

· 研究论文 ·

亲-亲/疏-疏双子界面在复杂流体中润滑行为的研究

胡志军¹ 孙钟媛¹ 陈华¹ 陈璐^{1*} 杜森^{2*} 宋义虎² 郑强²

(¹浙江科技大学环境与资源学院 杭州 310023)

(²浙江大学高分子科学与工程学系 高分子功能构造与合成教育部重点实验室 杭州 310058)

摘要 植入医用软材料摩擦行为对材料植入效果及副作用有决定性影响. 分别以临床常用聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体及类生物组织材料聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶为摩擦副, 采用丙烯酸衍生聚合物(EMT-10)水分散液为摩擦介质, 构建摩擦系统, 研究摩擦曲线变化趋势及其影响因素. 结果显示, 疏水PDMS弹性体对EMT-10聚合物具有较强的吸附作用, 其润滑液层由摩擦界面吸附和受限空间束缚的EMT-10聚合物链共同构成. 与疏水PDMS弹性体相比, 亲水PAM水凝胶与EMT-10聚合物链吸附作用弱, 润滑液层由水凝胶表面本体网链和束缚EMT-10聚合物链组成. 相对液膜厚度参数可关联界面性质与润滑介质流变行为, 判断摩擦系统所处摩擦曲线区域及变化趋势.

关键词 润滑, 双子界面, 硅橡胶, 水凝胶

引用: 胡志军, 孙钟媛, 陈华, 陈璐, 杜森, 宋义虎, 郑强. 亲-亲/疏-疏双子界面在复杂流体中润滑行为的研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23263

Citation: Hu, Z. J.; Sun, Z. Y.; Chen, H.; Chen, L.; Du, M.; Song, Y. H.; Zheng, Q. Studies on the lubrication between hydrophilic-hydrophilic/hydrophobic-hydrophobic gemini interfaces and complex fluids. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23263

聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体化学和热稳定性优异, 其惰性表面配合透氧本体使其具有良好的生物兼容性, 在植入医用材料中应用广泛, 如用来制作人工耳蜗^[1]、三维生物支架^[2,3]、心脏起搏器^[4]、人工食道^[5]等. 但与含水率高达90%的人体组织相比, PDMS弹性体在生物体内的水环境中润湿性较差, 与磷酸缓冲盐溶液的接触角高达116°^[6], 在体液环境内与器官表面发生相对滑动时易产生高摩擦系数, 进而引发体内免疫反应与炎症^[7,8]. 与PDMS材料不同, 水凝胶借助高度水化三维骨架, 具备同生物组织相近的含水率与润湿性, 因此, 水凝胶常直接作为医用材料在生物环境中使用, 以降低界面摩擦, 如水凝胶类隐形眼镜较硅材料隐形眼镜佩戴更舒适^[9]; 或间

接作为表面改性材料提升其他植入医用材料水润滑性, 如在PDMS表面接枝聚(丙烯酸胺-丙烯酸)水凝胶或甲基丙烯酸磺酸钠-丙烯酸水凝胶, 降低表面摩擦系数^[10,11].

PDMS弹性体在水、甘油等牛顿流体中的摩擦行为研究已有较多报道, 它的界面摩擦行为与材料粗糙度及摩擦介质有关, 表面存在拓扑结构的硅弹性体可通过改变牛顿流体黏度, 实现润滑液膜厚度及摩擦系数调整^[12-15]. 水凝胶作为生物组织的替代材料, 其水润滑性已有广泛研究, 通过水凝胶分子结构设计, 如借助两亲性聚合物, 或引入亲水性更强的第二组分, 强化水凝胶在水中的润滑效果^[16]. 但生物体内存在大量复杂流体, 如关节液、血液、胃糖蛋白等^[17-20], 与牛顿

2023-11-15 收稿, 2024-02-05 录用,
基金(基金号 LQ23E030001)资助项目.

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52303110)和浙江省自然科学基金

* 通信联系人, E-mail: chenlu94@zju.edu.cn; dumiao@zju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23263

流体不同, 复杂流体经氢键、疏水、静电等相互作用形成缔合结构, 产生特殊流变响应, 并协同摩擦界面, 优化生物体组织摩擦行为, 但目前PDMS和水凝胶在复杂流体水分散体系中的界面摩擦行为却鲜见报道.

丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物(EMT-10)通过疏水的C—C主链和存在羟乙酯、牛磺酸根的亲水侧链^[21], 在水中可形成缔合结构. 由于缔合结构的存在, EMT-10在低浓度(3.0 mg/mL)时即可形成类凝胶状网络结构^[22], 体现屈服现象和特殊的能量耗散行为(弱应变过冲现象)^[23], 该特殊的流变响应与生物润滑液类似. 因此, 本文工作选择EMT-10水分散液作为仿生润滑介质, 分别采用亲水性不同(PDMS弹性体、聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶)且具有不同粗糙度的软基板, 考察复杂流体仿生润滑液与弹性体摩擦界面间的协同作用对摩擦行为的影响, 关注亲水表面与疏水表面弹性体在复杂流体水分散体系中的摩擦行为差异, 为植入材料界面摩擦系数调控提供理论参考.

1 实验部分

1.1 实验原料

PDMS (Sylgard®184, Dow Corning (美国)公司), 丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物(EMT-10, 赛比克(法国)公司), 丙烯酰胺(AAm, 单体)、过硫酸钾(KPS, 引发剂)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAAm, 交联剂)、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED, 催化剂)均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司. 目数分别为#10000、#1000的砂纸(3M(美国)公司). 实验所用水均为自制超纯水, 简称为水.

1.2 材料制备

1.2.1 润滑介质配制

在约60 °C的去离子水中分散EMT-10粉末, 搅拌、溶解得EMT-10水分散液(EMT-10浓度为0.001~20.0 mg/mL).

1.2.2 摩擦基板制备

PDMS弹性体基板制备: 采用二甲基乙烯基封端二甲基硅氧烷:固化剂=10:1比例混合得预交联体系^[24], 离心脱泡后注入两平行砂纸(#10000或#1000)构成的模具内, 将装有预交联体系的模具置于烘箱中在60 °C交联3 h, 得到表面粗糙度

不同的PDMS弹性体, 分别记为 S_1 、 S_2 .

PAM水凝胶基板制备: 以100 mmol AAm、0.1 mmol KPS、1 mmol MBAAm为原料, 溶于50 mL水中, 氮气除氧后混合50 μ L TEMED催化剂后注入两平行砂纸(#10000或#1000)构成的模具内, 在55 °C下经氧化还原反应聚合6.5 h得PAM水凝胶, 凝胶脱模后浸泡、换水至平衡状态, 得到表面粗糙度不同的PAM水凝胶, 分别记为 A_1 、 A_2 .

