

制备参数对聚乙烯醇水凝胶-玻璃基板摩擦行为的影响*

徐朋朋¹ 杜 森^{1,2**} 郑 强^{1,2**}

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 ² 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 采用不同方法制备了聚乙烯醇(PVA)水凝胶,研究了制备参数对水凝胶/玻璃摩擦体系的影响.结果表明,混合溶剂有利于凝胶均匀网络的形成,制备的凝胶强度较高;冷冻解冻次数的增加有利于 PVA 水凝胶强度的提高;超高相对分子质量聚氧化乙烯(PEO)的加入,可使 PVA 形成更为致密、均匀的网络,显著提高 PVA 水凝胶的模量(E).低滑动速率(v)时,高 E 的水凝胶具有较高的摩擦力(f),但易在较低 v 下形成流体动力润滑,使其在较高 v ($10^{-1} \sim 10^0$ m/s)时反而呈现出较低的摩擦力,该速率范围与人体正常行走时膝关节软骨的运动速率相当. PEO 的加入可降低较高 v 时的 f ,而低 v 区 f 的降低与加入的 PEO 浓度有关.

关键词 聚乙烯醇水凝胶,聚氧化乙烯,模量,摩擦行为

人工关节在缓解人体关节疼痛以及重建关节机能方面发挥着非常重要的作用.传统的关节替代材料多为超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和金属组成的摩擦副,虽然能达到关节所需的机械强度,但是在服役过程中产生的 UHMWPE 磨屑会导致巨噬细胞活动增加以及关节肉芽红肿甚至周边组织坏死,严重限制了其应用范围^[1]. 聚合物水凝胶(polymer hydrogel)是以水为介质的聚合物网络.用水凝胶制备人工关节,摩擦系数低,磨损小,成为人工关节替代材料研究的热点^[2,3],其中研究最为广泛的是聚乙烯醇(PVA)水凝胶. Kobayashi 等^[4]将 PVA 水凝胶做成人工关节半月板,并将其植入兔股关节,发现 2 年后,水凝胶仍能发挥作用.李永等^[5]比较了 PVA 水凝胶自摩擦副和人工关节软骨/PVA 水凝胶摩擦副的摩擦系数,发现前者略小于后者,且摩擦机理为流体动力润滑. Sardinha 等^[6]研究了 PVA 与关节软骨的摩擦,发现摩擦系数在 0.02 ~ 0.05 之间,并且磨合面磨损非常小.传统的 PVA 水凝胶摩擦系数的测试仪器是 ball-on-disk 摩擦仪,其缺点是测试水凝胶的摩擦系数只能集中于一个或者几个摩擦速率,不能连续测试摩擦应力和速率的关系. Kavehpour 等^[7]提出以流变仪测试水凝胶的摩擦应力与滑动速率的关系,并给出了扭矩与摩擦应

力之间的关系式. Gong 等^[8-11]研究了水凝胶与基板间相互作用、化学结构、环境因素等对水凝胶摩擦行为的影响.此外, Holloway^[12]等发现通过调节制备参数(PVA 浓度、冷冻解冻次数)制得的 PVA 水凝胶可与关节软骨的压缩模量和吸水率相当.然而,有关制备参数与 PVA 水凝胶摩擦行为的关系仍然不清楚,本文拟在不同条件(PVA 浓度、溶剂、冷冻次数、加入 PEO)下,制备具有不同模量的 PVA 水凝胶,研究其在 $10^{-6} \sim 10^0$ m/s 滑动速率范围内的摩擦行为.

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚乙烯醇(PVA),聚合度为 1750 ± 50 ,醇解度为 99%,中国医药集团化学试剂有限公司产品;二甲亚砜(DMSO),分析纯,中国医药集团化学试剂有限公司产品;聚氧化乙烯(PEO, ($M_w = 4 \times 10^6$),日本住友公司产品;去离子水,实验室自制.

