

Tribologische Untersuchung von PVA-Hydrogel mit dem Kinexus-Rheometer

Yang Yang, Applications Laboratory Shanghai

Einleitung

Polyvinylalkohol-(PVA)-Hydrogele sind ein hochleistungsfähiges, weiches Polymermaterial. Aufgrund seiner hervorragenden Biokompatibilität, seiner einstellbaren mechanischen Eigenschaften und seiner einzigartigen, dreidimensionalen Netzwerkstruktur bietet es breite Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen wie der Biomedizin, der flexiblen Elektronik und der Tissue Engineering. Wird diese Art von weichem und gleitfähigem PVA-Hydrogel als potenzieller künstlicher Knorpel eingesetzt, stellt sich eine entscheidende Frage: Wie verhält es sich unter Reibung? Traditionell gibt es auf dem Markt viele spezialisierte Reibungsprüfgeräte für tribologische Tests. Weniger bekannt ist jedoch, dass sich das Rheometer, das wir üblicherweise zur Bewertung der Viskoelastizität einsetzen, mit dem entsprechenden Zubehör einfach in eine leistungsstarke tribologische Prüfplattform verwandeln lässt. In dieser Application Note wird vorgestellt, wie tribologische Tests an PVA-Hydrogelen mit unserem Kinexus-Rotationsrheometer durchgeführt werden; die einzigartigen Vorteile dieser Methode werden erörtert.

Bei tribologischen Untersuchungen von PVA-Hydrogelen sollte die Kontaktgeometrie so gewählt werden, dass das reale Tribosystem im Modellmaßstab möglichst genau abgebildet wird. Da das reale Tribosystem bei der hier beschriebenen Anwendung naturgemäß räumlich verteilt und mehrpunktig ist – ähnlich wie der Kontakt zwischen Femurkopf und Hüftpfanne in menschlichen Gelenken – ist ein Mehrpunktkontaktmodell besser geeignet als ein Einpunktkontaktmodell. Zu diesem Zweck umgeht die Drei-Kugel-Platten-Methode, bei der drei Kugeln auf derselben Scheibe in einer gleichseitigen Dreiecksanordnung positioniert sind und das Hydrogel auf der unteren Platte befestigt ist, dieses Problem wirksam. Die Normalkraft wird gleichmäßig auf die drei Kugeln verteilt, wodurch die lokale Konzentration der

Belastung deutlich verringert wird. Der Dreipunktkontakt ermöglicht eine stabile Lagerung und gewährleistet einen guten Kontakt. In menschlichen Gelenken ist z.B. der Kontakt zwischen Hüftgelenkspfanne und Hüftgelenkspfanne von Natur aus ein räumlich verteilter Mehrpunkt-Kontakt. Daher entspricht der Dreipunktkontakt dem tatsächlichen physiologischen Zustand besser als der Einpunktkontakt.

In Zusammenhang mit dem Rheometer lässt sich der Reibungskoeffizient (CoF) anhand der folgenden Formel berechnen:

$$CoF = \frac{\tau}{RF_n}$$

Dabei ist τ das Drehmoment, R der Radius des Kreises, der durch die Positionen der drei Kugeln definiert ist, und F_n die Normalkraft. Daraus ergibt sich die Reibungskoeffizientenkurve, die allgemein als Stribeck-Kurve bekannt ist. Dargestellt wird der Reibungskoeffizient als Funktion der Gleitgeschwindigkeit, wobei die Umdrehungsgeschwindigkeit, die die Gleitgeschwindigkeit repräsentiert, variiert wird. Die Stribeck-Kurve gibt Aufschluss über den Schmierzustand und ermöglicht es, den Schmiermechanismus des Materials bei verschiedenen Geschwindigkeiten zu bestimmen und dessen Anpassungsfähigkeit unter realen Einsatzbedingungen (z. B. bei Schwankungen der Gelenkbewegungsgeschwindigkeit) zu bewerten. Insbesondere kann ein Sweep-Test auch im Wechsel durchgeführt werden, d. h., indem die Geschwindigkeit kontinuierlich erhöht und dann sofort wieder erniedrigt wird. Dieser Ansatz kann aufzeigen, ob der Schmierzustand des Materials reversibel ist und ob eine Schmiergedächtnischarakteristik [1, 2] vorliegt. Dies ist für die Simulation der Bewegung menschlicher Gelenke mit variabler Geschwindigkeit (wie Starten, Beschleunigen, Verlangsamen und Stoppen) von großem Wert.

