

聚合物刷润滑研究进展

梁 云^{1,2}, 章宇冲^{1,2}, 马 超^{1,2}, 肖 鹏^{2*}

(1. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要: 润滑对维持生物体的日常活动和机械设备的正常工作有着十分重要的意义。聚合物刷因其优异的润滑性、良好的可控性和刺激响应性而受到极大关注。研究人员从结构仿生出发, 利用高分子的结构可设计性制备出多种拓扑结构的聚合物刷, 实现了线性聚合物刷结构和功能的优化。本文介绍了聚合物刷的润滑机理及其研究进展, 并比较了几种不同拓扑结构的聚合物刷的润滑效果, 包括线形、环状、瓶刷状和颗粒状的聚合物刷, 最后对聚合物刷润滑剂的应用前景进行了展望。

关键词: 聚合物刷; 拓扑结构; 润滑

引言

在良溶剂中, 由于排除体积主导的链间相互作用, 聚合物链在高接枝密度的表面会形成刷型结构, 即聚合物刷^[1~3]。在压力存在下, 通过降低链的构象熵^[4, 5], 使得刷子之间只存在有限的相互渗透。该现象提供了一种控制表面力的途径, 这对于胶体分散体的稳定性^[6~8]、表面粘附性^[1, 4, 5, 9~23]、润滑^[1, 4, 5, 9~25]、抗污^[12, 13, 15, 26]和腐蚀的保护性涂层^[11]等具有重要意义。与裸露或油润滑的表面相比, 聚合物刷可使被修饰表面的动摩擦系数降低几个数量级^[15], 从而引起了研究人员的广泛关注。在近几十年中, 人们研究了各种拓扑结构的聚合物刷的润滑效果, 并尝试将其用于人造关节^[9, 20~22], 甚至是工业领域中^[10]。

本文重点比较了几种不同拓扑结构的聚合物刷的润滑效果, 包括线形、环状、瓶刷状和颗粒状, 并对聚合物刷润滑剂的应用前景进行了展望。

1 线型聚合物刷润滑剂

近几年, 线型聚合物刷在润滑方面的研究得到了广泛关注。Chouwatat 等^[27]通过紫外光引发合成了聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵]刷和聚(3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐)(PSPMK)刷。研究表明, 聚电解质刷的厚度随光照时间的增加而增加。Tairy 等^[28]在云母基底表面接枝了聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸胆碱]刷, 由于磷酸胆碱基团的高度水合作用, 其在水环境中的摩擦系数可达 10^{-4} 以下。

除追求良好的摩擦性能外, 研究人员还尝试通过结构设计来使聚合物刷具有外界刺激响应的能力(如溶剂、离子等), 以达到智能可控的目的。Yang 等^[29]在硅基底表面接枝了具有离子响应特性的聚[3-(1-(4-乙烯基苄基)-1H-咪唑-3-鎓-3)-丙基-1-磺酸盐]两性离子刷, 通过改变离子强度和种类, 可以实现对体系摩擦系数的调控(见图 1a)。Nomura 等^[30]以聚(丙烯酸 2-羟乙酯)和聚[(氧乙二醇)甲基醚丙烯酸酯](PPEGA)刷为对象, 研究了溶剂种类对聚合物刷润滑性能的影响。

线型聚合物刷虽然具有优异的润滑性能, 但是聚合物刷的表面修饰不仅成本高, 而且耐久性差, 这极大地限制了其在工业中的应用。Ron 等^[31]将两亲性共聚物聚(二甲基硅氧烷)-*b*-聚(乙二醇)和聚(二甲基硅氧烷)-*b*-(丙烯酸)简单共混后涂敷于基底表面, 在摩擦力作用下, 聚丙烯酸(PAA)和聚乙二醇

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.015

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-06-22;

作者简介: 梁云(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分子/碳基杂化材料的制备及其传感性能研究;

* 通讯联系人, E-mail: xiaopeng@nimte.ac.cn.

