

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1488 – 1491

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Fabrication and properties of PVA-TiO₂ hydrogel composites

Xuefeng Li^{a*}, Shijie Dong^b, Han Yan^c, Chu Wu^a^a*School of Chemical & Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, 430068, China*^b*School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, 430068, China*^c*School of Civil and Building Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, 430068, China*

Abstract

The preparation and properties of PVA-TiO₂ hydrogel composites have been studied in this research. The results show that tensile strength and compression modulus of PVA-TiO₂ hydrogel composites increased significantly, but the elongation did not change obviously compared with the PVA hydrogel, indicating the good interaction between inorganic nanoparticles and organic polymer. Friction performance of the hydrogels was discussed, the friction of PVA-TiO₂ hydrogel composites decrease than the PVA hydrogel and friction coefficient up to 0.001. The possible mechanism of friction was discussed.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: Polyvinyl alcohol gels; Titanium dioxide; Friction; Strength

PVA-TiO₂ 复合水凝胶的制备及性能研究

李学锋^{a*}, 董仕节^b, 闫晗^c, 吴楚^a^a 湖北工业大学化学与环境工程学院, 430068, 武汉^b 湖北工业大学机械工程学院, 430068, 武汉^c 湖北工业大学土木与建筑工程学院, 430068, 武汉

* Corresponding author. Tel.: +86-27-8803-2316; fax: +86-27-8802-7519.

E-mail address: li_xf@mail.hbut.edu.cn.

摘要

研究了 PVA-TiO₂ 复合水凝胶的制备并对其性能进行研究, 结果发现: 与 PVA 水凝胶相比, PVA-TiO₂ 复合水凝胶的拉伸强度及压缩模量均明显上升, 而断裂伸长率变化不大, 反应了无机纳米微粒与有机高分子之间的良好的相互作用。并对水凝胶的摩擦性能进行了讨论, PVA-TiO₂ 复合水凝胶较 PVA 水凝胶的摩擦力下降, 摩擦系数达 10⁻³, 并对摩擦机理进行了初步的讨论。

关键词: PVA 水凝胶; 二氧化钛; 摩擦; 强度

通常固体润滑材料的摩擦系数多为 0.1-1, 生物软骨在 5-10MPa 的压强下, 摩擦系数低达 10⁻³-10⁻⁴。由于水凝胶的高含水及三维网状高分子结构, 利用其制备人工关节与人造血管材料引起人们的重视。PVA 水凝胶通过分子链间氢键形成三维交联网络, 水分子进入并填充这些网络, 从而形成凝胶。PVA 水凝胶的含水量及表面性质与天然软骨组织非常相似, 且具有良好的生物相容性, 是一种很有前途的人工软骨材料[1]。但 PVA 水凝胶在负载下的力学行为及润滑性能与生物软骨还有差距[2, 3]。近年来, 人们利用互穿网络等手段提高水凝胶的强度并降低摩擦[4, 5]。本研究利用纳米 TiO₂ 改性 PVA 水凝胶, 以期得到高强度、低摩擦, 综合性能良好的复合 PVA 水凝胶。

1. 实验部分

所用试剂: 钛酸正丁酯, AR, 上海化学试剂采购供应站; 无水乙醇, AR, 上海振兴化工一厂; 冰醋酸, AR, 上海化学试剂有限公司; 聚乙烯醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

TiO₂ 水溶胶的制备: 取 6ml 蒸馏水和 3ml 冰醋酸, 倒入 250ml 的三颈瓶中, 恒温 35℃ 搅拌均匀; 在快速搅拌的同时, 以 1ml/min 的滴加速度通过恒压漏斗, 将 20 ml 10% 的钛酸正丁酯乙醇溶液滴入三口瓶中; 溶液滴加完后继续搅拌 30min 得到 TiO₂ 水溶胶。水溶胶利用透射电子显微镜 (HITACHI H-500 型) 观察。

冷冻-解冻法制备 PVA-TiO₂ 水凝胶: 将 4g 的 TiO₂ 水溶胶加入 86g 混合溶剂 (DMSO/H₂O=3/1) 中, 超声分散 30min 后置入 250 ml 的三颈瓶中; 将 10g 的 PVA 加入三颈瓶, 在 95℃ 的水浴内搅拌溶液 2hr 至充分溶解, 于 90℃ 的真空烘箱内脱气, 快速注入两平行玻璃板模具内, 置于 -25℃ 冰箱内 24hr, 得到 PVA-TiO₂ 水凝胶样品。取出样品室温下浸泡于水中 4 天, 每 12hr 换水一次。空白样 PVA 水凝胶制备过程中不加入 TiO₂ 水溶胶, 其它同上方法制得。

