

表面接枝仿生聚合物刷的润滑性能研究进展

李晓菊¹ 刘霞² 崔树勋^{1,2}

(1. 西南交通大学摩擦学研究所 成都 610031;

2. 西南交通大学生命科学与工程学院 成都 610031)

摘要: 关节软骨表面刷状的水溶性生物大分子赋予了人体关节优异的润滑性能。受此启发,表面接枝仿生聚合物刷被广泛研究,已经成为改善材料表面润滑性能的有效手段。然而,目前依旧缺乏关于仿生聚合物刷提高润滑性能研究进展的综述研究。先介绍物理吸附和化学键合两种接枝仿生聚合物刷的表面修饰方法,并比较它们在改善表面润滑性能方面的优缺点。然后详细论述三种带有不同电荷的仿生聚合物刷(中性聚合物刷、聚阴/阳离子刷和聚两性离子刷)的结构及其对润滑性能的调控作用,探讨其摩擦界面的润滑机制,并总结在构建高润滑性能表面方面的最新研究进展。最后展望仿生聚合物刷在生物界面润滑领域的未来发展趋势。相关讨论可以为开发具有优异润滑性能的新型仿生材料提供参考。

关键词: 仿生聚合物刷; 水合层; 表面接枝; 润滑性能

中图分类号: TH117

Research Progress on the Lubrication Properties of Surface-grafted Biomimetic Polymer Brushes

LI Xiaoju¹ LIU Xia² CUI Shuxun^{1,2}

(1. Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: The brush-like water-soluble biomolecules on the surface of articular cartilage endow human joints with excellent lubrication. Inspired by nature, surface-grafted biomimetic polymer brushes have been extensively studied and have become an effective means to improve the lubrication properties of material surfaces and interfaces. This paper reviews on the research progress of biomimetic polymer brushes for improving lubrication performance. Firstly, two surface-modification methods of grafting biomimetic polymer brushes, namely, physisorption and chemical bonding, are introduced. Their advantages and disadvantages in improving lubrication properties of surfaces and interfaces are discussed. Then, the structures of three types of biomimetic polymer brushes with different charges (neutral polymer brushes, polyanionic / polycationic brushes and polyzwitterionic brushes) and their regulation of lubrication properties are discussed. The underlying lubrication mechanisms at the friction interfaces are highlighted. The recent research progress in constructing surfaces and interfaces with high lubrication properties is summarized. Finally, the future directions of biomimetic polymer brushes in the field of bio-interface lubrication are prospected.

Keywords: biomimetic polymer brushes; hydration layers; surface grafting; lubrication properties

0 前言

人体主要的滑膜关节——髋关节和膝关节,即使在非常高的局部和非均匀压力(~18 MPa)下也能表现出优秀的润滑能力(摩擦因数低至 0.001)^[1-2]。滑膜

关节主要由关节腔、滑膜液、关节骨及其表面软骨组成^[3-4]。其中,滑膜液是该润滑系统的溶剂环境,主要成分是水。由于水的低黏度特性,水在高载荷条件下并非一种良好的润滑剂。有研究发现,关节软骨表面刷状生物大分子(透明质酸、聚脂多糖和糖蛋白润滑素等)在润滑过程中发挥

了重要作用^[5-8]。这些生物大分子与水之间的强相互作用和分子自身的位阻效应使其可以自由延伸在溶液中, 形成水合层^[9-10]。此时, 生物大分子在软骨表面形成一层致密、稳定的薄膜。这层薄膜的牢固附着和水赋予的流动性, 使其可以承受较大的法向载荷和剪切力, 实现极低摩擦因数的润滑^[11-12]。受人体关节润滑机制的启发, 人们研制了表面接枝亲水性仿生聚合物刷。仿生聚合物刷展现出超高的润滑性能和良好的生物相容性, 在生物材料领域引起广泛关注。

表面接枝仿生聚合物刷是通过物理吸附或共价键作用将聚合物链的一端“接枝到表面”(grafting to)或“从表面接枝”(grafting from), 与基底形成牢固的连接, 而另一端的亲水性聚合物链与基底不存在作用力(或作用力很弱), 被系在基底表面。当聚合物链的接枝密度较高, 即相邻接枝点的距离较小时, 空间斥力会导致聚合物链的伸长。此时, 聚合物链在基底表面形成具有高密度和一定厚度的聚合物刷^[10, 13]。这种相互压缩的聚合物刷在其良溶剂中具有较大的渗透压, 可以承受高载荷并抵抗相互摩擦的两个表面之间聚合物链的相互渗透, 从而表现出优异的润滑性能^[9]。根据文献报道, 不同的接枝方法和聚合物链会直接影响聚合物刷的结构和性能。当聚合物刷所处的外界环境发生变化时, 聚合物链的构象会发生相应的可逆变化(如伸展或收缩)^[14-15], 从而改变聚合物刷的润滑性能。

本文首先介绍表面接枝仿生聚合物刷的常用制备方法, 然后将仿生聚合物刷分为中性聚合物刷、聚阴/阳离子刷和聚两性离子刷三类, 对其润滑性能的研究进展进行综述分析, 期待为仿生聚合物刷在生物润滑领域的实际应用提供参考。

1 仿生聚合物刷的制备方法

表面接枝技术具有适用单体广泛、结构可控以及可在多种基底表面修饰等特点, 是研究仿生聚合物刷润滑性能的重要方法。常用接枝方法可以分为物理吸附和化学键合两大类。

1.1 物理吸附

物理吸附指通过聚合物链的一端与基底之间存在的物理作用(如范德华力、氢键作用和强静电相互作用等)制备聚合物刷(如图1a所示)。采用该方法制备的聚合物刷主要受聚合物链的种类和结构以及基底和溶剂的选择影响。选择的目的是使聚合物链的一端与基底间存在较强的相互作用, 在溶剂

中优先被吸附到基底表面, 另一端与基底间不存在作用力, 在其良溶剂中自由延伸, 形成聚合物刷。

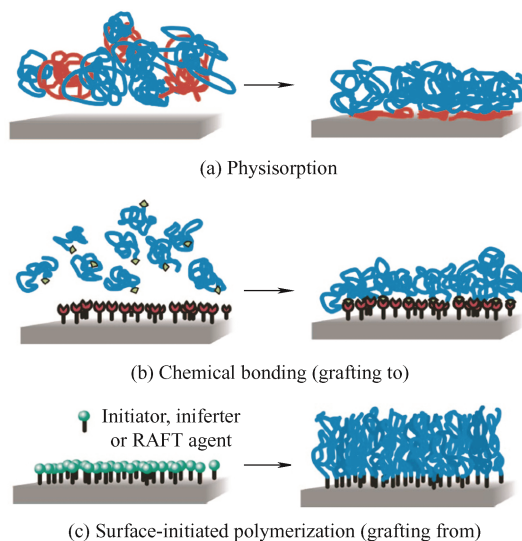


图1 通过不同方法制备聚合物刷的示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of polymer brushes prepared by different methods^[16]

SPENCER 等^[17-26]利用聚(L-赖氨酸)-接枝-聚乙二醇(PLL-g-PEG)与基底之间的静电相互作用制备PEG刷, 研究了它在水润滑方面的应用。PEG刷的制备原理为: 在中性缓冲溶液中, 聚阳离子型PLL通过多重静电相互作用自发地吸附到带负电荷的金属氧化物或玻璃表面, 而不带电荷的PEG链不被基底吸附, 在水溶液中自由伸展, 最终形成PLL吸附在基底表面、PEG向外延伸的聚合物刷(如图2所示)。

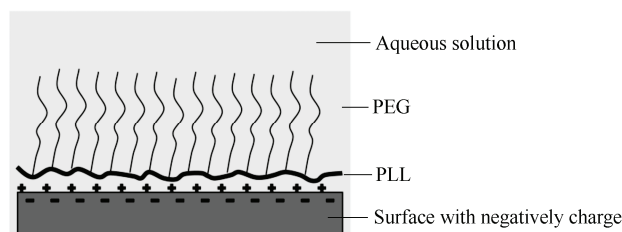


图2 PLL-g-PEG吸附在带负电荷基底表面的示意图^[24]