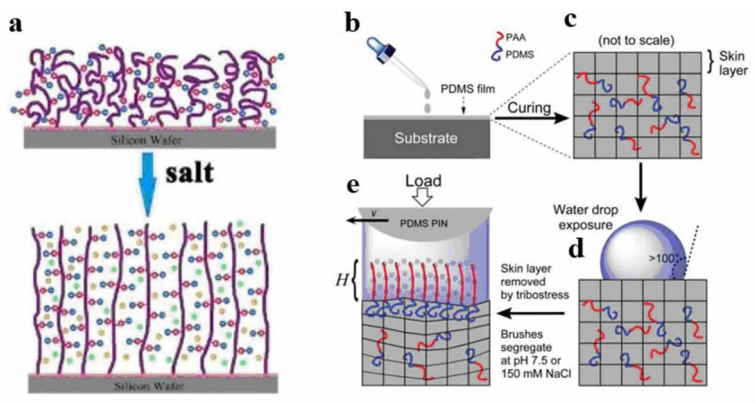


图 1 (a)电解质离子对聚合物刷构象的影响^[29];(b-e)摩擦力作用时固液界面聚合物刷的形成^[31]
Figure 1 (a) Effect of electrolyte ions on the conformation of polymer brushes^[29];
(b-e) Formation of polymer brushes at the solid-liquid interface during friction^[31]

(PEG)链段会自发运动到聚合物与水的界面,形成聚合物刷(见图 1b-e),且表面破坏后仍然可保持优异的润滑性能。Arafune 等^[32]选取了非挥发的离子液体作溶胀剂,使 *N,N*-二乙基-*N*-(2-甲基丙烯酰基乙基)-*N*-甲基铵二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺刷在真空或高温下也能保持很好的润滑性能。

2 瓶刷状聚合物刷润滑剂

经过对天然物的长期研究,人类逐渐认识到其性能的优越性和结构的合理性。基于结构决定功能这一认识,研究人员开始模仿生物体中各种润滑物质的结构,以期获得相应的功能。Israelachvili 等^[33]模拟天然糖蛋白润滑剂 lubricin(LUB)的刷状结构,以聚二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸为主链,聚 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱作为侧链,制备了两种瓶刷形聚合物刷(PDMEMA-*g*-PMPC 和 PMMA-*g*-PMPC)。与 LUB 的摩擦系数 0.038 相比,其摩擦系数可低至 10^{-3} (见图 2a-b)。Samaroo 等^[34]同样模仿了 LUB 的刷状结构,以 PAA 为骨架、PEG 为刷臂制备了不同骨架尺寸、刷臂尺寸和接枝密度的八种瓶刷型聚合物,并用硫醇端基将聚合物固定到软骨表面以治疗关节炎。

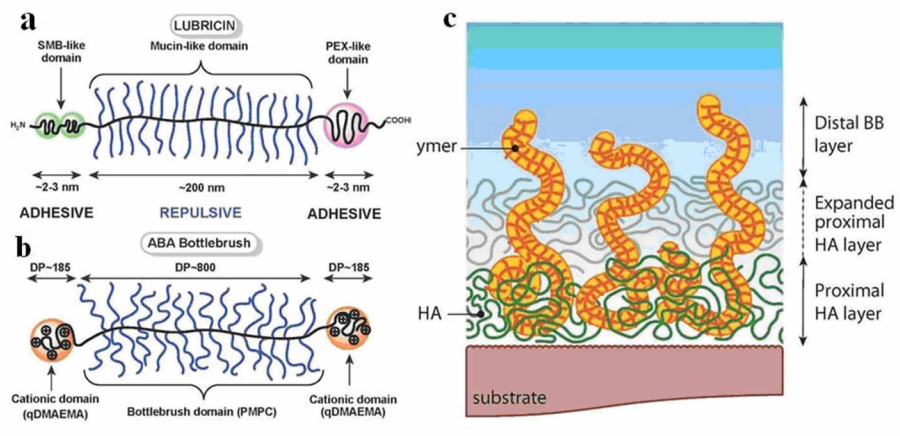


图 2 (a)润滑素 LUB 分子结构示意图^[33];(b)仿 LUB 结构的瓶刷分子 PDMEMA-*g*-PMPC 的结构示意图^[33];(c)线性聚合物刷和瓶刷形聚合物刷混合的示意图^[35]

