

聚 2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸水凝胶-玻璃体系中 水凝胶压缩模量对摩擦行为的影响

杜 森, 张 岩, 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 研究了在玻璃基板表面, 滑动速率(v)为 $10^{-6} \sim 10^0$ m/s 的具有不同压缩模量(E)的聚 2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸(PAMPS)水凝胶的摩擦行为. 结果表明, 在高摩擦速率($v > 10^{-3}$ m/s)下, 摩擦力 $f \propto v$, 呈流体动压润滑特征; 而在低摩擦速率($v < 10^{-4}$ m/s)区域, f 随 v 增加略有下降, 不符合流体动压润滑机制. 低速区随 v 增加 f 的下降不是缘于测试过程中正压力的松弛, 而是由水凝胶表面缠结网络剪切变稀及混合润滑共同导致的. 低速区 f 对 v 的敏感性受 E 的影响不大. 与模型预测不同, E 低的 PAMPS 水凝胶表现出较低的 f 及临界流体动压润滑速率(v_c), 这与低 E 的 PAMPS 水凝胶表面较低的电荷密度及较易形变有关.

关键词 PAMPS 水凝胶; 摩擦行为; 压缩模量

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0829-05

全球高龄人群中约有 50% 的人患有不同程度的关节炎, 关节软骨磨损是导致关节病的主要因素之一, 人工全关节置换是治疗骨关节病最有效的医治方法之一. 目前, 常用的关节材料多为金属、陶瓷和超高分子量聚乙烯等硬质材料, 植入人体后, 由于缺乏润滑易导致较大的磨损, 而过量的磨损会诱发骨质溶解, 进而使植入的假体松动, 导致关节寿命缩短, 增加病人的痛苦. 健康人在正常行走时无阻力感和酸痛感的主要原因是由于人体关节的磨损及摩擦系数非常小(仅 $10^{-2} \sim 10^{-3}$). 要降低人工关节的摩擦系数, 减少磨损, 必须首先明确人体(或动物)关节的低摩擦机制. 关节软骨由蛋白质多糖和胶原组成, 含水量达 70%, 实际上是聚电解质水凝胶. 以聚合物水凝胶为模板的摩擦行为研究已引起广泛关注^[1,2], Gong 等^[3~8] 提出了吸附-排斥模型来描述聚合物水凝胶独特的摩擦行为, 但这方面的研究多限于单一或几个摩擦速率. 为了更全面地考察较宽摩擦速率范围内聚合物水凝胶的摩擦行为, 本文研究了摩擦速率为 $10^{-6} \sim 10^0$ m/s 时聚合物水凝胶的连续摩擦行为. 选用聚 2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸(PAMPS)水凝胶为研究模型, 该体系在水中会因水解产生磺酸基而带负电; 摩擦基板为玻璃板, 在水中玻璃表面带有负电荷 SiO^- , PAMPS 水凝胶表面与玻璃板表面间存在静电排斥作用^[8].

1 实验部分

1.1 试 剂

2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS), 工业级, 山东淄博中海化工厂产品; 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 分析纯, 中国医药集团化学试剂有限公司产品; N,N' -二亚甲基双丙烯酸酰胺(MBAA), 化学纯, 中国医药集团化学试剂有限公司产品; 实验用水(H_2O)为去离子水.

1.2 PAMPS 水凝胶的制备

PAMPS 水凝胶用自由基聚合的方法制备. 配制含有 1 mol/L 的 AMPS 单体、0.001 mol/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发剂和一定量 MBAA 交联剂的水溶液, 倒入 2 块干燥洁净的平行玻璃板构成的模板中, 置于 60 °C 的油浴中反应 12 h 后取出, 于大量去离子水中放置 7 d(经常更换去离子水), 以去除未反应的化学试剂

收稿日期: 2009-06-16.

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摩擦流变学及多相多组分高分子体系流变行为研究.

E-mail: dumiao@zju.edu.cn

并使凝胶达到溶胀平衡.