Fig. 2 Schematic diagram of PLL-g-PEG adsorbed on a surface with negative charge^[24]

RAVIV 等^[9]利用聚(甲基丙烯酸甲酯)-嵌段-聚(甲基丙烯酸磺酸钠)(PMMA-b-PSGMA)共聚物中PMMA与基底之间的疏水作用制备PSGMA刷, 并研究其在云母表面的水润滑行为。PSGMA刷的制备过程如下: 首先在云母表面涂覆一层硬脂酸三甲基碘化铵(STAI), 对云母进行疏水化处理。处理后的表面与疏水的PMMA链进行疏水结合, 使PMMA原位锚固在云母表面, 亲水的阴离子

PSGMA 链则向外自由伸展, 形成 PSGMA 刷。摩擦试验结果表明, 相较于整个聚合物链随机吸附到基底表面, 这种靠共聚物的一端锚固在基底表面而形成的聚合物刷有更好的稳定性和润滑性能 (如图 3 所示)。

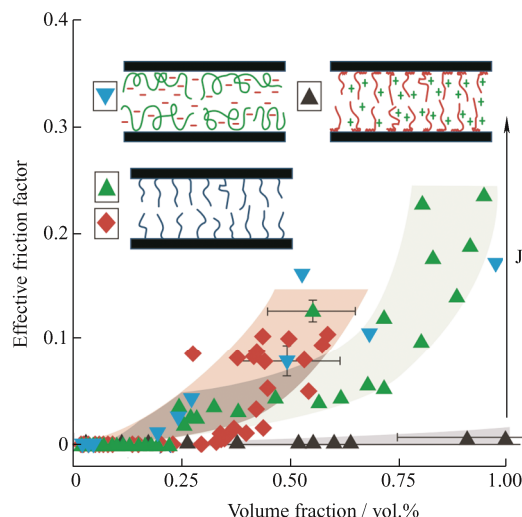


图 3 有效摩擦因数随受压缩聚合物刷基润滑剂体积分数 ϕ 的变化 (ϕ 与两个表面接触的压力直接相关)^[9]

Fig. 3 Variation of the effective friction factor with volume fraction ϕ of confined polymer brush-based lubricants (ϕ is directly related to the pressure of the two surfaces in contact)^[9]

1.2 化学键合

化学键合是指引发剂或聚合物链的一端与基底之间通过化学反应 (发生电子的转移、交换或共有) 形成化学键连接, 以制备聚合物刷。常用的制备方法分为“接枝到表面”和“从表面接枝”^[16]。

1.2.1 接枝到表面

“接枝到表面”系采用“嫁接”的方式, 利用聚合物链上的活性位点与基底表面之间的化学作用, 将聚合物链接枝到基底表面, 形成一层均匀的聚合物刷薄膜 (图 1b)。

基于三甲基硅醚/烷 (trimethylsilyl ether-/trimethoxysilane-, Sil-) 和硫醇 (SH-) 封端的聚合物链通过共价连接可以分别被接枝到玻璃和金表面, 以制备聚合物刷。这种制备方法操作简便, 广泛用于研究玻璃或金表面聚合物刷的润滑性能^[26-32]。通过共价接枝的方式, 聚合物链在基底表面可以形成均匀的单分子层, 并且吸附密度远高于物理吸附的密度。所以, 相较于物理吸附, 化学键合可以赋予表面更好的润滑性能。但该方法也存在一定的局限性, 如活性基团必须与基底匹配, 对基底的限制较大; 聚合物刷的厚度受聚合物分子量的限制, 难以制备出高厚度的聚合物刷^[33]; 摩擦磨损试验过程中, 聚合

物链脱落后不能快速再结合, 使得聚合物刷持续润滑的时间较短^[26]。

此外, 还可以先在基底表面修饰偶联剂, 利用偶联剂与聚合物链上活性位点的化学键合作用, 将聚合物链接枝到基底表面, 以制备聚合物刷^[34-36]。目前, 可供选择的偶联剂种类较多, 包括硅烷类、钛酸酯类、有机铬络合物和铝酸化合物等。所以, 利用偶联剂制备聚合物刷相较于利用 Sil- 和 SH- 封端的聚合物链制备聚合物刷, 前者可供选择的基底种类和聚合物分子更加广泛。

1.2.2 从表面接枝

“从表面接枝”是指在引发剂功能化的表面通过原位聚合技术制备聚合物刷。常见的聚合技术有三种: 传统的自由基聚合技术、可控/“活性”聚合技术和表面引发的可控自由基聚合技术。其中, 表面引发的可控自由基聚合技术是三者中最常用的聚合技术。

表面引发聚合 (Surface-initiated polymerizations, SIPs) 已经实现了多种聚合机制, 包括表面引发可逆加成-断裂链转移 (Surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer, SI-RAFT) 聚合、表面引发开环易位聚合 (Surface-initiated ring-opening metathesis polymerization, SI-ROMP)、表面引发自由基聚合 (Surface-initiated free radical polymerization, SI-FRP), 以及表面引发原子转移自由基聚合 (Surface-initiated atom transfer radical polymerization, SI-ATRP) 等^[37]。在这些聚合方法中, SI-ATRP 是最常用的方法, 已被广泛用于表面接枝仿生聚合物刷的水润滑研究^[38-42]。该聚合方法的基本原理是: 首先在基底表面修饰聚合反应的引发剂, 形成引发剂的单分子层 (图 1c); 然后在催化作用下引发单体聚合, 通过控制引发剂浓度和聚合反应时间, 制备目标密度和厚度的聚合物刷。

MA 等^[43-45]利用 SI-ATRP 方法在不同基底表面制备了聚 (甲基丙烯酸寡聚乙二醇酯) (POEGMA) 刷, 并将其应用于各种生物研究。例如, 相较于未被修饰的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 表面, 利用 SI-ATRP 方法修饰了 POEGMA 刷的 PDMS 表面可以抵抗生物污染和防止细胞粘附^[44]; 在金表面修饰引发剂功能化烷硫醇和稀释剂端甲基硫醇的混合自组装单层 (SAM), 采用 SI-ATRP 方法原位合成 POEGMA 刷^[45]。通过调控 ATRP 引发剂的表面密度和聚合反应时间, 可以很好地控制 POEGMA 刷的表面接枝密度和厚度, 以赋予表面良好的抗蛋白质吸附性能。

与其他方法相比, SI-ATRP 方法有许多优点, 如可以得到接枝密度高、分布均匀和表面覆盖度高的聚合物刷^[46]; 可以在平面、圆柱形和纳米孔的内部等多种表面上制备聚合物刷^[47-48]; 可以制备多种结构的聚合物刷, 例如均质、图案和梯度聚合物刷, 混合、共聚、支化、交联和独立的聚合物刷, 以及不对称、环形和球形聚合物刷等^[49-52]; 利用聚合物刷薄膜上存在的活性引发点, 还可以二次引发接枝聚合反应, 形成嵌段共聚物膜, 方便地制备具有不同功能的表面^[53-54]。

除上述方法外, 借助高能量能源诱导表面改性也是制备聚合物刷的常用方法。相较于电晕放电、高能辐射和超声波等高能能源, 紫外光对材料的穿透力较差, 不会对基底材料造成损坏, 并且光源和设备成本低, 操作也相对简单, 所以紫外光诱导表面改性技术应用更广泛。紫外光诱导表面改性的基本原理是光诱导聚合物产生自由基以生成表面引发中心, 然后引发单体聚合。产生自由基的方式受聚合物中所含的基团或光敏剂的类型影响^[55]。并且, 引发剂的浓度和种类、紫外光照射的时间以及单体的浓度和种类等都会影响聚合物链在基底表面的接枝效率和聚合物刷的润滑性能^[56-57]。

