

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170715001

# 两种单晶硅基底表面接枝 PSVBA 聚合物刷后的 摩擦学性能对比

张兆想, 沈明学, 徐朋帅, 彭旭东, 王玉明

(浙江工业大学 过程装备及其再制造教育部工程研究中心, 杭州 310032)

**摘要:** 为提高接枝表面的承载能力, 延长其耐磨使用寿命, 采用原子转移自由基聚合反应 (ATRP) 在单晶硅表面上接枝了聚 N-(4-乙烯基苄基)-N,N-二烷基氨基 (PSVBA) 刷, 对比研究抛光 ( $R_a=1.61\text{ nm}$ ) 和粗糙 ( $R_a=0.32\text{ }\mu\text{m}$ ) 的两种单晶硅表面有无接枝 PSVBA 聚合物刷的摩擦学性能。结果表明, 与摩擦因数为 1.4 的未接枝表面相比, 抛光面接枝聚合物刷后摩擦因数低至 0.03, 但因表面上的聚合物链易被磨断且不受保护, 其耐磨寿命仅能维持 2 000 个试验循环; 粗糙面接枝聚合物刷后虽然摩擦因数上升至 0.2, 但该面上的摩擦试验可稳定运行约 30 000 个循环且未发生较大变化, 其原因在于粗糙面上的微凹坑能够避免坑内的聚合物链与对磨副的直接接触, 有效防止了该区域内聚合物刷的断裂, 使其可以持续发挥润滑效果。因此, 从延长服役寿命角度考虑, 非光滑表面接枝聚合物刷具有较好的应用前景。

**关键词:** 原子转移自由基聚合; 聚合物刷; 粗糙表面; 摩擦因数; 耐磨性能

中图分类号: TG174.46; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0140-08

## Comparison of Tribological Properties of Two Monocrystalline Silicon Surfaces Grafted with PSVBA Brushes

ZHANG Zhao-xiang, SHEN Ming-xue, XU Peng-shuai, PENG Xu-dong, WANG Yu-ming

(Engineering Research Center of Process Equipment and Its Remanufacture, Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

**Abstract:** To improve the wear resistance and prolong the service life of the polymer brushes grafted surface, an atom transfer radical polymerization (ATRP) method was successfully used to graft PSVBA on silicon surface. A comparative study for the tribological properties between polymer brushes grafted on the polished ( $R_a=1.61\text{ nm}$ ) and the unpolished ( $R_a=0.32\text{ }\mu\text{m}$ ) surfaces was carried out. The results show that the friction coefficient is as low as 0.03 while the non-grafted surface is 1.4. The wear life of the surface can only maintain 2 000 test cycles because the polymer chains are easily broken. Although the friction coefficient of the grafted unpolished surface is risen to be 0.2, the friction test can be stably operated about 30 000 cycles without significant fluctuations. The micro pits on the rough surface can prevent the polymer brush from being worn out. Therefore, the polymer brush can be undisturbed and play a strong lubrication role. Considering from the perspective of long service life, grafting polymer brush on rough surfaces has a good prospect of application.

**Keywords:** atom transfer radical polymerization(ATRP); polymer brushes; rough surface; friction coefficient; wear resistance

收稿日期: 2017-07-15; 修回日期: 2017-12-26

网络出版日期: 2018-01-05 13:05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1305.018.html>

通讯作者: 沈明学 (1982—), 男 (汉), 副教授, 博士; 研究方向: 摩擦学及流体密封技术; **E-mail:** shenmingxue@126.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51775503); 浙江省自然科学基金 (LY17E050020); 河南科技大学高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室开放课题 (201712)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation of China (51775503), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY17E050020) and Opening Foundation of National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University of Science and Technology (201712)

引文格式: 张兆想, 沈明学, 徐朋帅, 等. 两种单晶硅基底表面接枝 PSVBA 聚合物刷后的摩擦学性能对比[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 140-147.  
ZHANG Z X, SHEN M X, XU P S, et al. Comparison of tribological properties of two monocrystalline silicon surfaces grafted with PSVBA brushes[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 140-147.

## 0 引言

聚合物刷通常是指将单体通过化学键锚固在基体材料表面形成一定厚度的刷状聚合物薄膜<sup>[1-2]</sup>。它是继自组装单分子膜 (SAM)、Langmuir-Blodgett 膜和层层自组装 (LBL) 技术后的一种新型表面修饰技术。与使用诸如喷雾、浸渍和旋涂等技术制备的涂层相比,该类聚合物薄膜具有明显的鲁棒性<sup>[3]</sup>。通过接枝聚合物刷可赋予被接枝表面独特的防雾<sup>[4]</sup>、防污<sup>[5]</sup>、防腐<sup>[6]</sup>、超润滑<sup>[7]</sup>等性能。该技术多用于材料表/界面物理化学性质调控及表面功能化修饰,已在生物膜涂层<sup>[8]</sup>、人造皮肤<sup>[9]</sup>、人体植入关节<sup>[10]</sup>等领域研究应用广泛,是当前高分子化学和材料学的研究热点之一。