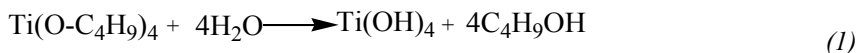
摩擦性能测试: 设备为平行板流变仪 (美国 Rheometric Scientific Inc. 生产), 静态扫描模式。PVA-TiO₂ 水凝胶用样刀裁成直径 15mm, 厚度 4mm 的圆柱形样品。样品粘于平板流变仪的上板, 对立摩擦面下板粘上一块 40mm×40mm 的玻璃, 样品摩擦测试浸没在去离子水中进行; 施加一定载荷 (本实验均在 7kPa 下进行), 在设定角速度 ω 下, 测定产生的摩擦扭矩 M , 并由式子 $F=4M/(3\pi R^3)$ 计算出作用在样品上单位面积的平均摩擦应力, 摩擦系数为样品施加的正压强与摩擦摩擦应力之比[6]。

力学性能测试: 拉伸样品根据国家标准 GB-T 1040-1992 塑料拉伸性能试验方法得到应力-应变曲线; 压缩样品根据国家标准 GB-T 1041-1992 塑料压缩性能试验方法。压缩模量为压缩应变 10% 以内, 应力-应变的直线拟合的斜率值。

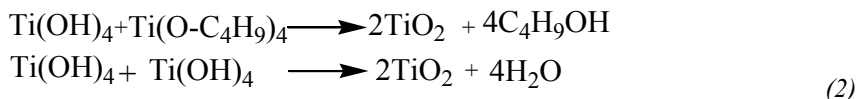
2. 结果与讨论

PVA 水溶液利用冷冻-解冻技术可制备 PVA 水凝胶。人们一般认为冷冻-解冻法制 PVA 水凝胶的机理在于[7]: 在冷冻初期, 凝胶形成时发生相分离, 形成了高分子聚集区和非聚集区, 解冻过程中高分子聚集区凝胶化形成物理交联网络; 同时水凝胶在水溶液中还会形成大量的分子内和分子间氢键作用以加强形成物理交联网络的结果。

钛酸四丁酯在酸性条件下，在乙醇介质中水解产物为含钛离子溶胶。



在含钛离子溶液中钛离子通常与其它离子相互作用形成复杂的网状基团，最后形成稳定溶胶。



由图 1 可以看出， TiO_2 以粒径为 50-70nm 范围均匀分布。 TiO_2 水溶胶在水中存在大量的羟基，在水凝胶内能够通过氢键形成第二层分散网络以提高体系的机械性能，同时还能与聚合物 PVA 形成氢键，这将有效的提高对冷冻-溶融法制备的 PVA 水凝胶形成的物理交联作用。从图 2 可以看出：PVA- TiO_2 复合水凝胶与 PVA 水凝胶相比，拉伸强度从 0.7MPa 提高到 1.0MPa，两者的断裂伸长率几乎没有差别，仍表现出良好的的拉伸韧性。从拉伸力学性能上应证了纳米 TiO_2 对 PVA 水凝胶的补强效果。图 3 可以看出：PVA- TiO_2 复合水凝胶与 PVA 水凝胶相比，压缩模量从 0.035MPa 提高到 0.059MPa，强度也得到明显的上升。拉伸及压缩性能均从宏观力学性能上证明了无机纳米微粒与有机高分子之间的相互作用，对冷冻-溶融法制备的 PVA 水凝胶形成的物理交联作用也有增强的效果。随温度的上升水凝胶的摩擦力均明显下降，摩擦系数达到 10^{-3} 数量级（图 4），该值与生物关节的摩擦系数相当，现已知固体材料摩擦系数还达不到该指标。

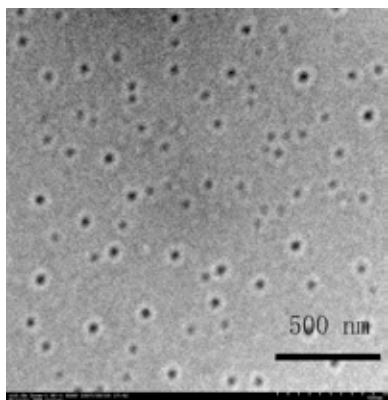


图 1 TiO_2 的透射电镜照片

Fig 1 TEM image of TiO_2

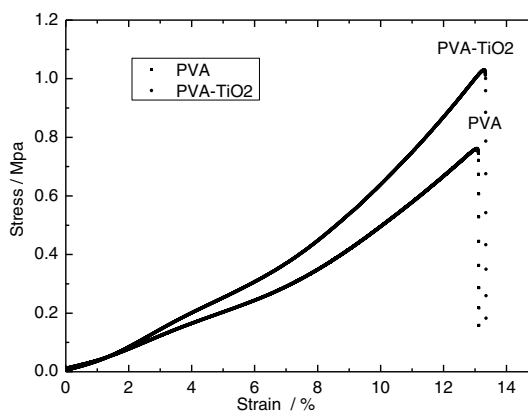


图 2 PVA 和 PVA- TiO_2 水凝胶在全应变过程中的拉伸应力-应变曲线

Fig 2 the stress-strain curves for the PVA and PVA- TiO_2 hydrogels

随摩擦速度的提高，水凝胶的摩擦力也明显下降，表现出同样的下降趋势。并且，在两个速度下，PVA- TiO_2 复合水凝胶的摩擦力均较 PVA 水凝胶低，两种水凝胶在摩擦速度上升的同时，摩擦力均降低。这是由于在运动界面上，与高分子链水合的水分子层，在这种特定的运动环境下形成高粘度状态及非牛顿流体特征，这样界面处水的粘度也会随剪切速度的上升而下降；同时根据吸附-排斥模型[6,8]，复合水凝胶与玻璃表面带有相同的电荷，相斥作用明显，也导致水润滑层厚度的上升，提高了润滑作用，降低了摩擦。同时还有理论认为：在水凝胶表面没有被交联所限

