分子链的吸附点数 m 、滑动速率 v 和 blob 的吸附时间 τ , 即 $f \propto mv\tau$. τ 随着 v 增大而减小; v 较小时, 吸附被破坏得较少, τ 变化不明显, 故随 v 增加, f 缓慢增大. 当 v 增大到一定值, 吸附被破坏的比较严重时, τ 大幅度下降, f 开始下降. 故 $f \sim v$ 关系曲线随 v 的增大会出现一个峰值. 随着 v 的继续增大, 水凝胶 blob 与基板间的吸附几乎被完全破坏, 凝胶与基板之间摩擦机理转变为流体动力润滑为主, f 随 v 的增大而增大. 两者之间发生转变时, 在 $f \sim v$ 关系曲线出现的转变点 (v_f 也称为粘弹-流体润滑转变) 与被吸附 blob 的特征松弛时间 τ_f 有关:

$$v_f \approx R_f/\tau_f \quad (1)$$

式中, R_f 是 blob 的尺寸, τ_f 可由下式求得:

$$\tau_f \approx \eta R_f^3 / T \quad (2)$$

式中, η 为介质(水)的粘度, $T = k_B T_K$, k_B 为玻尔兹曼常数, T_K 为绝对温度. 因此可得到

$$v_f \approx R_f / \tau_f = T / \eta R_f^2 \quad (3)$$

在 25 °C 下, 测定 PVA 水凝胶的模量(E)约为 60 kPa, 根据标度关系 $E \propto TR_f^{-3}$, 可得 $R_f \approx 4$ nm, 则其 $\tau_f \approx 1.7 \times 10^{-8}$ s, 因此, $v_f \approx 2.3 \times 10^{-1}$ m/s.

2.2 PVA 水凝胶在不同基板上摩擦力的速度依赖性

式(3)表明, v_f 仅与被吸附 blob 的大小、介质的粘度及温度有关, 而与凝胶和基板间的相互作用无关. 图 3 给出了正压力为 11.4 kPa, PVA 水凝胶分别在玻璃板和铝板表面摩擦时 $f \sim v$ 的关系曲线. 可以看到, 在低 v 区域, 随着 v 的增大, 两个摩擦体系的 f 均逐渐增大. 以玻璃为基板时, 其 f 小于以铝为基板时的 f . 在低 v 时, f 主要来源于被吸附 blob 的弹性变形力. 与玻璃板相比, 铝板的表面可吸附更多 PVA 凝胶 blob, 即 m 较大, 从而表现出较高的 f , v 增大到一定值后, f 达到峰值, 之后由于凝胶 blob 的吸附被破坏, f 开始下降.

可以想象, 这种较强吸附作用只有在更高的 v 下才能被破坏. 因此, 具有较强吸附作用的水凝胶-铝摩擦体系的 $v_{f, Al}$ 比具有弱吸附作用的水凝胶-玻璃摩擦体系的 $v_{f, Glass}$ 高. 在高 v 区域, 即 $v > v_f$, 随着 v 的增加, 摩擦机理发生变化, f 由低 v 时的弹性变形力转为高速时流体润滑层的粘性力^[17], $f \approx A(\eta v R)^{1/2}$, 即 f 随 v 的增大而增大. 然而, 由于 $v_{f, Al}$ 较高, 导致在实验范围内未能观察到流体动力润滑现象.

值得注意的是, $v_{f, Al}$ 与 $v_{f, Glass}$ 均低于由式(3)估算得到的 $v_f \approx 2.3 \times 10^{-1}$ m/s. 式(3)是根据凝胶 blob 的松弛行为得到的, 即只有在靠近摩擦基板的凝胶 blob(设其数量为 m_0)全部被吸附的情况下, 其 v_f 才可用式(3)估算. 而在实际的摩擦体系中, 只有一部分 blob 被基板吸附, 即 $m < m_0$, 因此, 较低的 v 下就可被破坏.