各类运转机械设备零部件中摩擦磨损现象普遍存在,研究材料表面的降摩减磨是十分必要的。通过表面接枝聚合物刷来实现表面摩擦因数的急剧降低早有报道<sup>[11-12]</sup>。研究发现,使用各种中性、阳离子型、阴离子型以及两性离子型聚合物刷<sup>[13-15]</sup>均能在特定环境中使接枝面展现出超润滑现象。聚合物刷的减摩机理可归因于当聚合物链在可使其溶胀的溶剂中时,因溶剂化作用使其构象高度伸展,并产生与外加载荷反向的渗透压排斥力,该排斥力可以有效阻止聚合物链的进一步靠近且能够避免聚合物链间的缠结,因此摩擦界面易形成流动的水化层,致使界面剪切时表现出超低的摩擦力<sup>[16-18]</sup>。所以,选用不同单体构成的聚合物刷可为不同类型的润滑场合“对症下药”,如干燥、潮湿、富油、带电、高温、海洋等环境场合<sup>[19-22]</sup>,这使得表面接枝聚合物刷技术在工业实际中有着巨大的潜在应用价值。

虽然聚合物刷可以实现超低摩擦的功效,但接枝表面仍然存在承载能力低、较易被磨损的问题,随着各种接枝新技术的出现使得大范围表面上能够成功接枝聚合物刷以后<sup>[23]</sup>,如何提高聚合物刷的耐磨寿命成为该技术能否实现大规模工业应用的关键所在。但现有的关于利用聚合物刷提高摩擦学性能的研究主要围绕接枝不同单体、薄膜厚度和介质响应的影响等问题,对于提高聚合物刷服役寿命的相关研究报道较少。Zhang 等<sup>[24]</sup>采用刷与刷之间交联的方式一定程度上提高了接枝 PHEAA 刷表面的耐磨性,但存在表面摩擦因数随之大幅提高的弊端。Wang 等<sup>[25]</sup>在阳极氧化后的多

孔钛合金表面接枝了 PDMPPS 刷,试验证实这种方法可以有效提高接枝表面耐磨性,但该方法对于不导电的基体表面并不适用。可见,开发兼顾操作简便性与基底通用性且能使接枝表面耐磨寿命大幅提高的新思路具有重要意义。此外,现有研究主要针对光滑基底表面,对于粗糙基底表面接枝聚合物刷后的摩擦学性能试验研究未见报道。

文中以接枝 PSVBA 聚合物刷为研究对象,对比分析了具有显著差异的抛光和粗糙的两种基底表面接枝聚合物刷后的摩擦学性能,在对表面形貌和成分等详细分析的基础上初步探讨了两种基体表面接枝聚合物刷的磨损机理,以期为进一步延长接枝聚合物刷的耐磨寿命提供新的思路与参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

单晶硅 ((111) 晶面, 哈尔滨特博科技有限公司)、引发剂 (3-(2-溴异丁醇胺基) 丙基 (三甲氧基) 硅烷, 美国 Gelest 化学公司)、配体 (三 (2-二甲氨基乙基) 胺, TCI 试剂公司)、浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、过氧化氢 (30% 水溶液)、4-乙烯基苄氯、丙磺酸内酯、碳酸钾、无水乙腈、二甲胺、无水甲苯、丙酮、无水乙醇、三氟乙醇、溴化亚铜, 所用试剂均为分析纯。基体材料选用抛光和粗糙 (未抛光) 的两种单晶硅片。其表面轮廓形貌如图 1 所示。

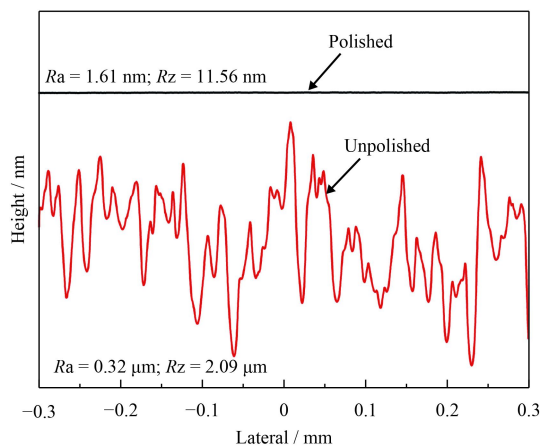


图1 基体材料表面二维轮廓形貌及粗糙度

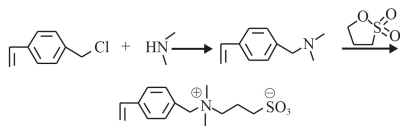
Fig.1 2D profiles and roughness of polished and unpolished silicon surface

### 1.2 单体的合成

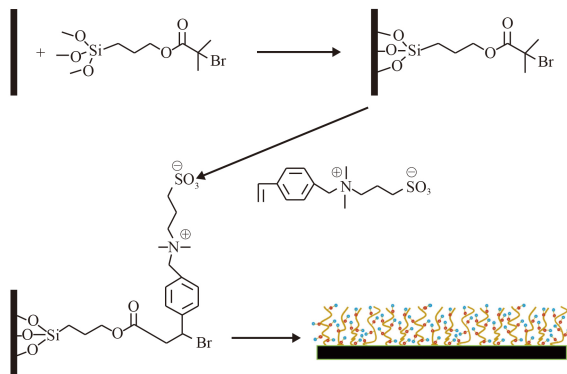
单体合成的反应流程如图 2(a) 所示, 具体如下: 取 27.65 g 碳酸钾与 100 mL 无水乙醇混合,