1.3 测试方法

室温(25 °C)下用流变仪(AR-G2, TA Instruments, USA)测试 PAMPS 水凝胶在玻璃板上的摩擦行为. 将 PAMPS 水凝胶切成直径为 15 mm 的圆饼状试样, 用 502 胶粘于流变仪上部的几何测头, 玻璃基板粘在溶液池底部, 溶液池中为介质水. 当上部几何测头缓慢下降接近玻璃基板的正压力(P)预定值时, 平衡约 0.5 h, 再进行剪切速率扫描(范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$). 然后, 抬起上部几何测头, 使凝胶松弛约 0.5 h, 进行下一次测试. 实验装置示意图及摩擦力的具体计算方法参见文献[9]. PAMPS 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 与基板带相同电荷的聚电解质水凝胶的摩擦行为

根据吸附-排斥模型^[10], 当水凝胶表面与摩擦基板带相同电荷时, 两基板间存在静电排斥作用. 排斥力与外加正压力(P)达平衡时, 则摩擦力(f)源于对两摩擦表面间黏性液层的剪切, 即

$$f = \eta v / (\xi_g + D) \quad (1)$$

式中, η 为介质(水)黏度, v 为滑动速率, ξ_g 为凝胶流动层厚度(与凝胶 Blob 的 ξ 相同), D 为凝胶与基板的距离(润滑层的厚度), 是与凝胶的渗透压(Π_0)及 P 有关的参数. 凝胶表面结构与其内部结构不同, 表面存在大量悬垂链, 这相当于有许多线型高分子链一端粘于凝胶本体, 而另一端可在介质中自由活动. 当水凝胶与基板发生滑动摩擦时, 被剪切的除了厚度为 D 的水介质层外, 还有厚度为 ξ_g 的凝胶流动层, 故 f 可表示为

$$f = (\eta v P / E^{2/3} T^{1/3}) \{1 / [1 + \lambda / (1 + \lambda)^{1/3}]\} \quad (2)$$

式中, $T = k_B T_K$ (k_B 为玻尔兹曼常数, T_K 为绝对温度), λ 为正应变($\lambda = P/E$). 图 1 给出了一定 v 下 f 与 E 和 P 的关系. 由图 1 可以看出, 固定 $E = 50 \text{ kPa}$, 当 $\lambda \ll 1$ 时, $f \propto P$; 当 $\lambda \gg 1$ 时, $f \propto P^{1/3}$. 固定 $P = 10 \text{ kPa}$, 当 $\lambda \ll 1$ 时, 即 E 较大时, $f \propto E^{1/3}$; 当 $\lambda \gg 1$ 时, 即 E 较小时, f 与 E 无关. 此外, 由式(2)还可看出, 在一定 P 和 E 下, $f \propto v$. 已有研究表明^[7,8], 虽然 f 随 v 增加而增大, 但并不符合 $f \propto v$ 的关系, 而是与 λ 有关, 达到一定临界 λ 值后 $f \propto v^{0.55}$. 因此, 对更宽摩擦速率范围($10^{-6} \sim 10^0 \text{ m/s}$)内, PAMPS 水凝胶与带相同电荷的玻璃基板上的摩擦行为进行了研究.

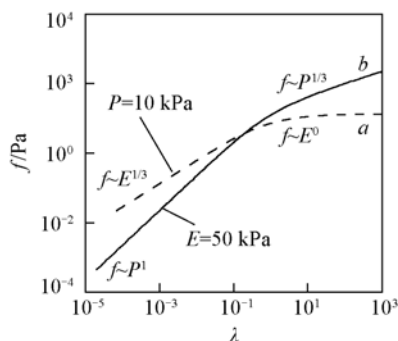


Fig. 1 Pressure (a) and compressive modulus (b) dependence of the frictional stress under condition of $v = 10^{-4} \text{ m/s}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ and 25 °C for hydrogels sliding on a repulsive substrate

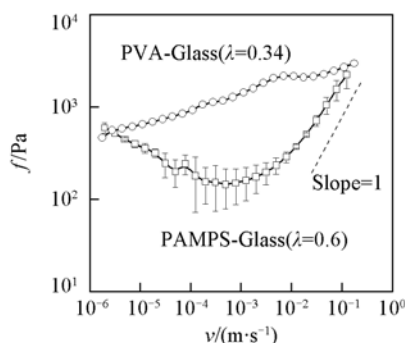


Fig. 2 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PVA gel ($E_{\text{PVA}} = 50 \text{ kPa}$) and PAMPS gel ($E_{\text{PAMPS}} = 13 \text{ kPa}$) sliding against glass surface in pure water at 25 °C