制的自由分子链，与摩擦基片间如存在排斥作用，这种自由的分子链能大幅度降低摩擦力[9]。

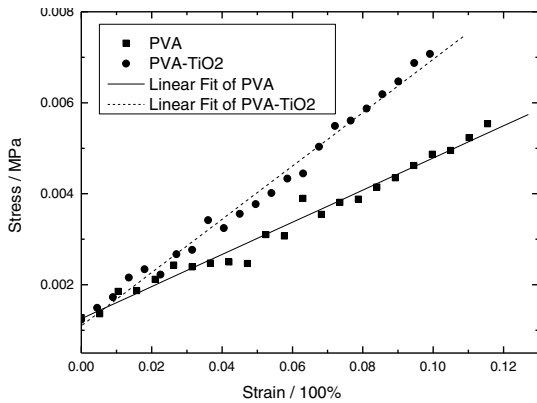


图3 PVA 和 PVA-TiO₂ 水凝胶在低压缩形变下的应力-应变曲线 (线性部分为实验数据拟合)

Fig 3 the stress-strain curves for the PVA and PVA-TiO₂ hydrogels at low compressing stain (linear fit of experimental data)

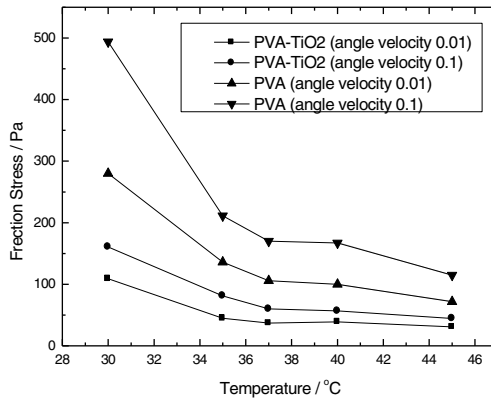


图4 PVA 和 PVA-TiO₂ 水凝胶的摩擦应力与温度的关系 (正压力为 7kPa)

Fig 4 Temperature dependence of friction stress for the PVA and PVA-TiO₂ hydrogels (normal pressure stress 7kPa)

3. 结论

应用冷冻-溶融法制备了新型的 PVA-TiO₂ 复合水凝胶； PVA-TiO₂ 复合水凝胶的拉伸强度达 1.0MPa，压缩模量为 0.059 MPa，均明显高于 PVA 水凝胶； PVA-TiO₂ 复合水凝胶降低了 PVA 水凝胶的摩擦力，其摩擦系数仅为 10^{-3} ，并对其可能产生的摩擦机理进行了讨论。

References

- [1] Kobayashi M, Chang YS, Oka M. A two year in vivo study of polyvinyl alcohol (PVA-H) artificial meniscus. *Biomaterials* 2005; **26**: 3243-3248.
- [2] Pan Y, Xiong D, Ma R. Friction characteristics of poly vinyl alcohol hydrogel against titanium alloy studied by orthogonal method, *Tribology* 2007; **27(2)**: 132-136.
- [3] Li Y, Gao J, Liu G, Gu Z, Ma Y, Xue H. Comparison and analysis on frictional characteristics of poly (vinyl alcohol) hydrogel and human articular cartilag. *Journal of university of science and technology Beijing* 2004; **26(2)**: 156-160.
- [4] Kaneko D, Tada T, Kurokawa T, Gong JP, Osada Y. Mechanically strong hydrogels with an ultra-low friction coefficient. *Advanced Material* 2005; **17(5)**: 535-538.
- [5] Huang T, Xu H, Jiao K, Zhu L, Brown RH, Wang H. A novel hydrogel with high mechanical strength: a macromolecular microsphere composite hydrogel. *Advanced Materials* 2007; **19**: 535-538.
- [6] Ohseido Y, Takashina R, Gong JP, Osada Y. Surface Friction of hydrogels with well-defined polyelectrolyte brushes. *Langmuir* 2004; **20**: 6549-6555.
- [7] Kashiwara H, Takigawa T, Urayama K, Masuda T. Structure and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) gels swollen by various solvents. *Polymer* 1992; **33(11)**: 2334-2339
- [8] Raviv U, Giasson S, Kampf N, Gohy JS, Jerome R, Klein J. Lubrication by charged polymers. *Nature* 2003; **425**: 163-165.
- [9] Gong JP, Kurokawa T, Narita T, Kagata G, Osada Y, Nishimura G, Kinjo M. Synthesis of hydrogels with extremely low surface friction. *J Am Chem Soc* 2001; **123**: 5582-5583.