在室温下磁力搅拌使碳酸钾充分溶解。逐滴滴加 15.25 g 乙烯基苄氯, 在氮气保护下, 将 15 mL 二甲胺溶液(质量分数 40%) 在 60 min 内注入反应体系中, 在 50 °C 下反应 24 h, 得到橙黄色液体产物, 旋蒸并提纯。

取 6 g 所得液体与 4.5 g 丙磺酸内酯加入到 160 mL 无水乙腈中, 室温下磁力搅拌 30 min 后, 向反应溶液内通氮气, 持续 30 min, 升温至 50 °C 反应 48 h 得到白色固体产物。将产物过滤后加入含有丙酮溶液的烧杯中, 磁力搅拌 20 min, 往复 3 次后, 使用真空干燥箱干燥 12 h, 得到纯净目标单体产物 N-(4-乙烯基苄基)-N,N-二烷基氨基(SVBA)。



(a) Synthesis of SVBA monomer



(b) Schematic diagram SI-ATRP process for grafting PSVBA onto a silicon wafer

图 2 单体的合成与表面引发原子转移自由基聚合接枝 PSVBA 聚合物刷示意图

Fig.2 Synthesis of SVBA monomer and schematic diagram of SI-ATRP process for grafting PSVBA onto a silicon wafer coated with immobilized initiators

### 1.3 试样表面接引发剂

将硅片依次用丙酮、乙醇和去离子水分别超声清洗后, 放入体积比 3 : 1 的浓硫酸与双氧水的混合溶液中浸泡 30 min, 用去离子水反复清洗, 氮气吹干, 再用等离子体发生装置 (CTP-2000, 南京苏曼电子有限公司) 对表面进行等离子体处理, 得到表面富含羟基的硅片基体。

将表面富含羟基的硅片基体浸没到浓度为 1 mmol/L 的 3-(2-溴异丁醇胺基) 丙基 (三甲氧

基) 硅烷的甲苯溶液中, 室温下反应 12 h 后取出, 用甲苯超声清洗 3 min 以去除表面上物理粘附的引发剂, 再用乙醇、去离子水分别超声清洗 3 次, 每次 1~2 min, 氮气吹干, 即得接有引发剂层的硅晶片表面。

### 1.4 接枝 PSVBA 刷

与以往的 ATRP 反应一样<sup>[22]</sup>, 反应流程见图 2(b), 具体如下: 取 SVBA 单体 0.6 g、2.5 mL 去离子水、13  $\mu$ L 三 (2-二甲氨基乙基) 胺配制出单体溶液, 将单体溶液抽真空后鼓氮气 20 min, 在氮气保护下向单体溶液中注入 2.5 mL 无氧气的三氟乙醇, 得到单体混合液。在氮气保护下, 用注射器抽取全部的单体混合液注入含有 10 mg 溴化亚铜和已接引发剂硅片的试管中, 密封, 室温下震荡反应 24 h 后暴露于空气中终止反应 (厚度约 56.4 nm), 用三氟乙醇超声清洗 15 min 以去除表面上未反应的单体, 再用饱和盐水、去离子水清洗后氮气吹干, 得到接有聚 N-(4-乙烯基苄基)-N,N-二烷基氨基 (PSVBA) 刷的硅片试样, 测试表征前在室温下进行保存。

### 1.5 表面的测试与表征

摩擦学试验在 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机 (美国 Dow corning 公司) 上进行, 对摩副为 PDMS 弹性体半球, 直径 6 mm, 邵氏硬度 75, 原料为 SYLGARD 184。摩擦试验参数如下: 往复位移幅值  $D=10$  mm, 频率  $f=2$  Hz, 速度  $v=4$  cm/s, 载荷  $F_n=2$  N, 润滑介质为饱和盐水。

采用表面轮廓仪 (Bruker, DektakXT, USA) 测量两种不同硅片基体的表面轮廓。利用扫描电子显微镜 (SEM, VEGA3 SBU/SBH)、原子力显微镜 (AFM, Bruker Daltonics Inc., USA)、X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, UK) 对接枝表面磨损前后的形貌和成分进行分析, SEM 测试前对表面进行喷金处理。利用接触角测量仪 (Eastern-Dataphy Instruments Co., Beijing) 表征接枝表面润湿性 (溶液: 饱和盐水, 体积 5  $\mu$ L, 液滴滴在表面 60 s 后观测)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝表面形貌与成分分析

由于所接枝聚合物刷往往是一层纳米量级的

薄膜, 因此多用原子力显微镜对试样表面进行表征。图 3 示出了原子力显微镜下两种不同基底硅片表面接枝 PSVBA 后的局部形貌, 从图中可以看出: 两种硅片表面均分布有类似的颗粒状微凸体 (这是因为干燥状态下聚合物刷的构象成收缩状态<sup>[26]</sup>); 值得指出的是, 对于未抛光的硅片, 这些微凸体均匀地分布于粗糙表面的微凸体和微凹坑里。上述现象印证了 ATRP 接枝聚合物法在粗糙硅片表面上的适用性。