与对玻璃基板有吸附作用的聚乙烯醇(PVA)水凝胶(PVA-Glass 体系)相比较, PAMPS 水凝胶在玻璃表面摩擦(PAMPS-Glass 体系)时呈现出不同的摩擦曲线. 图 2 给出了 25 °C 下, PVA 水凝胶与 PAMPS 水凝胶在玻璃基板上的摩擦行为, λ 分别为 0.34 和 0.6. 对于 PVA-Glass 体系, PVA 水凝胶与基板间的相互作用以吸附为主, 在低 v 下, f 主要来源于被吸附的 PVA blob 的弹性变形力, f 随 v 增加而增加, 当 v 约为 10^{-2} m/s 时, f 达到峰值, 然后开始下降; 在高 v 下, 摩擦机理转变为流体动力润滑,

此时 f 主要来源于对流体剪切. 而对于 PAMPS-Glass 摩擦体系, 低摩擦速率 ($v < 10^{-4}$ m/s) 时, f 随 v 增加而略有降低, $f \propto v$ 关系失效; 而在高摩擦速率 ($v > 10^{-3}$ m/s) 下满足 $f \propto v$, 符合式(1)和(2), 表明此时 f 主要源于两摩擦表面间的流体动压润滑. 需要指出的是, 图 2 的结果显示排斥模型仅适用于较高摩擦速率时的行为, 而对较低摩擦速率时不适用.

2.2 PAMPS 水凝胶应力松弛的影响

摩擦力的测试是在旋转流变仪上进行, 从剪切速率 10^{-3} s $^{-1}$ 到 10^2 s $^{-1}$ 扫描, 即为稳态剪切. 由上部几何测头下压对水凝胶施加一定正压力. 虽然每次测试前样品至少平衡 0.5 h, 但由于水凝胶本身的黏弹性, 在稳态剪切过程中水凝胶一方面会发生应力松弛, 使水凝胶实际所受 P 降低; 另一方面, 凝胶也会产生第一法向应力差 (N_1), 由于夹具的限制而使水凝胶实际所受 P 增大. 低速摩擦时, 以 P 的松弛为主 (此时 N_1 极小甚至为负值), 高速摩擦时以 N_1 为主. 在此, 仅讨论低速摩擦情况, 即测试过程中 PAMPS 水凝胶的松弛会造成凝胶实际所受 P 持续降低. 根据式(2), P 降低, 使 f 下降. 如果在低速区 f 对 v 呈现的负依赖性是由于测试过程中凝胶松弛导致 P 下降造成的, 则在采用单点测试模式 (即每一滑动速率测试前均对水凝胶施加相同的 P) 时, f 将随 v 增大而增大或 f 对 v 的负依赖性减弱. 为此, 比较了稳态剪切和单点测试两种模式的结果. 图 3 给出了 $E = 300$ kPa 的 PAMPS 水凝胶在 $P = 5.7$ kPa 时稳态剪切和单点测试时的摩擦曲线. 可以看出, 在低摩擦速率下, f 均随 v 的增高而降低, 且下降趋势相似, 表明 f 随 v 增大而降低不是测试过程中水凝胶应力松弛造成的, 但这不能排除应力松弛对低速摩擦区 f 大小的影响. 另一方面, 图 4 给出了稳态剪切时不同测试时间的摩擦曲线, 可以看出, 当每点测试时间设为 60 min 时得到的 f 较低, 同时, f 仍随 v 增加而降低, 再次表明 f 对 v 的负依赖性不是测试过程中水凝胶应力松弛造成的, 但 f 的大小却与凝胶的松弛有关.