Figure 2 (a) The molecule structure schematic of LUB lubricin^[33];(b) The molecule structure schematic of PDMEMA-*g*-PMPC bottle brush which inspired by LUB^[33];(c) The schematic of mixing of linear polymer brush and bottle polymer brush^[35]

Banquy 等^[35]用等摩尔的甲基丙烯酸和 2-(三甲基甲硅烷氧基)乙酯合成骨架,以 50% 亲水的聚磷酸胆碱(PMPC)作侧链,制得瓶刷形聚合物。再将其与不同分子量的线性聚合物透明质酸钠混合,以提高聚合物刷工作的临界压力(见图 2c)。

3 环状聚合物刷润滑剂

由于对结构仿生认识的加深,不少研究人员模仿 LUB 合成了各类瓶刷状的三嵌段聚合物刷。在结构仿生过程中,有研究人员发现这类聚合物刷在水环境中呈环状构象。为揭示该构象的优越之处,研究人员合成并研究了各种环状构象的遥爪聚合物刷。Kang 等^[36]合成了两端为邻苯二酚锚定基团,中间为聚环氧乙烷(PEO)和烯丙基缩水甘油醚共聚的三嵌段遥爪聚合物(见图 3a)。与无规卷曲或刷子构象相比,其环状构象可防止细胞粘附和增殖。Morgese 等^[37]在 TiO_2 表面接枝了聚-2-乙基-2-噁唑啉环状和线性聚合物,并对两者的润滑性能和抗污性能进行了比较。实验表明,环状聚合物刷形成的刷子更致密,其生物抗污能力和摩擦性能均优于线性聚合物刷(见图 3b)。

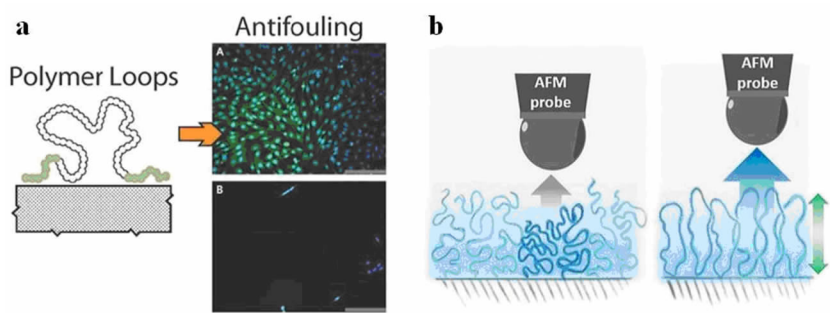


图 3 (a) 环状分子刷用于抗污的荧光显微镜检测图^[36]; (b) 线性聚合物刷和环状聚合物刷对 AFM 探针的立构排斥对比图^[37]

Figure 3 (a) The fluorescence microscopy images of anti-fouling by cyclic polymer brushes^[36];

(b) Comparison of stereoscopic repulsion of AFM probes by linear polymer brushes and cyclic polymer brushes^[37]

4 纳米颗粒型聚合物刷润滑剂

除将聚合物刷修饰在滑移面上外,不少研究人员尝试了将其用于纳米颗粒的表面处理。颗粒型的聚合物刷不仅可以形成润滑的缓冲层,还具有滚动润滑的作用。Liu 等^[38]将 PSPMA 接枝到中空纳米硅球上,制备了具有核壳结构的球形聚合物刷,其空心结构可用于装载药物,而 PSPMA 可起到分子开关的作用,从而达到药物缓释的目的(见图 4a)。Zhou 等^[39]将 PSPMK 接枝到聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)微凝胶(SB-g-NBrMGs)上,制备了温敏型的球形聚合物刷,进一步提高了药物缓释的可控性(见图 4b)。为了提高颗粒型聚合物刷的光滑度和表面接枝率,Riley 等^[40]提出了用非离子型聚(环氧乙烷)星型共聚物填充阳离子聚合物刷聚[2-(二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸甲酯]接枝的纳米颗粒层的间隙。