图 4 为接有引发剂层、聚合物层的硅片表面 XPS 图谱。可见, 完成接引发剂步骤的单晶硅表面在结合能为 69.8 eV 附近出现了 Br 3d 特征峰, 在 284.5 eV 处出现了 C 1s 特征峰, 表明硅表面上已成功接有引发剂<sup>[24]</sup>, 见图 4(a)。对于聚合反应完成后的试样表面 (图 4(b)), C/O 比例大幅提高, 表明试样表面碳链长度已经增加; 此外, 出现了单体中特有的 S、N 峰。进一步的半谱扫描发现, 接枝 PSVBA 试样表面 C 1s 峰可在 284.5 eV 与 286.1 eV 处拟合成 C—C/C—H/C—S/C=C 和 C—N/C—O 两个峰 (见图 4(c))。且 N 1s 峰可在 400.1 eV 与 402.3 eV 处分成两个峰 (图 4(d)), 依次对应 N—C 和 —N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—键。此外, 接枝后的

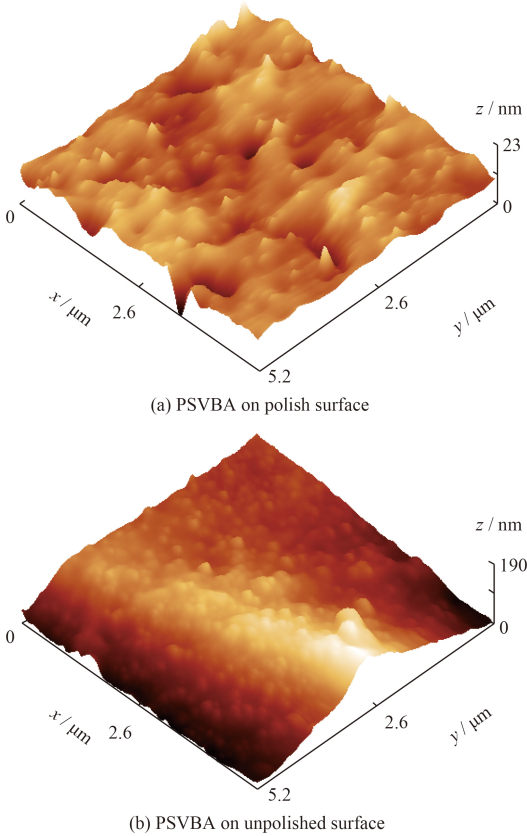


图 3 抛光面与未抛光面接枝 PSVBA 聚合物刷的 AFM 图像  
Fig.3 AFM images of silicon surfaces grafted with PSVBA brushes on polished and unpolished side

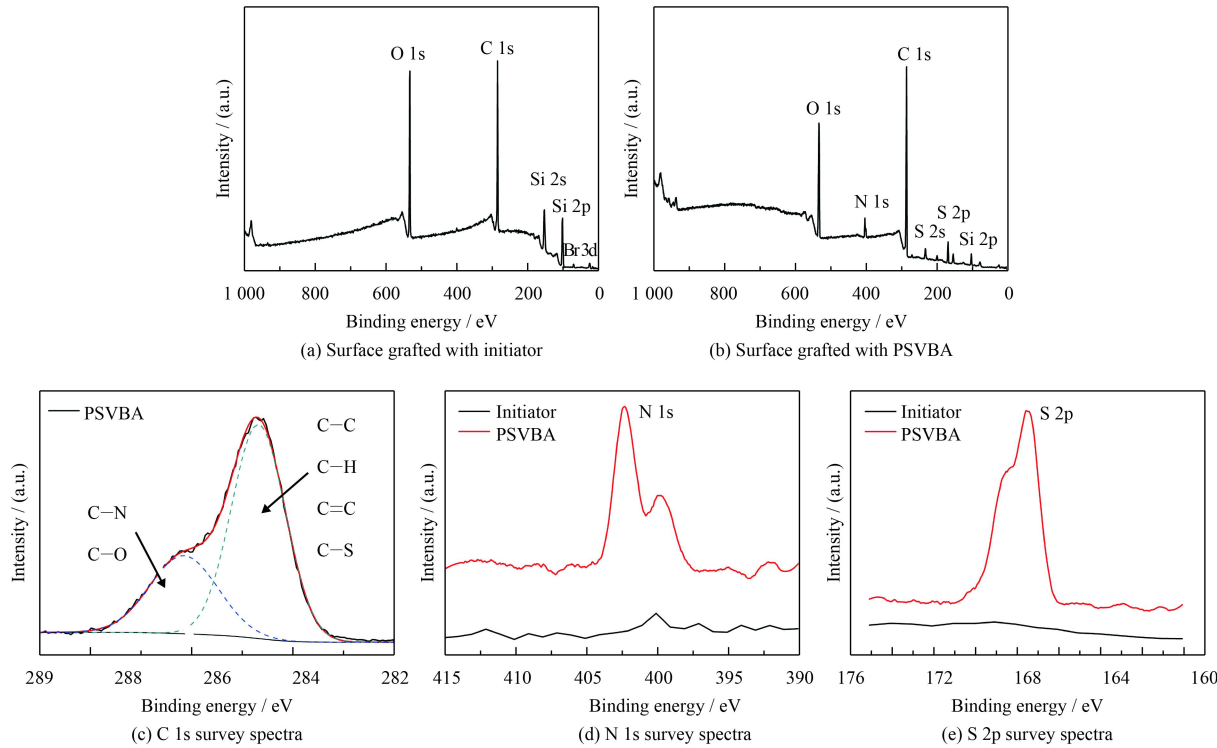


图 4 硅片表面接枝引发剂与 PSVBA 刷表面 XPS 能谱图及各峰半谱图

Fig.4 XPS survey spectra and high-resolution scans for the silicon surfaces grafted with initiators and polySVBA brushes