Das Kinexus-Rotationsrheometer lässt sich auf einfache Weise zu einem tribologischen Aufbau für tribologische Modellsysteme erweitern. Der zentrale Vorteil des Rheometers liegt in seiner präzisen Drehzahl- und Normalkraftregelung, die in Tabelle 1 detailliert dargestellt ist. Während spezielle Reibungsprüfmaschinen in der Regel mit mechanischen Lagern ausgestattet sind, nutzt das Rotationsrheometer die Luftlagertechnologie. Dies ermöglicht extrem niedrige Drehzahlen und somit eine genauere Simulation der Reibung unter statischen Bedingungen und bei langsamen Bewegungen. Zudem bieten die hochpräzisen Sensoren eine höhere Drehmomentauflösung, sodass kleinere transiente Änderungen während des Reibungsprozesses beobachtet werden können. Die Temperaturregelung des Rheometers erfolgt stets mittels Peltier-Technologie mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Dadurch kann die physiologische Umgebung von 37°C simuliert werden.

Tabelle 1 Vergleich zwischen einem speziellen Reibungstestgerät und einem Rheometer

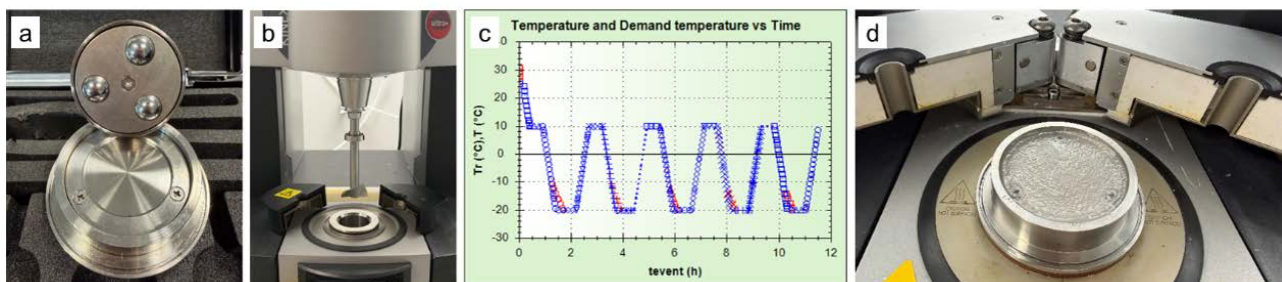
Parameter	Beispiel eines handelsüblichen speziellen Reibungstestgeräts	NETZSCH Kinexus Rotationsrheometer
Genauigkeit der Normalkraft	$\pm 0,1\text{ N}$	$\pm 0,01$
Auflösung Drehmoment	$0,1\text{ mNm}$ (100000 nNm)	$0,1\text{ nNm}$
Geschwindigkeitsbereich	$0,1 - 2000\text{ rpm}$	$10^{-7} - 4700\text{ rpm}$
Datenrate	$10 - 100\text{ Hz}$	5000 Hz
Temperaturgenauigkeit	$\pm 0,5^\circ\text{C}$	$\pm 0,1^\circ\text{C}$

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Präparation einer PVA-Lösung für tribologische Versuche

Abbildung 1a zeigt unser Zubehör für diese Versuche. Die obere Geometrie besteht aus drei Edelstahlkugeln, die in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet sind. Die untere Geometrie besteht aus einer Platte mit einem Befestigungsring. Die Probe muss mithilfe des Befestigungsringes und Schrauben auf der unteren Platte fixiert werden. Bei PVA-Hydrogel als besonders empfindlicher Probe ist diese Art der Fixierung jedoch nur begrenzt möglich, da sie zu erheblichen Verformungen oder sogar zum Reißen des Gels führen kann, was letztlich die Testergebnisse beeinträchtigt. Daher haben wir das PVA-Hydrogel direkt auf der unteren Platte präpariert, um sicherzustellen, dass es fest an der Platte haftet und mit ihr eine Einheit bildet.

