

# 润湿性能对 GF/EP 复合材料表面摩擦磨损及微生物黏附行为的研究

孙家书<sup>1,2</sup> 张弛<sup>1,2</sup> 王继刚<sup>3</sup> 李忠义<sup>1,2</sup> 翟滨<sup>1,2</sup> 曹广秀<sup>1,2\*</sup>

(1.商丘师范学院化学化工学院,光电功能材料河南省工程技术研究中心,商丘 476000;  
2.生物分子识别与传感河南省重点实验室,商丘 476000;3.东南大学材料科学与工程学院,南京 211100)

**摘要** 通过对玻璃纤维(GF)/环氧树脂(EP)(GF/EP)复合材料的设计与加工,制得具有不同润湿性能表面的 GF/EP 复合材料。结果表明:可以通过对 GF/EP 复合材料表面微观结构及表面化学成分的调控来实现 GF/EP 复合材料表面的亲水、疏水及超疏水性能,GF/EP 复合材料超疏水表面的摩擦系数为 0.08,磨损量为 0.12%;相比 GF/EP 复合材料亲水表面来说,绿脓杆菌在 GF/EP 复合材料超疏水表面的黏附量下降了 20%左右,白色念珠菌下降了 80%左右。

**关键词** GF/EP 复合材料,润湿性能,摩擦行为,微生物黏附

## Influence of wettability on the friction and microorganism adhesion for glass fiber/epoxy resin surface

Sun Jiashu<sup>1,2</sup> Zhang Chi<sup>1,2</sup> Wang Jigang<sup>3</sup> Li Zhongyi<sup>1,2</sup> Zhai Bin<sup>1,2</sup> Cao Guangxiu<sup>1,2</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Shangqiu Normal University, Henan Engineering Technology Research Center for Optoelectronic Functional Materials, Shangqiu 476000;2.Henan Key Lab Biomol Recognit & Sensing, Shangqiu 476000;  
3.School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211100)

**Abstract** Through the design and processing of glass fiber/epoxy resin (GF/EP) composites, GF/EP composites with different wetting properties were prepared and the influence of wetting property on the friction performance and microorganisms adhesion were investigated. The results showed that: the hydrophilicity, hydrophobicity and superhydrophobicity of GF/EP could be controlled by adjusting to the microstructure and chemical composition of GF/EP surface. The friction coefficient and wear loss were 0.08 and 0.12% respectively for superhydrophobic GF/EP. The amount of attachment decreased about 20% and about 80% for candida albicans and pseudomonas aeruginosa on superhydrophobic GF/EP, comparing to hydrophilic GF/EP.

**Key words** GF/EP composites, wettability, friction performance, microorganism adhesion

纤维增强树脂基复合材料具有较高的比强度、比模量、耐腐蚀性和电性能等,已成为国民经济发展中无法替代的重要材料<sup>[1]</sup>,而玻璃纤维(GF)/环氧树脂(EP)(GF/EP)复合材料是研究比较成熟、应用最广泛的一种树脂基复合材料。随着对树脂基复合材料的多功能要求越来越迫切,结构与功能一体化的复合材料已成为科学研究的重点。

近年来,与水的接触角大于 150°的超疏水表面,由于其在自清洁、抗微生物污染、流体减阻和抗

摩擦等领域良好的应用前景而备受关注<sup>[2-4]</sup>。但是,大部分的研究都集中在制备具有薄膜、玻璃、粉体和热塑性聚合物等基体<sup>[5-6]</sup>,而在结构材料特别是 GF/EP 复合材料表面直接构建超疏水研究的报道较少<sup>[7-8]</sup>,这主要是因为环氧树脂为热固性树脂,它的不溶、不融的性质也决定了在其表面构建不同的润湿特性并不是一件简单的工作,而有关 GF/EP 复合材料超疏水表面的摩擦磨损和抗微生物污染性能的研究还鲜见报道。