表面上 (167.9 eV 处) 出现了磺酸基中的 S 2p 峰 (见图 4(e)), 上述现象均与文献结果相符<sup>[27-28]</sup>, 进一步证实试样表面已成功接枝 PSVBA 聚合物刷。

### 2.2 接枝表面摩擦因数对比

图 5 所示为抛光和粗糙两种不同硅片表面有无接枝 PSVBA 聚合物刷的摩擦因数时变曲线。可见, 抛光的硅片表面接枝 PSVBA 聚合物刷, 摩擦因数极低, 不到 0.03, 该值仅为未接枝表面的 1/50。这主要归因于润滑介质会与 PSVBA 聚合物刷发生水合作用, 使其聚合物链充分溶胀并伸展开来。一方面, 伸展的聚合物链可以产生与外加载荷相反方向的渗透压, 有效抵抗法向载荷; 另一方面, 链间的水化层可以更好的适应交变的剪切应力, 使接枝表面表现出优异的润滑性能<sup>[18]</sup>。大量的研究已证实摩擦副表面的润湿性能对其润滑效果起着重要的作用<sup>[29]</sup>。图 6 给出了不同接枝阶段硅表面在饱和盐水中的静态接触角。结果表明: 初始的硅片表面 ( $\alpha=90^\circ$ ) 在硅氧烷引发剂处

理 ( $\alpha=76.1^\circ$ ) 和 PSVBA 聚合物刷接枝 ( $\alpha=34.4^\circ$ ) 后, 表面由疏盐水性转变为亲盐水性。表面聚合物接枝能大幅提高摩擦副表面的润湿性。事实上, 对于具有反聚电解质溶液行为的 PSVBA 两性聚合物而言<sup>[30]</sup>, 盐溶液可以破坏聚合物链间/内的偶极相互作用, 这会减弱聚合物链上磺基甜菜碱类两性基团之间的静电相互吸引作用, 使该基团更容易解离与水合, 润湿性提高, 此时表面上聚合物链的构象也会伸展开来<sup>[22, 31]</sup>。

然而, 与许多文献的报道相似, 接枝聚合物刷的摩擦副表面表现出低摩擦因数特征的使用寿命普遍较短<sup>[15, 24, 32]</sup>。如图 5 所示, 抛光的硅片表面接枝 PSVBA 聚合物刷的摩擦因数在 2 000 个摩擦周次后开始呈现波动现象, 随后 (约 3 000 次往复摩擦后) 急剧上升, 表明此时具有润滑功能的聚合物薄膜已经逐渐磨损失效。

从 SEM 形貌可以看出: 与未磨损区相比, 接枝表面磨损区差异显著 (图 7(a)); 局部放大显示出磨损表面相当平整, 未能辨识接枝聚合物薄膜

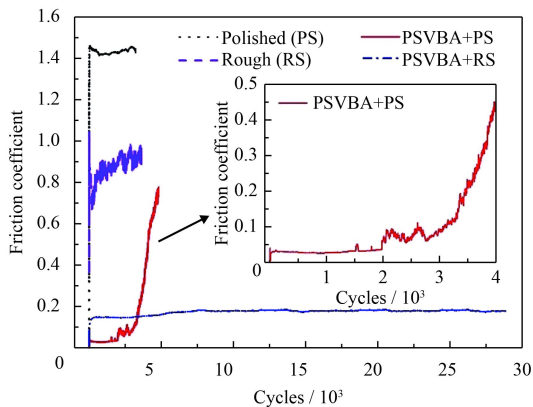


图 5 抛光与未抛光的硅片接枝 PSVBA 聚合物刷后在饱和盐水中的润滑摩擦因数

Fig.5 Friction coefficient in saturated solution of silicon surface with PSVBA brushes grafted on polished and unpolished side

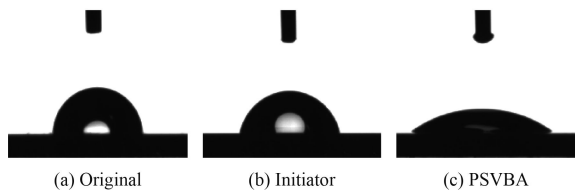
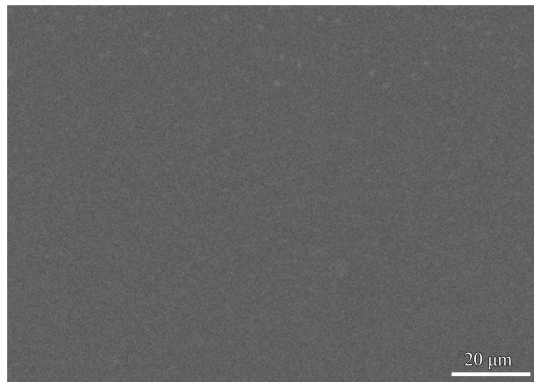