1.3 材料性能表征

1.3.1 摩擦基板性能表征

采用三维形貌轮廓仪(Veeco Wyko NT 9000, 美国 Veeco Instruments 公司), 结合 Vision 图像处理软件表征 PDMS 弹性体和 PAM 水凝胶表面形貌和表面粗糙度(R_a). 测定样品表面3处不同区域(大小约为640 μ m \times 480 μ m)的数值后得平均值 R_a .

使用接触角分析仪(HARKE-SPCA, 哈克(中国)公司)在室温下经静滴法测定水在 PDMS 和 PAM 基板表面的静态接触角^[25,26], 取3次结果平均得最终水接触角(WCA).

采用万能拉伸机(Instron 3343, 美国 Instron 公司)室温下测定 PDMS 弹性体或 PAM 水凝胶的压缩模量, 样品高20.0 mm, 半径 R 为10.0 mm, 压缩速率为0.2 mm/min, 根据压缩应力(σ_{com})~压缩应变(ϵ_{com})曲线, 小应变($\epsilon_{com} < 10\%$)下曲线斜率即为压缩模量($E_{com} = \sigma_{com} / \epsilon_{com}$).

利用耗散型石英晶体微天平(QCM-D, Q-sense E4, 瑞典 Q-sense 公司)表征 EMT-10 聚合物链在镀金芯片上吸附行为. 共振频率为5 MHz的亲水镀金芯片经二甲基氯硅烷化学气相沉积实现疏水改性, 模拟 EMT-10 聚合物链在疏水性 PDMS 表面吸附状态^[27], 未改性的镀金芯片模拟 EMT-10 聚合物链在亲水 PAM 上的吸附状态. 室温下, 水分散液进样流速为100 μ L \cdot min⁻¹. 将 EMT-10 聚合物链在芯片表面发生吸附后芯片共振频率奇次谐波(F_1 , F_3)变化记为(ΔF), 耗散因子(D_1 , D_3)变化记为 ΔD .

1.3.2 摩擦行为测试

采用 DHR-2 流变仪于室温下通过稳态剪切模式进行摩擦测试(图1(a)). 两片厚1.5 mm, $R = 10.0$ mm 的 PDMS 弹性体, 分别粘接在直径20.0 mm 的上平板夹具及下 Peltier 板表面, 两 PDMS 弹性体基板界面构成 Gemini Interfaces 并浸没在

润滑液 EMT-10 水分散液中. 测试开始前, 将上夹具缓降至设定轴向力(N_a), 稳定 1200 s 后开始稳态剪切实验. 测试中仪器输入稳态剪切速率(ω_a)信号, 并采集基板边缘滑动速率 v ($v = \omega_a \times R$, ω_a 为角速度) (图 1(b)), 采集扭矩 T_{or} , 计算摩擦

系数 CoF ($CoF = 4T_{or}/3RN_a^{[28]}$) (图 1(c)), 通过 CoF 对 v 的响应关系进行 Stribeck 摩擦曲线划分: 边界润滑区 ($v < v_t$)、混合区 ($v > v_t$, CoF 随 v 下降) 和流体动力润滑区 ($v > v_t$, CoF 随 v 上升)^[29], 每组数据重复 3 次取平均值.

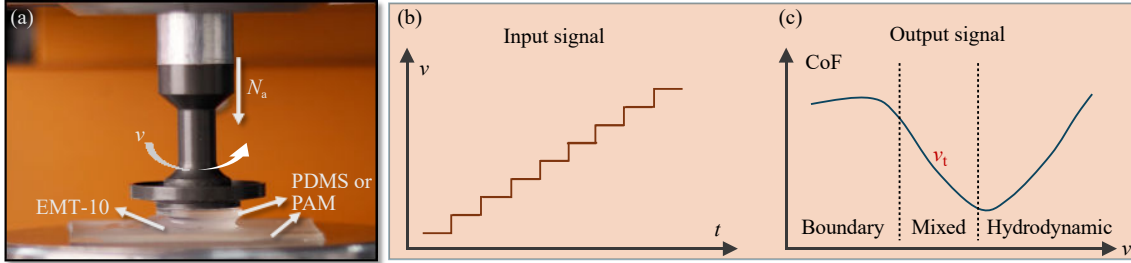


Fig. 1 (a) Photography for the frictional system basing on DHR-2; Schemes of input (b) and output (c) signal during frictional test.

以 PAM 水凝胶为上、下摩擦基板的摩擦系统设计方式与 PDMS 弹性体体系相同.

2 结果与讨论

2.1 PDMS 弹性体与 PAM 水凝胶摩擦界面

图 2(a) 给出了 PDMS 弹性体和 PAM 水凝胶的

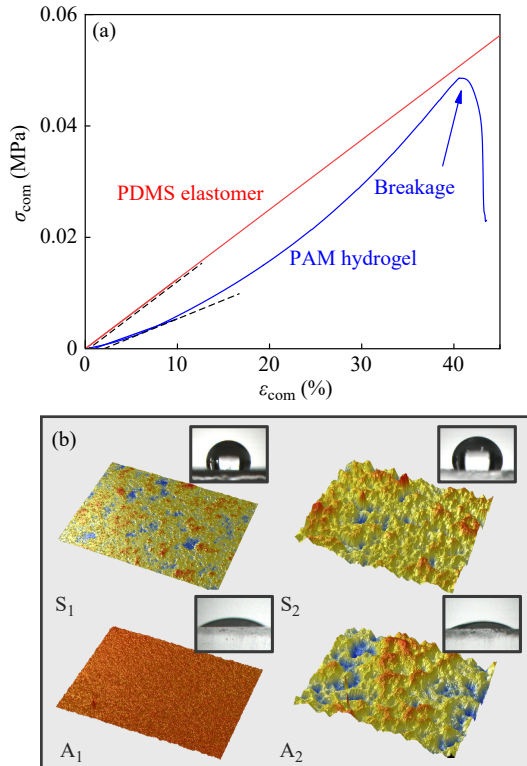


Fig. 2 (a) Compressive stress-strain curves of PDMS elastomer and PAM hydrogel at room temperature; (b) Surface morphologies via noncontact optical profiling system and photos of water contact angles for PDMS elastomers S1, S2 and PAM hydrogels A1, A2.

