亚表面引发原子转移自由基聚合制备牢固的嵌入式聚合物刷

马正峰¹, 刘强², 吴杨¹, 李斌¹, 于波^{1*}, 刘钦泽², 周峰^{1*}

1. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000

2. 齐鲁工业大学材料科学与技术学院, 济南 250353

*通讯作者, E-mail: yubo@licp.cas.cn; zhoub@licp.cas.cn

收稿日期: 2018-07-10; 接受日期: 2018-09-14; 网络版发表日期: 2018-10-31

中国科学技术部重点研究项目(编号: 2016YFC1100401)、国家自然科学基金(编号: 51805514, 21434009, 51605470, 51573199)和中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDY-SSW-JSC013)资助

摘要 本文展示了一种新的材料表面改性方法: 原子转移自由基聚合(sSI-ATRP)的亚表面修饰, 即通过ATRP反应在聚合物材料界面嵌入聚合物刷, 构筑稳定的、厚的聚合物亚表面层. 首先, 将ATRP引发剂分子通过共价键引入到丙烯酸树脂、聚氨酯、聚酯、环氧树脂等聚合物材料中, 然后该基底材料在含有催化剂的单体溶液中引发表面原子转移自由基聚合. 表面接枝的亲水聚合物刷使材料的表面变得亲水并发生溶胀, 使得单体溶液可以进一步接触到材料内部的引发剂而引发新的ATRP反应, 该过程不断重复, 最后在基材表面上形成几十微米厚的聚合物刷改性的亚表面层. 与传统的表面接枝的聚合物刷相比, 这种嵌入式的聚合物刷赋予材料表面改性层更好的机械性能, 可承受高载摩擦和更好的抗海生物附着特性, 且在改性亚表面层破坏后, 不需要引发剂修饰组装而再次重复引发聚合改性.

关键词 聚合物刷, 亚表面层, 原子转移自由基引发聚合, 表面改性, 可再引发

1 引言

聚合物刷是由一端通过共价键或其他相互作用连接在固体材料表面上的聚合物链组成的, 并且由于聚合物链之间的体积排阻作用, 在表面呈“刷”状^[1,2]. 聚合物刷一般通过“grafting to”和“grafting from”的方法来制备^[3,4]. 利用表面引发的原子转移自由基聚合(SI-ATRP)在固体表面修饰聚合物刷是最常见的grafting from技术之一^[5,6]. 通过该技术制备的聚合物刷, 其分

子量(厚度)、化学组成、表面结构可以得到很好的控制(图1). 同时聚合物刷可赋予材料表面多种独特的物理化学性质, 一直被作为一种“模型”表面来研究材料的表/界面性能^[7], 如润湿性调控^[8~12]、摩擦性能调控^[13~18]、防污材料^[19,20]、微流控装置^[21,22]和蛋白质吸附调控等^[23,24]. 基于以上特殊的性能, 聚合物刷在各个研究领域受到了极大的关注^[25~27], 近年来的研究也主要集中在聚合方法/机理、新材料或者表面结构设计以及表面功能化等方面^[20,25,28,29].

引用格式: Ma Z, Liu Q, Wu Y, Li B, Yu B, Liu Q, Zhou F. Sub-surface initiated atom transfer radical polymerization for robust embedded polymer brushes. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1611–1618, doi: 10.1360/N032018-00161

图1 几个代表性的SI-ATRP用于表面修饰的研究进展(网络版彩图)

Figure 1 Representative progress in SI-ATRP for surface modification (color online).