1.2 PVA 水凝胶的制备

取一定量 PVA,于水或混合溶剂(质量比 $w(\text{H}_2\text{O}):w(\text{DMSO}) = 1:2$)中,加热至 95 °C 溶解.待溶液澄清后,抽真空以除去气泡,将溶液倒入由两块玻璃板组成的模具中(间距约为 3 mm),

* 2013-11-12 收稿,2013-12-16 修稿;国家自然科学基金(项目号 20674072,51173164)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: dumiao@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13377

置于冰箱中(温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$)冷冻 10 h. 然后,室温解冻. 多次反复冷冻解冻制备水凝胶时,室温解冻时间为 2 h. 以混合溶剂制备的水凝胶须放在去离子水中 7 天(每天更换去离子水),以除去凝胶中的 DMSO. 将 PVA 水凝胶块切成圆饼状试样(直径为 20 mm),备用.

1.3 性能测试与表征

PVA 水凝胶的模量(E)用电子万能试验机(CMT 4204, 深圳新三思材料检测有限公司)测定. 测试时,在水凝胶试样底部涂抹一层液体石蜡,使水凝胶受压时水平方向所受的摩擦力尽量小,以降低实验误差. 根据公式 $E = \sigma/\gamma$ (其中, σ 为压缩应力, γ 为应变值),取 $\gamma < 10\%$ 的数值计算. 每个样品测试 6 次,取平均值.

取一小块水凝胶,用钳子在液氮中对水凝胶进行淬断,再于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥 24 h. 通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 日本)观察水凝胶断面形貌.

采用流变仪(TA Instruments AR-G2, 美国)测试 PVA 水凝胶的摩擦行为^[3]. 测试前,将 PVA 水凝胶试样用 502 胶水粘于流变仪的上部几何探头,然后施加一定的正压力并平衡 30 min. 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,进行稳态剪切扫描(剪切速率范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^3\text{ s}^{-1}$),每个点的测试时间为 180 s. 摩擦力可由公式 $F = 4T/3r$ 进行计算^[9] (其中, T 为扭矩, r 为凝胶的半径),单位面积的摩擦应力 f 由 $f = F/\pi r^2$ 计算得到.

2 结果与讨论

2.1 PVA 溶液浓度对水凝胶摩擦行为的影响

图 1 为以水为溶剂,分别以浓度(质量百分比)为 10%、15% 和 20% 的 PVA 溶液制备的水凝胶的摩擦行为. 可以看出,3 种水凝胶的 f - v (滑动速率)曲线基本一致. 即在低 v 时, f 随着 v 的增大而增大,至一转变速率 v_f (也称黏弹-流体润滑转变)后, f 随 v 的增加而降低; v 进一步增大,呈流体动力润滑, $f \propto v$. 相同 v 下,随着制备浓度的增高, f 增大.

通常, PVA 水凝胶表面的一OH 与玻璃基板表面的 Si—O 之间可形成氢键,二者之间具有吸附作用. 根据吸附-排斥模型^[9-11], 当水凝胶与基板有吸附作用时, f 主要由两部分组成:一是被基板表面吸附的凝胶高分子链滴(blob)由于拉伸作用产生的弹性变形力(f_{el});二是润滑层流体表现

出的黏性力(f_v),即 $f = f_{el} + f_v$. v 较低时,摩擦应力以 f_{el} 为主,即边界润滑; v 较高时,摩擦应力则以 f_v 为主,即流体动力润滑. 根据模型:

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

$$f_v/E = \frac{\eta v}{E^{2/3} T^{1/3}} (1 + P/E)^{1/3} \quad (2)$$

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

式中, η 为介质(此处为水)的黏度, P 为正压力, $T = k_B T_K$ (其中, k_B 为波尔兹曼常数, T_K 为绝对温度), ϕ 为聚合物的体积分数, δ 为单元与摩擦表面的有效吸引能, E 为水凝胶的弹性模量. 由式(1)可以看出, E 越高,凝胶 blob 变形的弹性应力越大,即 f_{el} 越高. 低 v 时,凝胶的摩擦以 f_{el} 为主,故 E 大的凝胶 f 也越高. 浓度为 10%、15% 和 20% 制备的 3 种水凝胶的 E 分别为 7.10、15.20 和 24.50 kPa.