压缩应力-应变曲线. 由图可知, PDMS 弹性体 E_{com} 约为 102 kPa, PAM 水凝胶的 E_{com} 约为 80 kPa, 2 种样品 E_{com} 较为接近. 因此, 后续摩擦测试中, 相同 N_a 下 PAM 和 PDMS 基板的压缩应变相近. 图 2(b) 给出了以相同目数的砂纸为模板制备的 PDMS 弹性体 (S_1 、 S_2) 和 PAM 水凝胶 (A_1 、 A_2) 的水接触角和三维轮廓仪下的表面形貌, WCAs 和 R_a 值列于表 1. 以粗糙砂纸为模板制备的基板均实现成功转印, 基板表面呈不规则凸起与沟壑. 基于相同目数砂纸模板制备的 PAM 和 PDMS 基板, 其 R_a 值相近, 但 PDMS 样品的 WCAs 大于 90° , 体现为疏水性, PAM 水凝胶的 WCAs 远小于 90° , 体现为亲水性表面. PDMS 表面具有甲基硅基团, 表面能约 $10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[30,31], PAM 水凝胶三维网络骨架借助酰胺基团, 含水量可高达 90%, 表面能约 $10^{-1} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[32], 约为 PDMS 的 10 倍. 表面能差异使 EMT-10 水分散液在两基板表面的润湿性差别显著.

Table 1 Water contact angles (WCAs) and surface roughness (R_a) of PDMS elastomer samples S_1 , S_2 and PAM hydrogels samples A_1 , A_2

Sample	WCA ($^\circ$)	R_a (μm)
S_1	107 ± 1	0.372 ± 0.005
S_2	105 ± 3	4.511 ± 0.021
A_1	23 ± 1	0.280 ± 0.024
A_2	22 ± 1	4.983 ± 0.031

图 3(a) 与 3(b) 对比了 EMT-10 水分散液在疏水及亲水镀金芯片表面的吸附情况. 当芯片传感

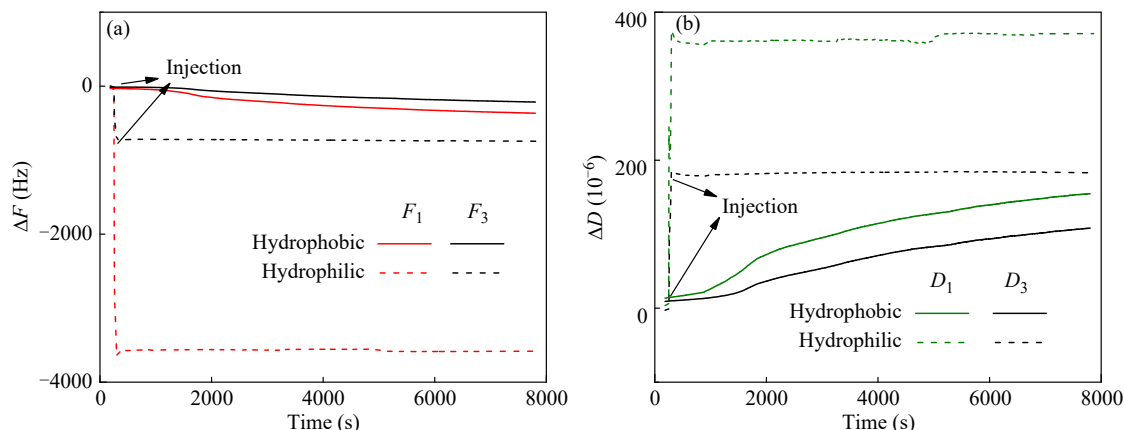


Fig. 3 QCM-D responsive data of 0.01 mg/mL EMT-10 aqueous dispersion for the hydrophobic and hydrophilic surfaces: (a) the frequency changes versus time; (b) the dissipation changes versus time. (The online version is colorful.)

器存在吸附时, 可检测到奇次谐波共振频率(ΔF)的降低, 同时, 与存储能量和耗散能量之比成正比的耗散率(ΔD)发生变化^[33]. 以硅烷疏水改性镀金芯片和未表面处理镀金芯片来分别模拟聚合物链在 PDMS 弹性体和 PAM 水凝胶表面的吸附状态. 当低浓度 EMT-10 水分散液注入仪器后, 疏水芯片在剪切模式振荡下的奇次谐波共振频率(F_1 、 F_3)下降, 耗散率(D_1 、 D_3)均不断上升, 但亲水芯片的 ΔF 和 ΔD 基本保持稳定, 这意味着 EMT-

10 聚合物在疏水表面存在较强烈的吸附作用, 而在亲水表面的吸附微弱, 难以被仪器监测到.

2.2 EMT-10 在 Gemini interfaces 间润滑行为

图 4 和图 5 给出了 N_a 为 1.0、2.0 N 时, 分别以 PDMS 弹性体 Gemini Interfaces 或 PAM 水凝胶 Gemini Interfaces 为摩擦副构建的摩擦系统在不同浓度 EMT-10 水分散液中的 Stribeck 摩擦曲线. 相同 N_a 下, 2 种摩擦基板压缩应变相近, 但 PDMS 弹性体和 PAM 水凝胶的 Stribeck 摩擦曲线

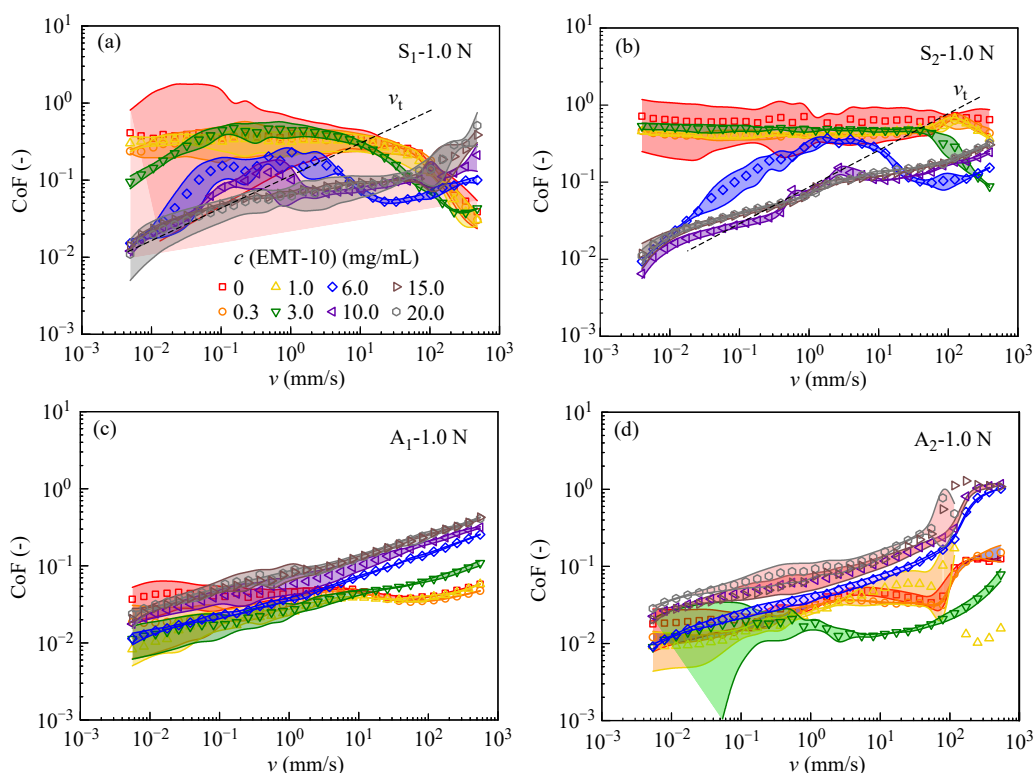


Fig. 4 Coefficient of friction (CoF) versus sliding velocity (v) for (a) S_1 , (b) S_2 , (c) A_1 and (d) A_2 at different c of EMT-10 aqueous dispersions ($N_a=1.0\text{ N}$).