在表面接枝聚合之前, 需要将引发剂修饰在基底表面. 一般通过共价键(如硅烷试剂与金属及其氧化物、硫醇与金等贵金属等)或非共价键(如 π - π 共轭或静电/氢键等)将引发剂锚固于固体表面. 然而接枝的聚合物刷往往会在一定的剪切力下被剥离, 因此, 其机械稳定性是长期存在和被关注的问题. 主要原因可以归结如下: 键合方式不稳定, 如易水解($-\text{Si}-\text{O}-$)、易氧化(金属-S-)或者物理静电吸附不稳定等; 接枝聚合物刷的厚度通常很薄, 往往只有几十纳米到上百纳米; 聚合物刷“漂浮”在材料表面上, 很容易遭到污染或者机械损伤; 此外, 表面接枝的聚合物刷一旦遭到破坏, 引发剂必须重新在材料表面进行组装修饰, 才能进行再引发接枝, 因此, 传统聚合物刷的大规模应用还受到诸多限制^[30-32]. 最近, Du Prez等^[33]通过点击化学反应实现了聚合物刷在玻璃和硅片上的可再生修饰, 使得聚合物刷可以“擦除”和“重写”循环再生. 本课题组^[34]报道了一种将引发剂分子永久嵌入到聚苯乙烯中获得可再生修饰引发聚合的方法, 当表面的聚合物被“擦除”后材料表面以下的引发剂重新暴露在表面而引发新的ATRP聚合反应, 该方法避免了二次引发剂修饰的过程. 然而, 该方法只能在基底表面接枝约100 nm厚的聚合物刷, 且只能在非常低的载荷下实现良好的润滑性能.

鉴于此, 我们提出了一种新型的在材料亚表面进

行原子转移自由基聚合(sSI-ATRP)的方法来构建嵌入式的可控且稳固的聚合物刷亚表面层. 如图2所示, 首先将ATRP引发剂分子通过共价键共聚到本体聚合物材料(如丙烯酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯等)中; 然后, 在单体溶液中进行表面引发ATRP聚合, 当材料表面引发聚合反应接枝的亲水性聚合物刷使树脂材料发生溶胀, 单体和催化剂与亚表面的ATRP引发剂基团再次接触, 进而在基材亚表面内部引发新的聚合反应. 随着该过程不断重复, 一定聚合时间后, 材料表面形成了聚合物刷嵌入式的聚合物层, 该聚合物刷嵌入式的聚合物层厚度可达到几十微米. 通过这种方法制备的聚合物刷以共价键的方式贯穿在分子树脂网络中, 赋予了聚合物刷良好的机械性能. 更重要的是, 当最外层聚合物刷在外力的作用下遭到破坏以后, 聚合物内部的活性引发剂可以在亚表面重新引发ATRP聚合, 从而可在材料表面/亚表面获得新的聚合物刷.

2 实验部分

实验材料及实验详细过程和仪器信息列于网络版补充材料中.

图2 聚丙烯酸酯亚表面引发的ATRP过程的示意图. 卤素引发基团以共价键嵌入基体中, 随着聚合时间的增加, 嵌入引发剂的聚丙烯酸酯基体表面溶胀并引发内部ATRP反应进而形成厚而牢固的聚合物刷改性层. 当改性层被破坏后, 聚合物基体中嵌入的引发剂可再次引发新的ATRP聚合反应(网络版彩图)

Figure 2 Schematic view of the sSI-ATRP process on initiator-embedded polyacrylate acid substrates. The ATRP initiator is copolymerized with the bulk material. The ATRP reaction is triggered both at surface and subsurface when the polyacrylate swells in the monomer solution with catalyst, thick and robust polymer brushes hybrid layer can be formed. When the layer was removed, the underlying initiator moieties offer the opportunity to re-trigger the ATRP reaction when the polymer brush layer is scratched under external forces (color online).

3 结果与讨论

基材制备以丙烯酸树脂为例, 首先将引发剂单体 2-((2-溴-2-甲基丙酰基)氧基)乙基甲基丙烯酸酯 (BrMA) 和甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十二烷基酯按一定的重量比, 以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 进行自由基共聚反应得到含 ATRP 引发剂的聚丙烯酸酯聚合物, 然后在室温下与六亚甲基二异氰酸酯混合固化形成固体基材 (PA-Br) (图 2). 网络版补充材料中 (图 S1~S3, 网络版补充材料) 给出了中间体引发剂单体 BrMA 和聚合物的合成过程和表征数据, 验证了引发剂的成功引入. PA-Br 表面和横截面的能量色散谱图证明了引发基团在基材中的分布均匀性 (图 S4).