Das Rheometer wurde für den gesamten Herstellungsprozess eingesetzt. Die spezifische Herstellungsmethode wurde in AN 421 vorgestellt. Dabei wird zunächst eine homogene PVA-Lösung unter Verwendung einer oberen Geometrie mit Rührflügel und eines 34-mm-Becher-Systems erzeugt (siehe Abbildung 1b). Anschließend wird die PVA-Lösung auf die untere Platte des in Abbildung 1a gezeigten Tribologie-Aufbaus gegossen. Danach erfolgte die Herstellung des PVA-Hydrogels mittels eines physikalischen Freeze-Thaw-Verfahrens unter Anwendung einer zyklischen Heiz- und Kühlsequenz (siehe Abbildung 1c). So entstand ein Hydrogel, das fest mit der unteren Platte verbunden und in diese integriert ist (Abbildung 1d). An diesem können dann die tribologischen Versuche durchgeführt werden.



1 Vorbereitungsprozess eines PVA-Hydrogels für die tribologische Prüfung

Tribologische Prüfung eines PVA-Hydrogels

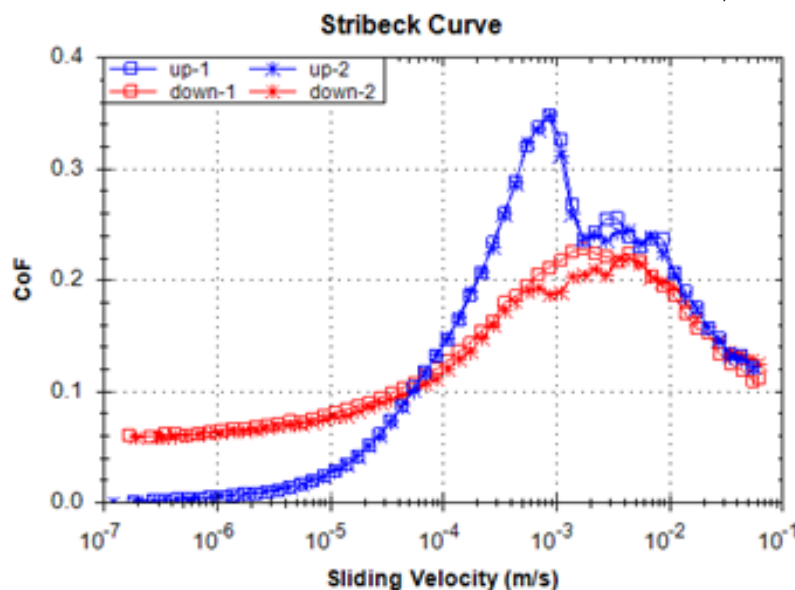
Die tribologische Untersuchung wurde an unserem NETZSCH Kinexus-Rotationsrheometer mit Tribologie-Aufsatz durchgeführt. Dabei kam das Drei-Kugel-Platten-Verfahren zum Einsatz, dessen spezifische Prüfbedingungen in Tabelle 2 aufgeführt sind. Die Normalkraft wurde auf 0,5 N eingestellt und die Gleitgeschwindigkeit im kontinuierlichen Rampenmodus angelegt, wobei die Winkelgeschwindigkeit innerhalb einer Rampenzeit von einer Minute logarithmisch von 0,00001 rad/s auf 5 rad/s anstieg. Dieser Geschwindigkeitsbereich deckte das gesamte Spektrum von statischer bis zu mittelschneller Gleitbewegung ab. Es wurde ein Sweep-Modus mit wechselnder Drehzahl niedrig → hoch → niedrig gewählt. An derselben Probe wurden zwei Wiederholungsversuche durchgeführt, um die Zuverlässigkeit der Prüfmethode systematisch zu bewerten.

Tabelle 2 Bedingungen des tribologischen Tests mit 3 Kugeln

Prüfmethode	rSolution_0032 Assessing the lubricating properties and coefficient of friction using tribology for 3 ball setups
Geometrie	Drei Kugeln (Edelstahl) an der Plattentribologiezelle KNX2282
Temperatur	25 °C
Normalkraft	0,5 N
Geschwindigkeitsbereich	0,00001~5 rad/s
Rampenzeit der Geschwindigkeit	1 min

Abbildung 2 zeigt die Stribeck-Kurven des PVA-Hydrogels. Bei der Prüfung wurde ein Sweep-Modus verwendet, bei dem kontinuierlich von einer extrem niedrigen Geschwindigkeit von 10^{-7} m/s auf 0,1 m/s beschleunigt und anschließend sofort wieder von 0,1 m/s auf 10^{-7} m/s verlangsamt wurde. Die Kurven der beiden Wiederholungsversuche an derselben Probe überlappen sich nahezu vollständig, was auf eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit und Probenstabilität hindeutet.