2 仿生聚合物刷的润滑性能

仿生聚合物刷大多数具有亲水性, 其设计灵感来自于人体关节处提供润滑的关节软骨表面刷状的水溶性生物大分子。这些生物大分子在关节润滑系统中发挥了重要作用^[3, 7]。近年来, 表面接枝亲水性仿生聚合物刷的润滑性能被广泛研究。目前文献报道的具有良好润滑性能的亲水性仿生聚合物刷种类繁多, 根据聚合物刷所带电荷的种类将其分为三类(中性聚合物刷、聚阴/阳离子刷和聚两性离子刷), 对它们的润滑或摩擦学性能进行讨论。

2.1 中性聚合物刷

中性的亲水性仿生聚合物刷不带电荷, 但具有大量的极性基团, 通过氢键作用可以结合大量水分子, 使聚合物链在水溶液中呈伸展构象, 形成一层水膜而具有良好的润滑性能。乙二醇(EG)基聚合物刷作为典型的中性聚合物刷, 具有良好的生物相容性和润滑性能, 因此受到研究人员的广泛关注。瑞士 SPENCER 课题组对 PLL-g-PEG 的润滑性能进行了比较系统的研究^[17-26]。他们首先研究了 PEG 刷在不同极性溶剂中的润滑性能^[21, 24]。试验结果表明, 聚合物刷在 HEPES 缓冲溶液中具有最高的溶剂

化程度。随着溶剂极性减小, 溶剂化程度逐渐减小, 剪切力和摩擦因数随之增大。并且, 聚合物刷的界面性质(对称或非对称修饰)对表面的润滑性能也有显著影响。随后, 他们还研究了 PLL-g-PEG 的结构[如 PLL 和 PEG 链的长度、共聚物接枝率(PLL 单体与 PEG 侧链的摩尔比)]、溶液的 pH 值、盐浓度和摩擦速度对 PEG 刷润滑性能的影响, 以及聚合物刷的自修复功能等^[17-19, 23]。试验结果表明, PEG 刷在水环境中能够有效提高表界面的润滑性能。具体来说, 随着 PEG 链长度的增加、接枝率的减小和摩擦速度的增大, 润滑效果减弱。而 PLL 主链的长度、溶液的 pH 值和盐浓度则主要通过改变共聚物的吸附强度, 以影响聚合物刷的润滑性能。此外, 若水溶液中存在游离的 PLL-g-PEG 分子, 当摩擦诱导聚合物链脱落后, 这些游离分子可以快速再结合到基体表面, 从而提高聚合物刷的耐磨性能。目前, 这种自修复功能仅在利用物理吸附方法制备的聚合物刷中观察到, 而利用化学键合作用制备的聚合物刷还难以实现^[58-59]。例如, 与 PLL-g-PEG 相比, 共价接枝甲氧基-聚乙二醇-三甲基硅醚(Sil-PEG)制得的 PEG 刷的摩擦因数变化得更慢。这归因于 Sil-PEG 与基底表面之间更牢固的共价键连接以及更大的初始密度, 但共价键连接方式同时也决定了 Sil-PEG 修饰的表面在润滑过程中几乎不能自修复的缺点, 缺乏耐用性^[26]。

SAMAROO 等^[60]根据关节润滑的原理研究了聚丙烯酸-接枝-聚乙二醇(PAA-g-PEG)在关节软骨表面的润滑性能。PAA-g-PEG 分子通过其硫酸末端与天然软骨的胶原纤维相互作用, 可以在短时间内(20~39 min)结合到软骨表面, 并在边界摩擦条件下以 0.140 ± 0.024 至 0.248 ± 0.030 的摩擦因数(未修饰聚合物刷的软骨表面的摩擦因数: 0.276 ± 0.007)影响润滑。具体润滑效果受 PAA 主链长度、PEG 侧链长度、接枝率(PAA 单体与 PEG 侧链的摩尔比)以及 PAA-g-PEG 与关节软骨表面的结合时间等多种因素影响。

除 PEG 刷外, POEGMA 刷是以 EG 为单元的另一中性的聚合物刷, 该聚合物刷一般采用 SI-ATRP 方法制备, 具有可控的接枝密度和厚度。DEHGHANI 等^[61]采用 SI-ATRP 方法在硅表面制备 POEGMA 刷, 通过改变接枝反应的时间获得了不同厚度的聚合物刷。他们利用胶体探针原子力显微镜压痕(CP-AFM)和侧向力显微镜(LFM)表征了水溶液中 POEGMA 刷的厚度对其润滑性能的影响。试验结果表明, 较薄的聚合物刷具有更好的润滑性

能,随着聚合物刷厚度的增加和施加载荷的增大,摩擦力随之变大(如图4所示),这可能与较厚的刷子有更大的附着力和粘弹性有关。

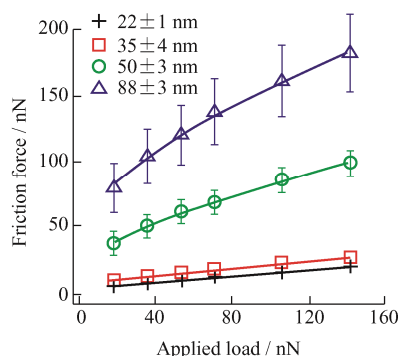


图4 具有不同厚度的 POEGMA 刷
摩擦力与施加载荷的关系^[61]

Fig. 4 Friction forces vs applied load of POEGMA brushes with different thicknesses^[61]

环氧乙烷(EO)单体与EG单体分子结构相同,由EO单体聚合形成的聚合物刷在水溶液中同样具有良好的润滑性能。LIN和TA等^[62-65]研究了聚环氧丙烷-聚环氧乙烷-聚环氧丙烷(PPO-PEO-PPO)刷在硅、钛和低碳钢(MS1020)表面的摩擦学性能。该聚合物刷由两层组成,疏水性PPO嵌段充当锚点形成聚合物刷内层,PEO充当浮标延伸在溶液中形成聚合物刷外层。聚合物刷层的厚度受多种因素影响,如较长PPO链和较高PPO质量百分比的共聚物会形成更厚的PPO层,以增加聚合物刷层的整体厚度;在制备聚合物刷时,向共聚物溶液中添加磷酸酯,磷酸酯与PPO形成混合层也会增加刷层的厚度;此外,聚合物刷层的厚度还与环境温度有关,与浊点以下的共聚物相比,在浊点以上的共聚物处于双相状态,可以产生更厚的刷层。摩擦试验结果表明,对于PPO-PEO-PPO刷,增加聚合物刷层的厚度,可以降低表面的摩擦因数,提高其抗磨性能。

以上研究结果表明,中性聚合物刷的润滑性能主要受聚合物刷的结构参数和环境条件影响。结构参数包括聚合物刷的接枝密度、聚合物刷层的厚度、聚合物单体的极性和聚合物刷的表面粗糙度等。由于中性聚合物刷不带电荷,环境条件主要包括溶剂极性、水溶液中游离的聚合物链和摩擦速度。这些因素主要通过改变聚合物刷的构象影响其润滑性能,一般来说,聚合物刷越伸展,润滑性能越好。

2.2 聚阴/阳离子刷

聚阴离子刷和聚阳离子刷分别由带负电荷和正电荷的聚合物链构成。相较于中性聚合物刷,聚

阴/阳离子刷主要考虑由电荷引起的相互作用。当聚阴/阳离子刷在其良溶剂中时,聚电解质的电离性导致聚合物链具有同种电荷而发生排斥作用,产生一定的渗透压使聚合物链呈现高度伸展的构象。这种排斥作用受pH值、盐浓度和带正/负电荷的添加剂等多种因素影响。通过改变这些参数来调控聚合物刷在溶剂中的形态,使其具有不同的润滑性能。