3.1 反应动力学

基材中嵌入的引发基团能够引发 ATRP 反应, 接枝各种功能性聚合物刷. 首先, 我们在 PA-Br 表面接枝了离子型单体 (3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐, PSPMA). 通过红外光谱 (FTIR) 和 X 射线能谱 (XPS) (图 S5, S6) 对基材 PA-Br 和通过 sSI-ATRP 在其表面制备的聚合物刷 PA-SPMA 的化学成分进行表征, 证明了材料表面 PSPMA 刷的成功接枝.

3.1.1 引发剂含量对聚合动力学的影响

PA-Br 中引发剂的含量影响聚合物刷的接枝密度, 最终影响改性层的物理化学性质. 为了确定树脂中引发剂单体的最佳含量, 我们通过调整树脂合成过程中引发剂单体和甲基丙烯酸丁酯的含量, 制备了一系列不同引发剂含量的 PA-Br 基体, 研究了引发剂含量对表面接枝动力学的影响. 图 3(a) 为不同引发剂含量树脂材料接枝 PSPMA 刷后润湿性的变化. 随着 PA-Br 中引发剂含量的增加, 相同反应时间内接枝 PSPMA 聚电解质刷后, 表面润湿性由轻微疏水 (水接触角 $\sim 80^\circ$) 降至超亲水性 (接触角 $< 10^\circ$). 这是由于树脂涂层中引发基团的数量较少时, 反应活性位点较少, PSPMA 刷较少, 导致弱的亲水性. 相反, 树脂基质中的引发基团较多时, 反应活性位点较多, 使得 PSPMA 刷较多, 导致了强的亲水性. 结果表明, 当丙烯酸酯树脂中的引发剂含量增加到 8 wt% 时, 活性位点足以引发形成足量的聚合物刷, 表面呈现超亲水状态, 再增加引发剂含量后

图 3 (a) 接枝 PSPMA 刷后, 材料表面润湿性与 PA-Br 材料中引发剂含量的关系. (b) 不同聚合时间条件下, PA-Br 材料表面 PSPMA 改性层的厚度. 随着时间增加, 亚表面改性层厚度增加, 当反应进行到 6 h 后, 亚表面改性层的厚度基本不再增加. (c) 亚表面改性基底的 SEM 和荧光图像. A1~F1, A2~F2 为底物在 2~7 h 反应时间的表面 SEM 照片和截面显微照片, A3~F3 为罗丹明染色后相应横截面的荧光显微照片 (网络版彩图)

Figure 3 (a) The dependence of surface wettability on the content of initiator in PA-Br matrix after grafting PSPMA brushes. Reaction time, 2 h, the surface is super-hydrophilic after the polymerization when wt% of the initiator was used. (b) The thickness of PSPMA modified sub-surface with 8 wt% initiators with different polymerization time. As the time increased, the sub-surface modification layer thickness increased, when the reaction proceeds to 7 h with a thickness of 20 microns, the thickness of sub-surface modification layer is no longer increase. (c) The SEM and fluorescent images of sub-surface modification substrates. A1~F1, A2~F2 are the SEM photograph of the surface and the cross section micrograph of the substrate at the reaction time of 2~7 h, and A3~F3 are the corresponding fluorescence micrographs of cross section after stained by rhodamine (color online).

引发的 PSPMA 刷的亚表面, 水接触角与引发剂的含量无关 (图 3(a)). 由于亚表面引发聚合方法的关键在于表面接枝的聚合物刷使材料表面溶胀而允许单体与表面内部的引发剂接触而引发新的 ATRP 过程, 而过高的引发剂含量可能导致材料表面破裂. 引发剂含量的优化可以确保聚合物基体在聚合物刷修饰后的完整性. 因此, 选择 8 wt% 的引发剂含量聚合物基材作为研究亚表面 SI-ATRP 动力学的对象.