**基金项目:**国家自然科学基金(21371114,21571123,21601119);商丘师范学院博士科研启动基金(50017602)

**作者简介:**孙家书(1985-),男,博士,讲师,主要研究方向为超浸润材料。

**联系人:**曹广秀(1963-),男,博士,教授,主要研究方向为光催化材料。

然而,材料表面润湿性能极大影响着材料的摩擦磨损和抗微生物污染性能。Jung 等<sup>[9]</sup>用原子力显微镜研究了高粗糙表面和低粗糙表面的摩擦学行为。结果表明在一定压力的负载下,高粗糙表面比低粗糙表面具有更低的摩擦系数。Zhang 等<sup>[10]</sup>研究发现,超疏水的铝合金比普通的铝合金表面有更低的摩擦系数。Zhang 等<sup>[11]</sup>在硅基材料的表面上,制备出疏水角为 169°的表面,结果发现具有超疏水表面的一组样品能有效地控制污损生物附着。通过对不同类型涂层的研究,人们逐步建立了材料表面润湿性能和摩擦磨损性能、抗微生物黏附性能之间存在的内在联系,对涂层表面的微观结构展开了系统而深入的研究。

本研究采用碳酸钙与环氧树脂混合,作为 GF/EP 复合材料的表面功能层,通过喷砂、刻蚀及喷涂疏水性纳米二氧化硅的方法,分别获得了表面具有亲水、疏水及超疏水性能的 GF/EP 复合材料。考察了材料表面润湿性能对摩擦磨损性能的影响,同时考察了绿脓杆菌和白色念珠菌在具有不同润湿性能表面上的黏附行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

环氧树脂(EP-2008)、固化剂(EP2008-S),葛科颂(上海)化工产品有限公司;高性能玻璃纤维布(SW100A-90a),中材科技股份有限公司;商业用碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ , 2000 目)、疏水性纳米二氧化硅(HSNPs, 25nm),国药集团化学试剂有限公司;乙醇、丙酮、醋酸,均为分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;绿脓杆菌(PA14)、白色念珠菌(SC5314)、Luria-Bertani(LB)培养基、琼脂培养基(YPD),东南大学生物科学与医学工程学院。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;动/静态接触角仪(Dataphysics OCA15Pro 型),德国布鲁克公司;摩擦磨损测量仪(MM-200 型),上海工业大学。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 GF/EP 复合材料的制备

(1)先将 1 层玻璃纤维布铺在涂有脱模剂的模具上,然后将 EP2008 和 EP2008-S 以质量配合比为 100:25 涂刷在玻璃纤维上,重复上述过程,直至达

到所需厚度为止;(2)将含有 EP2008:EP2008-S: $\text{CaCO}_3$  的质量配比为 100:25:100 的混合物持续涂敷在(1)制得的 GF/EP 复合材料表面,将 1 块涂有脱模剂的模具放置在涂层的表面,一定压力下室温固化 24h,再采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃条件下固化 6h 脱模,制得的样品命名为  $S_0$ ;(3)对制备的带有功能层的  $S_0$  表面进行喷砂处理,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声清洗,干燥后得到样品,命名为  $S_1$ ;(4)将  $S_1$  用 8.5mol/L 冰醋酸溶液刻蚀 5min,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声清洗之后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃干燥 1h,得到样品命名为  $S_2$ ;(5)先分别将 HSNPs 和 EP2008/EP2008-S(质量配合比为 4:1)分散在丙酮中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 10min,然后二者以等体积混合,继续搅拌 10min,其中混合液中 HSNPs 的浓度为 5mg/mL,然后在固定的压力和喷涂距离条件下,将上述混合液喷涂到改性后的样品  $S_2$  表面,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃条件下固化 6h,将制得的样品命名为  $S_3$ 。

#### 1.2.2 细菌培养基的制备

(1)LB 培养基的制备:称取酵母提取物 5g,蛋白胨 10g,氯化钠 5g,琼脂 15~20g,水 1000mL,  $\text{pH}=7.4\sim 7.6$  配置而成。

(2)YPD 培养基的制备:称取 1%(wt,质量分数,下同)酵母膏,2%蛋白胨,2%葡萄糖,2%琼脂粉,配置而成。

### 1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)观察喷金后样品表面的形貌。采用动/静态接触角仪测试样品的接触角。采用摩擦磨损测量仪(MM-200 型,上海工业大学)测定样品的摩擦系数和磨损量,其中钢球旋转速率 200r/min,载荷为 50g,加载时间 30min。样品的磨损量计算公式见式(1)。

$$\text{磨损量} = \frac{\text{样品磨损前的质量} - \text{样品磨损后的质量}}{\text{样品磨损前的质量}} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.4 绿脓杆菌与白色念珠菌在样品表面的黏附实验

(1)首先用无菌水清理样品的表面;(2)将样品分别放入包含有绿脓杆菌和白色念珠菌的 LB 培养基中,37℃条件下培养 24h;(3)取出样品,用生理盐

水洗涤数次,用移液枪十字交叉取其表面黏附菌类,每个样品都保持相同的取样方法;(4)将取得的菌类稀释后放入 YPD 培养基中,在 37℃ 条件下培养 24h,并采用数码相机拍摄记录变化过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 润湿特性与表面形貌分析

样品的接触角图见图 1。从图 1(a)可以看出,样品  $S_0$  是未经过喷砂,其接触角为  $80^\circ$ 。从图 1(b)可以看出,样品  $S_1$  是经过喷砂后,接触角为  $117^\circ$ ,呈现了疏水状态,但并不具有超疏水的效果。从图 1(c)可以看出,样品  $S_2$  经醋酸刻蚀之后,其接触角也下降至  $64^\circ$ ,属于亲水材料,这主要是没有反应完全的碳酸钙裸露在材料表面,材料表面呈现了碳酸钙的亲水性能。从图 1(d)可以看出,样品  $S_3$  在引入疏水性的纳米二氧化硅之后,其表面结构发生了很大变化,有微米结构产生,该结构与荷叶表面很类似,达到了超疏水状态,其接触角达到了  $165^\circ$ ,滚动角只有  $1^\circ$  左右。

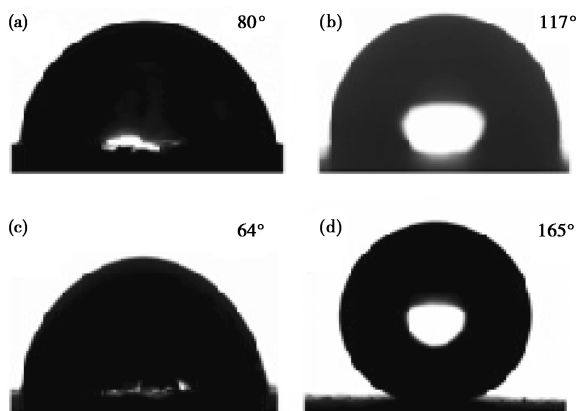


图 1 样品的接触角图  
[(a)  $S_0$ ; (b)  $S_1$ ; (c)  $S_2$ ; (d)  $S_3$ ]

样品的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,喷砂之前的样品  $S_0$  表面较平整。从图 2(b)可以看出,样品  $S_1$  经喷砂之后表面由许多不规则的凸起组成,呈现了粗糙结构,其接触角为  $117^\circ$ ,但是其表面能仍然较高,因此并不具有超疏水的效果。从图 2(c)可以看出,样品  $S_2$  经醋酸刻蚀之后,其表面呈现出大量不规则的孔洞结构,这是  $\text{CaCO}_3$  与醋酸反应后的结果,其接触角也下降至  $64^\circ$ ,属于亲水材料,这主要是没有反应完全的碳酸钙裸露在材料表面,材料表面呈现了碳酸钙的亲水性能。从图 3(d)可以看出,样品  $S_3$  在引入疏水性的纳米二氧化硅之后,其表面结构发生了很大变化,有微米结构产生,这

种微米结构是纳米结构组成的,这种由聚集体产生的微纳二级结构与荷叶表面很类似,达到了超疏水状态,其接触角达到了  $165^\circ$ ,滚动角只有  $1^\circ$  左右。

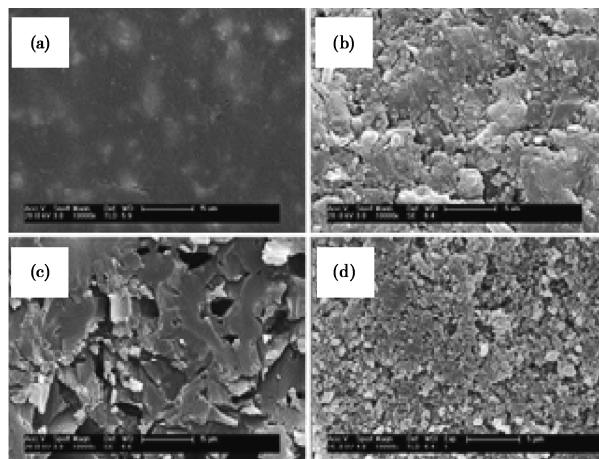


图 2 样品的 SEM 图  
[(a)  $S_0$ ; (b)  $S_1$ ; (c)  $S_2$ ; (d)  $S_3$ ]

### 2.2 摩擦磨损行为分析

样品的摩擦磨损曲线见图 3。样品的平均摩擦系数及磨损率见表 1。从图 3 和表 1 可知,样品的摩擦磨损性能与其表面润湿性能有密切的联系,随着样品接触角的提高,复合材料的平均摩擦系数和磨损量逐渐降低;当样品的接触角为  $64^\circ$ (样品  $S_2$ ) 条件下,其平均摩擦系数和磨损量分别为 0.49 和 0.54%;当样品的接触角为  $80^\circ$ (样品  $S_1$ ) 和  $117^\circ$ (样品  $S_3$ ) 条件下,其平均摩擦系数和磨损量分别为 0.34、0.21 和 0.31%、0.22%;随着接触角进一步增大,当样品的接触角达到  $165^\circ$ (样品  $S_3$ ) 条件下,样品  $S_3$  的平均摩擦系数和磨损量分别下降至 0.08 和 0.12%。另外,从图 4 还可以看出,样品  $S_3$  的摩擦系数曲线呈比较平缓的趋势,这意味着随着摩擦时间的延长其摩擦系数并没有大幅度增加。从以上结

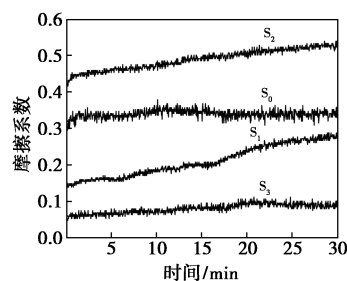


图 3 样品的摩擦磨损曲线图

表 1 样品的平均摩擦系数及磨损率

| 样品     | $S_0$ | $S_1$ | $S_2$ | $S_3$ |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 平均摩擦系数 | 0.34  | 0.21  | 0.49  | 0.08  |
| 磨损量/%  | 0.31  | 0.22  | 0.54  | 0.12  |

果可以看出,制备的几种样品表面的摩擦系数和磨损量随疏水性能的增加而降低,超疏水表面可以有效提高材料的摩擦磨损性能。样品  $S_3$  的超疏水表面的粗糙度要大于其他几种样品表面的粗糙度,这种粗糙表面与不锈钢实际接触的面积相对于光滑面积较小,减小了摩擦对偶之间的黏着;另一方面由于在摩擦过程中纳米结构的破坏,可能会产生滚轴效应;此外疏水性纳米二氧化硅可以改变摩擦副接触表面的性质,阻止环氧树脂同 45# 钢偶件的直接接触,且具有良好的自润滑作用。

### 2.3 绿脓杆菌和白色念珠菌在样品表面的黏附分析

材料表面的污染首先是材料表面被蛋白质或有机构物所覆盖,随后细菌会在短时间内黏附在材料表面。微生物及其代谢产物组成的微生物膜是其他微生物生长、繁殖的黄金“土壤”。根据 baier 曲线,低表面能材料是将防污控制在微生物污损的最初阶段。所以,降低材料的表面能就为从源头上来控制微生物的黏附提供了可能。此外,由于绿脓杆菌是细菌,白色念珠菌是真菌,而真菌的体积要比细菌大的多,细菌更有机会进入表面微结构而增加菌类黏附,可见污损生物在材料表面的黏附量跟污损菌种类也具有一定的相关性。

绿脓杆菌和白色念珠菌在样品表面的黏附图见图 4。从图 4(a)可以看出,对绿脓杆菌来说,样品表面的润湿性能对其表面的黏附量并没有显著的影响,相对于亲水的样品  $S_2$  来讲,超疏水样品  $S_3$  表面的黏附量只下降了约 20%,然而对白色念珠菌来说[见图 4(b)],与疏水的样品  $S_1$  表面的黏附量相比,亲水的样品  $S_2$  表面的黏附量下降了约 30%,超疏水样品  $S_3$  表面的黏附量下降了 80%左右,这说明样品  $S_3$  超疏水表面对白色念珠菌具有较好的抗黏附效果。

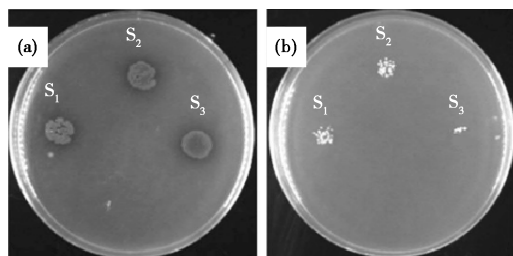


图 4 绿脓杆菌(a)和白色念珠菌(b)在样品表面的黏附图

## 3 结论

(1)使用简单的方法制备了 GF/EP 复合材料

亲水、疏水、超疏水表面。制得的 GF/EP 复合材料表面对水的接触角最大达到了  $165^\circ$ ,滚动角只有  $1^\circ$  左右。

(2)制得的 GF/EP 复合材料超疏水表面有更低的摩擦磨损量和更小的摩擦系数,其摩擦磨损量和摩擦系数分别为 0.12%和 0.08。

(3)制得的 GF/EP 复合材料超疏水表面对微生物具有一定的抗黏附效果。绿脓杆菌在 GF/EP 复合材料超疏水表面的黏附量较 GF/EP 复合材料亲水表面的黏附量下降了 20%左右,白色念珠菌在 GF/EP 复合材料超疏水表面的黏附量下降了约 80%。

## 参考文献

- [1] 弯艳玲,廉中旭,娄俊,等.超疏水铝合金表面的制备及耦合机理分析[J].中国表面工程,2014,27(4):112-116.
- [2] Wen Q,Guo Z.Recent advances in the fabrication of superhydrophobic surfaces[J].Chemistry Letters,2016,45(10):1134-1149.
- [3] 李晶,赵言辉,李红,等.激光表面织构铝基低黏附双疏表面[J].中国表面工程,2016,29(3):80-86.
- [4] 孔令豪,陈新华,张平余.一步法制备磷铜网超疏水表面及其在油水分离中的应用[J].中国表面工程,2016,29(3):87-95.
- [5] Falde E J,Yohe S T,Colson Y L,et al.Superhydrophobic materials for biomedical applications[J].Biomaterials,2016,104(7):87-103.
- [6] Hooda A,Goyat M S,Gupta R,et al.Synthesis of nano-textured polystyrene/ZnO coatings with excellent transparency and superhydrophobicity[J].Materials Chemistry and Physics,2017,193(6):447-452.
- [7] Sun J,Wang J.Fabrication of superhydrophobic surfaces on FRP composites: from rose petal effect to lotus effect[J].Journal of Coatings Technology and Research,2015,12(6):1023-1030.
- [8] Sun J,Wang J.The fabrication of superhydrophobic glass fiber-reinforced plastic surfaces with tunable adhesion based on hydrophobic silica nanoparticle aggregates[J].Colloid and Polymer Science,2015,293(7):2815-2821.
- [9] Jung Y C,Bhushan B.Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity[J].Nanotechnology,2006,17(19):4970-4975.
- [10] Zhang Q,Wan Y,Li Y,et al.Friction reducing behavior of stearic acid film on a textured aluminum substrate[J].Applied Surface Science,2013,280(9):545-549.
- [11] Zhang H,Lamb R,Lewis J.Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface-preliminary assessment of fouling behaviour[J].Science and Technology of Advanced Materials,2005,6(3/4):236-239.

收稿日期:2017-08-08

修稿日期:2018-09-15