RAFTARI等^[66]研究了盐浓度对硅表面接枝阳离子聚甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)刷润滑性能的影响。研究发现,聚合物链的构象对盐浓度很敏感:低盐浓度时,聚合物链伸展使得聚合物刷保持膨胀;高盐浓度时,聚合物刷脱水变得塌陷。此外,与尺寸较小的氯离子相比,尺寸较大的溴离子和碘离子与氨基有更强的亲和力,更有可能靠近聚合物链,从而屏蔽更多聚合物刷所带的电荷。这将导致聚合物刷的厚度显著减小,使其摩擦学行为发生变化。所以,阳离子PDMAEMA刷的润滑性能与盐浓度和阴离子的性质直接相关。ZHANG等^[38]研究了不同聚合物分子与带相反电荷的表面活性剂之间的弱相互作用,以及这些相互作用对聚合物刷润滑性能的影响。试验结果表明,带电荷添加剂不会改变中性聚合物刷的摩擦因数,而聚阴/阳离子刷的润滑性能和润湿性受表面活性剂的类型和浓度影响。在临界胶束浓度(CMC)以下,向阴离子聚(3-磺丙基甲基丙烯酸酯钾盐)(PSPMA)刷和阳离子聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵)(PMETAC)刷中分别加入带相反电荷的表面活性剂后,由于表面活性剂与聚合物链之间的静电和疏水作用,使聚合物刷强烈脱水,可以观察到两种聚合物刷表面从超低摩擦到超高摩擦的逐渐转变。在CMC以上加入表面活性剂后,聚阴离子刷的摩擦因数减小,而聚阳离子刷保持较高的摩擦。这两种润滑系统之间的差异表明阴离子和阳离子聚合物刷与表面活性剂之间的相互作用机制不同(图5)。

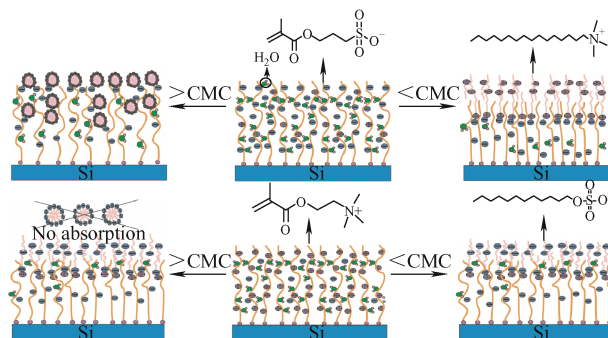


图5 表面活性剂与聚合物刷之间的弱相互作用示意图^[38]

Fig. 5 Schematic diagram of the weak interactions between surfactants and polymer brushes^[38]

利用聚合物链上的正/负电荷还可以方便地制备聚电解质多层膜,以实现具有不同磨损形式的表面。VYAS等^[67]研究了二元聚合物刷[聚苯乙烯(PS)+聚(2-乙烯基吡啶)(P2VP)]和相应的单刷PS和P2VP的磨损机理。研究发现,表面接枝PS刷和PS+P2VP刷经甲苯处理后存在分子缠结,磨损机理涉及波纹的形成;而表面接枝P2VP刷和PS+P2VP刷经乙醇处理后没有分子缠结,在摩擦过程中聚合物链被逐渐去除并在边缘聚集而产生磨损。经酸性水溶液处理后的PS+P2VP刷表面,磨损机理较为复杂,先产生不均匀的波纹,随后形成聚合物链聚集体。这表明聚合物刷的磨损模式与聚合物链的种类和溶剂有关,可以通过制备经不同溶剂处理的二元或多元聚合物刷来实现多种磨损形式的调控^[67-68]。

与聚阴/阳离子刷有关的仿生协同润滑材料和仿生润滑添加剂也受到了科研工作者的广泛关注。例如,研究发现氧化石墨烯可以降低界面的摩擦因数,在润滑领域显示出巨大的潜力^[69-70]。WEI等^[71]通过原位非共价组装策略将刷状壳聚糖基阳离子共聚物[壳聚糖-接枝-聚(N-异丙基丙烯酰胺), Chitosan-g-PNIPAM]与氧化石墨烯(GO)结合起来,制备了具有不同质量比的GO和共聚物的纳米杂化物,研究了其润滑性能。试验结果表明,GO/Chitosan-g-PNIPAM纳米杂化物的平均摩擦因数与原始GO相比降低了40%,与纯共聚物相比降低了84%,磨损率也分别减小了15%和47%。该纳米杂化物实现润滑的可能机制一方面是GO表面的Chitosan-g-PNIPAM刷可以增强GO在基底表面的吸附,使纳米杂化物在基底表面形成一层高密度的润滑膜,该层膜可以降低界面摩擦的剪切阻力^[72]。另一方面,Chitosan-g-PNIPAM刷可以结合大量水分子,为GO纳米片提供类似流体的水合界面,使GO纳米片易于滑动。并且,聚合物刷提供的水合排斥力还可以阻止GO在高接触载荷和剪切条件下聚集,以实现持续润滑。仿生聚合物刷与二维材料GO组成的纳米杂化物表现出增强的润滑性能,这为开发用于水基润滑的绿色纳米添加剂提供了新思路。

与仿生聚合物刷类似,水凝胶也具有优异的润滑性能,是仿生润滑的另一个研究热点^[73-74]。针对传统聚合物刷机械耐受性较差的工程问题,以高强度水凝胶为基材,通过亚表面引发接枝策略将聚合物刷厚度拓展到微米尺度,制备的聚合物刷/水凝胶复合润滑材料成为提升其承载和抗磨性能的关键^[75-79]。LIU等^[80]将阴离子PSPMA刷接枝到嵌入

引发剂的高强度水凝胶聚(N-异丙基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-引发剂Br/Fe³⁺)[P(NIPAAm-AA-iBr/Fe³⁺)]层,并研究了该复合材料的润滑性能。相较于普通聚合物刷,阴离子聚合物刷/水凝胶复合材料表现出更优异的润滑、承载和抗磨性能,这归因于顶部阴离子聚合物刷和水凝胶复合层提供的水合润滑能力^[81]与底部水凝胶层热响应的自适应承载能力的协同作用^[80]。这种底层承载能力的提高和顶层润滑行为的协同效应,类似于机械控制的自适应天然软骨层的润滑机制。LIU等^[82]将混合阴/阳离子的甲基丙烯酸海藻酸钠(SAGMA)引入聚丙烯酸-聚丙烯酰胺(PAA-PAM)水凝胶层,在聚醚醚酮(PEEK)人工关节表面形成水凝胶-聚合物刷结构,提高了人工关节的润滑性能。试验结果表明,与原始PEEK的摩擦因数(0.22)相比,PEEK-水凝胶-聚合物刷结构的摩擦因数显著降低(0.02),这归因于水凝胶层提供的双相润滑、阴/阳离子聚合物刷提供的边界润滑和PEEK基底提供的承载能力的协同作用,使得PEEK表面的润滑性能显著提升。阴/阳离子聚合物刷和水凝胶的协同润滑研究,为开发具有优良润滑性能和高承载能力的仿生润滑材料提供了思路。

此外,LI和FENG等^[83-84]提出了将聚合物刷与纳米颗粒结合以设计仿生润滑液思路。他们以疏水性聚苯乙烯(PSt)纳米颗粒为原料,在其表面接枝亲水性阴离子PSPMA刷,将形成的P(SPMA-co-St)聚合物纳米球作为水润滑添加剂进行摩擦试验。试验结果表明,与纯PSt相比,P(SPMA-co-St)刷纳米球表现出更好的抗磨性能,具有更稳定、更低的摩擦因数和更小的磨损体积。这表明亲水性PSPMA刷的水合作用对润滑性能有显著影响。这种将聚合物刷与仿生纳米球相结合形成的复合材料,通过阴离子聚合物刷与水之间的强相互作用,使聚合物刷在纳米球的外围形成坚韧的水合层。该水合层使纳米球可以承受高载荷而不会在负载下被挤出,从而实现了增强的润滑性能^[85-86]。聚合物刷与仿生纳米球组成的复合材料有望作为人工关节生物润滑的添加剂。