3.1.2 反应时间对聚合反应动力学的影响

图 3(b) 是聚合物刷亚表面改性层的厚度与聚合反

应时间的关系图。从图中可见, 聚合物刷改性层厚度随聚合时间的增加而逐渐增加; 当进行到6 h后, 聚合物刷改性层厚度达到约20 μm 时厚度不再增加, 这是因为当改性层太厚时, 在聚合过程中顶部的改性层由于过度的水合膨胀而脱落, 仅留下了稳定的改性层。尽管如此, 其厚度也远远超过传统SI-ATRP获得的聚合物刷厚度^[23]。图3(c)展示了不同反应时间下样品的表面和横截面的SEM图像和用罗丹明B染色后的横截面荧光图像, 可以看出, 随着聚合的进行, 材料表面改性层从稀疏的岛形分布向均匀表面覆盖层发展, 进而变得粗糙而多孔。横截面轮廓和相应的荧光图像都清楚地表明修饰层的厚度增加。可以设想, 表面改性层是一种聚丙烯酸酯骨架上接枝了聚合物刷的交联梳状聚合物。

SI-ATRP对不同单体有不同的聚合反应动力学。图S7, S8给出了在丙烯酸树脂中接枝聚合*N*-异丙基酰胺(NIPAM)时的动力学和不同反应时间样品的SEM图像。此外, 为了证明这些材料表面和亚表面形貌和物理化学性质的变化是由于sSI-ATRP引起而不是溶剂膨胀引起的, 我们设计了对照实验进行了验证, 将ATRP聚合反应体系所需一价铜催化剂除去后将样品在反应单体溶液中浸泡了7 h后发现聚丙烯酸酯基底没有发生任何变化。通过FTIR表征反应后的材料表面的化学组成(图S9)。

3.2 sSI-ATRP摩擦学性能研究

由于亲水性聚合物链分子上的高度水化和高渗透压, 亲水聚合物刷在水环境中呈现超低的摩擦系数($\mu < 0.01$)^[35]。然而, 传统聚合物刷修饰方法得到的聚合物刷修饰层厚度小、耐磨性差^[36-38]。如图4所示, 传统聚合物刷表面在10 N载荷下与硅橡胶对偶摩擦80循环后, 严重磨损, 摩擦系数急剧增加; 但对于通过亚表面引发制备的聚合物刷改性层(PA-SPMA), 在10 N载荷下整个测试过程中呈现出超低(~ 0.01)和稳定的摩擦系数(图4(c)中的红线), 负载增加到30 N, 摩擦曲线显示了更小的摩擦系数0.005 (图4(c)中的蓝线)。尽管在高载荷摩擦过程中材料表面发生了一定的磨损, 但PSPMA刷链总是存在于磨痕表面, 这一点可从磨痕的ATR-FTIR中得到证实(图S10)。

亚表面引发聚合接枝了PNIPAM刷的基底(PA-PNIPAM)的摩擦学性能也远远优于传统方法接枝的

图4 (a) 硅片表面PSPMA刷和(b) 通过sSI-ATRP制备的PSPMA刷层改性的基材的摩擦和磨损行为的示意图; (c) 两种基材在不同载荷下的摩擦系数, 插图是前期摩擦行为的放大视图。由结果可知, 通过亚表面改性方法制备的改性层可以承受更大的载荷, 并且具有更好的耐磨性(网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic of the friction and abrasion behaviours on PSPMA coated Si wafer. (b) Substrate modified with thick PSPMA brush layer via sSI-ATRP. (c) The friction coefficients on the two kinds of substrates against the shearing loads, inset is the amplified starting stages of the friction. All samples with a grafting reaction time of 6 h were tested, the modified layer prepared by the sub-surface modification method can withstand higher load, and has better wear resistance (color online).

