

基于Belousov-Zhabotinsky反应的自振荡 聚合物刷的研究进展

蔡雨婷*, 虞方磊*, 吕欣, 叶素珍, 苏杨

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年10月11日; 录用日期: 2025年11月2日; 发布日期: 2025年11月11日

摘要

聚合物刷在受到外界刺激时具有独特的物理化学性质变化, 具有广泛的应用前景。自振荡聚合物被固定在特定材料的表面, 并与一些自振荡反应(如Belousov-Zhabotinsky (BZ)反应)耦合, 形成自振荡聚合物刷。作为刺激反应功能表面研究的一个独立领域, 新型智能仿生材料的开发具有很好的潜力。本文综述了BZ型自振荡聚合物刷的机理、历史发展研究以及对未来智能仿生应用前景进行了展望。

关键词

Belousov-Zhabotinsky反应, 自振荡聚合物刷, 振荡机理

Research Progress of Self-Oscillating Polymer Brushes Based on Belousov-Zhabotinsky Reaction

Yuting Cai*, Fanglei Yu*, Xin Lyu, Suzhen Ye, Yang Su

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: October 11, 2025; accepted: November 2, 2025; published: November 11, 2025

Abstract

Polymer brushes exhibit unique physical and chemical property changes when exposed to external stimuli, and thus have broad application prospects. Self-oscillating polymers are fixed on the surface of a specific material and coupled with some self-oscillating reactions (such as the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction) to form self-oscillating polymer brushes. As an independent field of

*共同一作。

文章引用: 蔡雨婷, 虞方磊, 吕欣, 叶素珍, 苏杨. 基于 Belousov-Zhabotinsky 反应的自振荡聚合物刷的研究进展[J]. 分析化学进展, 2025, 15(4): 380-391. DOI: 10.12677/aac.2025.154037

surface research for stimulus-response functions, the development of new intelligent bionic materials holds great potential. This paper reviews the mechanism and historical development research of the BZ-type self-oscillating polymer brush, and looks forward to the future application prospects of intelligent bionics.

Keywords

Belousov-Zhabotinsky Reaction, Self-Oscillating Polymer Brush, Oscillation Mechanism

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

刺激响应型聚合物的物理和化学性质可以随着外界刺激(热[1]-[3]、光[4]-[7]、pH [8]-[10]等)的变化而变化。因其独特的性质让其具有广泛的应用,如细胞表面操纵[11]-[13]、纳米驱动器[14] [15]和生物分子分离[16] [17]等领域得到了广泛的应用。根据链的密度以及链与界面之间的相互作用,刺激响应型聚合物可分为单链聚合物、多层聚合物组分以及聚合物刷。其中,表面密度最低的是单链聚合物,表面密度最高的是聚合物刷。根据表面密度的高低,人们常将关注点聚焦在聚合物刷的研究上[18]-[23]。

聚合物刷被定义为一种薄的聚合物涂层,是聚合物链的集合。这些聚合物链足够密集且具有表面连接性,为这使得它对控制界面性能具备独特的优势。特别是,链之间的排斥性相互作用只能通过垂直于基材表面的链延伸来消除。早在 20 世纪 50 年代就出现了对聚合物刷的研究:将聚合物接枝到胶体颗粒上被发现是一种高效的防止絮凝的方法。

以前,聚合物刷主要通过物理吸附固定在表面[24],有着热不稳定性的缺点。而现在是可以物理吸附或共价化学吸附的方法固定在衬底表面[25]-[27]。对此,共价化学吸附被认为是克服物理吸附缺陷的首选方法[28]。如图 1 所示,化学吸附方法可分为“接枝上”和“接枝从”两种方法。

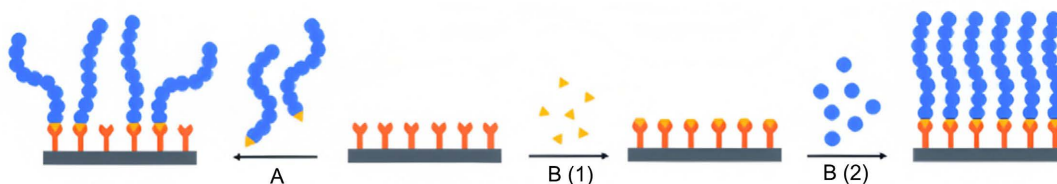


Figure 1. (A) “grafted on” and (B) “grafted from” methods for generating polymer films on the surface. (B1): Surface-attached initiator/catalyst; (B2): Surface polymerization [30]

图 1. (A) “接枝上”和 (B) “接枝从”在表面上生成聚合物薄膜的方法。(B1): 表面附着的引发剂/催化剂; (B2): 表面聚合[30]

对于“接枝上”的方法,是将预先合成的聚合物链接枝到表面,再通过引发剂的单分子膜进行功能化来直接从表面触发聚合物链的生长[29]。但是,对于制备具有高接枝密度的聚合物刷,额外地需要用“接枝上”方法来处理小单体向表面的扩散而不是聚合物链的预合成,从而提高传输质量并减少空间位阻。相比之下,“接枝从”的方法更具有竞争力,因为它可以产生高密度和厚度的聚合物,这也被称为表面引发聚合(SIP)。

SIP 反应使具有不同性质和应用的材料可以共价固定在各种底物上,形成具有不同组成和结构的形

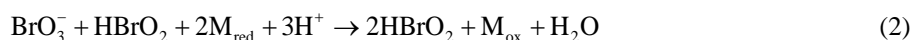
状聚合物刷。近年来, 发展了许多类型的 SIP 响应[30] [31], 其中主要的一种是表面引发自由基聚合(SI-FRP) [32], 此外还有各种表面引发的可控自由基聚合(SI-CRP), 包括表面引发的氮介导聚合(SI-NMP)、表面引发的原子转移自由基聚合(SI-ATRP)和表面引发的可逆加成 - 断裂链转移(SI-RAFT) [33]。尤其是, SI-ATRP 可以被视为在基片上制备具有高密度结构的聚合物刷的有效方法[34]-[36]。聚合物刷对外界的反应是单向的, 这意味着外部刺激的反复开关是刺激双向作用的必要条件。因此, 它的表面性质受外界刺激的控制。这使得无需外界刺激即可自发改变表面性能的自振荡聚合物刷具有广阔的应用前景。