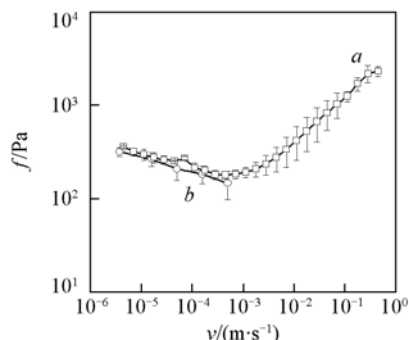


Fig. 3 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PAMPS gel with $E = 300$ kPa and thickness (5.9 mm) sliding against on glass surface in pure water under steady shear mode (a) and single point mode (b) at 25 °C and $P = 5.7$ kPa

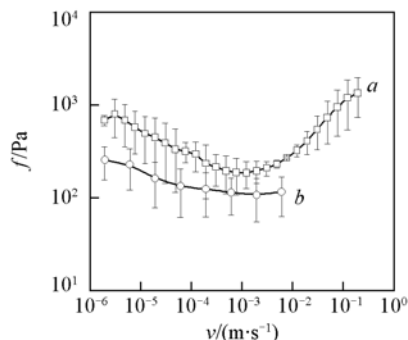


Fig. 4 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PAMPS gel with $E = 13$ kPa and thickness (2.6 mm) sliding against on glass surface in pure water under steady shear mode in different measuring time period 120 s (a) and 60 min (b) at 25 °C and $P = 5.7$ kPa

2.3 f 对 v 的依赖性

从水凝胶的本体性质 (如压缩模量, E) 及表面性状分析 f 对 v 的依赖性. 图 5 给出了不同 E 的 PAMPS 水凝胶的摩擦曲线, 可见不同 E (13, 300, 500 kPa) 的水凝胶低速区 f - v 斜率 (图 5 中虚线) 仅有微小差别, 分别为 -0.10 , -0.15 和 -0.20 . 表明 f 对 v 的敏感性与水凝胶本体的 E 无明显依存关系.

PAMPS 水凝胶具有强吸水性, 且在水中 PAMPS 水凝胶表面带负电荷, 对离子为 H^+ , H^+ 与水形成水合层. 此外, 水在两摩擦界面形成的受限空间内, 具有极高的黏度, 随着受限空间厚度的增加, 水的有效黏度逐渐下降至本体黏度, 使摩擦力大大降低^[12]. 相同两聚电解质水凝胶间的静电层厚度 $2l$ 可由下式得到^[5], $2l = 2 \sqrt{2k_B T_K / Pr_0 \arctan(\sigma_e \sqrt{k_B T_K r_0 / 2P})}$. 其中, $r_0 = e^2 / \epsilon_r \epsilon_0 k_B T_K$ (e 为一个电子的电量, ϵ_r 为水的相对介电常数, ϵ_0 为真空的介电常数), σ_e 为表面电荷密度 [$\sigma_e = (10^6 N_A / q M_w)^{2/3}$, N_A 为阿伏伽德罗常数, q 为凝胶膨胀率, M_w 为单体分子量 207.2]. 3 种不同 E 的水凝胶 q 分别为 52 (13 kPa), 25 (300 kPa) 和 10 (500 kPa), 则当 $P = 11.4$ kPa 时, 3 种水凝胶的静电层厚度分别约为 25.5,

26.6 和 27.5 nm. PAMPS 水凝胶与玻璃表面间的静电层厚度小于两水凝胶表面间的静电层厚度,但仍比文献[12]报道的两云母片的间隙(3~4 nm)高.即在 PAMPS 水凝胶与玻璃板形成的受限空间内,水的黏度不高,且与受限空间外的黏度相同.因此,低速区 PAMPS 水凝胶 f 随 v 下降的趋势不是由水合层剪切变稀引起的.值得说明的是,与云母片不同, PAMPS 水凝胶是含有大量水的体系,凝胶 Blob 间充满了水分子,上述的估算实际上是非常粗略的,我们认为,即使 PAMPS 水凝胶与玻璃表面间距小于 3~4 nm,宏观上处于受限空间内的水,在微观上并未受限,不可能体现出高黏度.