PNIPAM刷表面(图S11)。摩擦过程开始时, 通过传统方法在硅片上接枝的PNIPAM刷表面的摩擦系数立即增加到0.9, 这意味着PNIPAM刷层的快速磨损; 而对于PA-PNIPAM而言, 在5 N载荷下, 摩擦系数为0.03, 摩擦稳定性为16000循环, 当载荷为10 N时, 摩擦系数在0.05保持了6000次循环的摩擦稳定性。图S12为PA-PNIPAM摩擦前后的表面形貌显微照片和ATR-FTIR光谱图。这些独特的摩擦学特性再次证明了嵌入式的多点引发的厚聚合物刷改性层和聚丙烯酸酯网络中的稳定互穿刷有助于提升材料表面的润滑性能, 尤其是优异的耐磨性。

3.3 sSI-ATRP海洋防污性能研究

由于表面修饰了亲水性的PSPMA刷, 基材在水中水化可使基材表面产生抗藻细胞的黏附性能(图5(a)), 因此, 此种材料可以防止藻类黏附而被用于海洋防污材料^[15]。这种厚的、嵌入式的聚合物刷改性层, 由于其抗水解稳定性, 在海洋中具有更长的防污寿命。为了验证sSI-ATRP方法制备的聚合物刷改性层具有防污活性, 在实验室中选用*Navicula sp.*藻类, 在准静态条件下进行藻类细胞培养附着实验; 通过荧光显微镜记

图 5 (a) 通过sSI-ATRP制备的厚PSPMA刷层修饰的防污机理示意图. (b) *Navicula sp.*在PA-Br和PA-PSPMA基材上的藻细胞密度. (c) 通过常规方法在聚丙烯酸酯基材上接枝聚合单层PSPMA刷和(d) 通过sSI-ATRP在PA-Br基材上制备PSPMA刷改性层后在中国南海浸泡一个月后的数码照片(2017年4月~2017年5月, 深圳, 中国) (网络版彩图)

Figure 5 The antifouling activity of substrate modified by PSPMA brush via sSI-ATRP. (a) Schematic view of antifouling on the substrate modifying with thick PSPMA brush layer via sSI-ATRP. (b) The algae cell density of *Navicula sp.* on PA-Br and PA-PSPMA substrates. The value was counted by optical microscope at 20 $\times$ magnification. (c) The digital photos of marine antifouling on polyacrylate substrate with single layer of PSPMA brushes by conventional grafting polymerization, and (d) the PA-Br substrate modified with PSPMA brushes via sSI-ATRP after immersion in the South China Sea (April–May 2017, Shenzhen, China) for one month (color online).

录并统计了附着的细胞密度. 从代表性的荧光显微镜图像(图S13)中, 我们发现PA-SPMA表面比未修饰的PA-Br表面具有更好的防污性能(图5(b)). 这是由于超亲水的PA-SPMA材料表面通过屏蔽疏水作用和范德华力, 阻止了细胞糖蛋白的吸附, 从而抑制了藻细胞的附着^[39]. 藻叶细胞的SEM图像(图S14)也证实了这一点.

实海防污测试结果表明, sSI-ATRP方法制备的表面可赋予材料更好的水解稳定性和广谱性抗海生物附着性能. 图4(c, d)为传统方法改性和sSI-ATRP接枝改性PA-Br样板在深圳海域浸泡不同时间照片. 对于传统方法接枝PSPMA刷的聚丙烯酸酯基材, 在海洋中浸泡15 d后, 80%面积被石灰虫附着, 30 d后整个基材被致密的石灰虫覆盖. 但对于sSI-ATRP方法修饰的基材, 即使样品在海洋中浸泡30 d, 底物上也几乎没有海洋污染生物. 此外, 基于本工作基础, 本课题组^[40]用sSI-ATRP方法在聚合物涂层用制备了具有两性离子的嵌入性聚合物刷, 并研究了其稳定性和海洋防污性能.