图 6 不同接枝阶段硅表面在饱和盐水中的静态接触角

Fig.6 Static contact angles of Si surfaces in saturated NaCl solution with different modifications



(a) Wear scar on polished surface



(b) High magnification of marked area in (a)

图 7 抛光面硅片接枝 PSVBA 聚合物刷磨损后的 SEM 形貌

Fig.7 Wear morphologies of PSVBA brushes grafted on polished surface

迹象 (图 7(b))。对磨损区域进行成分分析, 对比图 4(b) 和图 8 发现, 此时磨损表面 C 元素含量大幅降低, 表明所接聚合物链断裂严重, 表面接枝层被磨掉是其摩擦因数上升的主要原因。总之, 聚合物薄膜的过早失效将极大地限制此类表面修饰技术的工业应用。

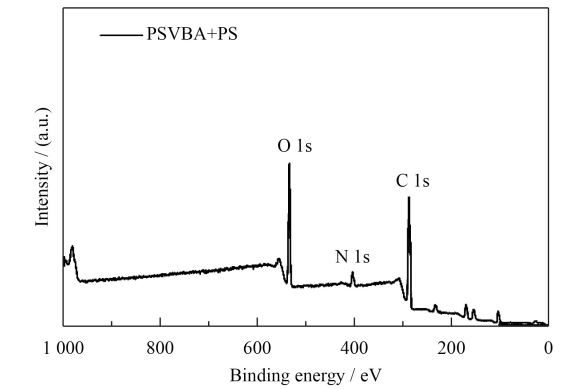
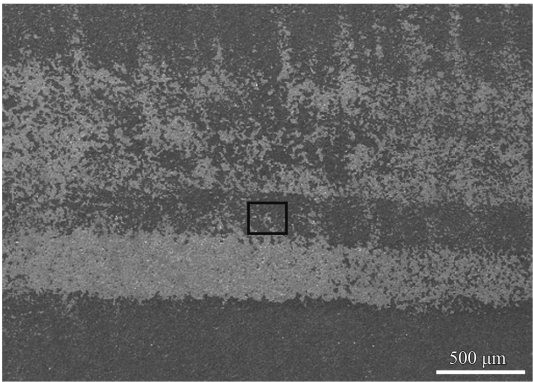
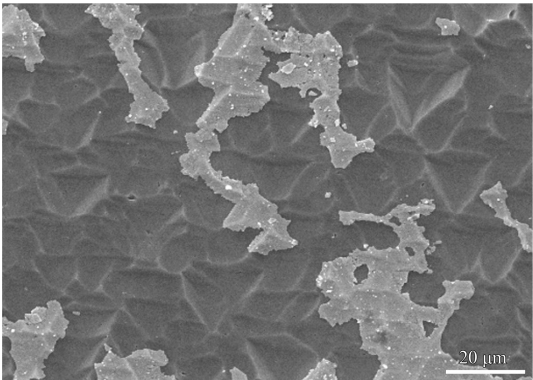


图 8 抛光面接枝 PSVBA 聚合物刷磨损试验后的 XPS 能谱  
Fig.8 XPS survey spectra for wear surface of PSVBA brushes grafted polished side

据此, 文中引入在粗糙基体表面接枝聚合物刷的探索, 以期进一步提高聚合物刷的耐磨损性能。由图 5 可得, 尽管粗糙表面上接枝聚合物刷的摩擦因数高于抛光表面上接枝聚合物刷的值, 但粗糙表面上接枝聚合物刷在近 30 000 次摩擦循环下摩擦因数始终保持稳定, 表明粗糙表面接枝聚合物刷比光滑表面接枝的减摩持久性更好、粗糙的基体表面延长了表面修饰层的使用寿命。需要指出的是, 凹凸相间的粗糙基体表面呈现出类似于结构化特征, 从而可以起到减小接触面积、有效储存润滑介质的功效, 因此粗糙的基体表面上摩擦因数低于抛光表面。相关研究已被大量报道, 因此这里不再赘述<sup>[33]</sup>。此外, 可能由于粗糙的基体表面上微凸体高度和大小不一, 如图 1 和图 5 所示, 致使摩擦因数表现出激烈波动的特征。图 9 为接枝 PSVBA 的粗糙表面 SEM 磨损形貌, 尽管由于基体过于粗糙而无法辨识出所接枝聚合物刷的痕迹, 但可以看到, 在近 30 000 次磨损试验后, 存在很多谷底区域的形貌依然完好无损, 可以说明这些区域内的聚合物刷依然未被磨损, 使得该表面仍能发挥减摩效果。因此, 粗糙表面上接枝聚合物刷也能大幅降低表面摩擦因数且能大大提高聚合物刷的耐磨损寿命。



(a) Wear scar on rough surface



(b) High magnification of marked area in (a)

图 9 粗糙面硅片接枝 PSVBA 聚合物刷磨损后的 SEM 形貌  
Fig.9 Wear morphologies of PSVBA brushes grafted on rough surface