以 Belousov-Zhabotinsky (BZ)反应为代表的自振荡反应是一种具有特殊时空动态特征的反应网络, 通常应用于仿生系统[37] [38]。吉田等人将 BZ 反应金属络合物催化剂成功接枝到聚合物网络上以获得了具有周期性膨胀和收缩的自振荡聚合物, 实现了聚合物凝胶和振荡反应的耦合[39], 这为了实现自振荡聚合物刷提供了灵感, 具有自振荡反应和聚合物刷相互耦合的自振荡聚合物刷, 能在没有外界刺激的情况下独立振荡并改变表面性质。与其他类型的聚合物刷相比, 自振荡聚合物刷的功能表面可以更智能, 保持了在大规模运输和控制方面的显著优势, 并为推进最新的智能仿生材料提供了新的方向。尽管自振荡聚合物刷具有“智能”功能, 但对其的研究兴趣远不如刺激响应型聚合物刷[40]-[47]。为了引起更多相关方面的研究兴趣, 本文旨在系统地介绍 BZ 型自振荡聚合物刷的研究进展。

2. 自振荡功能表面材料的机制

2.1. BZ 反应自振荡机理

BZ 反应的机理非常复杂。经典机制由 Field、Koro 和 Noyes 提出(FKN 机制) [48], 主要包括 Br^- 的消耗、 HBrO_2 的自催化和 Br^- 生成三个部分。这三种关键物质主要负责激活和抑制反馈回路, 它们在反应的不同阶段相互竞争, 从而周期性地改变反应中间体的浓度, 反应方程式如下:



在这些方程式中, MA、 M_{red} 、 M_{ox} 分别指丙二酸、还原态和氧化态。这种振荡是由系统的正、负反馈相互作用引起的。在反应(1)中, 当溴的浓度低于某一临界值时, HBrO_2 的自催化开始以反应(2)为主, 在反应(3)中催化剂被还原。然后, 再次生产 Br^- , 并对 MA 进行溴化。在 FKN 模型下, Br 作为振荡抑制剂, 使系统处于恢复状态。相反, HBrO_2 和催化剂等物质可以起到活化剂的作用, 促进振荡。在每一个振荡周期中, BZ 反应产生了几种化学反应的中间体, 在电荷、疏水性等方面具有不同的物理化学性质。与此同时, 更多的物质如 BrO_2^- 促进振荡, 而其他物质如 Br_2 则抑制振荡[38]。

2.2. 自振荡聚合物刷振荡机制

在 SI-ATRP 的可控自由基聚合的帮助下, 自振荡聚合物链的末端可以在表面上很好地固定[49]-[51]。所形成的 BZ 型自振荡聚合物刷, 是一类能够在无外界刺激下实现周期性“溶胀 - 收缩”运动的智能高分子材料, 其核心是化学振荡(FKN 机理)与高分子物理响应(溶胀 - 收缩)的深度耦合, 而化学波的传播则是振荡行为空间扩展的关键。其自振荡行为的本质是“化学振荡驱动物理变形”, 整个过程以 FKN 机理为化学核心, 以高分子链的溶胀 - 收缩为物理表现, 具体可分为三个紧密关联的阶段:(1) 化学振荡的源头: FKN 机理的周期性循环。该机理是 BZ 反应的微观解释, 其核心是体系内溴离子浓度与金属催化剂氧化还原态的周期性交替变化, 构成一个自我调控的“反馈循环”; (2) 高分子链的物理响应: 溶胀 - 收缩的驱动机制。聚合物刷的“自振荡”物理表现, 源于接枝在基底表面的高分子链(如聚 N-异丙基丙烯酰胺)对催化剂氧化还原态的亲疏水性响应, 具体依赖于“氧化还原态 - 亲疏水性 - 溶胀度”的关联: 当催化

剂处于氧化态, 其分子结构中引入了更多极性基团, 使接枝的高分子链亲水性显著增强, 亲水性链段与周围水溶液中的溶剂分子形成氢键或静电相互作用, 主动吸收溶剂, 导致高分子链从“蜷缩态”舒展, 聚合物刷的厚度增加, 表现为溶胀。当催化剂处于还原态, 极性基团减少, 高分子链的疏水性占据主导, 疏水性链段倾向于减少与水的接触, 分子内疏水相互作用增强, 链段发生蜷缩, 释放出此前吸收的溶剂, 聚合物刷的厚度减小, 表现为收缩。通过上述机理, 可知在空间约束、聚合物链之间的相互作用的动态平衡下, 聚合物链垂直于接枝位置进行拉伸和延伸, 从而降低了层内聚合物链的浓度, 增强了层的厚度 [52]。当耦合到外部刺激时, 聚合物刷将通过亲疏水变化作出反应, 导致其化学能和机械能的转换自发地发生运动, 造成聚合物链从延伸到收缩的转变。这种转变是 BZ 型聚合物刷在触发振荡后以化学波的形式向周围未振荡区域传播, 这一过程是“反应动力学”与“物质扩散”共同作用的结果。通过分析可知: (1) 在均匀的聚合物刷表面, 化学波呈“各向同性传播”(从触发点向四周均匀扩散); 若聚合物刷有交联度梯度时, 则波速沿梯度方向变化, 传播方向偏向交联度低的区域, 因为这样的扩散阻力小。(2) 在反应物浓度适中、温度稳定、聚合物刷交联均匀的条件下, 化学波可保持“稳定传播”, 波形、波速基本不变, 不会发生衰减或破碎; 若反应物浓度过低, 反应动力不足, 化学波会逐渐衰减直至消失; 若浓度过高, 易引发多个波源的波相互叠加。

综上所述, BZ 型自振荡聚合物刷的机理是 FKN 机理主导的化学振荡与高分子链溶胀-收缩物理响应的协同耦合, 而化学波的传播则是反应-扩散过程在聚合物刷的特殊物理环境下的体现, 需通过反应-扩散方程结合网络约束、溶胀-收缩耦合等, 才能较全面的揭示其传播规律。

3. BZ 反应自振荡聚合物刷

Masuda 的研究小组致力于 BZ 反应性自振荡聚合物刷的研究, 其研究方向有化学波在自振荡聚合物刷表面的传播; 聚合物刷振荡的时空作用; 人工纤毛运动等。2013 年, 该团队设计了一种接枝自振荡聚合物刷。他们是把 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和 N-3-(氨基丙基)甲基丙烯酰胺(NAPMAm)作为单体、2-溴异丁酸乙酯作为引发剂, 再以 SI-ATRP 技术将带琥珀酰亚胺基团的二(2,2'-联吡啶) (1-(4'-甲基-2,2'-联吡啶-4-羰基)-2,5-吡咯二酮)钌(II)二(六氟磷酸盐) ($\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-Osu})$) 催化剂接入聚合物中来合成出基于 BZ 反应的自振荡聚合物刷(NIPAAm-co-NAPMAm-co- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -NAPMAm) [53]。由于其光敏性和对荧光的敏感性, Ru 配合物的自振荡行为可以通过荧光强度来检测。发现 BZ 反应发生在自振荡聚合物刷表面, 化学波通过玻璃毛细管内表面的聚合物刷层传播。凝胶在恒温条件下发生机械溶胀-消胀振荡。这是自 1996 年振荡凝胶首次被报道以来, 第一个由合成聚合物组成的自主功能表面, 研究表明, 聚合物刷作为一种新型的自主功能表面, 在纳米级传输系统中具有广阔的应用前景。