形状和 CoF 差异均较大. 对于 PDMS, 不同粗糙度的 S_1 和 S_2 体系中均可观察到明显的边界润滑、混合摩擦及流体动力润滑 3 个区域, 且随着 EMT-10 水分散液浓度上升, 边界润滑区逐渐缩短, 在更低 v 下即进入混合摩擦区, 边界润滑区进入混合摩擦区的转变速率记为 v_t . 而 PAM 摩擦曲线仅在纯水体系中出现了微弱的边界润滑区, 以 EMT-10 水分散液为润滑液时, 边界润滑区缩短, 极低 v 下便进入流体动力润滑区, 特别是 R_a 仅为 $0.28 \mu\text{m}$ 的光滑 PAM 水凝胶 (A_1), 不同浓度 (c) EMT-10 润滑液下均难以观察到边界润滑区, 曲线基本处于流体动力润滑区域. 当润滑液浓度

较低 ($c < 3.0 \text{ mg/mL}$) 时, 相同 v 下, PAM 水凝胶在 EMT-10 水分散液存在下较 PDMS 弹性体更低的 CoF. 此外, 当摩擦基板 R_a 由 $0.37 \mu\text{m}$ (S_1) 增加至 $4.51 \mu\text{m}$ (S_2) 后, PDMS 摩擦体系中边界润滑区被强化, 范围加宽, v_t 增大, 相同摩擦条件下, 粗糙度更高的 PDMS 基板体现出更高的 CoF. 但 R_a 变化对于 PAM 体系的影响较小, CoF 和摩擦曲线形状差别不大. N_a 增大, 两体系的摩擦曲线变化显著.

图 6 对比了不同 N_a 下 PAM 和 PDMS Gemini Interfaces 分别在 0.3 和 15.0 mg/mL EMT-10 水分散液中的摩擦系数. 当 N_a 由 1.0 N 增至 2.0 N 时,

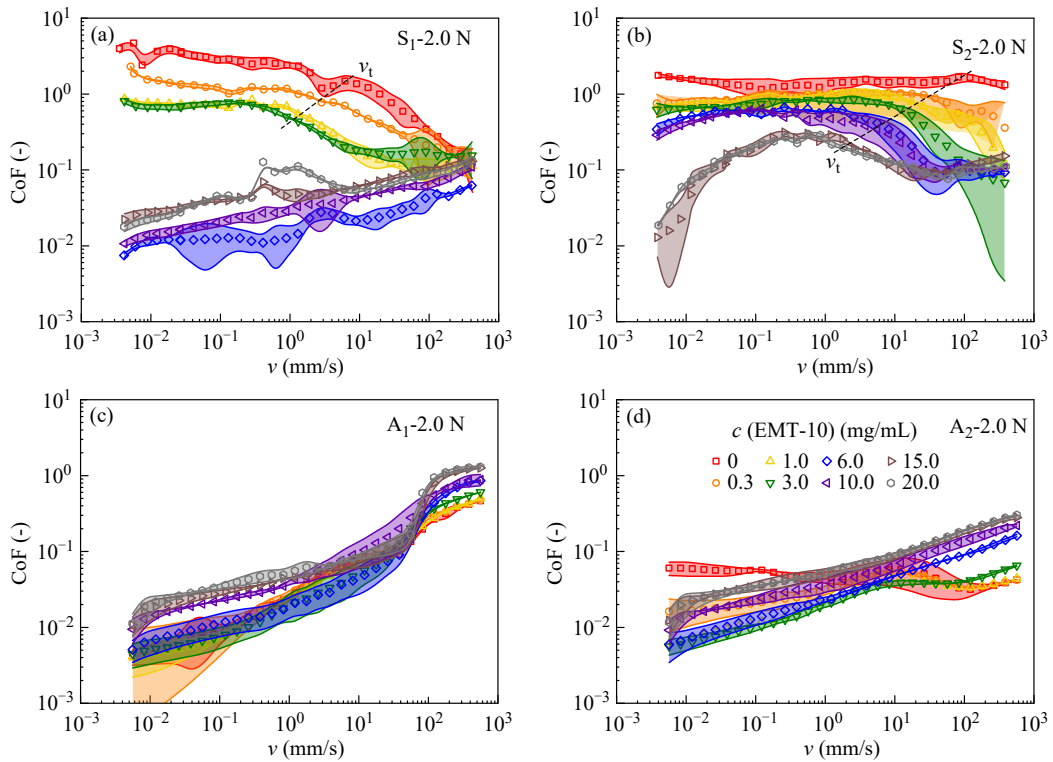


Fig. 5 Coefficient of friction (CoF) versus sliding velocity (v) for (a) S_1 , (b) S_2 , (c) A_1 and (d) A_2 at different c of EMT-10 aqueous dispersions ($N_a=2.0 \text{ N}$).

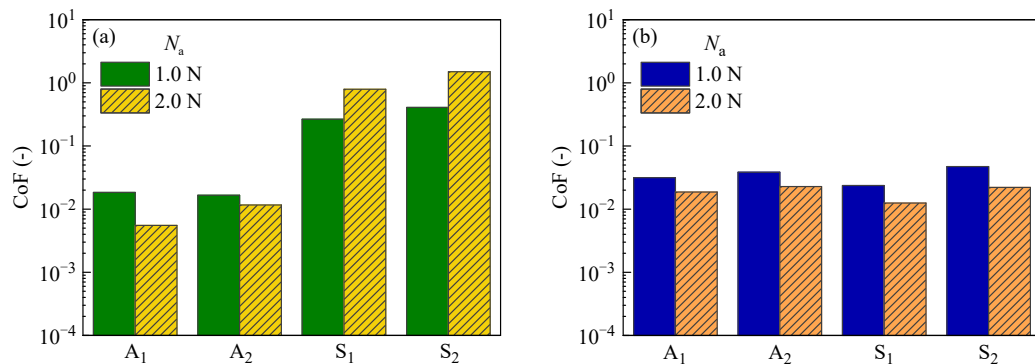


Fig. 6 Comparisons of CoF for S_1 , S_2 , A_1 , and A_2 between $N_a=1.0$ and 2.0 N at (a) $c=0.3 \text{ mg/mL}$ and (b) 15.0 mg/mL .