在摩擦过程中, PAMPS 水凝胶表面的 Blob 也受到剪切,这在低速摩擦区显得尤为重要.由文献[13]中的标度关系 $E \approx T/\xi^3$, 可得到凝胶表面 Blob 的大小, 3 种水凝胶的 ξ 分别为 6.8, 2.4 和 2.0 nm. 由于 PAMPS 分子链上存在着电荷间的排斥力,处于 PAMPS 水凝胶表面的 Blob 尺度应大于凝胶本体的 Blob, E 大的凝胶表面 Blob 尺寸增加程度更大,即 $E=500$ kPa 与 $E=13$ kPa 的水凝胶表面的 Blob 尺寸差异比凝胶本体差异小.假设其分别为 10, 8.5 和 8 nm,由 $\tau_\xi \approx \eta\xi^3/T$ 可得到 25 °C 下 3 种凝胶 Blob 的松弛时间 τ_ξ 分别约为 2.4×10^{-7} , 1.5×10^{-7} 和 1.2×10^{-7} s, 则其临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c = 1/\tau_\xi$ 分别为 4.1×10^6 , 6.7×10^6 和 8.0×10^6 s $^{-1}$. 在低速摩擦下,忽略水层的厚度,假设凝胶表面的一层 Blob (厚度为 ξ) 受到剪切,则当凝胶滑动速率约为 10^{-5} m/s 时,凝胶表面 Blob 受到的实际剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{real}}$ 分别约为 1×10^2 , 1.2×10^2 和 1.2×10^2 s $^{-1}$, 可以看到,该值远小于凝胶 Blob 的临界剪切速率,即在此剪切速率下,凝胶 Blob 不会发生剪切变稀.但凝胶表面的 Blob 是相互缠结的,缠结网络的松弛时间所对应的临界剪切速率约为 0.6×10^2 , 1.0×10^2 和 1.2×10^2 s $^{-1}$, 表明在 PAMPS 水凝胶刚开始滑动时,已使 PAMPS 水凝胶表面缠结网络受到剪切,发生剪切变稀现象.此时,缠结网络的黏度和应力(σ)随剪切速率(滑动速率)的变化可分别由 $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$ 和 $\sigma = k\dot{\gamma}^n$ (n 为非牛顿性指数)表征^[14], 而 $f \propto \sigma$, 即 $f \propto v^n$. 对于聚合物浓溶液而言, $n < 1$, 同种聚合物的缠结网络缠结越强,其非牛顿性越强, n 越小, f 对 v 越不敏感. PAMPS 水凝胶的 E 不同, n 存在差异,但这种差异不大^[14]. 需要指出的是,表面 Blob 缠结网络的剪切变稀只能导致 f 对 v 的敏感性降低,但不至于使 f 对 v 呈现负依赖性.

已证实,带相同电荷的两聚电解质凝胶做相对滑动时,由于表面的静电平衡被破坏,会产生一个力试图阻碍其破坏及表面对离子分布的改变,宏观上表现为静摩擦现象^[8]. 但这和 PVA 与玻璃间的相互作用有所不同.对于 PVA-Glass 体系而言,低速区 f 随 v 增加稍有增加;而 PAMPS-Glass 体系的 f 随 v 增加略有降低.可以认为由于 PAMPS 水凝胶与玻璃表面均带负电荷,与 PVA-Glass 体系相比较,其相互作用较弱,这使其在极低的摩擦速率时就进入混合摩擦区;在该区域内, PAMPS 水凝胶表面 Blob 形成的缠结网络剪切变稀及混合摩擦共同造成了 f 对 v 的负依赖性,而宽混合摩擦区也与 PAMPS 水凝胶的黏弹性有关.与金属相比较, PAMPS 水凝胶非常柔软,其相关长度很小,可认为接近于 Blob 的大小,也就是说一个 Blob 的运动与其它 Blob 无关.产生完全流体动压润滑需要水凝胶试样整体与玻璃基板间形成润滑层,而这必需在很宽的速率范围内才能实现.