在之前的报道中, 研究了化学波在 SI-ATRP 制备的自振荡聚合物刷上的自主传播。然而, 该方案的不足之处在于振荡频率极低且逐渐衰减。因此, 为了改善聚合物刷的自振荡行为, 来实现稳定振荡, 对表面纳米结构与振荡行为之间关系的探索是非常有必要的, 这可以进一步用来指导聚合物刷的优化设计。在 2015 年, Masuda 等人研究了聚合物刷的时空自激振荡。化学波在其中传播, 这可以用反应扩散机制来解释 [51]。自振荡聚合物可以形成一个氧化区是在脉冲自主传播的地方波被激活。由于聚合物刷层的厚度远小于块状凝胶的尺寸, 因此观察到的脉冲波持续时间小于通常的响应凝胶体系。此外, 研究还表明, 选择合适的 BZ 反应条件和钌催化剂在聚合物刷上的固定浓度也是诱导聚合物稳定振荡的关键。对自催化反应速率常数、活化剂扩散常数、反应扩散活化能等控制振荡行为的理化参数进行了理论研究, 为今后自振荡聚合物刷系统的设计提供指导。

2016 年, 该小组设计了一种具有有序、自主和单向纤毛运动的梯度自振荡聚合物刷(NIPAAm-co-NAPMAm-co- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -NAPMAm), 如图 2(a)。

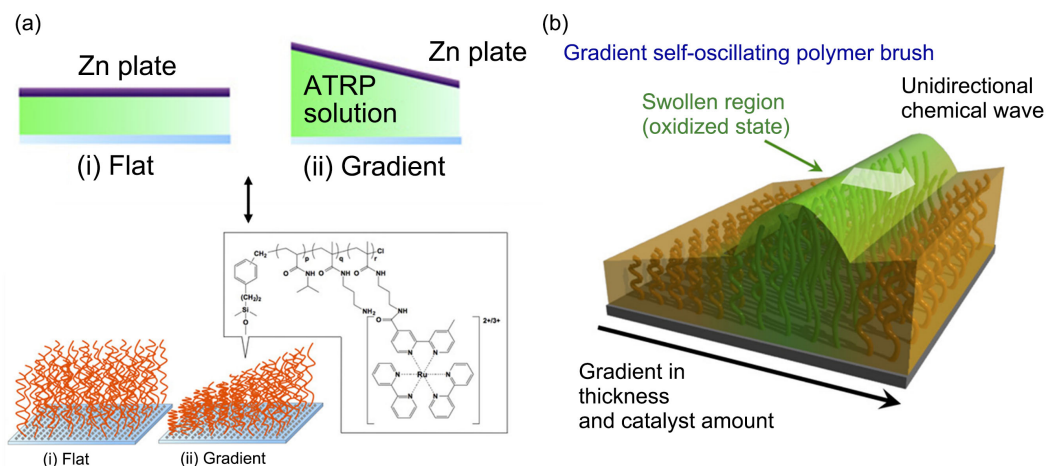


Figure 2. (a) Prepare plates and gradient self-oscillating polymer brushes using sacrificial anode ATRP, as well as the chemical structure of the polymer; (b) Schematic diagram of the self-oscillating gradient polymer brush, showing the unidirectional propagation of the chemical wave generated by the BZ reaction [59]

图 2. (a) 用牺牲阳极 ATRP 制备平板和梯度自振荡聚合物刷以及聚合物的化学结构; (b) 自振荡梯度聚合物刷示意图, 显示 BZ 反应产生的化学波的单向传播[59]

作为纤毛的人工模型, 自振荡聚合物刷的表面可以在纳米尺度上显示聚合物链的自主波传播。因此, 该体系被视为纤毛运动的人工实验, 其中化学波的方向常由聚合物刷层的厚度所影响。对于梯度的影响, 聚合物刷层产生的化学波从金属催化剂浓度低的区域向浓度高的区域传播, 如图 2(b)。注意的是, 渐变的自振荡聚合物刷表面可以控制化学波在一维路径上的传播, 在方向控制上存在有效距离。考虑到自振荡聚合物刷的潜在应用, 控制化学波的传播方向呈现出重要的手段。采用 SAATRP 设计了目标聚合物刷表面的厚度梯度, 充分控制了聚合物自振荡的化学波方向。该功能表面可用于推广时空可控材料传输系统, 为设计具有纳米活性的自主聚合物刷表面提供了一种创新方法。

此外, 通过与其他自引发振荡聚合物的比较, 探讨了聚合物刷(图 3)的自引发振荡行为。

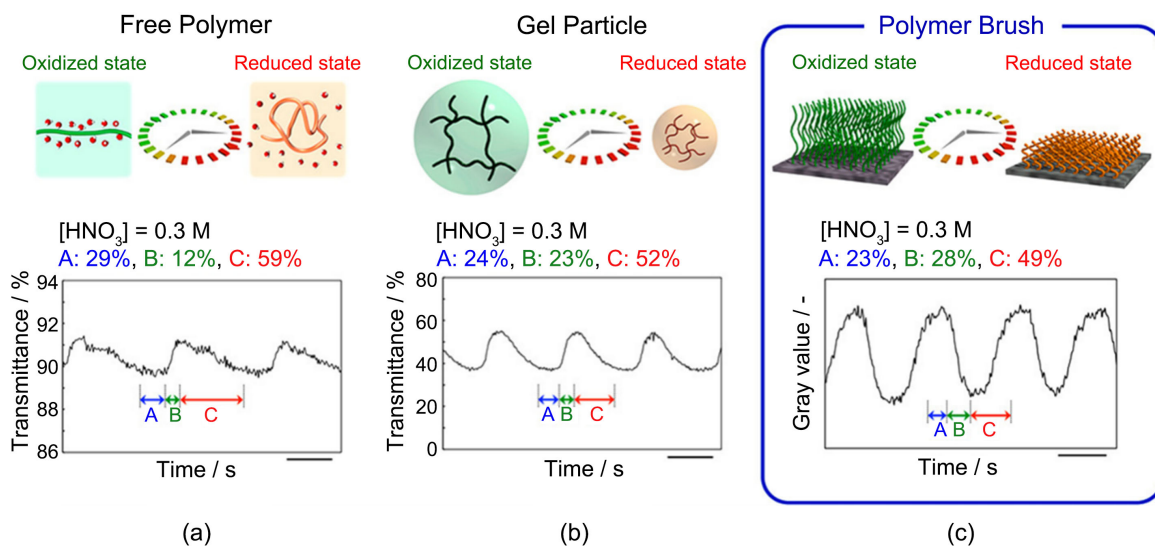


Figure 3. Differences in oscillation waveforms: (a) Free polymer chains; (b) Gel particles; (c) Polymer brush, the reaction concentration of BZ is: $[\text{HNO}_3] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}_3] = 0.15 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$ [60]