3.4 sSI-ATRP方法的可重复性和普适性

嵌入引发剂策略的另一个优点是, 当改性层被较大的外力破坏去除后, 基材可以重复进行sSI-ATRP过程, 这使得嵌入引发剂的聚合物基材可以多次使用. 图6(a)为通过sSI-ATRP方法接枝了PSPMA后和去除改性层后PA-Br表面润湿特性; 发现除去PSPMA改性层后, 表面仍然可以再次引发, 其润湿特性与第一次引发制备的改性层一致. 修饰层去除之前和之后的基底的化学组成可用FTIR光谱表征(图S15). 此外, 为了验证该方法的普适性, 我们制备了其他3种含引发剂的树脂, 包括聚氨酯、聚酯和环氧树脂等, 并将引发剂基团通过不同的化学策略嵌入到聚合物体系中. 图S16为含引发剂组分的聚氨酯(PU-Br)、聚酯(PE-Br)和环氧树脂(EP-Br)基材的合成路线. 在制备过程中: 首先合成了含羟基的引发剂单体中间体, 并对引发剂单体化学结构和sSI-ATRP方法修饰PSPMA聚合物刷前后基材的化学组成分别用核磁共振氢谱(^1H NMR)和XPS进

图 6 sSI-ATRP方法的普适性. (a) PA-Br基材分别进行抛光和sSI-ATRP过程后, PA-Br基材的润湿性. (b) PU-Br、PE-Br和EP-Br的化学结构. (c) 嵌入引发剂的各种聚合物基材和由各种聚合物刷改性后基材的水接触角(5 μL)的照片和数值; PMMA: 聚甲基丙烯酸, PNIPAM: 聚N-异丙基丙烯酰胺(网络版彩图)

Figure 6 (a) The renewable initiation performance of PA-Br substrate. The wettability of PA-Br substrate can be switched from hydrophobic to hydrophilic after polishing and undergoing sSI-ATRP process. (b) Chemical structure of PU-Br, PE-Br and EP-Br. (c) Photographs and values of water contact angles (5 μL) on various polymeric substrates embedded with initiators and these substrates covered by various kinds of polymer brushes; PMMA: polymethylacrylic acid, PNIPAM: Poly(N-isopropyl acrylamide) (color online).

行表征(图S17)。图6(b)展示了PU-Br/PE-Br和EP-Br的化学结构。此外,通过拉伸性能和剥离黏合力对所有树脂在嵌入引发剂之前和之后的机械性能进行了表征,测试结果列于表S1(网络版补充材料)中。数据表明,添加引发剂链段对这些树脂的机械性能没有太大影响。

类似于聚PA-Br,上述制备的3种树脂基体在用SPMA进行sSI-ATRP处理后都变得亲水,这些涂层的水接触角与基材中引发剂含量的关系列于图S18。另外,图S19显示了经过多次sSI-ATRP改性和改性层去除过程后材料的表面润湿性的交替变化,证实了不同材料的多次引发性能。为了证实各种亲水性聚合物刷可以用于sSI-ATRP修饰,在各类树脂基质上接枝了几种刺激敏感性亲水聚合物刷,并且通过改变外部刺激调节其表面润湿性。图6(c)总结了接枝刺激敏感性聚合物刷之前和之后不同聚合物基体上的接触角。以PU-Br为例,在sSI-ATRP改性之前,基材的接触角约为69°,当基材被PSPMA刷改性后呈现超亲水,接触角小于10°。接枝PMAA刷后,表面润湿性具有pH响应性,碱性液滴接触角为27°,相反酸性液滴接触角为41°。接枝

PNIPAM刷后,基材也发生了类似的变化,在低温下材料表面更亲水。各种树脂亲水改性进一步证明了sSI-ATRP方法的广泛适用性。

4 结论

本文报道了一种树脂基聚合物材料的亚表面改性的通用方法。将ATRP的引发剂基团以共价键形式嵌入到各种聚合物基体中,并在水溶液中进行ATRP反应,随着聚合时间的推移,基材表面在反应溶液中变得亲水并溶胀,这使单体和催化剂不断地接触嵌入在表面以下的引发剂基团并引发新的聚合反应。随着该过程不断重复,形成的聚合物刷插入基质网络中形成互穿结构最终形成了厚的修饰层。在材料表面形成的厚改性层和互穿刷赋予材料优异的抗磨损能力和海洋防污性能,显示出显著的机械和化学稳定性。此外,嵌入到树脂基质内部的休眠引发剂在改性层除去后再次暴露于单体溶液中并再次进行sSI-ATRP过程。这种方法提供了一种可重复利用的、构建厚而牢固的聚合物刷修饰层的理想方法,并可以扩展到其他聚合物材料上。