基板的压缩应变由4.0%提高至8.0%，表面的凸起与沟壑间的咬合在大正应力下更为紧密，无论在低浓度还是高浓度摩擦介质下，PAM的CoF均随应变增大略有下降，而PDMS的CoF变化趋势受润滑介质浓度影响较大，在0.3 mg/mL EMT-10水分散液中，CoF随着 N_a 上升而上升，但当浓度为15.0 mg/mL时，PDMS的CoF随 N_a 增大而减小。

2.3 润滑行为差异来源

超低含水率的疏水性基板和高含水率的亲水性基板以EMT-10水分散液为润滑液时，其摩擦行为差异可能与基板表面润滑液层的完善程度不同有关。图3 QCM-D的结果显示EMT-10链可弱吸附于PDMS表面，此外，粗糙表面接触后会形成受限空间，也可束缚一部分EMT-10聚合物链。表面吸附和空间束缚的共同作用构成基板表面较厚的润滑液层^[34]。基于雷诺变稀定律(Reynolds thinning law)，对吸附层润滑液在PDMS基板表面挤出过程进行分析^[35]，在黏度为 η_a 的润滑液中，半径为 R 的PDMS圆盘状样品在正应力 N_a 下从高度 H 处接近另一摩擦表面时，润滑液被挤出，形成厚度为 h 的吸附层，所需时间为 t_{drainage} ：

$$t_{\text{drainage}} \propto \frac{3\eta_a R^2}{4N_a} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{H^2} \right) \quad (1)$$

如 t_{drainage} 、 R 和 H 在摩擦测试过程中维持恒定，则

$$h \propto \eta_a^{1/2} \quad (2)$$

在稀EMT-10水分散液中(0.3 mg/mL)， η_a 接近水，故 h 较低，提供的边界润滑效果有限。随着 c 上升， η_a 逐渐增大，特别是增至3.0 mg/mL后，EMT-10聚合物链由于疏水主链、亲水和带电基团侧链的共存，经疏水、氢键和静电多重相互作用形成缔合结构，完善瞬态物理网络结构， η_a 迅速增加，EMT-10水分散液呈现凝胶状材料特征^[21-23]。当 $c=1.0$ mg/mL时， η_a 为0.015 Pa·s， $t_{\text{drainage}}=1200$ s， $N_a=2.0$ N下，则 h 约为0.03 μm ，

小于 S_1 和 S_2 表面 R_a ，润滑层难以完全覆盖表面凸起，无法形成完整润滑层。当 $c=3.0$ mg/mL， η_a 为1.102 Pa·s， h 约为0.26 μm ，该值略大于 S_1 表面 R_a ，小于 S_2 表面 R_a ，在 S_1 构建形成完整表面润滑层。当 c 上升至15.0 mg/mL时， η_a 为 6.7×10^4 Pa·s， h 约为60 μm ，该值大于 S_1 和 S_2 的 R_a ，表面润滑层构建完善。这意味着PDMS表面润滑层来源于被吸附和束缚的EMT-10共同贡献，厚度受EMT-10浓度控制。

对PAM水凝胶而言，它对EMT-10分子链的吸附作用极其微弱，难以通过吸附形成润滑液层，但PAM本体的高度水化骨架，使其在摩擦时，水凝胶存在相对滑移的部分均发挥润滑液层作用，即在不同 R_a 的水凝胶表面，均覆有由水凝胶网络形成的完整液膜，协同空间束缚EMT-10分子链构建表面润滑液层。

为深入探究摩擦行为对正应力变化的敏感性差异，关联摩擦界面粗糙度及润滑液层，引入可评价界面润滑状态的相对液膜厚度参数(φ)，

$$\varphi = h/R_a \quad (3)$$

根据 φ 的大小，可分为3种情况，(1)当 $\varphi < 1$ 时，润滑液膜呈非连续状态，摩擦界面的凸起咬合在一起，摩擦处于边界润滑区；(2)当 $\varphi \approx 1$ 时，摩擦基板线速度较大的边界区域无法咬合，摩擦由边界转变为混合润滑；(3)当 $\varphi > 1$ 时，可形成完整润滑液膜以隔离摩擦副，摩擦位于流体动力润滑区，摩擦行为由液膜的流变行为控制，符合 $\text{CoF} \propto \eta_a^{1/2}$ ^[29]。

基于以上液膜厚度估算和 φ 的分析可知，PAM与PDMS在不同 c 的EMT-10水分散液中，摩擦副咬合状态存在差异，在图7中，PAM由于高度水化的网络骨架存在，在不同 c 的EMT-10水分散液中， h 由水凝胶及EMT-10液层共同组成， φ 始终大于1，当 N_a 上升后，由于基板压缩使 R_a 和摩擦间隙值(h_{gap})略有减小，界面处实际

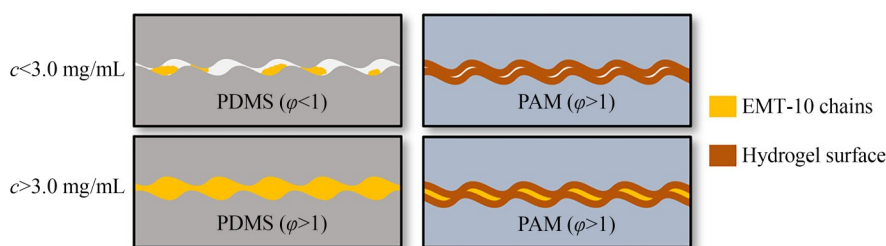


Fig. 7 Formation of lubrication film on PDMS elastomer and PAM hydrogel at different concentrations of EMT-10 dispersions.

剪切速率($\dot{\gamma} = v/h_{\text{gap}}$)增加, 表面网链的剪切变稀行为加剧^[22], η_a 下降, 体现为CoF下降. 而在由低浓度 EMT-10 水分散液与 PDMS 构成的摩擦体系中, EMT-10 吸附层不连续, $\varphi < 1$, 高 N_a 下凸起咬合更紧密促使 CoF 上升; 在由高浓度 EMT-10 水分散液与 PDMS 构成的摩擦体系中, EMT-10 吸附层连续, $\varphi > 1$, 界面实际剪切速率增加, EMT-10 形成的润滑液层剪切变稀明显, η_a 降低, CoF 随 N_a 增大而减小.