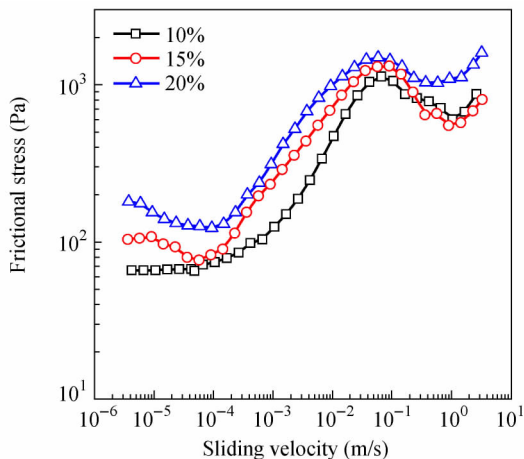


Fig. 1 Sliding velocity dependence of frictional stress for PVA hydrogels with different PVA concentrations sliding against the glass surface in pure water under steady shear mode at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 3.18\text{ kPa}$

由弹性形变力为主转变为黏性力为主时的临界滑动速率(v_f)与被吸附在玻璃表面的水凝胶 blob 的特征松弛时间 τ_f 有关:

$$v_f = \xi/\tau_f \quad (4)$$

式中, ξ 为 blob 的尺寸,由 $\xi = (T/E)^{1/3}$ 得到. τ_f 可由下式求得:

$$\tau_f = \eta/E \quad (5)$$

故

$$v_f = E^{2/3} T^{1/3} / \eta \quad (6)$$

即相同温度下, E 越高, 则 v_f 越大. 如上所述, 3 种水凝胶的 E 分别为 7.10、15.20 和 24.50 kPa. 25 °C 下, 水的黏度为 0.89 mPa·s, 则根据式 (6) 估算 3 种凝胶的 v_f 分别为 6.6×10^{-2} 、 1.1×10^{-1} 和 1.5×10^{-1} m/s. 而由图 1 可知, 3 种水凝胶的 v_f 分别为 6.5×10^{-2} 、 5.7×10^{-2} 及 5.4×10^{-2} m/s. 可见, E 较高的水凝胶在更低的 v_f 下即转变为流体动力润滑, 这与式 (6) 预测不符.

2.2 溶剂对 PVA 水凝胶摩擦行为的影响

分别于纯 H₂O 以及 DMSO 和 H₂O 的混合溶剂中冷冻解冻 1 次制备 PVA 水凝胶. 以 DMSO 和 H₂O 为混合溶剂制备的水凝胶, 外观上呈透明状. 图 2 给出了将其冻干后 SEM 观察的形貌. 可以看出, 以水为溶剂制得的水凝胶呈明显的取向结构, 这与冷冻过程中冰晶的取向生长有关^[13,14]; 而以混合溶剂制备的水凝胶网孔均匀致密, 未观察到取向结构的存在. 由 DMSO-H₂O 相图^[15]可知, 混合溶剂的凝固点约为 -70 °C, 故在本实验条件 (-30 °C) 下不凝固, 使 PVA 分子有充分的时间聚集并重排, PVA 侧链的 -OH 间能够形成更多更为牢固的氢键, PVA 水凝胶网络更为均匀、致密. 以水为溶剂制备的 PVA 水凝胶的 E 为 7.10 kPa, 而相同浓度下用混合溶剂制备的 PVA 水凝胶的 E 高达 82.30 kPa. 图 3 给出了宽滑动速率范围内两种水凝胶的摩擦行为. 可以看出, 在低 v 区, 混合溶剂制备的水凝胶呈现较高的 f ; 而随着 v 的增加, 在较低滑动速率下即进入流

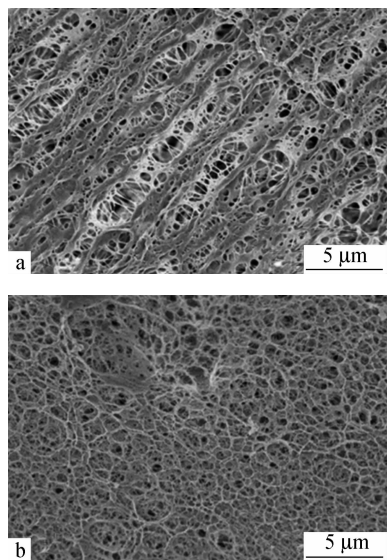


Fig. 2 SEM photos of PVA hydrogels prepared in H₂O (a) and mixed solvent ($w(\text{DMSO}):w(\text{H}_2\text{O})=2:1$) (b) respectively