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>。补充材料为作者提供的原始数据,作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- Xu Q, Ma J, Bao Y. *Mater Rev*, 2010, 24: 85–88 (in Chinese) [徐群娜, 马建中, 鲍艳. 材料导报, 2010, 24: 85–88]
- Que L, Zhang G, Zhang F. *Chem Ind Eng*, 2005, 6: 461–466 (in Chinese) [瞿亮, 张国亮, 张凤宝. 化学工业与工程, 2005, 6: 461–466]
- Zoppe JO, Cavusoglu Ataman N, Mocny P, Wang J, Moraes J, Klok HA. *Chem Rev*, 2017, 117: 4667
- Zdyrko B, Luzinov I. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 859–869
- Shah RR, Merrezees D, Husemann M, Rees I, Abbott NL, Hawker CJ, Hedrick JL. *Macromolecules*, 2000, 33: 597–605
- Edmondson S, Osborne VL, Huck WTS. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 14–22
- Li B, Yu B, Zhou F. *Acta Polym Sin*, 2016, 10: 1312–1329 (in Chinese) [李斌, 于波, 周峰. 高分子学报, 2016, 10: 1312–1329]
- Sun T, Wang G, Feng L, Liu B, Ma Y, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem*, 2004, 116: 361–364
- Liu X, Ye Q, Yu B, Liang Y, Liu W, Zhou F. *Langmuir*, 2010, 26: 12377–12382
- Zhou F, Huck WTS. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 3815–3823
- Wu Y, Xue Y, Pei X, Cai M, Duan H, Huck WTS, Zhou F, Xue Q. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 2564–2569
- Li B, Yu B, Ye Q, Zhou F. *Prog Chem*, 2015, 27: 146–156 (in Chinese) [李斌, 于波, 叶谦, 周峰. 化学进展, 2015, 27: 146–156]
- Wei Q, Cai M, Zhou F, Liu W. *Macromolecules*, 2013, 46: 9368–9379
- Chen M, Briscoe WH, Armes SP, Klein J. *Science*, 2009, 323: 1698–1701
- Wright RAE, Wang K, Qu J, Zhao B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8656–8660
- Raftari M, Zhang Z, Carter SR, Leggett GJ, Geoghegan M. *Soft Matter*, 2014, 10: 2759–2766