以上结果表明, v_f 除了与 R_f , η , T 有关外, 还与吸附能(F_{ads})及被吸附链的弹性能(F_{el})密切相关. 滑动时 f 与 F_{ads} 及 F_{el} 间的关系可用下式间接表示^[18]:

$$\frac{f}{E} = \frac{\alpha \varphi^2(\alpha/u)}{u[u + \varphi(\alpha/u)]} \quad (4)$$

式中, E 为凝胶模量, $\alpha = v\tau_f/R_f$, $u = \exp(-F_{ads}/T)$. $\varphi(\alpha/u)$ 可用下式表示:

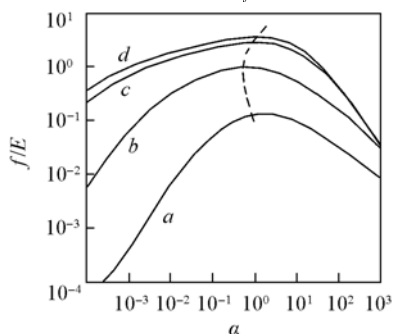


Fig. 4 Normalized frictional force f/E due to adsorption as a function of α for various adsorption energy F_{ads}

a. $F_{ads} = 0$; b. $F_{ads} = 4T$; c. $F_{ads} = 8T$; d. $F_{ads} = 9T$.

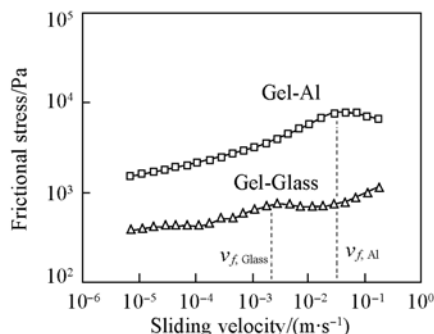


Fig. 3 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PVA gel sliding against different substrate surfaces in pure water

$P = 11.3$ kPa. $T = 25$ °C.

$$\varphi(\alpha/u) = \int_0^\infty \exp\left(-t - \frac{\alpha^2}{2u^2} t^3\right) dt \quad (5)$$

式中, t 为滑动时间, F_{el} 与 α , τ_f 的关系为

$$F_{el} = 3T\alpha^2 t^2 / 2\tau_f^2 \quad (6)$$

由式(4)和(5)可以看出, 对于确定的摩擦体系, $f/E \sim \alpha$ 关系对应于 $f \sim v$ 的变化. 不同 u (即不同的吸附能 F_{ads}) 下, 对式(5)进行积分, 可得到 $f/E \sim \alpha$ 关系曲线. f/E 随着 F_{ads} 的增加而增大, 且在一定 α 下, 会出现峰值, 该峰值所对应的 α (记为 α_{max}) 应与 v_f 相对应. 文献[18]中对 $F_{ads} = 0$ 及 $F_{ads} = 4T$ 两种情况进行了计算, 结果表明, 有吸附作用($F_{ads} = 4T$)时 α_{max} 甚至低于无吸附作用($F_{ads} = 0$)时的 α_{max} , 似乎与

图3的实验结果不符. 根据式(4)和(5)计算了 F_{ads} 从0到 $9T$ 间, f/E 的变化(图4). 可以看到, 随着 F_{ads} 由0增加到 $9T$, 相同 α 下, f/E 增大; 而 α_{max} 先是向 α 减小的方向移动, 当 $F_{\text{ads}}=4T$ 后, α_{max} 又开始增大, 即 v_f 随着吸附能的增大而增大. 这一结果与实验现象($v_{f, \text{Al}} > v_{f, \text{Glass}}$)相符. 而对于 $F_{\text{ads}}=0$ 时的 α_{max} 高于 $F_{\text{ads}} > 0$ 时的 α_{max} , 这可能是由于当 $F_{\text{ads}}=0$ 时, F_{el} 应为0, 但是式(4)及(5)中的 F_{el} 项却不为零, 因此该两式并不适用于 $F_{\text{ads}}=0$ 的情况.

2.3 正压力对PVA水凝胶在不同基板上摩擦力的影响

对于与基板有吸附作用的情况下, 被吸附的blob的数量 m 随正压力(P)的增加而增大, 由于低 v 滑动下, $f \propto m\tau$, 而 $m \propto P$, 因此 f 随 P 的增加而增大. 根据Gong等^[18]的模型, 具有弱吸附时的 f 可用下式表示:

$$f/E = \frac{\eta v}{E^{2/3} T^{1/3}} \left[\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{3}{2} \delta \phi^{1/2} \right) (1 + P/E)^{1/3} \right] \quad (7)$$

式中, $T\delta$ 是凝胶单体单元与基板表面的有效吸附能, ϕ 是凝胶中聚合物的体积分数. 由式(7)可看出, 当 $P/E \ll 1$ (本文中 $P/E < 1$)时, f 与 P 的关系不大, 且在不同 v 下, f 对 P 的敏感性相同.