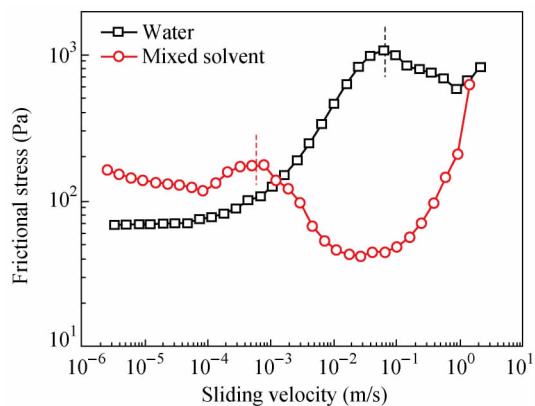


Fig. 3 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PVA hydrogels prepared in different solvents sliding against the glass surface in pure water under steady shear mode at 25 °C and $P=3.18$ kPa

体动力润滑, 表现出很低的 f , 其 v_f 极低, 这也与式 (6) 的预测不符.

2.3 冷冻解冻次数对水凝胶摩擦性能的影响

由于氢键作用, 在水溶液中大量 PVA 分子之间存在有序排列. 在冷冻解冻过程中, 这些有序结构有利于形成结晶, 即网络结构的物理交联点^[16], 反复冷冻解冻会使交联点密度增加, 冷冻解冻 5 次可使凝胶的模量达到平衡值^[17]. 本文以水为溶剂, 研究冷冻解冻次数对水凝胶摩擦性能的影响 (PVA 浓度为 20%). 图 4 给出的是经不同冷冻解冻次数的 PVA 水凝胶的 SEM 观察结果. 可见, 经 5 次冷冻解冻后, 水凝胶网孔更加致密, 含水量降低, 使水凝胶的 E 值由一次时的 24.50

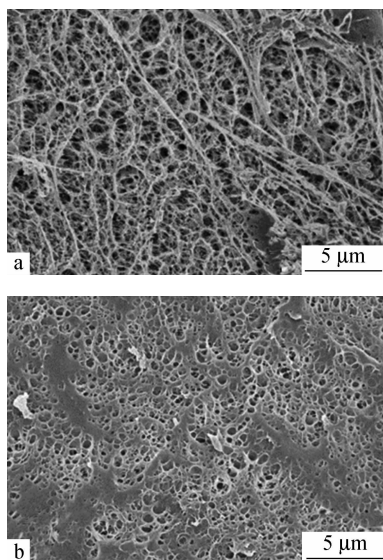


Fig. 4 SEM photos of PVA hydrogels obtained after 1 (a) and 5 (b) freeze-thaw cycles respectively

kPa 增至 3 次时的 276.8 kPa, 5 次时的 375.90 kPa. 图 5 给出了冷冻解冻次数对水凝胶摩擦行为的影响. 与图 3 相似, 冷冻解冻 3、5 次后制得的, 弹性模量较大的水凝胶在较低 v 下即进入流体动力润滑.

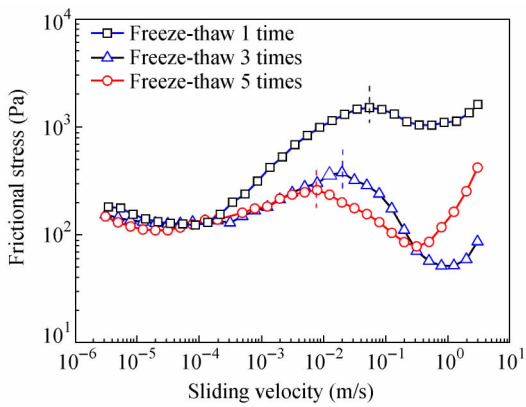


Fig. 5 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PVA hydrogels after 1, 3 and 5 freeze-thaw cycles respectively sliding against the glass surface in pure water under steady shear mode at 25 °C and $P = 3.18$ kPa