与中性聚合物刷相比,聚阴/阳离子刷表现出更优异的润滑性能:一方面是因为聚阴/阳离子刷带电荷,同种电荷产生的排斥作用不仅使聚合物刷呈现高度伸展的构象,还避免了水溶液中聚合物刷与聚合物刷之间的相互缠结;另一方面,聚阴/阳离子刷与水分子形成氢键的能力更强,加之聚合物链的密度较高,可以形成更稳定的水合层,从而实

现更优异的润滑性能。此外,通过改变聚合物链的种类、溶剂类型、盐浓度、离子类型和仿生协同润滑的材料,可以调控聚阴/阳离子刷的磨损模式和润滑性能,这为制备出具有优异润滑性能的聚合物刷基仿生润滑材料提供了思路。

2.3 聚两性离子刷

两性离子聚合物链上同时具有阴离子和阳离子基团,整体呈现电中性,其强大的水合能力和良好的生物相容性能够赋予聚两性离子刷优异的润滑性能,因此引起了科研工作者的广泛关注。XIONG 等^[87]通过紫外辐射将 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(MPC)单元接枝到超高分子量聚乙烯(UHMWPE)表面,形成类似糖蛋白的聚合物刷。试验结果表明,改性后 UHMWPE 的血液相容性有明显的提升,相较于未改性的 UHMWPE,其溶血率降低了 40%。且高水合 PMPC 层在摩擦界面处提供的润滑有效地降低了 UHMWPE 表面的磨损。TAIRY 和 IUSTER 等^[88-89]研究了云母表面接枝 PMPC 刷的水润滑行为。结果表明,在载荷高达 7 MPa、水润滑的情况下,PMPC 刷修饰表面的摩擦因数低至 0.000 4,完全可以满足天然关节或器官之间的摩擦因数要求。他们将 PMPC 刷高效的润滑性能归因于磷酸胆碱(PC)单体的高度水合特性,其能够结合大量的水分子以形成可流动的水合层,大幅减小了滑动摩擦,并抑制了聚合物链的相互渗透。而该水合层的稳定性受溶液的盐浓度和离子类型影响。

YU 和 ZHANG 等^[40, 90]研究了溶液中离子类型对 PMPC 刷摩擦学行为的影响。试验结果表明,PMPC 刷的摩擦因数随着阴离子尺寸的增大而减小,而阳离子的尺寸对其没有可测量的影响。他们将摩擦因数与聚合物刷的柔顺性联系起来。在纯水中,聚合物刷膨胀且柔软,导致胶体探针和聚合物刷之间的接触面积变大,因此摩擦因数相对较高。在盐溶液中,阴离子与 PMPC 分子中的 PC 基团结合,聚合物刷的刚度随着阴离子尺寸的增大而增大,导致胶体探针和聚合物刷之间的接触面积减小,因此摩擦因数减小。这表明聚两性离子刷的摩擦因数和参与摩擦的两个表面以及它们的接触面积大小有直接的关系,而接触面积与溶液的盐浓度和离子类型有关。

此外,聚合物刷基仿生润滑剂在实际应用中还存在一个重要问题,即聚合物刷在摩擦过程中容易从表面脱落,致使聚合物刷持续润滑的时间较短。为了解决这一问题,WU 等^[91]在聚[3-(二甲基(4-乙烯基苄基)铵)丙磺酸酯](polyDVBAPS)刷中

引入交联结构,研究了交联结构对两性离子聚合物刷长期稳定性的影响。试验结果表明,具有交联结构的两性离子聚合物刷在摩擦过程中表现出长时间润滑和高承载能力。这归因于交联结构不仅可以在一定程度上抑制聚合物刷的构象变化,还可以抑制聚合物刷的脱落,从而大大提高了聚合物刷的长期稳定性。为了进一步提高仿生聚合物刷的润滑和耐磨性能,张兆想等^[92]研究了不同粗糙度的单晶硅表面接枝聚 N-(4-乙烯基苄基)-N,N-二烷基氨基(PSVBA)刷的润滑性能。结果表明,尽管粗糙表面 PSVBA 刷的摩擦因数(0.2)大于光滑表面(0.03),但前者的耐磨性显著优于后者。这是因为粗糙表面上微凹坑内的聚合物链与对摩副没有直接接触,有效防止了聚合物链的磨损和断裂,使其可以持续发挥润滑效果。FENG 等^[93]利用 SI-ATRP 方法将 PMPC 接枝在二氧化硅晶片表面,通过原子力显微镜(AFM)研究了二氧化硅探针和 PMPC 刷之间的微尺度摩擦特性。如图 6 所示,PMPC 链在初始摩擦过程中通过剪切作用会逐渐从基底转移到二氧化硅探针表面,使得摩擦力随探针与基底表面之间的滑动距离增加而逐渐减小。在足够多的 PMPC 链转移到探针表面之后,形成了 PMPC 刷/PMPC 刷的摩擦界面,最终实现了摩擦因数为 0.007 的超润滑性能。这种超润滑状态是由于 PMPC 刷形成的水合层具有良好的流动性,而摩擦过程使部分 PMPC 链转移到探针表面,在探针和基底之间形成两个均匀的水合层,有效提高了表界面的润滑性能。

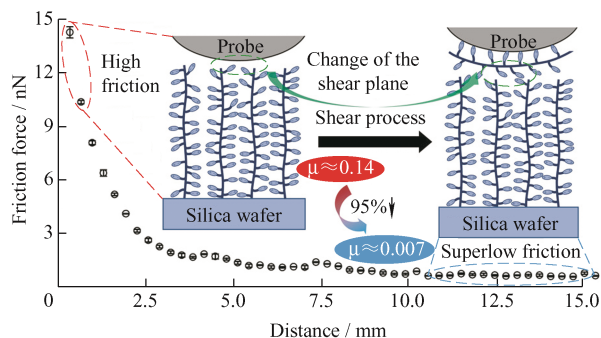


图 6 聚合物刷中部分聚合物链从基底转移到探针表面实现超润滑的润滑机理示意图^[93]

Fig. 6 Schematic illustration of the lubrication mechanism of polymer brushes where some polymer chains are transferred from the substrate to the probe to achieve super-lubrication^[93]

与中性聚合物刷和聚阴/阳离子刷相比,聚两性离子刷表现出更优异的润滑性能,这与其超强的水合能力密切相关。WU 等^[94-95]研究了中性 EG 单元和两性离子聚磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯

(PSBMA) 链中磺基甜菜碱 (SB) 单元结合水分子的差异。结果表明一个 EG 单元能与约 1 个水分子紧密结合, 而一个 SB 单元能与约 8 个水分子紧密结合, 并且 SB 单元与水分子之间结合的更紧密。这证明了两性离子聚合物链相较于中性聚合物链的超强水合能力。此外, 通过改变溶液的盐浓度、添加剂的离子类型、聚合物链之间的交联程度以及表面改性方法可以有效增强聚两性离子刷的润滑性能, 如持续润滑和超润滑的能力。这为开发新型仿生润滑材料提供了参考。

3 结论与展望

3.1 结论

受人体关节的微观结构和润滑机制启发, 表面接枝亲水性仿生聚合物刷成为改善材料表界面润滑性能的有效手段。综述了表面接枝亲水性仿生聚合物刷的不同制备方法及其改性表面的水润滑性能研究进展。不同的制备方法能够赋予聚合物刷不同的结构和性能。

(1) 利用物理吸附方法制备聚合物刷的过程简单, 聚合物链自发吸附到基底表面的速度快, 为聚合物刷在摩擦过程中进行自修复提供了机会, 但这些聚合物刷的稳定性较差, 抗摩擦和持续润滑的时间较短。