图 3. 振荡波形的差异: (a) 自由聚合物链; (b) 凝胶颗粒; (c) 聚合物刷, BZ 反应浓度为: $[\text{HNO}_3] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}_3] = 0.15 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$ [60]

研究发现, 聚合物刷的振荡周期与自由聚合物和凝胶颗粒的振荡周期的初始衬底关系不同, 这是因为自振荡聚合物在表面的密集固定限制了 Ru 金属催化剂的可收缩性, 导致初始底物浓度依赖性的差异。并且, 通过 FKN 模型, 也分析了聚合物刷的振荡波形, 为理解聚合物刷作为 BZ 反应的新反应介质提供了理论支持。

2017 年, Homma 等人[54]采用无掩膜光刻技术和 SI-ATRP 技术相结合的方法在玻璃片上制备了具有自振荡五边形图案的聚合物刷。通过精确控制五边形阵列之间的无反应性间隙距离, 实现了对 BZ 波沿五边形阵列的单向传播。结果表明, HBrO_2 的“化学信息”[55]可以在适当的距离从图案的平面单向传输到相邻图案的拐角, 如图 4(a), 从而诱导了化学波在纳米级自振荡聚合物刷中的传播控制。这与 Agladze 等人之前报道的结果一致[56], 观察到扩散的 HBrO_2 的数量是确定化学波控制的适当间隙距离的决定因素。可见将自振荡聚合物刷设计成图形, 可增强其振荡方向的单向控制, 如图 4(b)和图 4(c), 并且, 化学波在一维与二维图中的传播方向可以进行控制。因此, 图案化的自振荡聚合物刷是创建微观传质用自主动态软表面的新方法。

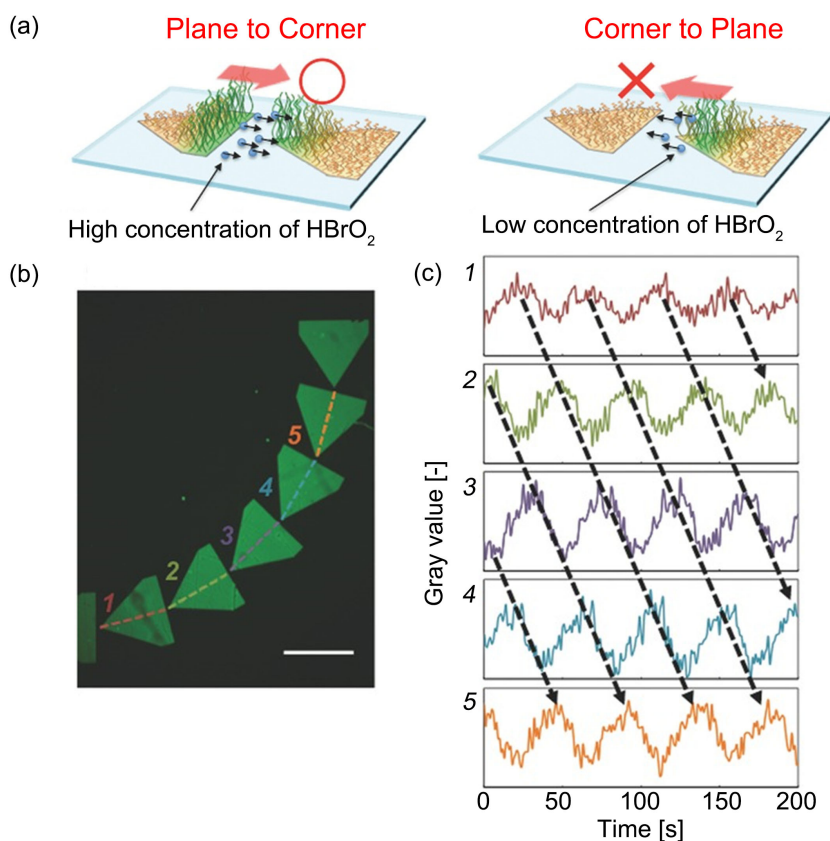


Figure 4. (a) Schematic diagram of selective diffusion of HBrO_2 (b) Fluorescence image of the pentagonal surface array of the self-oscillating polymer brush; (c) Oscillatory distribution of fluorescence intensity on each pentagonal pattern; The scale is 1 mm [54]

图 4. (a) HBrO_2 的选择性扩散示意图; (b) 自振荡聚合物刷的五边形曲面阵列的荧光图像; (c) 每个五角形图案上荧光强度的振荡分布; 标尺为 1 mm [54]

2019 年, Homma 等人基于对自振荡聚合物刷中可以诱导自发的氧化还原振荡, 抑制了 BZ 反应中间体在聚合物表面的浓度降低, 提高了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 的固定化量的了解, 采用多孔玻璃基板, 从基体角度制备了一种原始的振荡聚合物刷。通过实验发现, 采用多孔玻璃基板可以延长比表面积, 从而提高金属催化

剂的效率。聚合物维持了中间产物在表面的有效浓度, 从而促进了 BZ 反应过程的稳定振荡。此外, BZ 反应基板只能从典型玻璃盖上的自振荡聚合物刷的自由端提供。相反, 由于多孔玻璃基板的三维开放性, 反应基板也可以有效地从自振荡聚合物刷的固定端供应(图 5(a))。总而言之, 该设计将有效诱导聚合物刷系统中稳定的自振荡。