2.4 超高分子量 PEO 的加入对水凝胶摩擦行为的影响

为进一步降低 PVA 水凝胶的摩擦力, 在 PVA

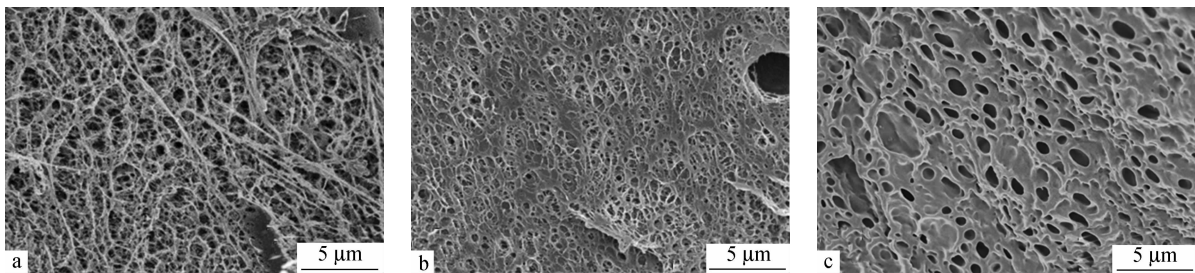


Fig. 6 SEM photos of PVA hydrogels with a PEO concentration of 0 (a), c^* (b) and c_e (c), respectively

线. 可见, 与未加 PEO 的体系相比较, 加入浓度为 c^* 的 PEO 的水凝胶, 在 v 较低时即呈现出较低的 f , 这可能与 PEO 在一定程度上阻隔了 PVA 水凝胶与玻璃基板之间的相互作用有关; 而当加入的 PEO 浓度为 c_e 时, 则呈现出较高的 f , 这可能与 PVA 水凝胶表面形成的 PEO 悬挂分子刷之间链缠结程度过大有关. 在高 v 区时, 加入 PEO 的复合水凝胶均呈现出较低的 f , 这与加入 PEO 后, 复合水凝胶的 E 增大, v_f 降低有关. 以上结果意味着, PEO 的加入降低了较高 v 时的 f , 而低 v 区 f 的降低与加入的 PEO 浓度有关. 值得注意的是, 加入 PEO 的复合水凝胶与未添加 PEO 但具有高 E

水凝胶制备过程中加入了具有良好生物相容性、超高分子量的 PEO 大分子, 以期在 PVA 水凝胶表面形成悬挂链大分子刷, 降低摩擦力. 由于 PEO 几乎不溶于 DMSO, 故以水中制备 PVA (浓度为 20%) 水凝胶为基础, 加入不同用量的 PEO 来制备复合型水凝胶. 相对分子质量为 4×10^6 g/mol 在水中的临界交叠浓度 (c^*) 约为 0.085 g/dL^[17]. 中性高分子在良溶剂中的缠结浓度 (c_e) 约为 c^* 的 10 倍^[18], 此处 PEO 的 c_e 即约为 0.85 g/dL. 为了研究超高分子量 PEO 的加入对水凝胶性能的影响, 制备了 PEO 浓度分别为 c^* 和 c_e 时 PVA/PEO 复合水凝胶. 当水凝胶中 PEO 的浓度为 c^* 时, PEO 分子链之间开始相互接触形成网络, 并与 PVA 的网络互相穿插, 网络结构更加完善. 图 6 为加入不同浓度 PEO 的 PVA 水凝胶的 SEM 照片. 可以看出, 加入浓度为 c^* 的 PEO 后, 水凝胶的网孔尺寸变小. 继续增大 PEO 浓度至 c_e 时, 冻干后的凝胶多为半孔结构. 力学性能测试结果表明, 加入 PEO 后显著提高了水凝胶的模量, E 从 24.50 kPa 增大到 91.23 kPa (PEO 浓度为 c^*) 和 135.30 kPa (PEO 浓度为 c_e).