2.4 f 的影响

虽然水凝胶本体的压缩模量对低速区域 f 随 v 的变化趋势无显著影响,但对 f 的影响显著.由图 5 可见,相同摩擦速率下, f 随水凝胶 E 的增加而增大,这与式(2)及图 1 的预测相反.水凝胶的 E 大,表明 PAMPS 水凝胶表面的电荷密度大,与玻璃表面间的相互作用也较强,相应地,要破坏这种相互作用,需施加更大的力.此外,不同 E 的 PAMPS 水凝胶产生完全流体动压润滑的临界滑动速率(v_c)随 E 的增大向高速方向移动.需要强调的是,水凝胶是黏弹性物质,在摩擦过程中速度的增加将使作用于凝胶的应力增加,导致水凝胶本体发生形变,使两摩擦表面的间距增加,形成流体动压润滑. E 小的凝

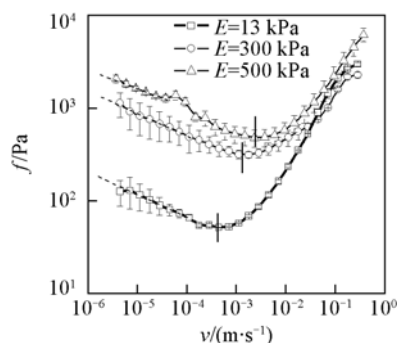


Fig. 5 Compressive modulus dependence of frictional stress for PAMPS gel sliding against glass surface in pure water

Temperature is 25 °C, $P=11.4$ kPa.

胶较易形变, 更容易在较低的速率下形成完全流体动压润滑。

通过以上的实验结果和理论分析, 对与基板带相同符号电荷的聚电解质水凝胶的摩擦行为, 可得如下结论: (1) PAMPS 水凝胶的松弛对 f 随 v 的变化趋势无显著影响, 但对 f 的大小影响较大; (2) 排斥模型仅适用于较高摩擦速率区域, 而对较低摩擦速率时不适用; (3) 低速摩擦区, f 随 v 增加而下降缘于水凝胶表面缠结网络剪切变稀及混合摩擦共同作用, f 对 v 的敏感性与水凝胶的 E 或黏弹性关系不显著; 但 E 越大, f 的绝对数值越大, v_c 越高。

参 考 文 献

- [1] FANG Jian-Hua(方建华), CHEN Yong-Shui(陈勇水), DONG Ling(董凌), *et al.*. Synthetic Lubricants(合成润滑材料)[J], 2004, **31**: 12—16
- [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] DU Miao(杜森), HU Xin-Liang(胡新亮), ZHENG Qiang(郑强). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(4): 832—836
- [10] Gong J. P., Osada Y.. J. Phys. Chem. [J], 1998, **109**: 8062—8068
- [11] WEN Shi-Zhu(温诗铸), HUANG Ping(黄平). Principle of Friction, 3rd Ed. (摩擦学原理, 第3版)[M], Beijing: Tsinghua University Press, 2008
- [12] Raviv U., Laurat P., Klein J.. Nature[J], 2001, **413**: 51—54
- [13] Pierre-Gilles de Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics[M], New York: Cornell University Press, 1979
- [14] WU Qi-Ye(吴其晔), WU Jing-An(巫静安). Polymer Rheology(高分子材料流变学)[M], Beijing: Higher Education Press, 2008

Frictional Behavior of Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) Hydrogel-glass System — Influence of Compressive Modulus

DU Miao*, ZHANG Yan, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The frictional behavior of poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS) hydrogel sliding against glass plate in water were studied over a wide sliding velocity region. It reveals that the frictional stress (f) increases with increase sliding velocity (v) at high velocity region, and $f \propto v$ prevails, which is considered as the hydrodynamic lubrication. However, at small v region, $f \propto v$ failed and f decreases slightly as v increase, which does not obey the hydrodynamic lubrication mechanism. The decrease of f with v in small v region does not arise from the stress relaxation of PAMPS hydrogel during the measurement but the shearing thinning of PAMPS hydrogel surface network and the mixed lubrication. PAMPS gel with high compressive modulus (E) exhibits high f than that of hydrogel with small E at slow v region, which is not coincide with the model's expectation. At the same time, PAMPS hydrogel with small E is observed to be easy to form hydrodynamic lubrication than that with large E . This is believed to be related to the excellent deforming ability of PAMPS hydrogel with small E .

Keywords Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) hydrogel; Frictional behavior; Compressive modulus (Ed.: W, Z)