Gemäß der herkömmlichen tribologischen Geschwindigkeitsklassifizierung entspricht die höchste Geschwindigkeit von 0,1 m/s der Gelenkgleitgeschwindigkeit beim normalen menschlichen Gehen. Sie liegt im mittleren Geschwindigkeitsbereich und erreicht nicht den Hochgeschwindigkeitsbereich (z. B. beim Laufen oder Springen mit Geschwindigkeiten von über 0,1 bis 0,3 m/s) [3]. Daher konzentrierte sich dieser Test auf den Nieder- und Mittelgeschwindigkeitsbereich, insbesondere auf den Bereich extrem niedriger Geschwindigkeiten von 10^{-7} bis 10^{-3} m/s, in dem die meisten Datenpunkte erfasst wurden. Dieser Bereich repräsentiert die kritischen physiologischen Zustände beim Bewegungsbeginn und Mikroanpassung menschlicher Gelenke und bietet einen einzigartigen Mehrwert für die Anwendungsanalyse. Die Kurven zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Richtung der Geschwindigkeitsrampe. Die Aufwärtskurve von niedriger zu hoher Geschwindigkeit (blau) beginnt im Bereich extrem niedriger Geschwindigkeiten mit einem CoF-Wert nahe 0. Mit zunehmender Geschwindigkeit steigt der Wert rapide an, erreicht bei etwa 10^{-3} m/s einen Spitzenwert von etwa 0,4 und sinkt anschließend auf fast 0,1, während die Geschwindigkeit weiter auf 0,1 m/s ansteigt.



2 Ergebnisse der tribologischen Prüfung für das PVA-Hydrogel

Bei derart niedrigen Geschwindigkeiten lässt sich keine Relativbewegung zwischen den Proben feststellen. Das gemessene Drehmoment ist auf die Verformung der Probe, also die Volumenverformung, zurückzuführen. Die Abwärtskurve von hoher zu niedriger Geschwindigkeit beginnt bei 0,1 m/s mit einem CoF-Wert von etwa 0,1. Mit abnehmender Geschwindigkeit steigt der CoF-Wert leicht an, erreicht bei ca. 10^{-3} m/s einen Spitzenwert von etwa 0,2 und fällt dann bei weiterer Verlangsamung in den Bereich extrem niedriger Geschwindigkeiten auf etwa 0,05 ab. Die Spitzenwerte der Aufwärts- und Abwärtskurve treten beide nahe 10^{-3} m/s auf, doch ist der Spitzenwert der Aufwärtskurve deutlich höher. Diese Eigenschaft verdeutlicht den Mechanismus des

Schmierverhaltens des PVA-Hydrogels bei Bewegung mit variabler Geschwindigkeit. Die Aufwärtsrampe stellt den Beginn aus einem ungescherten Ausgangszustand dar. Mit zunehmender Geschwindigkeit durchläuft die Hydrogeloberfläche den gesamten Prozess vom festen Kontakt bis hin zur allmählichen Bildung einer hydratisierten Schmierschicht. Beim ersten Start liegt ein Bereich mit hohen CoF -Werten vor. Obwohl die Oberfläche im statischen Zustand extrem glatt ist, muss zu Beginn der Bewegung ein erheblicher Anlaufwiderstand überwunden werden. Der Peak bei 10^{-3} m/s, gefolgt von Schwankungen in der Kurve, zeigt an, dass dies der kritische Übergangspunkt von der Grenzschmierung zur Mischschmierung ist. Der Schmierfilm wurde noch nicht wirksam ausgebildet, was zu einem hohen und instabilen CoF führt. Jenseits dieses kritischen Geschwindigkeitspunkts bildet sich die Hydratationsschicht allmählich aus und CoF nimmt entsprechend ab. Die Abwärtsrampe repräsentiert die Verlangsamung ausgehend von einem vollständig geschmierten Zustand. Zu diesem Zeitpunkt war die Hydrogeloberfläche bereits einer hohen Scherkraft ausgesetzt. Die Hydratationsschicht war vollständig aktiviert und blieb stabil. Selbst bei Verringerung der Geschwindigkeit würde dieser Schmierfilm nicht sofort verschwinden und er behält auch im Bereich extrem niedriger Geschwindigkeiten einen niedrigen CoF von 0,05 bei. Dies verdeutlicht die Schmiergedächtnis-Eigenschaften des Materials. Sobald eine Bewegung stattgefunden und sich eine stabile, hydratisierte Schmierschicht gebildet hat, bleibt die Schmier-Performance auch bei extrem niedrigen Geschwindigkeiten erhalten. Eine erneute Bildung des Schmierfilms ist während des kontinuierlichen Start-Stopp-Prozesses nicht erforderlich. Dies ist besonders wichtig für Patienten mit intermittierenden Aktivitäten wie abwechselndem Sitzen und Stehen.