图 7 给出了 PVA/PEO 复合水凝胶的摩擦曲

的 PVA 水凝胶具有相似的摩擦行为, 即在较低的 v 下即发生黏弹-流体润滑转变. 比较图 1、3、5、7 可知, 与在 PVA 水凝胶表面形成大分子刷来降低表面摩擦相比较, 增大水凝胶的模量似能更有效地降低高 v 区的摩擦力.

2.5 模量对转变速率的影响

根据吸附-排斥模型可知, 黏弹-流体动力润滑转变速率 v_f 与 E (见式(6)) 正相关, 即 E 越大, 则 v_f 越高. 然而以上研究结果却显示, 几种模量较高的水凝胶均呈现出较低的 v_f . 本文试图从不同试样弹性相关长 (ϵ) 的角度对此现象进行探讨, 即考察水凝胶摩擦过程中流体润滑层的形成过程

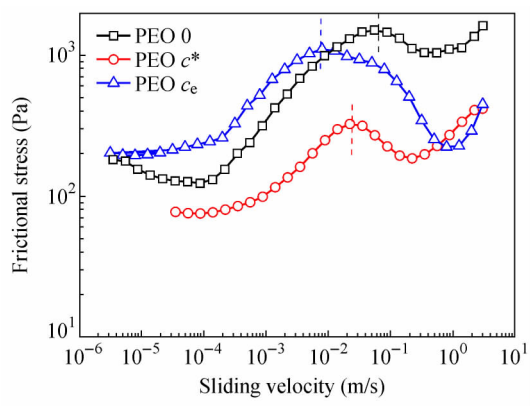


Fig. 7 Sliding velocity dependence of the frictional stress for PVA hydrogels with various PEO contents sliding against the glass surface in pure water under steady shear mode at 25 °C and $P = 3.18 \text{ kPa}$

是否取决于圆形凝胶试样尺寸(设半径为 r)和 ε 的大小。图 8 给出了低模量水凝胶(soft hydrogel)和高模量水凝胶(stiff hydrogel)在玻璃板表面摩擦时润滑层形成机制的示意图。若 $r > \varepsilon$,则试样可视为在半径方向上由几个或多个长为 ε 的质点组成,每个质点的运动与其它质点的运动无关,相邻质点运动间的弹性耦合形成试样的整体运动;若 $r < \varepsilon$,则整个试样可视为一个质点。当用旋转流变仪进行摩擦行为测试时,只有在较高转动(滑动)速率时,才能在水凝胶与摩擦基板间形成润滑层(水层),即流体动力润滑。一定转速(ω)下,试样边缘处的滑动速率 $v_r = \omega r$,即从试样的中心到边缘处,滑动速率呈线性分布,存在速度梯度。当 $r > \varepsilon$ 时,试样可视为由 n 个相对独立的质点组成,相同 ω 下,近边缘处的质点相对于摩擦基板的滑动速率最大,最易在较低 ω 下形成流体动力润滑;而靠近中心的质点只有在较高的 ω 下,才能形成流体动力润滑。由于质点间运动的相对独立,整个试样流体动力润滑的成为一个逐步的过程。当 $r < \varepsilon$ 时,整个试样可看做一个质

点;当 ω 较低时,试样边缘即形成流体动力润滑,但由于整个试样是一个整体,边缘处形成流体动力润滑,即整个试样就可形成流体动力润滑,润滑层厚度与旋转速率有关。由此可推论,当 $r > \varepsilon$ 时, ε 较大的更易在较低速率下形成流体动力润滑。对于不同的试样, ε 可由下式^[19]求得:

$$\varepsilon = ae^{Q/\lambda} \tag{7}$$

式中, a 为有效单体长度, λ 为正应变($\lambda = P/E$), Q 为与接触面有关的参数。 Q 值可以由下式得到:

$$Q = \frac{2C^2}{(1+\nu)} \left[\frac{(1-2\nu)^2}{\mu^2} + 2(2-2\nu+\nu^2) \frac{\langle \sigma_{\parallel}^2 \rangle}{\sigma_1^2} \right] - 1 \tag{8}$$