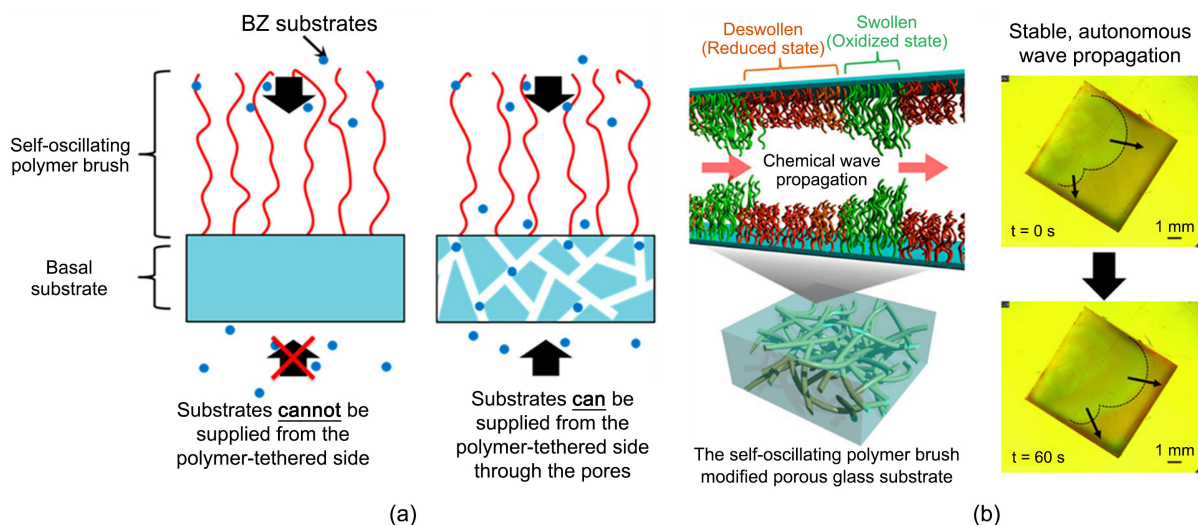


Figure 5. (a) Different supply mechanisms of BZ substrates for polymer brushes; (b) Schematic diagram of self-excited vibrating polymer brush made of porous glass (left) and experimental observation (right) [61]

图 5. (a) 聚合物刷用 BZ 基材的不同供应机制; (b) 多孔玻璃制成的自振荡聚合物电刷原理图(左)和实验观察(右) [61]

并且, 通过对自振荡聚合物刷的原理图和实验观察的了解, 如图 5(b)。发现振荡聚合物刷上接枝的多孔基质的波速和扩散系数明显低于生长在传统基板上的聚合物刷。此外, 还用 FKN 机制模型对自振荡进行了分析, 探讨了基于多孔介质的反应扩散机理。由此可见, 建立在多孔介质上的稳定自振荡, 为设计实现纳米尺度的传质或流动控制提供了有益的指导。

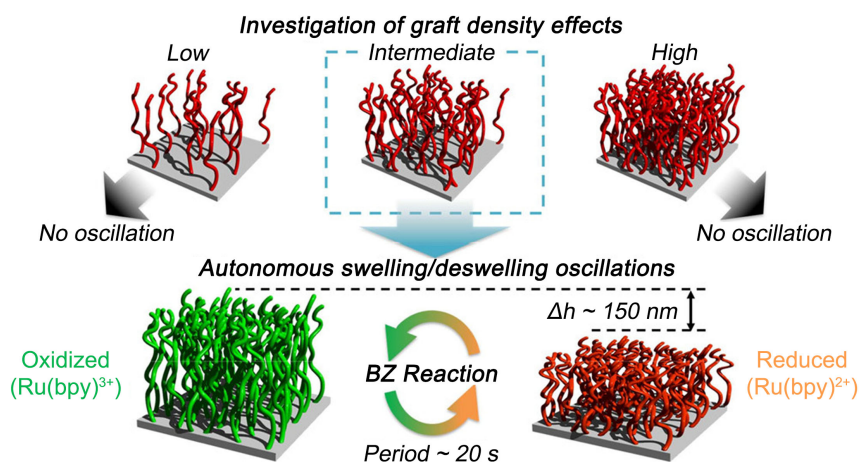


Figure 6. Study on the grafting density effect of polymer brushes and schematic diagram of the oscillation behavior of self-oscillating polymer brushes in the BZ reaction; The concentrations of the reactants were respectively $[\text{HNO}_3] = 0.30 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}_3] = 0.15 \text{ M}$ and $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.10 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$ [57]

图 6. 聚合物刷接枝密度效应的研究和自振荡聚合物刷在 BZ 反应中的振荡行为示意图; 反应物的浓度分别为 $[\text{HNO}_3] = 0.30 \text{ M}$ 、 $[\text{NaBrO}_3] = 0.15 \text{ M}$ 和 $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.10 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$ [57]

除了理论研究为自振荡聚合物刷的表面设计的应用提供了指导, 诱导机械振荡的设计策略也需要进行探索。2021年, Homma 等人[57]研究了接枝密度对相变行为的影响。研究表明, 几个关键的设计参数可以控制改性聚合物的机械振荡。通过硅烷偶联反应将 ATRP 引发剂(CMPETMS)及其结构类似物苯乙基三甲氧基硅烷(PERMS) (ATRP 非引发剂)固定在玻璃片上。同时, 通过调节 ATRP 引发剂与非 ATRP 引发剂的体积比, 得到了不同 ATRP 引发剂用量的玻璃盖板, 再用 SI-ATRP 法制备接枝密度可控的自振荡聚合物刷。研究发现, 适当的接枝密度对自振荡至关重要(图 6)。

因此, 有必要利用 SI-ATRP 对接枝密度进行微调, 以增加还原态/氧化态之间的溶胀比差异, 进而有利于材料的循环膨胀/折叠运动。值得注意的是, 自振荡聚合物刷的氧化还原变化是以化学波的形式传播的, 通过数据的分析(图 6), 发现比之前报道的数字都要高[58]。首次在 SI-ATRP 制备的自振荡聚合物刷上实现了机械振荡, 它为自动化运输设备等领域的应用提供了设计指南。

4. 结论与展望

自振荡聚合物刷, 已经发展成刺激响应聚合物的一个独立分支, 本文综述了 BZ 型自振荡聚合物刷的机理、历史发展研究以及对未来智能传动系统中的应用前景进行了展望。BZ 型自振荡聚合物刷, 作为一种新兴的智能材料, 在生物医学、传感器、微流体等领域展现出巨大的应用潜力。然而, 要实现其广泛应用, 仍面临诸多科学和技术难题。

4.1. 生物相容性

在生物医学应用中, 材料的生物相容性至关重要。传统的 BZ 反应体系通常包含多种具有潜在生物毒性的组分, 包括酸性环境(如硫酸、硝酸)、氧化剂(如溴酸钠)以及有机底物(如丙二酸)。这些化学物质对生物细胞和组织具有明显的破坏作用, 严重限制了 BZ 型自振荡聚合物刷在体内环境中的应用。另一方面, 作为 BZ 反应的催化剂的金属配合物(如钌络合物)虽然在某些浓度下相对稳定, 但长期暴露仍可能引起细胞毒性反应: 高浓度的钌催化剂会抑制细胞的生长和增殖, 干扰了细胞内的正常生理过程。为解决这一问题, 我们可以开发新型无毒或低毒的催化剂替代传统的钌络合物, 它们不仅具有良好的生物相容性, 还能在 BZ 反应中表现出一定的催化活性。也可以对聚合物刷进行表面修饰, 通过引入生物相容性好的聚合物或生物分子, 如聚乙二醇、壳聚糖等, 降低材料与生物体系的相互作用, 减少不良反应的同时也提高了其在生物环境中的稳定性和相容性。