2.3 接枝表面磨损机理分析

结合上述试验结果, 可以用图 10 所示的对摩擦副摩擦示意图来解释粗糙面与抛光面上接枝聚合物刷的磨损机理。也就是说, 抛光基体接枝面在可使其溶胀的溶剂中发生摩擦时, 所接聚合物链沿高度方向均匀伸展且彼此排布一致, 渗透压排斥力作用下形成均匀的水化层, 致使界面剪切时表现出超低的摩擦力。然而, 由于摩擦副 (即 PDMS 半球与硅片平面) 间仅有极薄的一层水化层分离并起承载作用, 在交变剪切作用下单体易被剪断,

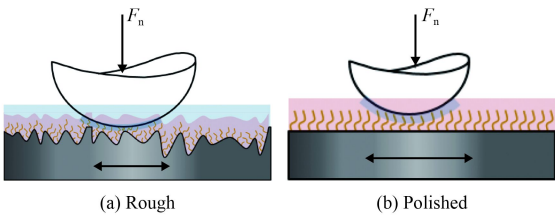


图 10 粗糙面与抛光面接枝聚合物刷后的对摩示意图  
Fig.10 Schematic diagrams of the contact mechanics for polymer brushes grafted on rough and polished side

聚合物薄膜随之破坏;而粗糙表面上的聚合物刷在溶剂中伸展的情形与平面上接枝聚合物刷有所不同,即聚合物刷的排列随着基底曲率的变化而发生改变。当PDMS半球在粗糙的表面上滑动时,尽管类似织构化特征在一定程度上可以降低摩擦因数,但半球仅与微凸体接触,因此作用于半球上的渗透压排斥力大大减弱。此外,粗糙表面水化层的流动状况也不如光滑的基体表面<sup>[34]</sup>,上述两方面综合作用下致使磨损前期粗糙表面聚合物刷摩擦因数高于抛光表面。但另一方面,半球与微凸体的接触避免了微凹坑内聚合物链与对磨副的直接接触,有效防止了该区域内聚合物刷的断裂,即使微凸体上的部分聚合物刷被剪断也不影响其余多数聚合物刷持续且稳定的发挥减摩效果,因此摩擦副间可以保持长期且稳定的低摩擦因数。此外,即使在长周期的磨损阶段下,XPS分析发现微凹坑微区内的C含量仍接近未磨损区域,这也证实了粗糙的磨损表面能有效抵抗聚合物刷的剪切断裂。

### 3 结 论

采用原子转移自由基聚合反应(ATRP)法在单晶硅表面上接枝了聚N-(4-乙基苄基)-N,N-二烷基氨基(PSVBA)刷,对比研究了抛光( $R_a=1.61\text{ nm}$ )和粗糙( $R_a=0.32\text{ }\mu\text{m}$ )两种单晶硅表面接枝PSVBA聚合物刷的摩擦学性能。

(1) 接枝PSVBA聚合物刷的硅片表面有着良好的亲盐水性、优异的润滑性能;无论是抛光基体表面还是粗糙基体表面接枝PSVBA聚合物刷均有表现出修饰层的低摩擦因数特性。

(2) 对于光滑基体表面来说,聚合物刷在渗透压排斥力作用下虽易形成水化层并表现出超低的摩擦力,但摩擦副在较高接触应力作用下,交变剪切作用易剪断聚合物链、破坏润滑薄膜,难以避免聚合物刷磨损寿命短的弊端。

(3) 粗糙基体表面避免了微凹坑内聚合物链与对磨副的直接接触,有效防止了聚合物链的磨损或断裂,使得大部分聚合物刷可以持续且稳定的发挥自身的减摩效果。

### 参考文献

[1] 李斌,于波,周峰.表面引发聚合新进展及应用[J].高分子学报,2016(10):1312-1329.

LI B, YU B, ZHOU F. Recent advances and applications in surface-initiated polymer brushes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(10): 1312-1329 (in Chinese).

[2] EDMONDSON S, OSBORNE V L, HUCK W T. Polymer brushes via surface-initiated polymerizations[J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33(1): 14-22.

[3] YUKSEKDAG Y N, GEVREK T N, SANYAL A. Diels-alder “clickable” polymer brushes: A versatile catalyst-free conjugation platform[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6(4): 415-420.

[4] HOY O, ZDYRKO B, LUPITSKY R, et al. Synthetic hydrophilic materials with tunable strength and a range of hydrophobic interactions[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(14): 2240-2247.

[5] HE K, DUAN H, CHEN G Y, et al. Cleaning of oil fouling with water enabled by zwitterionic polyelectrolyte coatings: overcoming the imperative challenge of oil-water separation membranes[J]. ACS Nano, 2015, 9(9): 9188-9198.

[6] BARTHELEMY B, MAHEUX S, DEVILLERS S, et al. Synergistic effect on corrosion resistance of phynox substrates grafted with surface-initiated ATRP (Co)polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(13): 10060-10071.

[7] KANG T, BANQUY X, HEO J, et al. Mussel-inspired anchoring of polymer loops that provide superior surface lubrication and antifouling properties[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 930-937.

[8] PARK J U, HAM J, KIM S, et al. Alleviation of capsular formations on silicone implants in rats using biomembrane-mimicking coatings[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(10): 4217-4225.

[9] TAY S P, FLEMING P, FORRESTER S, et al. Addressing skin abrasions on artificial turfs with zwitterionic polymer brushes[J]. RSC Advances, 2016, 6(39): 32446-32453.