(2) 利用化学键合作用制备聚合物刷的过程较为繁琐, 对试验条件要求较高, 很难在摩擦过程中实现聚合物刷自修复, 但化学键提供给聚合物刷的稳定性和持久性是物理吸附难以达到的。并且, 化学键合方法可以很好地控制聚合物刷的接枝密度和厚度等参数, 以制备能满足不同需求的聚合物刷。

此外, 不同类型仿生聚合物刷的润滑性能及其调控方式也有一些差异。

(1) 中性聚合物刷主要通过物理吸附方法制备, 可以有效提高表界面的润滑性能。润滑性能的影响因素主要有聚合物链的长度、接枝密度、聚合物刷层的厚度、单体极性和表面粗糙度等。

(2) 聚阴 / 阳离子刷相较于中性聚合物刷有更好的润滑性能。由于聚合物刷带正 / 负电荷, 其润滑性能可以通过改变溶液的类型、盐浓度和离子类型进行调控, 还可以通过与多种仿生润滑材料结合, 增强其润滑性能和承载能力。

(3) 聚两性离子刷表现出非常优异的润滑性能, 这与其超强的水合能力密切相关, 可以通过改变溶液的盐浓度、添加剂的离子类型、聚合物链之间的

交联程度以及表面改性方法等提高聚合物刷的润滑性能。这些调控方式为制备出具有优异润滑性能的仿生聚合物刷提供了较好的思路。

3.2 展望

目前对仿生聚合物刷改善材料表界面润滑性能效果的研究较多, 而对仿生聚合物刷实现润滑的微观机理研究较少。研究表明聚合物分子与水分子之间的强相互作用使聚合物分子周围形成水合层, 该水合层使聚合物刷可以承受一定的法向载荷和剪切力, 从而实现极低摩擦因数的润滑。这有助于从分子层面理解仿生聚合物刷的润滑机理, 但具体的润滑机制可能是多种因素影响或共同作用的结果, 还需要进一步研究。

仿生聚合物刷表现出优异的润滑性能。但与关节软骨相比, 仿生聚合物刷持续润滑的能力和承载能力还有一定的差距。目前研究的仿生聚合物刷大多只能在低载荷、低摩擦速度和短时间内实现润滑, 如何制备出一种抗载荷能力好、持续润滑时间长、能运用到实际应用的仿生聚合物刷是一个富有挑战性的问题, 也是研究人员的共同目标。

后续研究可以尝试优化聚合物刷的制备方法, 使聚合物刷在具有优异润滑性能的同时, 也具备自修复能力, 提高聚合物刷的耐磨性; 继续探究不同的表面改性方法或具有协同润滑性能的材料, 提高聚合物刷的抗载荷能力; 此外, 选择生物相容性好和低毒性的聚合物分子, 可促进聚合物刷在生物医学工程方面的应用。相关研究有望解决人工材料的生物界面润滑问题。

参 考 文 献

- [1] HODGE W A, FUJIAN R S, CARLSON K L, et al. Contact pressures in the human hip joint measured in vivo[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1986, 83(9): 2879-2883.
- [2] KLEIN J. Molecular mechanisms of synovial joint lubrication[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2006, 220(8): 691-710.
- [3] JAHN Sabrina, SEROR Jasmine, KLEIN Jacob. Lubrication of articular cartilage[J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2016, 18(1): 235-258.
- [4] HUBER Monika, TRATTNIG Siegfried, LINTNER Felix. Anatomy, biochemistry, and physiology of articular cartilage[J]. *Investigative Radiology*, 2000, 35(10): 573-580.

- [5] KLEIN Jacob. Repair or replacement—A joint perspective[J]. *Science*, 2009, 323(5910): 47-48.
- [6] GREENE George W, BANQUY Xavier, LEE Dong Woog, et al. Adaptive mechanically controlled lubrication mechanism found in articular joints[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(13): 5255-5259.
- [7] DOWSON Duncan. Bio-tribology[J]. *Faraday Discussions*, 2012, 156(1): 9-30.
- [8] LIAO JinJing, SMITH David W, MIRAMINI Saeed, et al. Investigation of role of cartilage surface polymer brush border in lubrication of biological joints[J]. *Friction*, 2022, 10(1): 110-127.
- [9] RAVIV Uri, GIASSEN Suzanne, KAMPF Nir, et al. Lubrication by charged polymers[J]. *Nature*, 2003, 425(6954): 163-165.
- [10] ZHAO B, BRITTAIN W J. Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules[J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25(5): 677-710.
- [11] GAISINSKAYA Anastasya, MA Liran, SILBERT Gilad, et al. Hydration lubrication: Exploring a new paradigm[J]. *Faraday Discussions*, 2012, 156(1): 217-233.
- [12] KLEIN Jacob. Hydration lubrication[J]. *Friction*, 2013, 1(1): 1-23.
- [13] MILNER S T. Polymer brushes[J]. *Science*, 1991, 251: 905-914.
- [14] BURGESS David, LI Na, ROSIK Nicole, et al. Surface-grafted poly(ionic liquid) that lubricates in both non-polar and polar solvents[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(7): 907-913.
- [15] YUAN Jiaxing, WANG Yanwei. Conformation and ionization behavior of charge-regulating polyelectrolyte brushes in a poor solvent[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(37): 10589-10596.
- [16] BARBEY Raphael, LAVANANT Laurent, PARIPOVIC Dusko, et al. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: Synthesis, characterization, properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(11): 5437-5527.
- [17] DROBEK Tanja, SPENCER Nicholas D. Nanotribology of surface-grafted PEG layers in an aqueous environment[J]. *Langmuir*, 2008, 24(4): 1484-1488.
- [18] HARTUNG Whitney, ROSSI Antonella, LEE Seunghwan, et al. Aqueous lubrication of SiC and Si₃N₄ ceramics aided by a brush-like copolymer additive, poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol)[J]. *Tribology Letters*, 2009, 34(3): 201-210.
- [19] LEE Seunghwan, SPENCER Nicholas D. Adsorption properties of poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) (PLL-g-PEG) at a hydrophobic interface: influence of tribological stress, pH, salt concentration, and polymer molecular weight[J]. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9479-9488.
- [20] LEE Seunghwan, ZURCHER Stefan, DORCIER Antoine, et al. Adsorption and lubricating properties of poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) on human-hair surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(9): 1938-1945.
- [21] MULLER Markus T, YAN Xiaoping, LEE Seunghwan, et al. Lubrication properties of a brushlike copolymer as a function of the amount of solvent absorbed within the brush[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5706-5713.
- [22] NALAM Prathima C, CLASOHN Jarred N, MASHAGHI Alireza, et al. Macrotribological studies of poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) in aqueous glycerol mixtures[J]. *Tribology Letters*, 2009, 37(3): 541-552.
- [23] PERRY Scott S, YAN Xiaoping, LIMPOCO F T, et al. Tribological properties of poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) films: Influence of polymer architecture and adsorbed conformation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(6): 1224-1230.
- [24] YAN Xiaoping, PERRY Scott S, SPENCER Nicholas D, et al. Reduction of friction at oxide interfaces upon polymer adsorption from aqueous solutions[J]. *Langmuir*, 2004, 20(2): 423-428.
- [25] HARTUNG Whitney, DROBEK Tanja, LEE Seunghwan, et al. The influence of anchoring-group structure on the lubricating properties of brush-forming graft copolymers in an aqueous medium[J]. *Tribology Letters*, 2008, 31(2): 119-128.
- [26] LEE S, MULLER M, HEEB R, et al. Self-healing behavior of a polyelectrolyte-based lubricant additive for aqueous lubrication of oxide materials[J]. *Tribology Letters*, 2006, 24(3): 217-223.
- [27] 肖凌寒, 崔庆实, 刘旭东, 等. 载玻片表面修饰胺基聚合物的合成及表征[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(2): 85-88.
- XIAO Linghan, CUI Qingshi, LIU Xvdong, et al. Synthesis and characterization of PAM onto the glass slide surface[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(2): 85-88. (in Chinese)
- [28] CHEN Li, YANG Baoping, ZHANG Junyan. Preparation and tribological properties of polymer film covalently