- 17 Li A, Benetti EM, Tranchida D, Clasohm JN, Schonherr H, Spencer ND. *Macromolecules*, 2011, 44: 5344–5351
- 18 Wei Q, Cai M, Zhou F. *Acta Polym Sin*, 2012, 10: 1102–1107 (in Chinese) [魏强兵, 蔡美荣, 周峰. 分子学报, 2012, 10: 1102–1107]
- 19 Wan F, Pei X, Yu B, Ye Q, Zhou F, Xue Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 4557–4565
- 20 Yang WJ, Neoh KG, Kang ET, Teo SLM, Rittschof D. *Prog Polym Sci*, 2014, 39: 1017–1042
- 21 Senaratne W, Andruzzi L, Ober CK. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2427–2448
- 22 Wong I, Ho CM. *Microfluid Nanofluid*, 2009, 7: 291–306
- 23 Hucknall A, Rangarajan S, Chilkoti A. *Adv Mater*, 2009, 21: 2441–2446
- 24 Ladd J, Zhang Z, Chen S, Hower JC, Jiang S. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1357–1361
- 25 Li B, Yu B, Ye Q, Zhou F. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 229–237
- 26 Stuart MAC, Huck WTS, Genzer J, Müller M, Ober C, Stamm M, Sukhorukov GB, Szleifer I, Tsukruk VV, Urban M, Winnik F, Zauscher S, Luzinov I, Minko S. *Nat Mater*, 2010, 9: 101–113
- 27 Yin X, Cao B, Jiang M, Pan K. *J Beijing Univer Chem Technol*, 2015, 42: 69–73 (in Chinese) [尹雪宇, 曹兵, 姜敏, 潘凯. 北京化工大学学报(自然科学版), 2015, 42: 69–73]
- 28 Krishnamoorthy M, Hakobyan S, Ramstedt M, Gautrot JE. *Chem Rev*, 2014, 114: 10976–11026
- 29 Zhang Q, Gao N, Yang Y, Gong Y, Wang Y, Zhang S, Shi S. *Chem J Chin Univer*, 2013, 34: 1270–1276 (in Chinese) [张琴, 高娜, 杨扬, 宫永宽, 王彦兵, 张世平, 史素青. 高等学校化学学报, 2013, 34: 1270–1276]
- 30 Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schuwer N, Sugnaux C, Tugulu S, Klok HA. *Chem Rev*, 2009, 109: 5437–5527
- 31 Ye Q, Zhou F, Liu W. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4244–4258
- 32 Fan X, Lin L, Dalsin JL, Messersmith PB. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15843–15847
- 33 Roling O, De Bruycker K, Vonhören B, Stricker L, Körsen M, Arlinghaus HF, Ravoo BJ, Du Prez FE. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13126–13129
- 34 Du T, Li B, Wang X, Yu B, Pei X, Huck WTS, Zhou F. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4260–4264
- 35 Raviv U, Giasson S, Kampf N, Gohy JF, Jérôme R, Klein J. *Nature*, 2003, 425: 163–165
- 36 Wei Q, Pei X, Hao J, Cai M, Zhou F, Liu W. *Adv Mater Interfaces*, 2014, 1: 1400035
- 37 Zhang R, Ma S, Wei Q, Ye Q, Yu B, van der Gucht J, Zhou F. *Macromolecules*, 2015, 48: 6186–6196
- 38 Li B, Yu B, Wang X, Guo F, Zhou F. *Chin J Polym Sci*, 2015, 33: 163–172
- 39 Jeon SI, Lee JH, Andrade JD, De Gennes PG. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 142: 149–158
- 40 Liu H, Ma Z, Yang W, Pei X, Zhou F. *Eur Polym J*, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.07.025

Sub-surface initiated atom transfer radical polymerization for robust embedded polymer brushes

Zhengfeng Ma¹, Qiang Liu², Yang Wu¹, Bin Li¹, Bo Yu^{1*}, Qinze Liu², Feng Zhou^{1*}

¹ State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

² College of Materials Science and Technology, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China

*Corresponding authors (email: yubo@licp.cas.cn; zhouf@licp.cas.cn)

Abstract: In this article, we demonstrate a new methodology—sub-surface initiated atom transfer radical polymerization (sSI-ATRP)—to construct thick and robust sub-surface polymer brushes layer. In this methodology, the haloid initiator moieties are covalently coupled with acrylic polymers, polyurethane, epoxy resin and other materials, and triggered atomic transfer radical polymerization in hydrophilic monomer solutions. In this process, surface-grafted hydrophilic polymer brushes make the surface of the materials hydrophilic and swell so that the monomer solution can contact the initiator embedded in the materials to trigger new ATRP reactions. This process is repeated and a thick polymer brush modified sub-surface layer can form on the substrate finally. In comparison to the conventional surface floated polymer brushes, the embedded polymer brushes give materials better mechanical property that can bear high load in frictional sliding and better chemical stability with longer duration antifouling activity in ocean field.

Keywords: polymer brush, sub-surface, ATRP, modification, renewable

doi: [10.1360/N032018-00161](https://doi.org/10.1360/N032018-00161)