图 8(a)~8(d)对比了不同 v 下 PAM 和 PDMS 的 CoF 对 c 的依赖性, 以进一步衡量亲、疏水 Gemini Interface 对摩擦行为的影响. 尽管 4 种摩擦体系曲线形状和 CoF 值略有差异, 但总体呈现 2 种趋势: (1)先下降(图 8(e)Region I)后上升趋势(图 8(e) Region II); (2)上升趋势(图 8(e) Region II). PDMS 弹性体属第一种行为, PAM 水凝胶归属第二种行为. φ 可用于判断摩擦体系所处摩擦曲线位置, 边界润滑和流体动力润滑区, 分界点为 $\varphi \approx 1$.

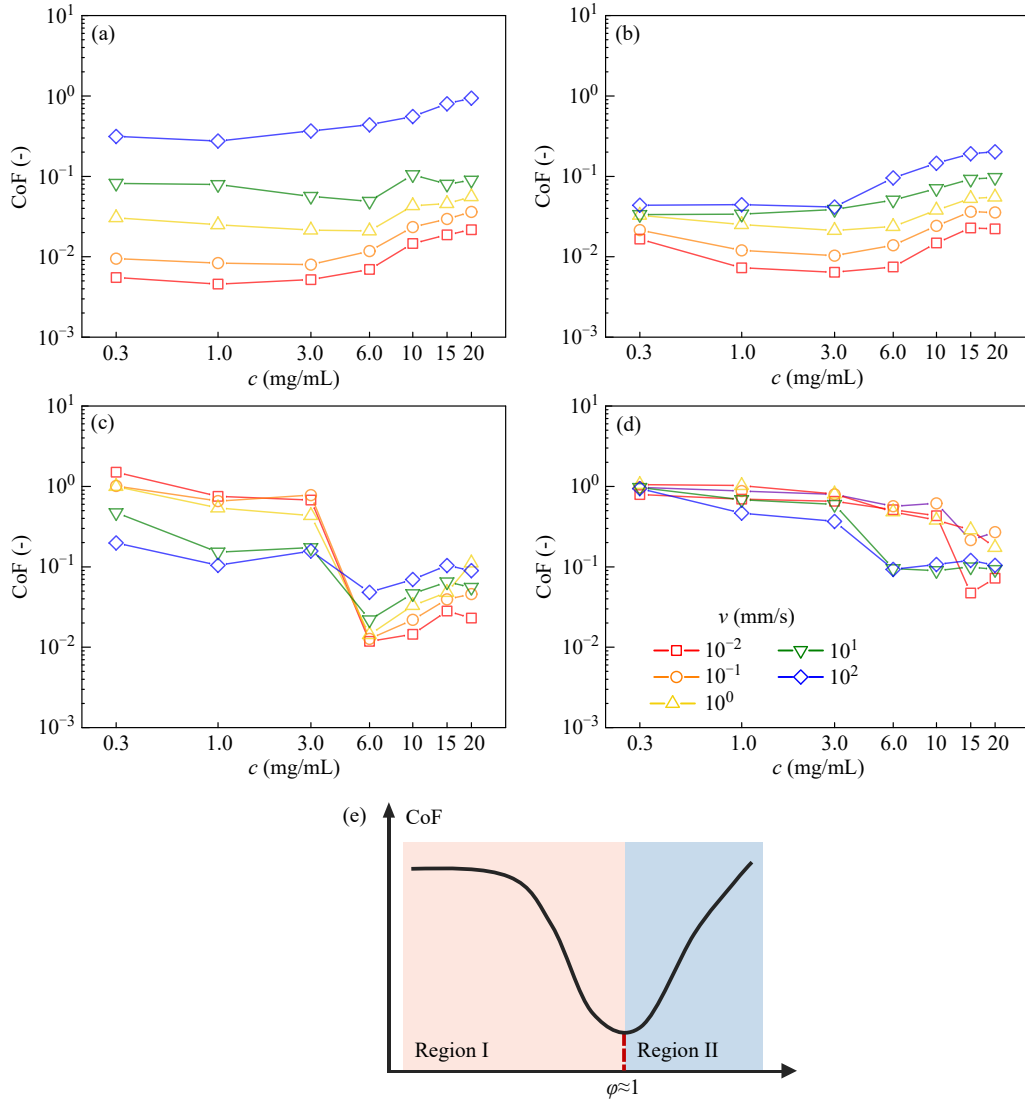


Fig. 8 CoF as functions of c for frictional substrates: (a) A_1 , (b) A_2 , (c) S_1 , (d) S_2 at different v ; (e) CoF versus relative thickness of liquid film parameter (φ).

对于 φ_{PAM} 而言, 其值始终大于 1, 体系处于流体动力润滑区, 该区 CoF 与黏度为 η 的牛顿流体关系为^[29]:

$$\text{CoF} \propto \left(\frac{\eta v}{P} \right)^{1/2} \quad (4)$$

但 EMT-10 水分散液和 PAM 凝胶表面网链层均属非牛顿流体, 因此 v 上升时, 弹性摩擦基板边缘形变加大^[36], h_{gap} 增加, $\dot{\gamma}$ 下降, 液膜剪切变稀行为削弱, 润滑层 η_a 增加, 摩擦系数略有上升. 此外, EMT-10 水分散液浓度上升, 分子链

重叠完善瞬态物理交联网络, 提高润滑层 η_a , 故 CoF 随浓度上升呈增加趋势.

对于 φ_{PDMS} 而言, 当 EMT-10 水分散液尚未在摩擦界面形成完整液膜时 $\varphi_{\text{PDMS}} < 1$, CoF 主要来源于界面凸起挤压产生的弹性体本体黏弹性损耗, 故摩擦系数基本保持稳定; 当 ν 增加至摩擦副间隙允许足够分散液进入且 EMT-10 的网络结构可起支撑作用后, 基板本体被润滑液层隔离粘弹性损耗减小 ($\varphi_{\text{PDMS}} \approx 1$), CoF 下降, 液膜完善且厚度增加后 $\varphi_{\text{PDMS}} > 1$, CoF 受 EMT-10 流变行为控制, 随 c 上升而增加, 故总体 φ_{PDMS} 的变化体现在 CoF 随 c 先下降后上升.

3 结论

在具有氢键、静电、疏水相互作用的 EMT-10 水分散液分别与疏水 PDMS 弹性体 Gemini

interfaces 或亲水 PAM 水凝胶 Gemini interfaces 构成的摩擦系统中, 摩擦曲线形状受界面粗糙度、亲疏水性质和润滑介质浓度共同影响, 2 种基板在不同浓度下的润滑介质中对摩擦正应力敏感性不同. 根据相对厚度参数 φ , $\varphi < 1$ 时体系处于边界润滑区, $\varphi > 1$ 时体系处于流体动力润滑区. PDMS 摩擦系统 φ 值变化来源于被吸附及受限空间束缚的 EMT-10 聚合物链的数量, 粗糙度下降、润滑液浓度上升及速率下降均可促使 φ 由小于 1 转变为大于 1; PAM 摩擦系统 φ 变化主要来源于水凝胶界面网链层和受限空间束缚 EMT-10 聚合物链的共同贡献, φ 始终大于 1. φ 值大小关联了摩擦界面与润滑介质流变行为, 可用于判断水润滑摩擦体系所处区域, 指导设计仿生水润滑材料, 也可为非水润滑开发提供借鉴.