- bonded to silicon substrate via an epoxy-terminated self-assembled monolayer[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 28(17): 1725-1738.
- [29] DENAYER J, DELHALLE J, MEKHALIF Z. Comparative study of copper surface treatment with self-assembled monolayers of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2009, 637(1-2): 43-49.
- [30] CAI Zhixiang, ZHANG Hongbin, WEI Yue, et al. Shear-thinning hyaluronan-based fluid hydrogels to modulate viscoelastic properties of osteoarthritis synovial fluids[J]. *Biomaterials Science*, 2019, 7(8): 3143-3157.
- [31] LIU Huiwen, BHUSHAN Bharat. Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains (Invited)[J]. *Ultramicroscopy*, 2002, 91(1-4): 185-202.
- [32] KIND Martin, WOLL Christof. Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application[J]. *Progress in Surface Science*, 2009, 84(7-8): 230-278.
- [33] EDMONDSON Steve, OSBORNE Vicky L, HUCK Wilhelm T S. Polymer brushes via surface-initiated polymerizations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2004, 33(1): 14-22.
- [34] GANG Du. The influence of surface treatment on the tensile and tribological properties of wood fiber-reinforced polyimide composite[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(3): 304-310.
- [35] ZHANG Fan, XU F J, KANG E T, et al. Modification of titanium via surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(9): 3067-3073.
- [36] LI Chunzhao, BENICEWICZ Brian C. Synthesis of well-defined polymer brushes grafted onto silica nanoparticles via surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 5929-5936.
- [37] 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 Bin, YU Bo, ZHOU Feng. The new development and application of surface-initiated polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016, 10: 1312-1329. (in Chinese)
- [38] ZHANG Ran, MA Shuanhong, WEI Qiangbing, et al. The weak interaction of surfactants with polymer brushes and its impact on lubricating behavior[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(17): 6186-6196.
- [39] DEGHANI Ella S, RAMAKRISHNA Shivaprakash N, SPENCER Nicholas D, et al. Controlled crosslinking is a tool to precisely modulate the nanomechanical and nanotribological properties of polymer brushes[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2932-2941.
- [40] YU Yunlong, YAO Yongchao, LIN Simone van, et al. Specific anion effects on the hydration and tribological properties of zwitterionic phosphorylcholine-based brushes[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112(1): 222-227.
- [41] YU Yunlong, VANCISO G Julius, BEER Sissi De. Substantially enhanced stability against degrafting of zwitterionic PMPC brushes by utilizing PGMA-linked initiators[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 89(1): 221-229.
- [42] FARIAS Barbara V, HAERI Farrah, KHAN Saad A. Linking polymer hydrophobicity and molecular interactions to rheology and tribology in phospholipid-containing complex gels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584(15): 134-144.
- [43] LI Zhong, ZHANG Shen, ZHANG Pengfei, et al. Surface initiated polymerization from integrated poly(dimethylsiloxane) enables crack-free large area wrinkle formation[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(9): 1240-1245.
- [44] WU Yuanzi, COYER Sean R, MA Hongwei, et al. Poly(dimethylsiloxane) elastomers with tethered peptide ligands for cell adhesion studies[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(8): 2898-2902.
- [45] MA Hongwei, WELLS Matthew, BEEBE Thomas P, et al. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of oligo(ethylene glycol) methyl methacrylate from a mixed self-assembled monolayer on gold[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(5): 640-648.
- [46] HSU Shu Yao, OHNO Kohji, SAKAKIBARA Keita, et al. Convenient synthesis of very-thick concentrated polymer brushes by atom transfer radical polymerization in an ionic liquid[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(18): 7936-7943.
- [47] KHABIBULLIN Amir, MASTAN Erlita, MATYJASZEWSKI Krzysztof, et al. Surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. *Advances in Polymer Science*, 2016, 270: 29-76.
- [48] HUI Chin Ming, PIETRASIK Joanna, SCHMITT Michael, et al. Surface-initiated polymerization as an enabling tool for multifunctional (nano-)engineered hybrid materials[J].

- Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 745-762.
- [49] LI Bin, YU Bo, YE Qian, et al. Tapping the potential of polymer brushes through synthesis[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(2): 229-237.
- [50] ZOPPE Justin O, ATAMAN Nariye Cavusoglu, MOCNY Piotr, et al. Surface-initiated controlled radical polymerization: State-of-the-art, opportunities, and challenges in surface and interface engineering with polymer brushes[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(3): 1105-1318.
- [51] WELCH M Elizabeth, OBER Christopher K. Responsive and patterned polymer brushes[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2013, 51(20): 1457-1472.
- [52] MOCNY Piotr, MENÉTREY Maxence, KLOK Harm-Anton. Synthesis of loop poly(methyl methacrylate) brushes via chain-end postpolymerization modification[J]. Macromolecules, 2019, 52(21): 8394-8403.
- [53] XU F J, LI H Z, LI J, et al. Spatially well-defined binary brushes of poly(ethylene glycol)s for micropatterning of active proteins on anti-fouling surfaces[J]. Biosensors and Bioelectronics 2008, 24(4): 779-786.
- [54] TUGULUA Stefano, SILACCIB Paolo, STERGIOPOULOS Nikolaos, et al. RGD—functionalized polymer brushes as substrates for the integrin specific adhesion of human umbilical vein endothelial cells[J]. Biomaterials, 2007, 28(16): 2536-2546.
- [55] 杨万泰, 尹梅贞, 邓建元, 等. 表面光接枝原理、方法及应用前景[J]. 高分子通报, 1999, 1: 60-65.
- YANG Wantai, YIN Meizhen, DENG Jianyuan, et al. Principles, methods and application prospects of surface photo-grafting[J]. Chinese Polymer Bulletin, 1999, 1: 60-65. (in Chinese)
- [56] YE T T, DENG Q Y, MA D L, et al. Effect of grafted poly [2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)] on tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)[J]. International Journal of Modern Physics B: Condensed Matter Physics; Statistical Physics; Atomic, Molecular and Optical Physics, 2019, 33(1-3): 1940056.
- [57] LI Ang, RAMAKRISHNA Shivaprakash N, KOOIJ E Stefan, et al. Poly(acrylamide) films at the solvent-induced glass transition: adhesion, tribology, and the influence of crosslinking[J]. Soft Matter, 2012, 8(35): 9092-9100.
- [58] 李金鹏, 杨淑燕, 吴杨, 等. 聚合物刷水润滑条件下水膜厚度和摩擦学行为的相关性研究[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(6): 858-869.
- LI Jinpeng, YANG Shuyan, WU Yang, et al. Correlation between water film thickness and tribological behavior of polymer brush in aqueous lubrication[J]. Tribology, 2021, 41(6): 858-869. (in Chinese)
- [59] 李栋, 杨淑燕, 郭峰. 水润滑环境下聚合物 PLL-g-PEG 的宏观摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(4): 434-443.
- LI Dong, YANG Shuyan, GUO Feng. Macro-tribological studies of polymer PLL-g-PEG in aqueous lubrication[J]. Tribology, 2019, 39(4): 434-443. (in Chinese)
- [60] SAMAROO Kirk J, TAN Mingchee, PUTNAM David, et al. Binding and lubrication of biomimetic boundary lubricants on articular cartilage[J]. Journal of Orthopaedic Research, 2017, 35(3): 548-557.
- [61] DEGHANI Ella S, RAMAKRISHNA Shivaprakash N, SPENCER Nicholas D, et al. Engineering lubricious, biopassive polymer brushes by surface-initiated, controlled radical polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(13): 4600-4606.
- [62] LIN Bingjing, TIEU A Kiet, ZHU Hongtao, et al. Tribological performance of aqueous copolymer lubricant in loaded contact with Si and coated Ti film[J]. Wear, 2013, 302(1-2): 1010-1016.
- [63] LIN Bingjing, ZHU Hongtao, TIEU A Kiet, et al. Adsorbed film structure and tribological performance of aqueous copolymer lubricants with phosphate ester additive on Ti coated surface[J]. Wear, 2015, 332: 1262-1272.
- [64] TA T D, TIEU A K, ZHU H, et al. Influence of molecular structure on lubrication of aqueous triblock copolymer lubricants between rutile surfaces: an MD approach[J]. Tribology International, 2019, 130(1): 170-183.
- [65] KOSASIH B, NOVAREZA O, ZHU H, et al. Thickness and scratch resistance of adsorbed film formed by triblock symmetrical copolymer solutions[J]. Lubrication Science, 2016, 28(5): 299-315.
- [66] RAFTARI Maryam, ZHANG Zhenyu J, CARTER Steven R, et al. Salt dependence of the tribological properties of a surface grafted weak polyelectrolyte in aqueous solution[J]. Tribology Letters, 2018, 66(1): 11.
- [67] VYAS Mukesh Kumar, NANDAN Bhanu, SCHNEIDER Konrad, et al. Nanowear studies in chemically heterogeneous responsive polymeric brushes by surface