Kumar 等^[41]改变以往用球形颗粒作基底的思路,以石墨烯片层为基材,制备了接枝不同链长的聚丙烯酸酯的氧化石墨烯纳米复合材料,并将其用于基础油和多元醇的添加剂(见图 4c)。Zhao 等^[42]提出把聚合物刷用于油性溶剂的工作环境,将不同分子量的聚甲基丙烯酸月桂酯接枝到 SiO_2 和 TiO_2 表面,制备了球形分子刷颗粒(见图 4d)。测试结果表明,在聚烯烃中添加 1%(wt)的分子刷纳米颗粒可显著提高其摩擦性能。

另外,近年来各种拓扑结构聚合物刷的润滑性能及其应用领域归纳在表 1 中。

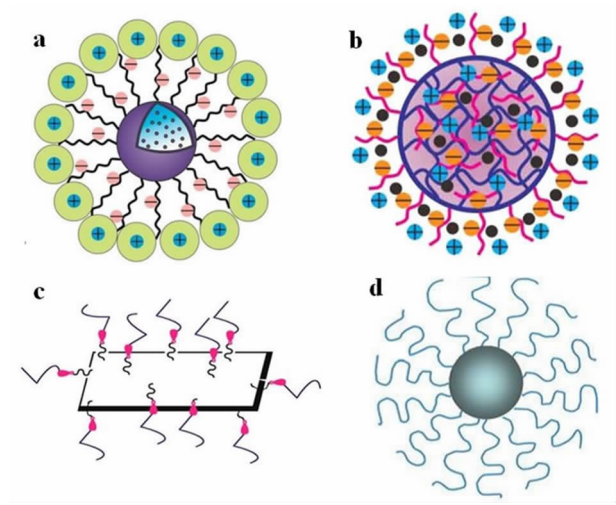


图 4 (a)中空球形聚合物刷(PSPMA-*g*-HSNPs)的结构示意图^[38]; (b)温敏型微凝胶(SB-*g*-NBrMGs)的结构示意图^[39]; (c)氧化石墨烯片接枝聚丙烯酸的结构示意图^[41]; (d)SiO₂ 和 TiO₂ 表面接枝聚甲基丙烯酸月桂酯的结构示意图^[42]

Figure 4 (a) Schematic diagram of hollow sphere polymer brushes (PSPMA-*g*-HSNPs)^[38];

(b) Schematic diagram of temperature-sensitive microgels (SB-*g*-NBrMGs)^[39];

(c) Schematic diagram of grafting polyacrylic acid on graphene oxide^[41]; (d) Schematic diagram of grafting poly(lauryl methacrylate) on the surface of SiO₂ and TiO₂^[42]

表 1 聚合物刷的结构、性能与应用

Table 1 Structures, properties and applications of polymer brushes

参考文献 编号	聚合物刷 拓扑结构	聚合物刷化学结构	摩擦系数	应用 领域
20	环状	润滑素(LUB)	—	关节润滑
27	线形	聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵)(PMTAC)和聚(3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐)(PSPMK)	约 0.03	恶劣条件水润滑
28	线形	聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸胆碱](PMPC)	<10~4	关节润滑
29	线形	聚[3-(1-(4-乙基苄基)-1H-咪唑-3-基-1-磷酸盐)](PVBIPS)	0.001~10	生物抗污
30	线形	聚(丙烯酸 2-羟乙酯)(PHEA)和聚(聚(氧乙二醇)甲基醚丙烯酸酯)(PPEGAA)	10~4	生物医学材料
31	线形	聚(二甲硅氧烷)- <i>b</i> -聚(乙二醇)(PDMS- <i>b</i> -PEG)和聚(二甲硅氧烷)- <i>b</i> -(丙烯酸)(PDMS- <i>b</i> -PAA)混合	0.001~0.05	玻璃或金属表面 润滑
32	线形	聚(<i>N,N</i> -二乙基- <i>N</i> -(2-甲基丙烯酰基乙基)- <i>N</i> -甲基铵二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺)(PDEMM-TFSI)	10~3	机械系统
33	瓶刷状	聚二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸为主链,聚 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱为侧链(PDMEMA- <i>g</i> -PMPC 或 PMMA- <i>g</i> -PMPC)	0.0025±0.0001(纯水), 0.0115±0.0003(缓冲液)	关节润滑
35	瓶刷状	以甲基丙烯酸(MMA)和 2-(三甲甲基硅烷氧基)乙酯(HEMA-TMS)合成骨架,再接枝聚磷酸胆碱(PMPC)作侧链(PBiBEM540-stat-PHEMA60-stat-PMMA600)	0.02	关节润滑
36	环状	两端为邻苯二酚锚定基团,中间为聚环氧乙烷(PEO)和烯丙基缩水甘油醚共聚的三嵌段遥爪聚合物(P(EO- <i>co</i> -AGE)- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -P(EO- <i>co</i> -AGE))	0.002~0.004	抗细胞粘附
37	环状	聚-2-乙基-2-噁唑啉(PEOXA)	水环境中 0.007	生物抗污
38	颗粒状	聚(3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐)(PSPMA)	0.173	药物缓释
39	颗粒状	聚(3-磺丙基丙烯酸甲酯盐钾)(PSPMK)	0.005~0.015	药物缓释
40	颗粒状	聚(环氧乙烷)(PEO)	0.15	—
41	颗粒状	聚丙烯酸酯(PEA)	0.07~0.085	润滑油添加剂
42	颗粒状	聚甲基丙烯酸月桂酯(PLMA)	0.08	润滑油添加剂