REFERENCES

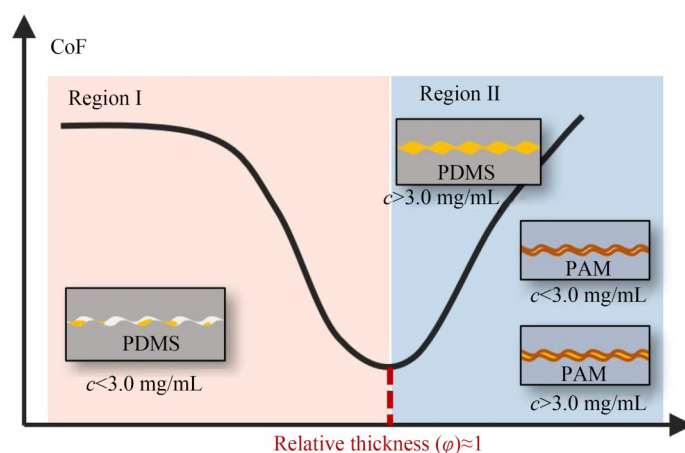
- Song, J.; Winkeljann, B.; Lieleg, O. Biopolymer-based coatings: promising strategies to improve the biocompatibility and functionality of materials used in biomedical engineering. *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, 7(17), 2000850.
- Ansari-Asl, Z.; Shahvali, Z.; Sacourbaravi, R.; Hoveizi, E.; Darabpour, E. Cu(II) metal-organic framework@polydimethylsiloxane nanocomposite sponges coated by chitosan for antibacterial and tissue engineering applications. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2022**, 336, 111866.
- Primavera, R.; Razavi, M.; Kevadiya, B. D.; Wang, J.; Vykunta, A.; Di Mascolo, D.; Decuzzi, P.; Thakor, A. S. Enhancing islet transplantation using a biocompatible collagen-PDMS bioscaffold enriched with dexamethasone-microplates. *Biofabrication*, **2021**, 13(3), 035011.
- Wang, J.; Qian, S.; Yu, J. B.; Zhang, Q.; Yuan, Z. Y.; Sang, S. B.; Zhou, X. H.; Sun, L. N. Flexible and wearable PDMS-based triboelectric nanogenerator for self-powered tactile sensing. *Nanomaterials*, **2019**, 9(9), 1304.
- Ciubotaru, B. I.; Zaltariov, M. F.; Tugui, C.; Stoleru, I. E.; Peptanariu, D.; Stiubianu, G. T.; Vornicu, N.; Cazacu, M. Silicones with different crosslinking patterns: assessment from the perspective of their suitability for biomaterials. *Surf. Interfaces*, **2022**, 32, 102168.
- Xia, X. K.; Wang, X. H.; Zhang, W.; Han, X. L.; Chen, P.; Jiang, Y. Improving the wettability and antiprotein adsorption property of PDMS by swelling-deswelling approach. *J. Coat. Technol. Res.*, **2019**, 16(2), 353–361.
- Pitenis, A. A.; Uruña, J. M.; Hart, S. M.; O'Bryan, C. S.; Marshall, S. L.; Levings, P. P.; Angelini, T. E.; Sawyer, W. G. Friction-induced inflammation. *Tribol. Lett.*, **2018**, 66(3), 81.
- Efron, N. Contact lens wear is intrinsically inflammatory. *Clin. Exp. Optom.*, **2017**, 100(1), 3–19.
- Stapleton, F.; Stretton, S.; Papas, E.; Skotnitsky, C.; Sweeney, D. F. Silicone hydrogel contact lenses and the ocular surface. *Ocul. Surf.*, **2006**, 4(1), 24–43.
- Rudy, A.; Kuliasha, C.; Uruena, J.; Rex, J.; Schulze, K. D.; Stewart, D.; Angelini, T.; Sawyer, W. G.; Perry, S. S. Lubricous hydrogel surface coatings on polydimethylsiloxane (PDMS). *Tribol. Lett.*, **2016**, 65(1), 3.
- Liu, K. P.; Zhang, F. J.; Wei, Y.; Hu, Q. S.; Luo, Q. F.; Chen, C.; Wang, J. Y.; Yang, L.; Luo, R. F.; Wang, Y. B. Dressing blood-contacting materials by a stable hydrogel coating with embedded antimicrobial peptides for robust antibacterial and antithrombus properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(33), 38947–38958.
- Li, J. F.; Zhou, F.; Wang, X. L. Modify the friction between steel ball and PDMS disk under water lubrication by surface texturing. *Meccanica*, **2011**, 46(3), 499–507.
- Bongaerts, J. H. H.; Fourtouni, K.; Stokes, J. R. Soft-tribology: lubrication in a compliant PDMS-PDMS contact. *Tribol. Int.*, **2007**, 40(10-12), 1531–1542.