- force microscopy[J]. *European Polymer Journal* 2009, 45(5): 1367-1376.
- [68] 缪军, 龚红英, 姜天亮, 等. 高分子复合润滑涂层对低碳钢表面摩擦学性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(1): 152-159.
- MIAO Jun, GONG Hongying, JIANG Tinaliang, et al. Effects of polymer composited lubricant coating on tribological properties of low-carbon steel surface[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(1): 152-159. (in Chinese)
- [69] PAUL Gayatri, HIRANI Harish, KUILA Tapas, et al. Nanolubricants dispersed with graphene and its derivatives: an assessment and review of the tribological performance[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(8): 3458-3483.
- [70] XUE Shaoqing, LI Hanglin, GUO Yumei, et al. Water lubrication of graphene oxide-based materials [J / OL]. *Friction* [2021-8-28]. <https://doi.org/10.1007/s40544-021-0539-8>.
- [71] WEI Qiangbing, FU Tian, YUE Qinyu, et al. Graphene oxide / brush-like polysaccharide copolymer nanohybrids as eco-friendly additives for water-based lubrication[J]. *Tribology International*, 2021, 157: 106895.
- [72] SAMANTA Suprakash, SINGH Santosh, SAHOO Rashmi R. Covalently grafting of self-assembled functionalized graphene oxide multilayer films on Si substrate for solid film lubrication[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 683(Aug.1): 16-26.
- [73] SHOAIB Tooba, ESPINOSA-MARZAL Rosa M. Advances in understanding hydrogel lubrication[J]. *Colloids and Interfaces*, 2020, 4(4): 54.
- [74] GOMBERT Yvonne, SIMIČ Rok, RONCORONI Fabrice, et al. Structuring hydrogel surfaces for tribology[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(22): 1901320.
- [75] SUN Zhexun, BONASSAR Lawrence J, PUTNAM David A. Influence of block length on articular cartilage lubrication with a diblock bottle-brush copolymer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 330-337.
- [76] SUN Zhexun, FEENEY Elizabeth, GUAN Ya, et al. Boundary mode lubrication of articular cartilage with a biomimetic diblock copolymer[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(25): 12437-12441.
- [77] HUANG Yan, WANG Jing, YU Weijiang, et al. A bioinspired hydrogel-elastomer hybrid surface for enhanced mechanical properties and lubrication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(42): 50461-50469.
- [78] OSAHANI Allen O, ASH-SHAKEER Ariel, GITSOV Ivan, et al. Synthesis and characterization of zwitterionic polymer brush functionalized hydrogels with ionic responsive coefficient of friction[J]. *Langmuir*, 2020, 36(14): 3932-3940.
- [79] NAKANO Hiroki, NOGUCHI Yuri, KAKINOKI Sachiro, et al. Highly durable lubricity of photo-cross-linked zwitterionic polymer brushes supported by poly(ether ether ketone) substrate[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(2): 1071-1078.
- [80] LIU Hui, ZHAO Xiaoduo, ZHANG Yunlei, et al. Cartilage mimics adaptive lubrication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(45): 51114-51121.
- [81] RONG Mingming, LIU Hui, SCARAGGI Michele, et al. High lubricity meets load capacity: Cartilage mimicking bilayer structure by brushing up stiff hydrogels from subsurface[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(39): 2004062.
- [82] LIU Yuntong, XIONG Dangsheng, ZHAO Xiaoduo. Improved biotribological properties of polyetheretherketone composites for artificial joints with a 'soft-on-hard' structure and brushlike molecules[J]. *Tribology International*, 2020, 145: 106165.
- [83] LI Zhaoxia, MA Shuanhong, ZHANG Ga, et al. Soft / hard-coupled amphiphilic polymer nanospheres for water lubrication[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 9178-9187.
- [84] FENG Haiyan, MA Zhengfeng, ZHANG Yujue, et al. Polystyrene nanospheres modified with a hydrophilic polymer brush through subsurface-initiated atom transfer radical polymerization as biolubricating additive[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(6): 2000135.
- [85] CHEN Hao, SUN Tao, YAN Yufei, et al. Cartilage matrix-inspired biomimetic superlubricated nanospheres for treatment of osteoarthritis[J]. *Biomaterials*, 2020, 242: 119931.
- [86] WANG Yixin, SUN Yulong, GU Yanhong, et al. Articular cartilage-inspired surface functionalization for enhanced lubrication[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(12): 1900180.
- [87] XIONG Dangsheng, DENG Yaling, WANG Nan, et al. Influence of surface PMPC brushes on tribological and biocompatibility properties of UHMWPE[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 298(15): 56-61.

- [88] TAIRY Odeya, KAMPF Nir, DRIVER Michael J, et al. Dense, highly hydrated polymer brushes via modified atom-transfer-radical-polymerization: Structure, surface interactions, and frictional dissipation[J]. *Macromolecules*, 2014, 48(1): 140-151.
- [89] IUSTER Noa, TAIRY Odeya, DRIVER Michael J, et al. Cross-linking highly lubricious phosphocholinated polymer brushes: Effect on surface interactions and frictional behavior[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(18): 7361-7371.
- [90] ZHANG Zhenyu, MOXEY Mark, ALSWIELEH Abdullah, et al. Effect of salt on phosphorylcholine-based zwitterionic polymer brushes[J]. *Langmuir*, 2016, 32(20): 5048-5057.
- [91] WU Jiahui, ZHANG Dong, ZHANG Lixun, et al. Long-term stability and salt-responsive behavior of polyzwitterionic brushes with cross-linked structure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 134: 153-161.
- [92] 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 Zhaoxiang, SHEN Mingxue, XU Pengshuai, et al. Comparison of tribological properties of two monocrystalline silicon surfaces grafted with PSVBA brushes[J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(1): 140-147. (in Chinese)
- [93] FENG Shaoifei, LIU Yuhong, LI Jinjin, et al. Superlubricity achieved with zwitterionic brushes in diverse conditions induced by shear actions[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(12): 5719-5727.
- [94] WU Jiang, LIN Weifeng, WANG Zhen, et al. Investigation of the hydration of nonfouling material poly(sulfobetaine methacrylate) by low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7436-7441.
- [95] WU Jiang, CHEN Shengfu. Investigation of the hydration of nonfouling material poly(ethylene glycol) by low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Langmuir*, 2012, 28(4): 2137-2144.
-
- 作者简介: 李晓菊, 女, 1996 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为仿生智能材料。
E-mail: 1327008759@qq.com
- 刘霞, 女, 1986 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为高分子纳米力学和仿生智能材料。
E-mail: xliu@swjtu.edu.cn
- 崔树勋 (通信作者), 男, 1977 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为单分子力谱和分子自组装。
E-mail: cuishuxun@swjtu.edu.cn