式中, $C = 2 + \nu - \nu^2$, ν 为泊松比, μ 为静态摩擦系数, $\langle \sigma_{\parallel}^2 \rangle / \sigma_1^2$ 为应力之比(通常取 $1/3$)。

对 $E = 7.10 \text{ kPa}$ 的水凝胶(制备浓度为 10%),取 a 为 10^{-8} m , ν 取为 0.48 ,得 $C = 2.25$ 。根据实验 μ 为 0.02 ,得 Q 为 1.4 ,其 λ 为 0.44 ,则可估算 ε 为 $2.4 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。对 $E = 24.50 \text{ kPa}$ 的水凝胶(制备浓度为 20%), ν 取 0.46 , $C = 2.25$, μ 为 0.03 ,得 Q 为 0.87 , λ 为 0.13 ,则 $\varepsilon = 8.15 \times 10^{-6} \text{ m}$ 。对 $E = 82.30 \text{ kPa}$ 的水凝胶(混合溶剂制备), ν 取 0.45 , $C = 2.25$, μ 为 0.03 ,得 Q 为 0.58 , λ 为 0.039 ,则 $\varepsilon = 3.3 \times 10^{-2} \text{ m}$ 。对 $E = 375.9 \text{ kPa}$ 的水凝胶(冷冻解冻 5 次), ν 取为 0.4 ,得 $C = 2.24$, μ 为 0.03 ,得 Q 为 0.16 , λ 为 0.0085 ,则 $\varepsilon = 1.5 \text{ m}$ 。可见,模量增大使弹性相关长度明显减小。模量较低,则 λ 较大, ε 很小,摩擦时遵循图 8(a)所示的机理,即试样由多个可独立运动的质点组成,仅在较高滑动速率下,才能使整个水凝胶试样与基板间形成流体润滑层;而模量较大, λ 较低, ε 较大,如 $E = 375.9 \text{ kPa}$ 的水凝胶,其 $\varepsilon = 1.5 \text{ m}$,这远大于试样的半径(1 cm),故试样可视为一个质点,遵循如图 8(b)的摩擦机理,在较低的摩擦速率下试样整体即可形

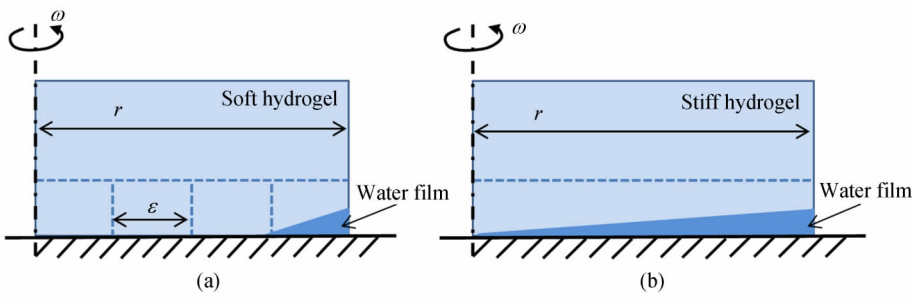


Fig. 8 Schematic diagram of water film formation mechanism for (a) soft and (b) stiff hydrogels during sliding

成润滑层。

3 结论

(1)混合溶剂有利于凝胶均匀网络的形成,制备的凝胶强度较高;冷冻解冻次数的增加有利于 PVA 水凝胶强度的提高;高分子质量 PEO 的加入,可使 PVA 形成更为致密、均匀的网络,大大提高了 PVA 水凝胶的模量。

(2)在低 v 时,高模量水凝胶具有较大的摩擦力,却易在较低滑动速率下形成流体动力润滑,使其在较高 $v(10^{-1} \sim 10^0 \text{ m/s})$ 时反而呈现出较低的摩擦力,该范围与人体正常行走时的膝关节软骨的运动速率相当。