图5给出了不同 P 下PVA水凝胶分别在玻璃板和铝板上摩擦的 $f \sim v$ 曲线. 从图5中可以看出, 在相同 v 下, f 均随 P 的增加而增大. 对于凝胶-铝摩擦体系, 不同 P 下, $v_{f, \text{Al}}$ 基本保持不变, 但凝胶-玻璃摩擦体系的 $v_{f, \text{Glass}}$ 却随着 P 的增加而向高 v 方向移动. 此外, 还可看到, 不同 v 下, 不同摩擦体系的 f 对 P 的依赖性不同. 因此, 本文在不同 v 下(1.1×10^{-5} , 1.1×10^{-4} , 1.1×10^{-3} , 1.1×10^{-2} , 1.1×10^{-1} m/s), 分别以 f 对 P 作图, 求取其直线斜率(记为 f - P slope), 再以 f - P slope对 v 作图(图6).

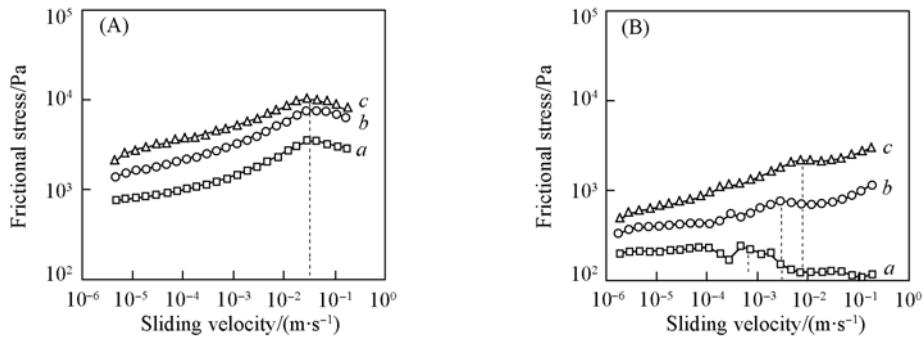


Fig. 5 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PVA gel sliding against Al plate surface(A) and glass surface(B) in pure water at different normal pressures

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. a. $P = 5.7 \text{ kPa}$; b. $P = 11.4 \text{ kPa}$; c. $P = 17.1 \text{ kPa}$.

由图6可以看到, 具有较强吸附作用的凝胶-铝摩擦体系, 在不同 v 下, f - P slope变化不大, 表明不同 v 下, f 对 P 敏感性基本相同. 而具有较弱吸附的凝胶-玻璃摩擦体系, 当 $v \leq 1.1 \times 10^{-4}$ m/s时, f - P slope变化不大, 但当 $v > 1.1 \times 10^{-3}$ m/s时, f - P slope显著增大.

值得注意的是, 在低 v 区(如 $v \leq 1.1 \times 10^{-4}$ m/s)时, 两摩擦体系的 f - P slope差别不大, 这表明 f 对 P 敏感性和凝胶与基板间的相互作用关系不大. 同时, 正如前面所指出的, 对凝胶-铝摩擦体系, 实验范围内的最大 v 仅稍高于 $v_{f, \text{Al}}$, 而凝胶-玻璃摩擦体系, 其 $v_{f, \text{Glass}}$ 较小, 最大 v 已远高于 $v_{f, \text{Glass}}$, 故实验范围内已有流体动力润滑机理出现, 即当 $v > v_f$ 时, f 与 P 的关系遵循 $f \approx A(\eta v P)^{1/2}$.

综合凝胶-铝和凝胶-玻璃两体系的摩擦行为, 可以得出如下结论: (1) 当 $v < v_f$ 时, 不同 v 下, f 对 P 的敏感性变化不大. 凝胶与基板间相互作用的差异并未影响 f 对 P 的敏感性. 式(7)仅适用于 $v < v_f$

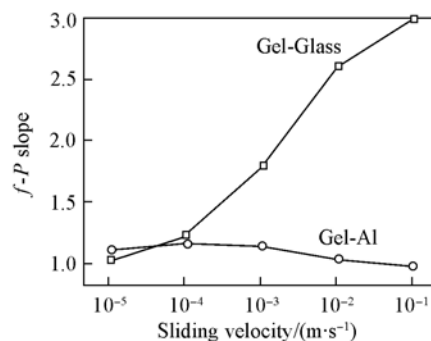


Fig. 6 Relationship between f - P slope and sliding velocity for PVA gel sliding against Glass plate and Al plate surface in pure water