Insbesondere die umfangreichen Daten im Bereich extrem niedriger Geschwindigkeiten liefern Erkenntnisse zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des Materials in der frühen postoperativen Rehabilitation und bei alltäglichen, intermittierenden Aktivitäten. Der signifikante Unterschied zwischen den Aufwärts- und Abwärts-Rampenkurven deutet darauf hin, dass dieses PVA-Hydrogel eine ausgeprägte Anlauf- und Aktivierungscharakteristik aufweist. Zu Beginn der Bewegung tritt ein Anlaufwiderstand auf, doch sobald das Material aktiviert ist, verbessert sich die Schmierleistung deutlich und bleibt dauerhaft erhalten. Obwohl dieses PVA-Hydrogel kein Implantatmaterial ist, liefert diese Eigenschaft klare Anhaltspunkte für klinische Anwendungen. In der postoperativen Rehabilitation lässt sich die Schmierschicht zwischen den Gelenken durch einfache Vorübungen, wie das Beugen und Strecken der Gelenke, schnell aktivieren. Dadurch wird eine hohe Reibung zu Beginn vermieden.

Gleichzeitig ermöglicht das „Schmiergedächtnis“ des Materials die Aufrechterhaltung eines guten Schmierzustands bei intermittierenden Aktivitäten. Dies wirkt sich positiv auf die Alltagstauglichkeit für die Patientinnen und Patienten sowie auf die Lebensdauer des Materials aus. Diese Art von Tests bei extrem niedrigen Geschwindigkeiten ist mit einem herkömmlichen Tribometer nur eingeschränkt möglich.

Fazit

Dank der präzisen Regelungsmöglichkeiten und Erweiterbarkeit eines Rheometers können wir eine umfassende Charakterisierung von rheologischem Verhalten bis hin zur tribologischen Performance auf einer einzigen Plattform erzielen. Die wesentlichen Vorteile des Rheometers liegen in seiner Luftlagertechnologie und seinem hochpräzisen Drehmomentaufnahmesystem. Diese ermöglichen stabile Messungen bei extrem niedrigen Drehzahlen, was mit herkömmlichen Reibungsprüfmaschinen mit mechanischen Lagern nur schwer zu erreichen ist. In diesem Experiment simuliert das Reibungsverhalten von PVA-Hydrogel im Bereich extrem niedriger Drehzahlen präzise kritische physiologische Zustände wie die statische Aktivierung und Mikroanpassung menschlicher Gelenke. Die Daten liefern Anhaltspunkte für die Bewertung der Materialeistung in der frühen postoperativen Rehabilitation und bei intermittierenden Aktivitäten. Die Aufwärtsrampenkurve zeigte ein Startfenster mit hohem Reibungskoeffizienten (CoF), während die Abwärtsrampenkurve die Schmiergedächtnis-Eigenschaften des PVA-Hydrogels offenbarte. Dies beruht auf der präzisen Regelungs- und Datenerfassungsfähigkeit des Rheometers bei extrem niedrigen Geschwindigkeiten. Durch die Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen Testdrehzahlen und physiologischen Aktivitäten bestätigt das Rheometer nicht nur das Schmierpotenzial von PVA-Hydrogelen als Knorpelersatzmaterialien, sondern liefert auch quantitative Anhaltspunkte für die Materialoptimierung und klinische Anwendungen. Damit eröffnet es zahlreiche neue Möglichkeiten für tribologische Untersuchungen.

Literatur

- [1] Forster H, Fisher J. The influence of continuous sliding and subsequent surface wear on the friction of articular cartilage. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, 1999.
- [2] Uruena JM, Pitenis AA, et al. Mesh Size Control of Polymer Fluctuation Lubrication in Gemini Hydrogels. Biotribology, 2015.
- [3] Uruena JM, Pitenis AA, et al. Mesh Size Control of Polymer Fluctuation Lubrication in Gemini Hydrogels. Biotribology, 2015.