6 结论及展望

良好的表面润滑对维持生物体的日常活动和机械设备的正常工作具有重要作用。受到生物界面润滑的启发,聚合物刷的仿生润滑成为了摩擦学的研究热点。本文总结了近年来几种典型拓扑结构的聚合物刷在润滑中的研究进展,包括线形、环状、瓶刷状和颗粒状的聚合物刷。聚合物刷润滑性能的优化虽取得极大进展,但许多问题仍需进一步研究,如各组分间的协同机制以及聚合物刷化学结构对润滑效果的影响。此外,关于智能响应的聚合物刷研究较少,尤其是多重响应的聚合物刷润滑剂。充分利用聚合物刷结构的可设计性,制备具有超低摩擦系数、高承载能力、持久耐用、智能响应等多功能一体化的聚合物刷是未来研究的方向,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters L J. *Nature*, 1994, 370(6491): 634~636.
- [2] Zoppe J O, Ataman N C, Mocny P, Wang J, Moraes J, Klok H A. *Chem Rev*, 2017, 117(3): 1105~1318.
- [3] Edmondson S, Osborne V L, Huck W T. *Chem Soc Rev*, 2004, 33(1): 14~22.
- [4] Gennes P. *Macromolecules*, 1980, 13(5): 1069~1075.
- [5] Alexander S. *J Phys*, 1977, 38(8): 983~987.
- [6] Currie E, Norde W, Stuart M C. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100, 205~265.
- [7] Gast A P, Leibler L. *Macromolecules*, 1986, 19(3): 686~691.
- [8] Napper D H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. London: University of Chester, 1983.
- [9] Wootton I A, Spainhour L K, Yazdani N. *J Compos Constr*, 2003, 7(4): 339~347.
- [10] Bog U, de los Santos Pereira A, Mueller S L, Havenridge S, Parrillo V, Bruns M, Holmes A E, Rodriguez E C, Fuchs H, Hirtz M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(13): 12109~12117.
- [11] Chang Y, Liao S C, Higuchi A, Ruaan R C, Chu C W, Chen W Y. *Langmuir*, 2008, 24(10): 5453~5458.
- [12] Mayoral E, Klapp J, Goicochea A G. *Phys Rev E*, 2017, 95(1): 012505~012513.
- [13] Wang J, Li J. *Mater Lett*, 2017, 186: 178~181.
- [14] Singh M K, Ilg P, Marzal R M, Spencer N D, Kröger M. *Polymers*, 2016, 8(7): 254~271.
- [15] Kreer T. *Soft Matter*, 2016, 12(15): 3479~3501.
- [16] Nalam P C. *Polymer Brushes in Aqueous Solvent Mixtures*. Zurich: ETH Zurich, 2012.
- [17] Rosenberg K J, Goren T, Crockett R, Spencer N D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(8): 3020~3025.
- [18] Chen M, Briscoe W H, Armes S P, Klein J. *Science*, 2009, 323(5922): 1698~1701.
- [19] Klein J. *Science*, 2009, 323(5910): 47~48.
- [20] Zappone B, Ruths M, Greene G W, Jay G D, Israelachvili J N. *Biophys J*, 2007, 92(5): 1693~1708.
- [21] Moro T, Takatori Y, Ishihara K, Konno T, Takigawa Y, Matsushita T, Chung U, Nakamura K, Kawaguchi H. *Nat Mater*, 2004, 3(11): 829~836.
- [22] Klein J. *Annu Rev Mater Sci*, 1996, 26(1): 581~612.
- [23] Klein J, Perahia D, Warburg S. *Nature*, 1991, 352(6331): 143~145.
- [24] Lee S, Spencer N D. *Science*, 2008, 319(5863): 575~576.
- [25] Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Hashimoto M, Ito H, Kawaguchi H, Takatori Y, Ishihara K. *Biomaterials*, 2012, 33(18): 4451~4459.
- [26] Du T, Ma S, Pei X, Wang S, Zhou F. *Small*, 2017, 13(4): 1602020~1602029.
- [27] Chouwatat P, Hirai T, Higaki K, Higaki Y, Sue H J, Takahara A. *Polymer*, 2017, 116: 549~555.
- [28] Tairy O, Kampf N, Driver M J, Armes S P, Klein J. *Macromolecules*, 2015, 48(1): 140~151.
- [29] Yang J, Chen H, Xiao S, Shen M, Chen F, Fan P, Zhong M, Zheng J. *Langmuir*, 2015, 31(33): 9125~9133.
- [30] Nomura A, Goto A, Ohno K, Kayahara E, Yamago S, Tsujii Y. *J Compos Constr*, 2011, 49(24): 5284~5292.
- [31] Ron T, Javakhishvili I, Hvilsted S, Jankova K, Lee S. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3(2): 1500472~1500482.
- [32] Arafune H, Kamijo T, Morinaga T, Honma S, Sato T, Tsujii Y. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2(15): 1500187~1500191.
- [33] Banquy X, Burdynska J, Lee D W, Matyjaszewski K, Israelachvili J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(17): 6199~6202.