(3)PEO 的加入可降低较高 v 时的 f ,而低 v 区 f 的降低与加入的 PEO 浓度有关。

REFERENCES

1 Oka M. J Orthop Sci,2001,6(5):448 ~ 456

2 Maiolo A S,Amado M N,Gonzalez J S,Alvarez V A. Mat Sci Eng C-Bio S,2012,32(6):1490 ~ 1495

3 Du Miao(杜淼),Hu Xinliang(胡新亮),Zheng Qiang(郑强). Chem J Chinese U(高等学校化学学报),2008,29(4):832 ~ 836

4 Kobayashi M,Chang Y S,Oka M. Biomaterials,2005,26(16):3243 ~ 3248

5 Li Yong(李永),Gao Jin(高瑾),Liu Guoquan(刘国权),Gu Zhengqiu(顾正秋),Ma Yuanzheng(马远征),Xue Haibin(薛海滨). Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报),2004,26(2):156 ~ 158

6 Sardinha V M,Lima L L,Belangero W D,Zavaglia C A,Bavaresco V P,Gomes J R. Wear,2013,301:218 ~ 225

7 Kavehpour H P,McKinley G H. Tribology Letters,2004,17(2):327 ~ 335

8 Gong J P. Soft Matter,2006,2(7):544 ~ 552

9 Gong J P,Kagata G,Osada Y. J Phys Chem B,1999,103(29):6007 ~ 6014

10 Gong J P,Osada Y. J Chem Phys,1998,109:8062 ~ 8068

11 Tominaga T,Takedomi N,Biederman H,Furukawa H,Osada Y,Gong J P. Soft Matter,2008,4(5):1033 ~ 1040

12 Holloway J L,Spiller K L,Lowman A M,Palmease G R. Acta Biomaterialia,2011,7(6):2477 ~ 2482

13 Trieu H H,Qutubuddin S. Colloid Polym Sci,1994,272(3):301 ~ 309

14 Hyon S H,Cha W I,Ikada Y. Polym Bull,1989,22(2):119 ~ 122

15 Rasmussen D H,MacKenzie A P. Nature,1968,220:1315 ~ 1317

16 Yokoyama F,Masada I,Shimamura K,Monobe K. Colloid Polym Sci,1986,264(7):595 ~ 601

17 Du M,Maki Y,Tominaga T,Furukawa H,Gong J P,Osada Y,Zheng Q. Macromolecules,2007,40(12):4313 ~ 4321

18 Colby R H. Rheol Acta,2010,49:425 ~ 442

19 Persson B N J. Sliding Friction:Physical Principles and Applications. 2nd ed. Berlin Heidelberg:Springer-Verlag,1998. 295 ~ 299

Influence of Preparation Parameters on the Frictional Behavior of PVA Hydrogel Against Glass Substrate

Peng-peng Xu¹, Miao Du^{1, 2*}, Qiang Zheng^{1, 2*}

(¹Department of Polymer Science and Engineering, ²MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels were prepared under different conditions such as the various concentrations, solvents, the times of freeze-thaw circles and the introduction of polyethylene oxide (PEO). Effect of these preparation parameters on the frictional behavior of PVA hydrogels sliding on a glass surface was investigated in detail. The results show that mixed solvent of water and dimethyl sulfoxide facilitates the formation of a more uniform gel network and thus increases the strength of hydrogels. Moreover, the strength of hydrogels can also be increased by increasing freeze-thaw circle times and adding ultrahigh molecular weight PEO due to the formation of a dense and uniform network. On the other hand, stiff hydrogels with high modulus show a higher frictional stress at a low sliding velocity compared with soft hydrogels; however, it is fast to get into the hydrodynamic lubrication and exhibits a lower frictional stress at a high sliding velocity. The velocity ($10^{-1} \sim 10^0$ m/s) is approximately the cartilage sliding velocity of the knee when people are walking. In addition, PEO molecular brush can reduce the frictional stress of PVA sliding against glass at high sliding velocities to some extent, however, at low sliding velocities, the reducing of frictional stress depends on the concentration of the added PEO. It suggests that increasing the modulus of hydrogels is more effective in reducing the friction at high sliding velocity region than that of introducing PEO with ultrahigh molecular weight.

Keywords Polyvinyl alcohol hydrogel, Polyethylene oxide, Modulus, Frictional behavior

* Corresponding authors; Miao Du, E-mail: dumiao@zju.edu.cn

Qiang Zheng, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn