

多巴胺改性 UHMWPE 粉末对环氧 涂层韧性及摩擦性能的影响

胡伟炜^{1,2}, 赵文杰^{1,3}, 曹慧军¹, 曾志翔¹, 张 昕^{1,3}, 乌学东^{1*}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波市海洋防护材料与工程技术重点实验室, 宁波 浙江 315201;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;

3. 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, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 利用多巴胺氧化自聚合性质改性超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 粉末惰性表面, 制备得到改性粉末, 并添加于环氧树脂中制备成耐磨环氧涂层, 同时与添加未改性 UHMWPE 粉末的环氧涂层对比. 采用扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (IR) 表征改性粉末表面形貌和化学元素状态, 利用摩擦磨损试验机测试环氧涂层表面的摩擦系数和磨损率. 结果表明: 改性粉末表面黏附 1 层含极性基团的聚多巴胺, 能够与环氧树脂发生反应而固化在涂层中, 相容性增强. 改性粉末表面 O、C 元素相对含量比较 O/C 和 N/C 值随改性时间延长而增大, 在 5 h 时趋于稳定. 当改性粉末添加量从 6.7% 增至 20% 时, 环氧涂层的抗冲击性能增强, 摩擦系数和磨损率随之降低, 改善了涂层的摩擦学性能, 而且效果优于添加未改性粉末的涂层.

关键词: UHMWPE; 多巴胺; 表面改性; 环氧树脂; 摩擦磨损性能; 韧性

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2012)05-0435-09

Effects of Dopamine – modifed UHMWPE Powders on the Toughness and Tribological Properties of Epoxy Coating

HU Wei – wei^{1,2}, ZHAO Wen – jie^{1,3}, CAO Hui – jun¹, ZENG Zhi – xiang¹,
ZHANG Xin^{1,3}, WU Xue – dong^{1*}

(1. Ningbo Key Laboratory of Marine Protection Materials, Ningbo Institute of Material Technology & Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. State Key Laboratory of Solid Lubrication,

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Dopamine is used to modify the inert surface of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powders for its oxidative self – polymerical property. The compatibility between powders and epoxy resin is enhanced and then epoxy coatings with excellent anti – wear and tough properties are prepared. Scanning electron microscope, X – ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy are utilized to characterize the surface morphology and the chemical states of the

Received 21 May 2012, revised 25 July 2012, accepted 7 September 2012, available online 28 September 2012.

* Corresponding author. E – mail: xdwu@nimte.ac.cn, Tel: +86 – 574 – 87914083.

The project was supported by National High – Tech Research and Development Program of China (863) (2009AA034605), Ningbo Municipal Nature Science Foundation (2011A610098), Open Fund of the State Key Laboratory of Solid lubrication Chinese Academy of Sciences (1004&1104) and Innovation Team Project of Ningbo.

国家高技术研究发展计划项目(863)(2009AA034605)、宁波自然科学基金(2011A610098)、固体润滑国家重点实验室(中国科学院兰州化学物理研究所)开放课题(1004&1104)和宁波创新团队资助。

dopamine - modified powders. Tribological tester is utilized to evaluate the friction coefficient and wear rate of the epoxy coatings. Results show that a polydopamine layer which is full of polar groups adhered on the surface of dopamine - modified powders. This layer reacts with the epoxy resin and this enhances the compatibility. The ratios of O to C and N to C on the surface of dopamine - modified powders first increase with the modification time and then reach a maximum at a modification time of 5 h. The impact - resistance performance of epoxy coating is enhanced by increasing the dopamine - modified powder content from 6.7% to 20%. In addition, friction coefficient and wear rate are also decreased. The comprehensive performance of epoxy coating with dopamine - modified powders is better than the one with unmodified powders.

Key words: UHMWPE, dopamine, surface modification, epoxy resin, tribological properties, toughness

环氧树脂具有强黏附力、优良力学性能、耐酸碱和耐溶剂等优点,被广泛应用于工程涂料中^[1-3]。但是环氧树脂固化后交联度较高,涂层韧性较差,导致表面耐摩擦磨损性能无法达到应用要求。因而需要添加耐磨物质^[4-5],如 ZnO^[6]、Al₂O₃^[7-8]、MoS₂^[9]、石墨^[10]等,以改善环氧涂层的耐磨性能。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的极大分子量和柔顺的线性结构特点赋予其强耐磨性、自润滑、低摩擦系数和高韧性等优点,是1种优异的润滑材料^[11-12]。因此其粉末可作为填料^[13]加入到环氧树脂中,增强涂层的耐磨性和韧性。而UHMWPE分子链中只有—CH₂—结构,表面无极性基团,与环氧树脂相容性差,容易被剥离^[6-7]。因此,需要对其进行表面改性才能得到实际应用。

海洋污损生物^[14],如贻贝、藤壶等,可以牢牢黏附在船体表面。这种强生物黏附能力来源于足印蛋白(Mefp)中聚多巴胺类物质^[15]。多巴胺在碱性溶液中氧化自聚合反应生成聚多巴胺,可黏附在现已知的任何材料表面^[16]。聚多巴胺中含有大量—OH和—NH—极性基团,因而可将多巴胺作为1种高效表面改性剂,增加材料表面极性基团含量,继而增强相容性。

本文利用多巴胺氧化自聚合性质,对UHMWPE粉末进行表面改性,制备得到改性粉末,并添加至环氧树脂中制备成耐磨涂层,同时与添加未改性UHMWPE的环氧涂层对比。采用扫描电镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)考察多巴胺活化时间对粉末改性效果的影响,同时分析改性粉末在涂层中的存在状态。利用摩擦磨损试验机评价涂层表面摩擦性能,并探讨粉末添加量对环氧涂层摩擦磨损性能的影响,同时分析其耐磨增韧机理。

1 实验部分

1.1 原料

UHMWPE(粒径60~100 μm,重均分子量约

200万)粉末自制。多巴胺盐酸盐(DA, C₈H₁₁NO₂·HCl, AR)购买自Sigma - Aldrich,不经纯化直接使用。三羟甲基氨基甲烷(Tris, C₄H₁₁NO₃, BR)、浓盐酸(HCl, 36%~38%, AR)、氢氧化钠(NaOH, AR)、丙酮(C₃H₆O, AR)、溴化钾(KBr, AR)均购自国药集团化学试剂有限公司,不经纯化直接使用。KBr经过300℃以上高温煅烧后置于干燥器中保存。去离子水(电阻率为0.5~0.8 μS/cm)为自制。

环氧树脂AEP512A(A胶,环氧E-51)和AEP512B(B胶,异佛尔酮二胺IPDA)购买自宁波欧迅化学新材料技术有限公司。载玻片(尺寸规格为25.4 mm×76.2 mm)购买自上海精轮工业玻璃有限公司,使用时用氧化铝防水砂纸(先锋No 100)打磨表面。马口铁片(49 mm×130 mm)为市售,使用时表面需用丙酮清洗,晾干。

1.2 多巴胺改性UHMWPE粉末的制备

使用200目筛子筛选出合适尺寸的UHMWPE粉末,再用丙酮超声洗涤1 h,过滤后经30℃真空烘干。将50 mL, 0.1 mol/L Tris溶液和14.7 mL, 0.1 mol/L HCl溶液混合,加去离子水定容到100 mL,得到pH为8.5的Tris - HCl缓冲溶液。再加入DA配制成2 g/L的DA缓冲溶液。

按1 g UHMWPE粉末与10 mL DA缓冲液比例混合,在室温下搅拌反应0.5~24 h。取出用纱布过滤,用流动的去离子水冲洗直至滤液变澄清为止,将滤饼置于80℃热风烘箱中烘干即得多巴胺改性UHMWPE粉末。

1.3 环氧涂层的制备

10 g环氧A胶、5 g环氧B胶和0~3 g未改性粉末或改性粉末混合,用高速搅拌机在1 000 r/min转速下搅拌5 min至混合均匀,放于真空烘箱中常温抽真空0.5 h除去气泡。用画笔蘸取适量涂料,涂抹在载玻片和马口铁片表面。静置待表面涂层流平后放于80℃热风烘箱中固化1 h,再将温度升至100℃固化4 h。

1.4 改性粉末和环氧 E-51 反应

10 g 环氧 A 胶和 3 g 改性粉末混合高速搅拌均匀,按照涂层的制备步骤进行热处理,收集铁片上的混合物,依次用乙醇和丙酮反复洗涤后过滤,洗涤至滤液滴加水不会出现白色浑浊为止,再于 80 °C 热风烘箱中烘干。

1.5 性能测试与表征

未改性和多巴胺改性粉末的傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 由美国 Thermo Scientific Nicolet6700 红外谱仪测试得到。粉末和环氧涂层断面表面形貌由日本 Hitachi 公司的 S-4800 扫描电镜 (SEM) 拍摄得到,测试前粉末表面喷涂 1 层金,涂层断面表面喷涂 1 层铂,以增强导电性能。粉末表面 X 射线光电子能谱 (XPS) 由日本 Shimadzu 公司的 Kratos AXIS UTLTRADLD 多功能 X 射线光电子能谱仪测试得到,所有元素的结合能以 C1s (284.6 eV) 为基准进行校正。

所制备涂层的摩擦性能由韩国 J&L Tech 公司的 JL TB-02 摩擦磨损试验机测试得到。摩擦接触形式为球-盘接触,上试样为 $\phi 6$ mm 的 Cr15 轴承钢珠。参数设置如下:载荷 10 N,旋转半径 2.5 mm,旋转线速度 180 mm/s,总摩擦距离 216 m。磨痕形貌由德国 Leica 公司的 DM2500 M 荧光金相显微镜拍摄得到。表面硬度由 QHQ-A 型便携式铅笔划痕仪测试得到。涂层冲击性能由漆膜冲击测试仪测试得到,重锤质量为 1 kg,钢珠直径为 15 mm,冲击方式为正向冲击。

2 结果与讨论

2.1 多巴胺改性前后 UHMWPE 粉末表面形貌和化学元素的变化

多巴胺在碱性溶液中发生氧化、环化等反应生成二羟基吡啶类物质,然后在氢氧根作用下发生自聚合反应生成褐色的聚多巴胺。UHMWPE 粉末经过多巴胺活化后,颜色从白色变为褐色,说明其表面黏附上 1 层聚多巴胺。从图 1(a) 中 UHMWPE 粉末表面形貌可以看出:粉末颗粒形状不规则,由多个更小的颗粒聚集成。放大小颗粒的交界处[见图 1(b),即图 1(a) 中圆圈位置为取样点,下同]可以看到,小颗粒之间由丝状物连接起来,并构成网状结构,这是 UHMWPE 在合成时受到剪切力作用而生成的伸直链晶^[17]。从图 1(c 和 e) 中可以看到低倍率下多巴胺改性 UHMWPE 粉末表面形貌与未改性粉末没有明显的区别。而局部放大粉末颗粒表面可看到,当改

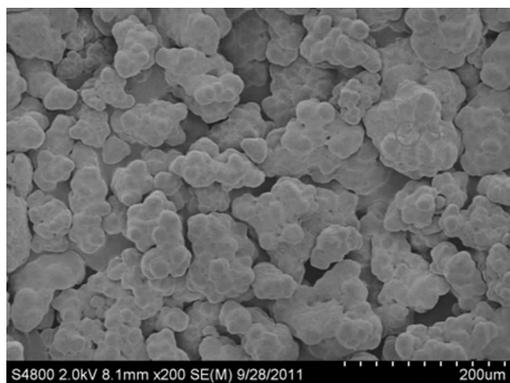
性时间为 0.25 h 时,小颗粒交界处表面附着薄膜一样的物质[图 1(d)];而当改性时间为 24 h 时,小颗粒交界处同样覆盖上 1 层较厚的膜,但形貌没有发生明显的变化[见图 1(f)]。其他改性时间下制备得到的改性粉末表面形貌类似,不再一一列举。以上结果说明经过多巴胺活化后,粉末表面黏附上 1 层聚多巴胺。

粉末改性前后表面的 XPS 结果如图 2 所示。图 2(a) 是未改性粉末的 XPS 全谱谱图,谱图中出现 C1s (284.6 eV)、Si2p (102 eV) 和 O1s (532 eV) 相关的峰,Si 元素和 O 元素主要是残留的引发剂和本身存在的抗氧化剂迁移到表面以及表面氧化造成的^[18]。另外,谱图中还出现了较强的 Ca2p (346.4 eV) 峰和微弱的 Cl2p (197.6 eV) 峰,这可能是环境中少量 CaCl₂ (如自来水) 等杂质黏附在表面上造成的。对 C1s 核心能级扫描谱图进行分峰拟合处理可发现 C—O 基团 (285.8 eV) 和 C=O 基团 (288.5 eV) 的峰,这说明抗氧化剂或引发剂中含有羟基或羰基等基团,表面氧化也生成少量含氧基团。

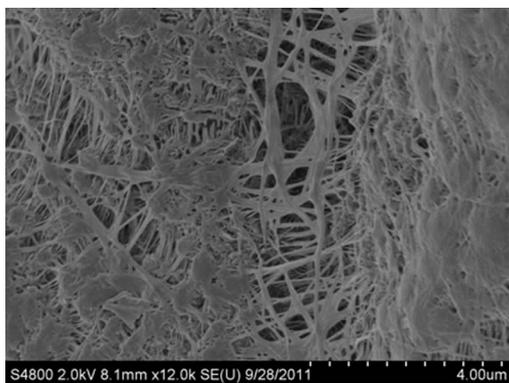
图 2(b) 是活化 5 h 后粉末表面的 XPS 全谱谱图,对比未改性粉末,除了本来就存在的 C、O、Ca 和 Cl 元素外,改性粉末表面出现了较强的 N1s 的峰。对 C1s 的核心能级扫描谱图进行分峰拟合可得 C—N 基团 (284.6 eV) 的峰,而且出现了 C=N 基团,叠加到 C—O 峰上造成峰位置向高结合能处移动了 0.4 eV。另外,未改性粉末表面酯结构中的 C=O 基团的峰消失,出现酮结构中的 C=O 基团 (287.6 eV) 的峰。以上谱图变化表明改性粉末表面黏附上 1 层聚多巴胺。

2.2 改性时间对粉末表面化学元素含量的影响

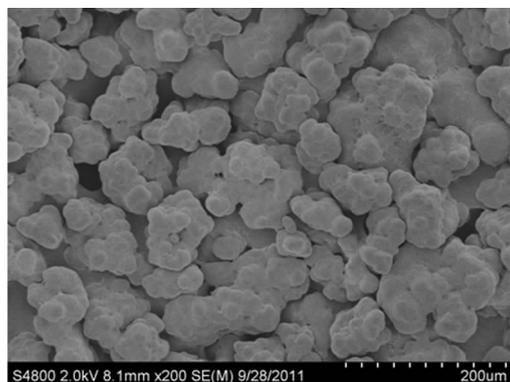
不同多巴胺改性时间会影响粉末表面各元素含量,图 3 为粉末表面各种元素的相对含量比随改性时间变化曲线。从图 3 中可以看到:N/C 值和 O/C 值随着改性时间延长先增大然后趋于稳定不变,活化 5 h 时达到最大值,而杂质元素 X/C 值则没有发生明显变化,这是因为延长改性时间粉末表面沉积的聚多巴胺量越多。但是由于聚多巴胺会少量溶解在碱性溶液中,达到一定厚度后不断剥离脱落形成碎片,表面的聚多巴胺膜不再生长,同时溶液中多巴胺已经反应完全,不能再生成新的聚多巴胺,因而表面无法继续沉积聚多巴胺,各化学元素含量达到稳定。Bernsmann 等^[19]在二氧化硅表面进行多巴胺氧化自聚合,得到类似的结论。综上所述,多巴胺改性 5 h,UHMWPE 粉末表面的活性基团含量最多,改性



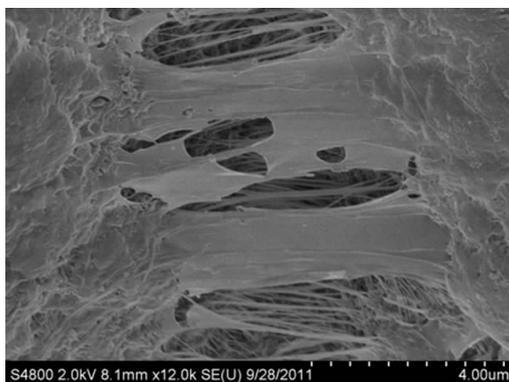
(a) Unmodified powders



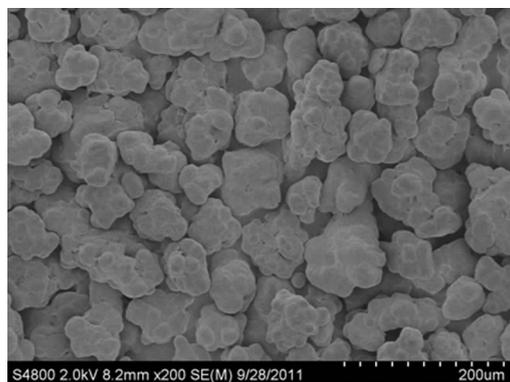
(b) Part of unmodified powders



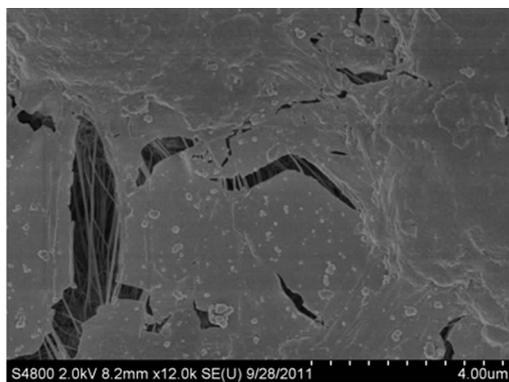
(c) Modified powders (0.25 h)



(d) Part of modified powders (0.25 h)



(e) Modified powders (24 h)



(f) Part of modified powders (24 h)

Fig. 1 Typical SEM micrographs of unmodified UHMWPE powders and dopamine - modified UHMWPE powders with different modification times

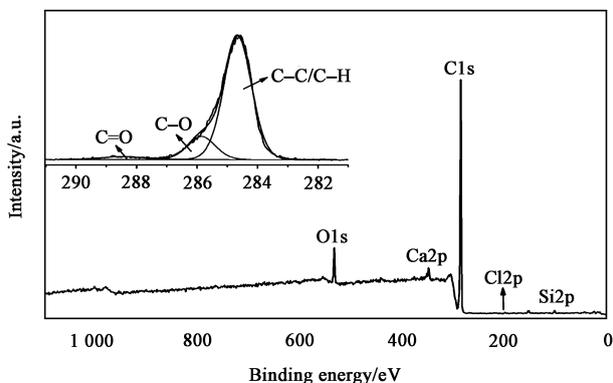
图1 未改性 UHMWPE 粉末以及分别经过 0.25 和 24 h 的改性后 UHMWPE 粉末 SEM 照片

效果最佳.

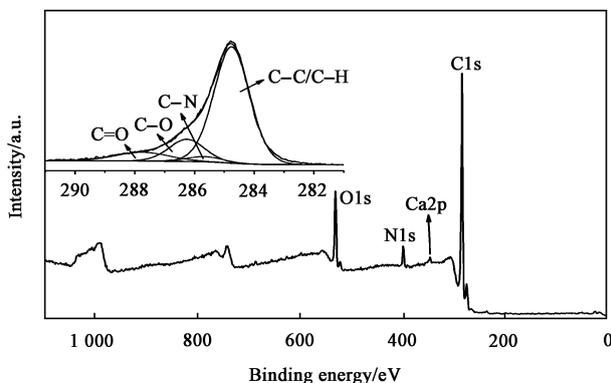
2.3 环氧 E-51 和多巴胺改性粉末表面反应

多巴胺改性粉末,表面黏附上 1 层富含羟基和胺类基团聚多巴胺,可以和环氧基团进行反应.从图 4 中红外谱图可知:对比未改性粉末,多巴胺活化 5 h 后粉末的红外谱图中在 3400 cm^{-1} 左右出现很强的 O—H 伸缩振动峰①,在 $1510\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ 出现酰胺 II 带的 C=N 和 N—H 伸缩振动峰③,但是含

量过少导致峰强度不高.改性粉末与环氧 E-51 反应后,其红外谱图在 1630 cm^{-1} 出现 1 个较强的吸收峰②,该位置是 N—C=C 或 O—C=C 结构中不饱和键的伸缩振动峰,来源—OH 脱水形成的不饱和键.而 1115 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 两处出现新的吸收峰:前者是 C—O 的伸缩振动峰④,来源于环氧基团与—OH 反应开环得到的 C—O 键;后者是酚羟基中=C—O 的伸缩振动峰⑤,不饱和键



(a) Unmodified powders



(b) Modified powders (5 h)

Fig. 2 XPS survey spectra and C1s core-level spectra of unmodified UHMWPE powders and dopamine-modified UHMWPE powders with a modification time of 5h

图 2 未改性 UHMWPE 粉末和经多巴胺活化 5 h 后 UHMWPE 粉末表面 XPS 全谱、扫描谱图和 C1s 核心能级扫描谱图

的诱导使得振动峰向低波数移动. 以上红外结果说明:环氧 E-51 中的环氧基团和改性粉末表面的聚多巴胺中—OH 和—NH—反应,以接枝方式链接在粉末表面.

落锤高度大于添加未改性粉末的涂层,说明添加改性粉末后涂层的抗冲击性能更佳.

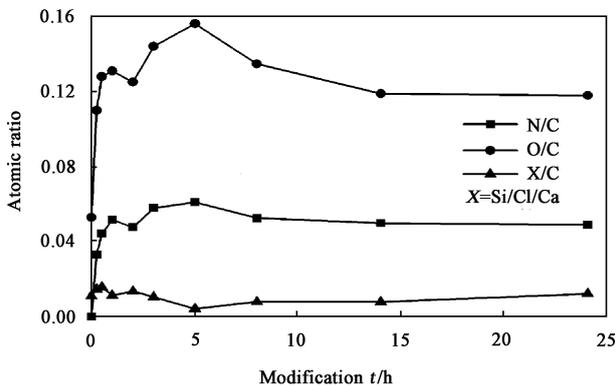


Fig. 3 The ratios of N to C, O to C and X to C as a function of dopamine modification time

图 3 N 元素、O 元素和杂质元素 X 与 C 元素相对含量比随多巴胺改性时间的变化曲线

2.4 不同粉末添加量对环氧涂层抗冲击性能的影响

UHMWPE 粉末作为填料添加到环氧涂料中,其涂层厚度为 500 ~ 800 μm 不等且无明显规律. 添加粉末后并不影响涂层表面形貌,但影响涂层的抗冲击强度. 如图 5 所示,原始的环氧涂层落锤冲击高度为 70 cm. 但添加少量 (3.3% ~ 6.7%) 粉末后,涂层的冲击高度均降低,说明环氧涂层的韧性变差,添加 UHMWPE 粉末降低了涂层的冲击强度. 当添加的粉末量增至 13.3% ~ 20% 时,落锤冲击高度增大且大于原始的涂层,但添加改性粉末的涂层承受的

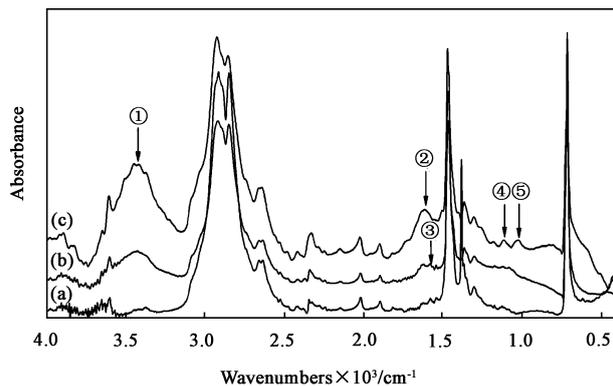


Fig. 4 FTIR spectra of (a) unmodified UHMWPE powders, (b) dopamine-modified UHMWPE powders with modification time of 5h and (c) dopamine-modified

UHMWPE powders after reacted with epoxy E-51
图 4 (a)未改性 UHMWPE 粉末、(b)多巴胺改性 5 h 的 UHMWPE 粉末和(c)与环氧 E-51 反应的改性 UHMWPE 粉末的红外谱图

图 6 是涂层断口处未改性粉末和改性粉末在涂层中的结合状态. 从图 6 中可知:由于未改性粉末和环氧树脂之间相容性差,涂层断裂时粉末与环氧之间产生很大的剥离空隙,粉末容易被剥落下来. 而改性粉末与环氧树脂之间相容性好,而且能与环氧相互反应,因而涂层发生断裂时粉末与环氧之间剥离间隙很小,在间隙中还能观察到一丝丝相连的物质,粉末较难被剥落下来.

环氧涂层的抗冲击强度变化是粉末在树脂中

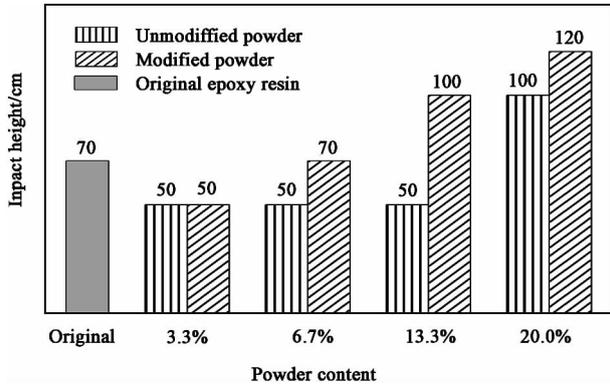


Fig. 5 The influence of UHMWPE powder content on the impact performance of epoxy coatings

图5 不同 UHMWPE

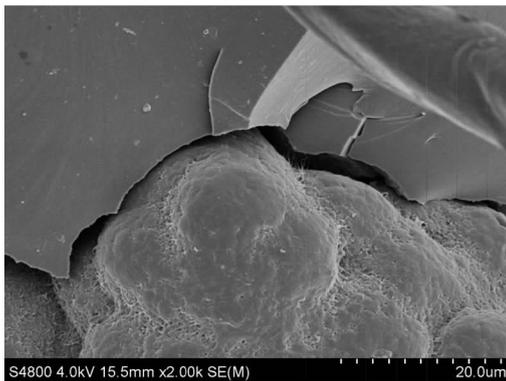
粉末添加量对环氧涂层抗冲击性能的影响

的状态不同造成的. 未改性粉末表面惰性无活性基团, 与树脂之间只有范德华力作用. 涂层受到冲击时, 形状不规则的未改性粉末颗粒加剧应力集中效应促使树脂分子链断裂, 同时范德华力被破坏, 受周围树脂挤压导致整个粉末粒子发生位移而留下空

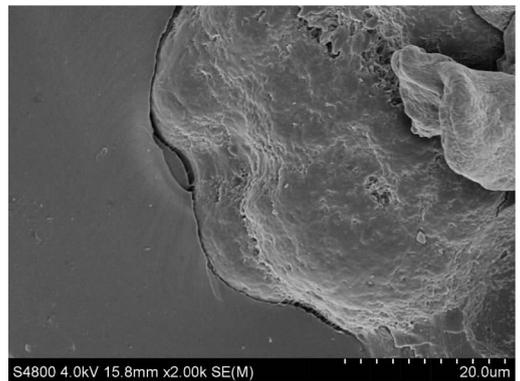
腔, 加剧了涂层破碎, 如图 6(a) 中所示. 当添加较大量粉末时, 粉末发生弹性形变吸收较多冲击能量, 能量以弹性势能形式储存在粉末中, 再随着形变恢复而缓慢释放出去, 因而涂层韧性变好. 而改性粉末如前文中证实, 粉末与树脂以化学键或氢键桥接状态连接. 除了弹性形变吸收冲击能量外, 粉末与树脂之间的化学键或氢键起到很大作用. 这些桥接的键大多是 $C-O-C$ 、 $-O \cdots H-$ 、 $C-N-C$ 或 $-N \cdots H-$ 之类内旋转容易的键, 受到冲击时部分桥接键如同弹簧一样通过改变自身的键长来吸收部分冲击能量, 另有一部分键则发生断裂将冲击能量转化为化学能. 因此改性粉末可以改善环氧树脂本身较差的抗冲击性能, 而且效果优于未改性粉末.

2.5 粉末添加量对环氧涂层表面摩擦性能的影响

添加 UHMWPE 粉末后, 环氧涂层表面的硬度没有发生明显变化, 铅笔硬度均为 H, 局部位置可达到 2H, 这是因为粉末嵌在树脂中, 并未出现在涂层表面, 不会影响表面的硬度. 但是环氧涂层的摩擦行为发生了显著的变化, 如图 7 所示, 未添加粉末的环



(a) Added with unmodified powders



(b) Added with modified powders (5 h)

Fig. 6 SEM micrographs of the fractures of epoxy coatings added with unmodified and dopamine-modified UHMWPE powders with a modification time of 5 h

图6 未改性和添加 20% 多巴胺改性 5 h 的 UHMWPE 粉末的环氧涂层断面扫描电镜图

氧涂层表面摩擦状况很糟糕, 摩擦系数较大且摩擦极不稳定, 摩擦曲线出现大幅度波动. 而添加粉末后, 较差的摩擦状况得到稳定, 摩擦曲线变得平滑无大幅度波动, 摩擦系数也降低了很多. 而且随着摩擦进行, 摩擦系数进一步降低, 但是改性粉末降低摩擦系数程度要大于未改性粉末. 从图 8 中可知: 添加 20% 的粉末后, 涂层表面摩擦系数从原先的 0.43 降至 0.34, 降低幅度很大.

添加未改性粉末和改性粉末的涂层摩擦系数随添加量的变化有所不同. 结合图 7 和图 8 可知: 相较

于未改性粉末, 添加改性粉末的环氧涂层的摩擦系数明显降低了. 在摩擦前期 (300 ~ 400 s), 前者的摩擦系数随粉末含量增大有增大的趋势, 而后者的摩擦系数在摩擦前期随粉末含量增大有减小的趋势.

环氧树脂等聚合物表面的摩擦主要是黏着摩擦, 摩擦系数较高, 摩擦时剥离出来的碎片造成摩擦不稳定^[20-21]. UHMWPE 粉末具有非常好的自润滑性, 在摩擦时, 涂层中的粉末承受着钢球与涂层以及转移膜与涂层之间摩擦^[22], 起到润滑剂作用, 因而摩擦系数不断降低. 但是未改性粉末与树脂之间以

范德华力结合,在摩擦过程中很容易被剥离出来,添加量增加时剥离出来的粉末增多,反而增大了表面摩擦.

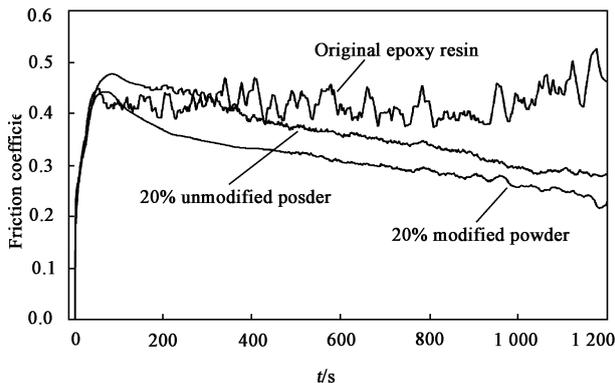


Fig. 7 Frictional traces of epoxy coatings with 20% unmodified and dopamine - modified

UHMWPE powders with modification time of 5 h

图 7 添加 20% 未改性及改性 5 h 的 UHMWPE 粉末后环氧涂层表面的摩擦系数随摩擦时间的变化

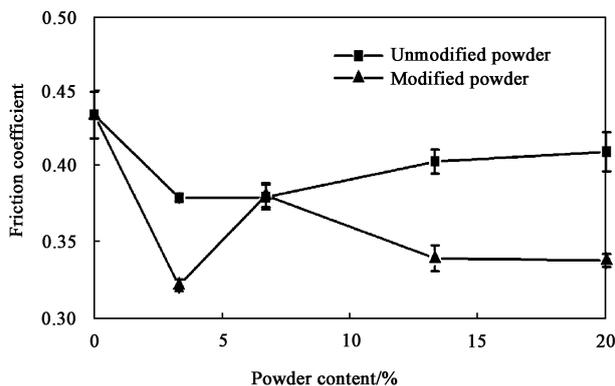


Fig. 8 Friction coefficient of epoxy coatings vs UHMWPE powder content in sliding time of 300 to 400 s

图 8 摩擦前期(300~400 s)环氧涂层表面的摩擦系数随 UHMWPE 粉末添加量的变化曲线

2.6 粉末添加量对环氧涂层表面磨损状况的影响

在 10 N 的载荷下,涂层表面受到钢球长时间高速摩擦,出现严重的磨损.在涂层磨痕图像中随机挑选 10 个位置测量磨痕的宽度,计算平均值求出磨痕平均宽度.图 9 中磨痕的荧光显微镜图像可得,原始的环氧涂层表面磨损情况很严重,磨痕平均宽度高达 1 006 μm .添加未改性粉末后磨损情况得到改善,添加量为 3.3% 时表面磨痕平均宽度降低到 807 μm .但是随着粉末添加量增大,磨痕的宽度反而变大,添加量为 20% 时磨痕平均宽度升至 890 μm .添加改性粉末后磨损情况同样得到改善,但是随添加

量的变化情况刚好与前者相反.添加量为 3.3% 时磨痕平均宽度降低到 892 μm ,添加量为 20% 时磨痕平均宽度继续降低到 775 μm ,磨损程度进一步减缓.

涂层的磨损率由公式(1)计算得到,其中 W_R 为涂层磨损率, S 为磨痕平均宽度, A 为磨痕面积, R 为旋转半径, N 为载荷值, L 为总摩擦距离.

$$W_R = \frac{A}{NL} = \frac{2\pi RS}{NL} \quad (1)$$

如图 10 所示,不管是添加改性粉末还是未改性粉末,涂层磨损率均出现很大程度的降低.粉末添加量为 3.3% 时,磨损率从原来 0.045 9 $\text{mm}^2/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降低到 0.036 9 $\text{mm}^2/(\text{N} \cdot \text{m})$ (未改性粉末)和 0.040 7 $\text{mm}^2/(\text{N} \cdot \text{m})$ (改性粉末).当粉末添加量增大时,添加未改性粉末的涂层磨损率随之增大,而添加改性粉末的涂层磨损率随之减小.另外在图 10 中还可发现:当粉末添加量较少时,添加未改性粉末的涂层磨损率要小于添加改性粉末的涂层,也就是说添加未改性粉末抗磨损的效果更好;而粉末添加量较多时情况刚好相反,添加未改性粉末的涂层磨损率要大于添加改性粉末的涂层,这时候添加改性粉末抗磨损的效果更好.这种变化趋势的转折点,大致在粉末添加量为 10% 左右.

上述现象可以由磨损机理来解释,原始的环氧涂层由于黏着磨损和疲劳磨损的综合作用^[23],造成严重磨损,但添加了 UHMWPE 粉末后,环氧涂层的磨损状况发生了变化.UHMWPE 的耐磨性极佳,环氧树脂相对于它来说是易被磨损物质,起到磨粒磨损作用.同时粉末自润滑性很好,又可以起到润滑作用.当涂层产生磨损时,未改性粉末容易被剥离出来,少量剥离出来的粉末在转移膜和涂层表面之间起到润滑剂的作用,自润滑作用占主导,减缓了磨损,因而磨损率较低.但是当粉末添加量增大时,大量粉末被剥离出来,产生较严重的磨粒磨损效果,使得磨损加重.但是磨损产生的环氧树脂碎片黏着在磨痕中,导致无法观察到磨粒磨损产生的犁沟.改性粉末则不同,它与环氧树脂键合在一起,很难被单独剥离出来.虽然在添加量较少时没有起到明显的润滑剂作用,造成磨损率大于添加未改性粉末的涂层.但在添加量较大时剥离的粉末量依然很少,没起到磨粒磨损作用,因而磨损率很小,减缓了表面磨损.

3 结论

a. 多巴胺有效改善了 UHMWPE 粉末表面惰

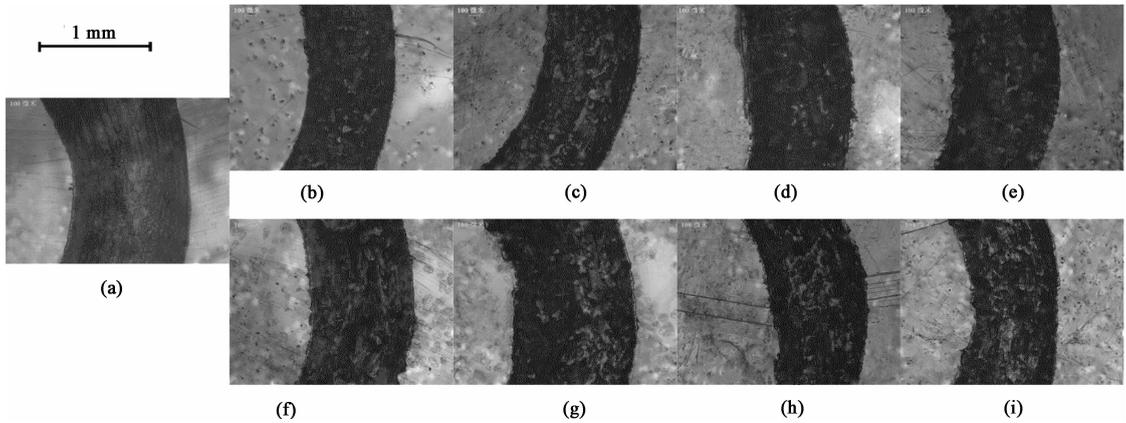


Fig. 9 Fluorescent micrography images of the worn surfaces of epoxy coatings without UHMWPE powders , with 3.3% , 6.7% , 13.3% , 20% unmodified UHMWPE powders (b ~ e) and dopamine - modified UHMWPE powders with modification time of 5h (g ~ i)

图9 未添加 UHMWPE 粉末(a)和添加量分别为 3.3%、6.7%、13.3%、20% 未改性 UHMWPE 粉末(b~e)和改性 5 h 的 UHMWPE 粉末(g~i)的环氧涂层表面磨损状况图

性,增强粉末与环氧树脂之间的相容性,使得粉末不易被剥离出来。多巴胺改性时间影响粉末表面极性基团的含量,改性 5 h 后粉末表面的一OH和—NH—含量达到最大值。

但添加未改性粉末的涂层表面摩擦系数则先降低后增大,磨损率也出现类似变化趋势。

参考文献:

- [1] Chen P, Wang D Z. Epoxy resin and its applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese) [陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004].
- [2] Du J L. Evolution of lubricative and wearable coating (ii) [J]. Modern Painting & Finishing, 2001, 1: 15 - 17 (in Chinese) [杜君俐. 润滑耐磨涂层的进展 (II) [J]. 现代涂料与涂装, 2001, 1: 15 - 17].
- [3] Chen J M, Ye Y P, Dang H X. Developing situation and application of bonded solid lubricant films [J]. Tribology, 1994, 14 (2): 180 - 189 (in Chinese) [陈建敏, 冶银平, 党鸿辛. 粘结固体润滑膜及其应用 [J]. 摩擦学学报, 1994, 14 (2): 180 - 189].
- [4] He J, Li X H, Zhang Z J. Research advances in tribological modification of polymer - based composites [J]. Tribology, 2012, 32 (2): 199 - 208 (in Chinese) [何健, 李小红, 张治军. 聚合物基复合材料摩擦学改性研究新进展 [J]. 摩擦学学报, 2012, 32 (2): 199 - 208].
- [5] Su H Y, Yan J, Cui H P. Research progress in modified abrasion resistance coating [J]. Modern Painting & Finishing, 2007, 40 (7): 38 - 41 (in Chinese) [苏海燕, 闫军, 崔海萍. 改性耐磨涂层研究进展 [J]. 现代涂料与涂装, 2007, 40 (7): 38 - 41].
- [6] Hu Y H, Gao H, Liu W M, et al. Tribological and mechanical properties of nano ZnO - filled epoxy resin composites [J]. Tribology, 2003, 23 (3): 216 - 220 (in Chinese) [胡幼华, 高辉, 刘维民, 等. 纳米 ZnO / 环氧树脂复合材料的力学性能和摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (3): 216 - 220].

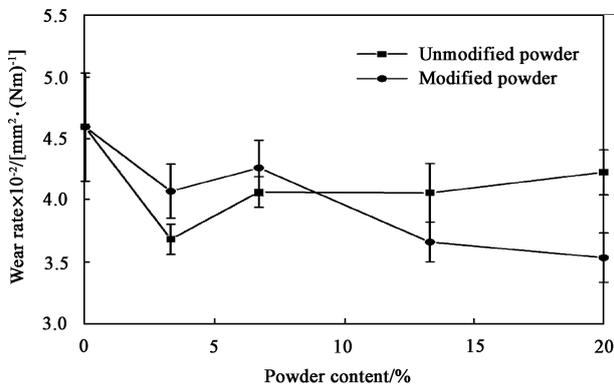


Fig. 10 Wear rates of epoxy coatings vs UHMWPE powder content

图10 环氧涂层表面磨损率随 UHMWPE 粉末添加量的变化曲线

b. 添加 UHMWPE 粉末可以稳定环氧涂层的摩擦,降低摩擦系数和磨损率. 改性粉末的总体效果优于未改性的粉末,在降低摩擦系数和磨损率同时,还增强涂层的抗冲击韧性. 而添加量较少时,未改性粉末降低磨损率效果更好,但涂层的抗冲击韧性变差。

c. UHMWPE 粉末添加量不同对环氧涂层的摩擦磨损影响效果也不同. 添加量增多时,添加改性粉末的涂层表面摩擦系数降低,磨损率也同时降低;

- [7] Shi G, Zhang M Q, Rong M R, *et al.* Tribological behavior of nanometer Al_2O_3 filled epoxy resin composites [J]. *Tribology*, 2003, 23(3): 211–215 (in Chinese) [石光, 章明秋, 荣敏锐, 等. 纳米 Al_2O_3 填充环氧树脂复合材料的摩擦学性能 [J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(3): 211–215].
- [8] Ding J, Ma J Q, Xue Q J. Dry – sliding tribological properties of isocyanate – terminated polybutadiene rubber – epoxy resin filled with nano Al_2O_3 coating [J]. *Tribology*, 2006, 26(4): 314–319 (in Chinese) [丁军, 马吉强, 薛群基. 纳米 Al_2O_3 填充端异氰酸酯基聚丁二烯 – 环氧树脂复合涂层的干滑动摩擦 [J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(4): 314–319].
- [9] Li Y, An Y L, Zhou H D, *et al.* Effect of ultraviolet irradiation on the tribological properties of MoS_2 /phenolic – epoxy resin – based bonded solid lubricant coatings [J]. *Tribology*, 2009, 29(3): 227–232 (in Chinese) [李燕, 安宇龙, 周惠娣, 等. 紫外辐照对 MoS_2 酚醛环氧树脂黏结固体润滑涂层摩擦学性能的影响 [J]. *摩擦学学报*, 2009, 29(3): 227–232].
- [10] Wang Y M, Zhou Y M, Chen J M, *et al.* Preparation and friction and wear behavior of waterborne epoxy resin – based bonded solid lubricant coatings [J]. *Tribology*, 2010, 30(6): 578–584 (in Chinese) [王月梅, 周惠娣, 陈建敏, 等. 含二硫化钼、石墨和三氧化二锑的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的摩擦磨损性能 [J]. *摩擦学学报*, 2010, 30(6): 578–584].
- [11] Sobieraj M C, Rimmac C M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2009, 2(5): 433–443.
- [12] Edidina A A, Jewett C W, Kalinowskib A, *et al.* Influence of mechanical behavior on the wear of 4 clinically relevant polymeric biomaterials in a hip simulator [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(14): 1451–1460.
- [13] Liu C Z, Wu J Q, Li J Q, *et al.* Tribological behaviours of PA/UHMWPE blend under dry and lubricating condition [J]. *Wear*, 2006, 260(1–2): 109–115.
- [14] Song Y X, Wang Z Z. Marine organisms and their adhesion – microbial, microalgal, macroalgal, mussel [J]. *China Adhesives*, 2002, 4: 48–52 (in Chinese) [宋永香, 王志政. 海洋生物及其粘附机理 – 微生物、小型海藻、巨型海藻、贻贝 [J]. *中国胶黏剂*, 2002, 4: 48–52].
- [15] Silverman H G, Roberto F F. Understanding marine mussel adhesion [J]. *Marine Biotechnology*, 2007, 9(6): 661–681.
- [16] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel – inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426–430.
- [17] Chen S X, Jin Y Z. Morphology of ultra – high molecular weight polyethylene [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1993, 2: 81–85 (in Chinese) [陈寿羲, 金永泽. 超高分子量聚乙烯的结晶形态 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1993, 2: 81–85].
- [18] Peltzer M, Wagner J R, Jimenez A. Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 87(2): 493–497.
- [19] Bernsmann F, Ball V, Addiego F, *et al.* Dopamine – melanin film deposition depends on the used oxidant and buffer solution [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2819–2825.
- [20] Bhushan B. Introduction to tribology [M]. Translated by Ge S Y. Beijing: China Machine Press, 2006: 114–230.
- [21] Myshkin N K, Petrokovets M I, Kovalev A V. Tribology of polymers: adhesion, friction, wear, and mass – transfer [J]. *Tribology International*, 2005, 38(11–12): 910–921.
- [22] Bahadur S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology [J]. *Wear*, 2000, 245(1–2): 92–99.
- [23] Hu H X, Yu S R, Wang Y H, *et al.* Study on surface chemical effects of epoxy under dry friction [J]. *Tribology*, 2007, 27(3): 241–245 (in Chinese) [胡海霞, 于思荣, 王玉辉, 等. 环氧树脂在干摩擦过程中的表面化学效应研究 [J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(3): 241–245].