的情况。(2) 当 $v \approx v_f$ 时, 不同 v 下, f 对 P 的敏感性变化较大。有弱相互作用的体系, 由于外压增加会明显增大 blob 与基板接触, 使 m 及 F_{ads} 明显增大, 从而导致 v_f 随 P 的增加而向高 v 移动。而 P 对具有强相互作用摩擦体系的 v_f 影响不大。(3) 当 $v > v_f$ 时, $f \propto (\eta v P)^{1/2}$ 。 v 继续增加, f - P slope 又趋于不变。

参 考 文 献

- [1] GU Zheng-Qiu(顾正秋), XIAO Jiu-Mei(肖久梅), ZHANG Xiang-Hong(张湘虹). J. Biomedical Eng. (生物医学工程杂志)[J], 1999, **16**(1): 13
- [2] Gong J. P., Katsuyama Y., Kurokawa T., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 1155—1158
- [3] Gong J. P., Higa M., Iwasaki Y., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 1997, **101**: 5487—5489
- [4] Gong J. P., Iwasaki Y., Osada Y., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 6001—6006
- [5] Gong J. P., Kagata G., Osada Y.. J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 6007—6014
- [6] Gong J. P., Iwasaki Y., Osada Y.. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**: 3423—3428
- [7] Kagata G., Gong J. P., Osada Y.. J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**: 4596—4601
- [8] Kagata G., Gong J. P., Osada Y.. J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**: 10221—10225
- [9] Bowden F. P., Tabor D.. The Friction and Lubrication of Solids[M], Oxford: Clarendon Press, 1986: 98—101
- [10] Suciú A. N., Iwatsubo T., Matsuda M.. JSME, Part C[J], 2004, **47**(1): 209—217
- [11] Suciú A. N., Iwatsubo T., Matsuda M.. JSME, Part C[J], 2004, **47**(1): 199—208
- [12] Katta J. K., Marcolongo M. S., Lowman A. M., *et al.*. Bioengineering Conference, 2004, Proceeding of the IEEE 30th Annual North-east[C], 2004, **4**: 142—143
- [13] Oka M., Cha W. I., Hyon S. H., *et al.*. Biomechanical Research[J], 1995, **16**: 351—355
- [14] GUO Xing-Lin(郭兴林), LI Fu-Mian(李福绵). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(8): 1434—1436
- [15] Trieu H., Qutubuddin S.. Polymer[J], 1995, **36**(13): 2531—2539
- [16] Charles D. H., Robert C. W., Samuel M. S.. Handbook of Chemistry and Physics, 41st Edition[M], New York: Chemical Rubber Publishing Co., 1959—1960
- [17] Kurokawa T., Tominaga T., Katsuyama Y., *et al.*. Langmuir[J], 2005, **21**: 8643—8648
- [18] Gong J. P., Osada Y.. J. Chem. Phys. [J], 1998, **109**: 8062—8068

Effect of Interaction Between Gel and Substrate on the Frictional Behavior of Poly(vinyl alcohol) Hydro-gel

DU Miao*, HU Xin-Liang, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The friction behavior of polyvinyl alcohol(PVA) gel sliding against different substrate surface, *i. e.* glass plate and Aluminium(Al) plate in water was investigated. The results reveal that the frictional stress (f) for Gel-Al system is higher than that of Gel-glass owing to the strong interaction between PVA gel and Al plate. At the same time, the elastic-hydrodynamic transition velocity(v_f) for Gel-Al system is higher than that of Gel-glass system, which also supports the theoretical prediction. In slow sliding velocity region, the interaction between PVA gel and substrate seems no influence on the sensitivity of f to normal pressure. The v_f for a system with weak interaction between gel and substrate, such as Gel-glass, will increase with the increase of normal pressure. However, v_f for a system with strong interaction between gel and substrate, such as Gel-Al, seems insensitive to normal pressure. In the fast sliding velocity region, the liquid lubrication prevails and $f \propto (\eta v P)^{1/2}$.

Keywords Poly(vinyl alcohol) hydro-gel; Frictional behavior; Interaction

(Ed.: D, Z)