- 14 He, B.; Chen, W.; Wang, Q. J. Surface texture effect on friction of a microtextured poly(dimethylsiloxane) (PDMS). *Tribol. Lett.*, **2008**, 31(3), 187–197.
- 15 Huang, W.; Jiang, L.; Zhou, C. X.; Wang, X. L. The lubricant retaining effect of micro-dimples on the sliding surface of PDMS. *Tribol. Int.*, **2012**, 52, 87–93.
- 16 Chen, L.; Hu, W. X.; Du, M.; Song, Y. H.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Bioinspired, recyclable, stretchable hydrogel with boundary ultralubrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(35), 42240–42249.
- 17 Senkler, J.; Senkler, M.; Eubel, H.; Hildebrandt, T.; Lengwenus, C.; Schertl, P.; Schwarzländer, M.; Wagner, S.; Wittig, I.; Braun, H. P. The mitochondrial complexome of *Arabidopsis thaliana*. *Plant J.*, **2017**, 89(6), 1079–1092.
- 18 Stone, J. M.; Walker, J. C. Plant protein kinase families and signal transduction. *Plant Physiol.*, **1995**, 108(2), 451–457.
- 19 Laursen, B. S.; Sørensen, H. P.; Mortensen, K. K.; Sperling-Petersen, H. U. Initiation of protein synthesis in bacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **2005**, 69(1), 101–123.
- 20 Bendtsen, J. D.; Kiemer, L.; Fausbøll, A.; Brunak, S. Non-classical protein secretion in bacteria. *BMC Microbiol.*, **2005**, 5, 58.
- 21 陈璐, 张振华, 罗绍强, 高颖, 张晨, 胡流云, 杜淼, 宋义虎, 郑强. 丙烯酸羟乙酯/丙烯酸二甲基牛磺酸钠共聚物流变行为的研究. *高分子学报*, **2019**, 50(1), 91–98.
- 22 Chen, L.; Hu, W. X.; Cui, Y. B.; Du, M.; Song, Y. H.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Friction behavior of rough polydimethylsiloxane surfaces under hydrophobic polymer aqueous solution conditions. *Polym. Test.*, **2021**, 101, 107281.
- 23 Chen, L.; Zhang, Z. H.; Deng, J. J.; Luo, S. Q.; Gao, Y.; Zhang, C.; Hu, L. Y.; Du, M.; Song, Y. H.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Insight into acrylate copolymer dispersion with multiple interactions using large-amplitude oscillation shear. *Polymer*, **2021**, 212, 123130.
- 24 The Dow Chemical Company. SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer <https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/11/11-31/11-3184-sylgard-184-elastomer.pdf?iframe=true> (accessed 2021-02-21).
- 25 Janssen, D.; de Palma, R.; Verlaak, S.; Heremans, P.; Dehaen, W. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films*, **2006**, 515(4), 1433–1438.
- 26 Guo, Z. M.; Hakkou, R.; Yang, J. G.; Wang, Y. L. Effects of surface heterogeneities on wetting and contact line dynamics as observed with the captive bubble technique. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2021**, 615, 126041.
- 27 Kurth, D. G.; Bein, T. Surface reactions on thin layers of silane coupling agents. *Langmuir*, **1993**, 9(11), 2965–2973.
- 28 Gong, J. P.; Kagata, G.; Osada, Y. Friction of gels. 4. Friction on charged gels. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103(29), 6007–6014.
- 29 Kurokawa, T.; Tominaga, T.; Katsuyama, Y.; Kuwabara, R.; Furukawa, H.; Osada, Y.; Gong, J. P. Elastic-hydrodynamic transition of gel friction. *Langmuir*, **2005**, 21(19), 8643–8648.
- 30 Zheng, P. W.; McCarthy, T. J. Rediscovering silicones: molecularly smooth, low surface energy, unfilled, UV/vis-transparent, cross-linked extremely, stable thermally, hard, elastic PDMS. *Langmuir*, **2010**, 26(24), 18585–18590.
- 31 Fuard, D.; Tzvetkova-Chevolleau, T.; Decossas, S.; Tracqui, P.; Schiavone, P. Optimization of poly-di-methyl-siloxane (PDMS) substrates for studying cellular adhesion and motility. *Microelectron. Eng.*, **2008**, 85(5), 1289–1293.
- 32 Liu, J. J.; Yang, C. H.; Yin, T. H.; Wang, Z. J.; Qu, S. X.; Suo, Z. G. Polyacrylamide hydrogels. II. Elastic dissipater. *J. Mech. Phys. Solids*, **2019**, 133, 103737.
- 33 Glumac, M.; Ritzoulis, C.; Chen, J. S. Surface properties of adsorbed salivary components at a solid hydrophobic surface using a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D). *Food Hydrocoll.*, **2019**, 97, 105195.
- 34 Fang, Y.; Yong, J. L.; Cheng, Y.; Yang, Q.; Hou, X.; Chen, F. Liquid-infused slippery stainless steel surface prepared by alcohol-assisted femtosecond laser ablation. *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 8(5), 2001334.
- 35 Tominaga, T.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Osada, Y.; Gong, J. P. Friction of a soft hydrogel on rough solid substrates. *Soft Matter*, **2008**, 4(8), 1645–1652.
- 36 徐朋朋, 杜淼, 郑强. 制备参数对聚乙烯醇水凝胶-玻璃基板摩擦行为的影响. *高分子学报*, **2014**, (5), 708–714.

Studies on the Lubrication between Hydrophilic-hydrophilic/ Hydrophobic-hydrophobic Gemini Interfaces and Complex Fluids

Zhi-jun Hu¹, Zhong-yuan Sun¹, Hua Chen¹, Lu Chen^{1*}, Miao Du^{2*}, Yi-hu Song², Qiang Zheng²
 (¹School of Environment and Natural Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023)
 (²MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
 Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

Abstract The frictional behaviors of implant soft materials *in vivo* are important to medical effect. In this study, hydroxyethyl acrylate sodium/acryloyldimethyl taurate copolymer (EMT-10) aqueous dispersions are adopted, acting as lubricants in hydrophobic polydimethylsiloxane elastomer (PDMS) Gemini interfaces or hydrophilic polyamide hydrogel (PAM) Gemini interfaces, respectively. The associations exist in EMT-10 aqueous dispersions *via* hydrogen bonding, electrostatic and hydrophobic interactions, similar to bio-lubricants. The EMT-10 aqueous dispersions, surface characteristics of Gemini interfaces and the axial force (N_a) during frictional experiments in Stribeck curves are studied. Under low and high concentrations of EMT-10 lubricant, the PDMS Gemini interfaces exhibit opposing sensitivity to N_a , different from the PAM Gemini interfaces, which always showing lower CoF at higher N_a . This phenomenon results from the various degree of perfection for lubrication film between the Gemini interfaces. To further distinguish the lubrication film formation, and correlate frictional surface characteristic and rheological behaviors of lubricant, a new parameter, relative thickness (φ), is established. When $\varphi < 1$, the lubrication film is discrete, and the boundary lubrication regime plays dominant role during the frictional test. When $\varphi > 1$, the entire lubrication film forms and the whole system enters hydrodynamic lubrication regime. For PDMS Gemini interfaces, the lubrication film is composed of the confined and adsorbed EMT-10 polymer chains owing to the strong attraction between the hydrophobic surface and the C—C backbone. As a result, the lubrication film is greatly affected by the concentration of the lubricant thus φ increases. The PDMS frictional system gradually converts from the boundary into hydrodynamic lubrication regime. For PAM Gemini interfaces, the film is made of the hydrogel surface mesh and the confined EMT-10 chains, so φ is always larger than 1, exhibiting the characteristic of hydrodynamic lubrication regime. The study tends to probe the frictional behavior of the complex fluids in the soft Gemini interfaces and unveils the mechanism behind the phenomenon.



Keywords Lubrication, Gemini interfaces, Polydimethylsiloxane elastomer, Hydrogel

* Corresponding authors: Lu Chen, E-mail: chenlu94@zju.edu.cn

Miao Du, E-mail: dumiao@zju.edu.cn