4.2. 长期稳定性

BZ 型自振荡聚合物刷的长期稳定性是限制其实际应用的关键因素之一。BZ 反应是一个耗散系统, 在实际应用过程中, 由于反应底物的消耗、副反应的发生以及环境因素的影响, 聚合物刷的振荡性能可能会逐渐衰减, 最终可能停止振荡。为提高长期稳定性, 一方面可以优化反应体系, 选择合适的反应底物和缓冲溶液, 减少副反应的发生。通过调整反应底物的比例和浓度, 有效延长了振荡的持续时间。另一方面可以开发具有自补充功能的体系, 使反应底物能够在一定程度上自动补充, 维持反应的持续进行, 从而实现反应体系的长期稳定。

4.3. 能量转换效率

BZ 型自振荡聚合物刷将化学能转化为机械能的效率相对较低, 这限制了其在能源相关领域的应用。目前, 能量转换效率主要受到反应动力学、传质过程以及聚合物刷的结构等因素的影响, 能量损失主要源于反应的不可逆性和热量的散失。为提高能量转换效率可以优化 BZ 反应条件, 如温度、pH 值等, 通过精确控制反应温度, 使能量转换效率得到了一定程度的提升。也可以设计合理的聚合物刷结构, 增强

其与反应底物的相互作用, 促进传质过程, 像是制备具有纳米级孔道结构的聚合物刷, 增大了反应底物与催化剂的接触面积, 提高了能量转换效率。

4.4. 宏观协同控制

实现 BZ 型自振荡聚合物刷在宏观尺度上的协同控制是一个重要挑战。在实际应用中, 往往需要多个聚合物刷单元协同工作, 以实现特定的功能。然而, 由于各单元之间存在一定的差异, 如反应速率、振荡周期等, 难以实现大规模的协同振荡。而且在相同的反应条件下, 不同位置的聚合物刷也可能表现出不同的振荡行为。所以为了解决宏观协同控制问题, 可以设计具有自同步机制的聚合物刷体系, 使各单元能够在相互作用下自动调整振荡频率和相位, 来实现了多个聚合物刷单元的协同振荡。也可以利用外部的磁场、电场等对聚合物刷进行调控, 通过精确控制外部场的参数, 实现对聚合物刷振荡行为的统一控制, 实现了宏观尺度上的协同振荡。

BZ 型自振荡聚合物刷, 作为一种新兴的智能材料, 展示了将化学能自主转化为机械能的独特能力, 在仿生系统、软体机器人和智能表面等领域具有广阔的应用前景。然而, 这一领域仍然面临着多方面的挑战, 但通过不断的研究和创新, 有望在未来取得突破。随着生物相容性、长期稳定性、能量转换效率和宏观协同控制等问题的逐步解决, BZ 型自振荡聚合物刷将在更广泛的领域得到应用, 为相关领域的发展带来新的机遇, 实现真正意义上的自主智能材料。

参考文献

- [1] Mizutani, A., Nagase, K., Kikuchi, A., Kanazawa, H., Akiyama, Y., Kobayashi, J., *et al.* (2010) Thermo-Responsive Polymer Brush-Grafted Porous Polystyrene Beads for All-Aqueous Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 522-529. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.073>
- [2] Xue, X., Thiagarajan, L., Braim, S., Saunders, B.R., Shakesheff, K.M. and Alexander, C. (2017) Upper Critical Solution Temperature Thermo-Responsive Polymer Brushes and a Mechanism for Controlled Cell Attachment. *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 4926-4933. <https://doi.org/10.1039/c7tb00052a>
- [3] Vantomme, G., Gelebart, A.H., Broer, D.J. and Meijer, E.W. (2018) Self-Sustained Actuation from Heat Dissipation in Liquid Crystal Polymer Networks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **56**, 1331-1336. <https://doi.org/10.1002/pola.29032>
- [4] Kopyshev, A., Galvin, C.J., Patil, R.R., Genzer, J., Lomadze, N., Feldmann, D., *et al.* (2016) Light-Induced Reversible Change of Roughness and Thickness of Photosensitive Polymer Brushes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 19175-19184. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06881>
- [5] Mukai, K., Imai, K., Hara, M., Nagano, S. and Seki, T. (2019) A High-Density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientational Photoswitching of a Nematic Liquid Crystal. *ChemPhotoChem*, **3**, 495-500. <https://doi.org/10.1002/cptc.201800234>
- [6] Bléger, D., Liebig, T., Thiermann, R., Maskos, M., Rabe, J.P. and Hecht, S. (2011) Light-Orchestrated Macromolecular "Accordions": Reversible Photoinduced Shrinking of Rigid-Rod Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 12559-12563. <https://doi.org/10.1002/anie.201106879>
- [7] Vassalini, I. and Alessandri, I. (2017) "The Phactalysts": Carbon Nanotube/TiO₂ Composites as Phototropic Actuators for Wireless Remote Triggering of Chemical Reactions and Catalysis. *Nanoscale*, **9**, 11446-11451. <https://doi.org/10.1039/c7nr05104b>
- [8] de Groot, G.W., Santonicola, M.G., Sugihara, K., Zambelli, T., Reimhult, E., Vörös, J., *et al.* (2013) Switching Transport through Nanopores with pH-Responsive Polymer Brushes for Controlled Ion Permeability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 1400-1407. <https://doi.org/10.1021/am302820y>
- [9] Yadav, V., Harkin, A.V., Robertson, M.L. and Conrad, J.C. (2016) Hysteretic Memory in Ph-Response of Water Contact Angle on Poly (Acrylic Acid) Brushes. *Soft Matter*, **12**, 3589-3599. <https://doi.org/10.1039/c5sm03134f>
- [10] Topham, P.D., Howse, J.R., Crook, C.J., Armes, S.P., Jones, R.A.L. and Ryan, A.J. (2007) Antagonistic Triblock Polymer Gels Powered by pH Oscillations. *Macromolecules*, **40**, 4393-4395. <https://doi.org/10.1021/ma071041j>
- [11] Nagase, K., Hatakeyama, Y., Shimizu, T., Matsuura, K., Yamato, M., Takeda, N., *et al.* (2015) Thermoresponsive Cationic Copolymer Brushes for Mesenchymal Stem Cell Separation. *Biomacromolecules*, **16**, 532-540.