[10] TAKATORI Y, MORO T, ISHIHARA K, et al. Clinical and radiographic outcomes of total hip replacement with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)-grafted highly cross-linked polyethylene liners: Three-year results of a prospective consecutive series[J]. Modern Rheumatology, 2015, 25(2): 286-291.

[11] BIELECKI R M, DOLL P, SPENCER N D. Ultrathin, oil-compatible, lubricious polymer coatings: A comparison of grafting-to and grafting-from strategies[J]. Tribology Letters, 2013, 49(1): 273-280.

[12] CHEN M, BRISCOE W, ARMES S, et al. Polyzwitterionic brushes: Extreme lubrication by design[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(4): 511-523.

- [13] WEI Q, CAI M, ZHOU F, et al. Dramatically tuning friction using responsive polyelectrolyte brushes[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(23): 9368-9379.
- [14] ZHANG Z, MOXEY M, ALSWIELEH A, et al. Effect of salt on phosphorylcholine-based zwitterionic polymer brushes[J]. *Langmuir*, 2016, 32(20): 5048-5057.
- [15] KOBAYASHI M, TAKAHARA A. Tribological properties of hydrophilic polymer brushes under wet conditions[J]. *Chemical Record*, 2010, 10(4): 208-216.
- [16] RAVIV U, GIASSEN S, KAMPF N, et al. Lubrication by charged polymers[J]. *Nature*, 2003, 425(6954): 163-165.
- [17] CHEN M, BRISCOE W H, ARMES S P, et al. Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes[J]. *Science*, 2009, 323(5992): 1698-1701.
- [18] 刘国强, 郭文清, 刘志鲁, 等. 聚合物仿生润滑剂研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(1): 108-120.
- LIU G Q, GUO W Q, LIU Z L, et al. Research progress on polymer-based biomimetic lubricants[J]. *Tribology*, 2015, 35(1): 108-120 (in Chinese).
- [19] BIELECKI R M, CROBU M, SPENCER N D. Polymer-brush lubrication in oil: Sliding beyond the stribeck curve[J]. *Tribology Letters*, 2012, 49(1): 263-272.
- [20] WU Y, WEI Q, CAI M, et al. Interfacial friction control[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(2): 1-15.
- [21] BHAIRAMADGI N S, PUJARI S P, VAN RIJN C J M, et al. Adhesion and friction properties of fluoropolymer brushes: on the tribological inertness of fluorine[J]. *Langmuir*, 2014, 30(42): 12532-12540.
- [22] YANG J, CHEN H, XIAO S, et al. Salt-responsive zwitterionic polymer brushes with tunable friction and antifouling properties[J]. *Langmuir*, 2015, 31(33): 9125-9133.
- [23] SHENG W, LI B, WANG X, et al. Brushing up from “anywhere” under sunlight: A universal surface-initiated polymerization from polydopamine-coated surfaces[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(3): 2068-2073.
- [24] ZHANG J, XIAO S, SHEN M, et al. Aqueous lubrication of poly(N-hydroxyethyl acrylamide) brushes: A strategy for their enhanced load bearing capacity and wear resistance[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(26): 21961-21968.
- [25] WANG K, XIONG D, NIU Y. Novel lubricated surface of titanium alloy based on porous structure and hydrophilic polymer brushes[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 875-883.
- [26] WEI Q, PEI X, HAO J, et al. Surface modification of diamond-like carbon film with polymer brushes using a bio-inspired catechol anchor for excellent biological lubrication[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(5): 1-8.
- [27] LIU P, CHEN Q, LI L, et al. Anti-biofouling ability and cytocompatibility of the zwitterionic brushes-modified cellulose membrane[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(41): 7222-7231.
- [28] ZHANG J, YUAN J, YUAN Y, et al. Platelet adhesive resistance of segmented polyurethane film surface-grafted with vinyl benzyl sulfo monomer of ammonium zwitterions[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(23): 4223-4231.
- [29] 周峰, 吴杨. “润滑”之新解[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(1): 132-136.
- ZHOU F, WU Y. A novel insight into “lubrication”[J]. *Tribology*, 2016, 36(1): 132-136 (in Chinese).
- [30] 张黎明. 具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物[J]. *高分子通报*, 1998, 4: 80-85.
- ZHANG L M. Zwitterionic polymers with antipolyelectrolyte behavior in solution[J]. *Polymer Bulletin*, 1998, 4: 80-85 (in Chinese).
- [31] SU Y, ZHENG L, LI C, et al. Smart zwitterionic membranes with on/off behavior for protein transport[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(38): 11923-11928.
- [32] 刘思思, 张言, 童佳威. 双层自组装分子-离子液体复合润滑薄膜的制备及其摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(1): 107-114.
- LIU S S, ZHANG Y, TONG J W, et al. Preparation and tribological properties of dual self-assembled monolayers/ionic liquids composite lubricating films[J]. *Tribology*, 2017, 37(1): 107-114 (in Chinese).
- [33] WAN Y, XIONG D S. The effect of laser surface texturing on frictional performance of face seal[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 197(1-3): 96-100.
- [34] RAMAKRISHNA S N, ESPINOSA-MARZAL R M, NAIK V V, et al. Adhesion and friction properties of polymer brushes on rough surfaces: a gradient approach[J]. *Langmuir*, 2013, 29(49): 15251-15259.

(责任编辑: 常青)