- [34] Samaroo K J, Tan M, Putnam D, Bonassar L J. *J Orthop Res*, 2017, 35(3): 548~557.
- [35] Faivre J, Shrestha B R, Burdynska J, Xie G, Moldovan F, Delair T, Benayoun S, David L, Matyjaszewski K, Banquy X. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1762~1769.
- [36] Kang T, Banquy X, Heo J, Lim C, Lynd N A, Lundberg P, Oh D X, Lee H K, Hong Y K, Hwang D S. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 930~937.
- [37] Morgese G, Trachsel L, Romio M, Divandari M, Ramakrishna S N, Benetti E M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(50): 15583~15588.
- [38] Liu G, Cai M, Zhou F, Liu W. *J Phys Chem B*, 2014, 118(18): 4920~4931.
- [39] Liu G, Liu Z, Li N, Wang X, Zhou F, Liu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(22): 20452~20463.
- [40] Riley J K, Tilton R D. *Langmuir*, 2016, 32(44): 11440~11447.
- [41] Kumar A, Behera B, Thakre G D, Ray S S. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(31): 8491~8500.
- [42] Wright R A, Wang K, Qu J, Zhao B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(30): 8656~8660.

Recent Advances in Polymer Brushes Lubrication

LIANG Yun^{1, 2}, ZHANG Yu-chong^{1, 2}, MA Chao^{1, 2}, XIAO Peng^{2*}

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 2. *Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

Abstract: Lubrication plays an important role in maintaining the daily activities of living organisms and the normal operation of machine equipment. Polymer brushes have received great attention due to their excellent lubricity, good controllability and stimuli-responsiveness. Starting from the structural bionics, the researchers have designed a variety of polymer brushes with different topological structure, which optimized the structure and function of linear polymer brushes. In this review, lubrication mechanisms and research progress of polymer brushes are introduced, and the lubrication effect of several topological structures of polymer brushes has been compared, including lines, loops, bottle brushes and particles. Finally the prospect of polymer brush lubricants is predicted.

Key words: Polymer brushes; Topological structures; Lubrication