- <https://doi.org/10.1021/bm501591s>
- [12] Nagase, K., Uchikawa, N., Hirotsu, T., Akimoto, A.M. and Kanazawa, H. (2020) Thermoresponsive Anionic Copolymer Brush-Grafted Surfaces for Cell Separation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **185**, Article 110565. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110565>
- [13] Mizutani, A., Kikuchi, A., Yamato, M., Kanazawa, H. and Okano, T. (2008) Preparation of Thermoresponsive Polymer Brush Surfaces and Their Interaction with Cells. *Biomaterials*, **29**, 2073-2081. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.004>
- [14] Santer, S., Kopyshov, A., Donges, J., Yang, H.K. and R  he, J. (2006) Dynamically Reconfigurable Polymer Films: Impact on Nanomot. *Advanced Materials*, **18**, 2359-2362. <https://doi.org/10.1002/adma.200601270>
- [15] Santer, S. and R  he, J. (2004) Motion of Nano-Objects on Polymer Brushes. *Polymer*, **45**, 8279-8297. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.085>
- [16] Nagase, K., Kobayashi, J., Kikuchi, A., Akiyama, Y., Kanazawa, H. and Okano, T. (2016) Protein Separations via Thermally Responsive Ionic Block Copolymer Brush Layers. *RSC Advances*, **6**, 26254-26263. <https://doi.org/10.1039/c6ra01061j>
- [17] Nagase, K., Shukuwa, R., Onuma, T., Yamato, M., Takeda, N. and Okano, T. (2017) Micro/Nano-Imprinted Substrates Grafted with a Thermoresponsive Polymer for Thermally Modulated Cell Separation. *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 5924-5930. <https://doi.org/10.1039/c7tb01251a>
- [18] Zhao, B. and Brittain, W.J. (2000) Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules. *Progress in Polymer Science*, **25**, 677-710. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(00\)00012-5](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(00)00012-5)
- [19] Toomey, R. and Tirrell, M. (2008) Functional Polymer Brushes in Aqueous Media from Self-Assembled and Surface-Initiated Polymers. *Annual Review of Physical Chemistry*, **59**, 493-517. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093623>
- [20] Olivier, A., Meyer, F., Raquez, J., Damman, P. and Dubois, P. (2012) Surface-Initiated Controlled Polymerization as a Convenient Method for Designing Functional Polymer Brushes: From Self-Assembled Monolayers to Patterned Surfaces. *Progress in Polymer Science*, **37**, 157-181. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.002>
- [21] Conrad, J.C. and Robertson, M.L. (2019) Towards Mimicking Biological Function with Responsive Surface-Grafted Polymer Brushes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **23**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.09.004>
- [22] Stuart, M.A., Huck, W.T., Genzer, J., M  ller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G.B., Szleifer, I., Tsukruk, V.V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I. and Minko, S. (2010) Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials. *Nature Materials*, **9**, 101-113.
- [23] Li, D., Xu, L., Wang, J. and Gautrot, J.E. (2020) Responsive Polymer Brush Design and Emerging Applications for Nanotheranostics. *Advanced Healthcare Materials*, **10**, e2000953. <https://doi.org/10.1002/adhm.202000953>
- [24] Anthi, J., Kolivo  ka, V., Holubov  , B. and Vaisocherov  -Lisalov  , H. (2021) Probing Polymer Brushes with Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Mini Review. *Biomaterials Science*, **9**, 7379-7391. <https://doi.org/10.1039/d1bm01330k>
- [25] Brittain, W.J. and Minko, S. (2007) A Structural Definition of Polymer Brushes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **45**, 3505-3512. <https://doi.org/10.1002/pola.22180>
- [26] Edmondson, S., Osborne, V.L. and Huck, W.T.S. (2004) Polymer Brushes via Surface-Initiated Polymerizations. *Chemical Society Reviews*, **33**, 14-22. <https://doi.org/10.1039/b210143m>
- [27] Zhou, F. and Huck, W.T.S. (2006) Surface Grafted Polymer Brushes as Ideal Building Blocks for "Smart" Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 3815-3823. <https://doi.org/10.1039/b606415a>
- [28] Chen, T., Ferris, R., Zhang, J., Ducker, R. and Zauscher, S. (2010) Stimulus-Responsive Polymer Brushes on Surfaces: Transduction Mechanisms and Applications. *Progress in Polymer Science*, **35**, 94-112. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.11.004>
- [29] Uhlmann, P., Ionov, L., Houbenov, N., Nitschke, M., Grundke, K., Motornov, M., *et al.* (2006) Surface Functionalization by Smart Coatings: Stimuli-Responsive Binary Polymer Brushes. *Progress in Organic Coatings*, **55**, 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.014>
- [30] Chen, Q.C. (2021) Surface-Initiated Ring-Opening Metathesis Polymerization (SI-ROMP): History, General Features, and Applications in Surface Engineering with Polymer Brushes. *International Journal of Polymer Science*, **2021**, Article 6677049.
- [31] Yin, L., Liu, L. and Zhang, N. (2021) Brush-Like Polymers: Design, Synthesis and Applications. *Chemical Communications*, **57**, 10484-10499. <https://doi.org/10.1039/d1cc03940g>
- [32] Boven, G., Oosterling, M.L.C.M., Challa, G. and Jan Schouten, A. (1990) Grafting Kinetics of Poly (Methyl

- Methacrylate) on Microparticulate Silica. *Polymer*, **31**, 2377-2383. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90327-u](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90327-u)
- [33] Baum, M. and Brittain, W.J. (2002) Synthesis of Polymer Brushes on Silicate Substrates via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Technique. *Macromolecules*, **35**, 610-615. <https://doi.org/10.1021/ma0112467>
- [34] Tu, H., Heitzman, C.E. and Braun, P.V. (2004) Patterned Poly(n-Isopropylacrylamide) Brushes on Silica Surfaces by Microcontact Printing Followed by Surface-Initiated Polymerization. *Langmuir*, **20**, 8313-8320. <https://doi.org/10.1021/la049663a>
- [35] Xiao, D. and Wirth, M.J. (2002) Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide on Silica. *Macromolecules*, **35**, 2919-2925. <https://doi.org/10.1021/ma011313x>
- [36] Bontempo, D., Tirelli, N., Feldman, K., Masci, G., Crescenzi, V. and Hubbell, J.A. (2002) Atom Transfer Radical Polymerization as a Tool for Surface Functionalization. *Advanced Materials*, **14**, 1239-1241. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020903\)14:17<1239::aid-adma1239>3.0.co;2-p](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020903)14:17<1239::aid-adma1239>3.0.co;2-p)
- [37] Osypova, A., Dübner, M. and Panzarasa, G. (2020) Oscillating Reactions Meet Polymers at Interfaces. *Materials*, **13**, Article 2957. <https://doi.org/10.3390/ma13132957>
- [38] Torbensen, K., Rossi, F., Ristori, S. and Abou-Hassan, A. (2017) Chemical Communication and Dynamics of Droplet Emulsions in Networks of Belousov-Zhabotinsky Micro-Oscillators Produced by Microfluidics. *Lab on a Chip*, **17**, 1179-1189. <https://doi.org/10.1039/c6lc01583b>
- [39] Yoshida, R., Takahashi, T., Yamaguchi, T. and Ichijo, H. (1996) Self-Oscillating Gel. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 5134-5135. <https://doi.org/10.1021/ja9602511>
- [40] Valles, D.J., Zholdassov, Y.S. and Braunschweig, A.B. (2021) Evolution and Applications of Polymer Brush Hypersurface Photolithography. *Polymer Chemistry*, **12**, 5724-5746. <https://doi.org/10.1039/d1py01073e>
- [41] Reese, C.J. and Boyes, S.G. (2021) New Methods in Polymer Brush Synthesis: Non-Vinyl-Based Semiflexible and Rigid-Rod Polymer Brushes. *Progress in Polymer Science*, **114**, Article 101361. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101361>
- [42] Eskandari, P., Abousalman-Rezvani, Z., Roghani-Mamaqani, H. and Salami-Kalajahi, M. (2021) Polymer-Functionalization of Carbon Nanotube by in Situ Conventional and Controlled Radical Polymerizations. *Advances in Colloid and Interface Science*, **294**, Article 102471. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102471>
- [43] Yang, R., Wang, X., Yan, S., Dong, A., Luan, S. and Yin, J. (2021) Advances in Design and Biomedical Application of Hierarchical Polymer Brushes. *Progress in Polymer Science*, **118**, Article 101409. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101409>
- [44] Geurds, L., Lauko, J., Rowan, A.E. and Amiralian, N. (2021) Tailored Nanocellulose-Grafted Polymer Brush Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 17173-17188. <https://doi.org/10.1039/d1ta03264j>
- [45] Li, Z., Tang, M., Liang, S., Zhang, M., Biesold, G.M., He, Y., *et al.* (2021) Bottlebrush Polymers: From Controlled Synthesis, Self-Assembly, Properties to Applications. *Progress in Polymer Science*, **116**, Article 101387. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101387>
- [46] Szczepaniak, G., Fu, L., Jafari, H., Kapil, K. and Matyjaszewski, K. (2021) Making ATRP More Practical: Oxygen Tolerance. *Accounts of Chemical Research*, **54**, 1779-1790. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00032>
- [47] Ślusarczyk, K., Flejszar, M. and Chmielarz, P. (2021) Less Is More: A Review of ML-Scale of SI-ATRP in Polymer Brushes Synthesis. *Polymer*, **233**, Article 124212. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124212>
- [48] Field, R.J., Koros, E. and Noyes, R.M. (1972) Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *Journal of the American Chemical Society*, **94**, 8649-8664. <https://doi.org/10.1021/ja00780a001>
- [49] Matyjaszewski, K., Dong, H., Jakubowski, W., Pietrasik, J. and Kusumo, A. (2007) Grafting from Surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the Presence of Air. *Langmuir*, **23**, 4528-4531. <https://doi.org/10.1021/la063402e>
- [50] Braunecker, W.A. and Matyjaszewski, K. (2007) Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Progress in Polymer Science*, **32**, 93-146. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>
- [51] Masuda, T., Akimoto, A.M., Nagase, K., Okano, T. and Yoshida, R. (2015) Design of Self-Oscillating Polymer Brushes and Control of the Dynamic Behaviors. *Chemistry of Materials*, **27**, 7395-7402. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03228>
- [52] Milner, S.T. (1991) Polymer Brushes. *Science*, **251**, 905-914. <https://doi.org/10.1126/science.251.4996.905>
- [53] Masuda, T., Hidaka, M., Murase, Y., Akimoto, A.M., Nagase, K., Okano, T., *et al.* (2013) Self-Oscillating Polymer Brushes. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 7468-7471. <https://doi.org/10.1002/anie.201301988>
- [54] Homma, K., Masuda, T., Akimoto, A.M., Nagase, K., Itoga, K., Okano, T., *et al.* (2017) Fabrication of Micropatterned Self-Oscillating Polymer Brush for Direction Control of Chemical Waves. *Small*, **13**, Article 1700041. <https://doi.org/10.1002/sml.201700041>

-
- [55] Epstein, I.R. (2014) Coupled Chemical Oscillators and Emergent System Properties. *Chemical Communications*, **50**, 10758-10767. <https://doi.org/10.1039/c4cc00290c>
- [56] Agladze, K., Aliev, R.R., Yamaguchi, T. and Yoshikawa, K. (1996) Chemical Diode. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 13895-13897. <https://doi.org/10.1021/jp9608990>
- [57] Homma, K., Ohta, Y., Minami, K., Yoshikawa, G., Nagase, K., Akimoto, A.M., *et al.* (2021) Autonomous Nanoscale Chemomechanical Oscillation on the Self-Oscillating Polymer Brush Surface by Precise Control of Graft Density. *Langmuir*, **37**, 4380-4386. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00459>
- [58] Ito, Y., Hara, Y., Uetsuka, H., Hasuda, H., Onishi, H., Arakawa, H., *et al.* (2006) AFM Observation of Immobilized Self-Oscillating Polymer. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 5170-5173. <https://doi.org/10.1021/jp060284v>
- [59] Masuda, T., Akimoto, A.M., Nagase, K., Okano, T. and Yoshida, R. (2016) Artificial Cilia as Autonomous Nanoactuators: Design of a Gradient Self-Oscillating Polymer Brush with Controlled Unidirectional Motion. *Science Advances*, **2**, e1600902. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600902>
- [60] Masuda, T., Akimoto, A.M., Furusawa, M., Tamate, R., Nagase, K., Okano, T., *et al.* (2018) Aspects of the Belousov-Zhabotinsky Reaction Inside a Self-Oscillating Polymer Brush. *Langmuir*, **34**, 1673-1680. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03929>
- [61] Homma, K., Masuda, T., Akimoto, A.M., Nagase, K., Okano, T. and Yoshida, R. (2019) Stable and Prolonged Autonomous Oscillation in a Self-Oscillating Polymer Brush Prepared on a Porous Glass Substrate. *Langmuir*, **35**, 9794-9801. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00928>