

# 聚多巴胺在润滑添加剂中的研究进展

彭杰<sup>1</sup> 闫瑞欣<sup>1</sup> 牟自豪<sup>2</sup> (通讯作者)

1. 成都大学机械工程学院; 2. 成都大学高等研究院

**摘要:** 摩擦所造成的能源损耗是惊人的, 开发绿色高效的润滑剂和润滑添加剂对节能减排意义重大。聚多巴胺分布于多数生物体内, 制备简单且具有强大表面黏附力, 特别是能与金属表面形成共价键合, 有利于保护性摩擦膜的快速形成。此外, 聚多巴胺表面具有丰富的活性基团(儿茶酚、胺和亚胺等), 能与金属离子( $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ )进行螯合, 有利于减少磨屑对润滑的不利影响。因此, 聚多巴胺具有极大的摩擦学应用潜力。本综述从多巴胺的氧化形式对聚多巴胺的制备方法, 以及近年来有关聚多巴胺在润滑添加剂上的应用进行了简单归纳, 进一步探讨了目前聚多巴胺在润滑领域的局限性, 并概述了未来的研究方向。

**关键词:** 摩擦磨损; 聚多巴胺; 制备; 润滑添加剂

【DOI】10.12252/j.issn.2096-627X.2023.09.191

## 一、概述

能源在人们日常生活生产中起到至关重要的作用, 随着工业化的发展和人口的上升, 全球能源急剧消耗。研究发现, 由于发动机等汽车部件运转时的摩擦, 约有高达1/3的燃料被浪费<sup>[1]</sup>。此外, 磨损会使齿轮和轴承等零部件发生不可逆的表面破坏, 极大提高了零部件的维修更换成本。为了达到节能的目的, 通常借助润滑剂来实现零部件间的润滑, 主要包括固体润滑剂和液体润滑剂。其中, 液体润滑剂可在摩擦表面形成流体动力或弹流体动力膜, 其出色的冷却能力能带走摩擦过程中产生的热量<sup>[2]</sup>, 因此液体润滑成为机械工业上应用最广泛的润滑方式。

当机械设备处于恶劣工况下时, 液体润滑剂在摩擦副之间形成的润滑膜不能稳定保持, 出现边界润滑和混合润滑状态而产生较大摩擦磨损。为了缓解边界润滑带来的负面影响, 各种性能的润滑剂被配制和合成, 其中最有效的方法是润滑添加剂的引入<sup>[3]</sup>。传统的润滑添加剂具有良好的分散稳定性和摩擦学性能, 能极大的减少边界润滑下的摩擦磨损, 但由于其本身的环境危害性, 逐渐被许多国家抵制或禁止使用。

研究表明, 优异的油分散聚合物颗粒的掺入可以显著提高基础油的润滑性能。受贻贝启发的多巴胺分子具有儿茶酚结构, 在弱碱性条件下( $\text{pH}=8.5$ )容易自氧化聚合成聚多巴胺, 在生物医药、催化和环境治理等方面引起了人们的广泛关注。同时, 具有丰富邻苯二酚和胺官能团的聚多巴胺表现出优异的表面黏附性, 其能与金属衬底形成牢固的化学键<sup>[4]</sup>, 并在摩擦界面形成固体吸附膜, 从而防止摩擦副间的直接接触。近年来, 关于其在润滑添加剂领域的研究报道层出不穷<sup>[5, 6]</sup>。本综述将简单介绍聚多巴胺的合成方法以及作为润滑添加剂的最新研究进展。

## 二、聚多巴胺的合成

聚多巴胺的结构十分复杂, 其聚合的确切机理仍处于争论之中, 但多巴胺发生氧化是聚合的前提得到了学者们的普遍认可<sup>[7]</sup>。为了提升聚多巴胺的聚合速率, 人们尝试调节反应体系或加入氧化剂来促进多巴胺的氧化聚合。多种制备方法被提出并用于多方面的应用研究, 制备方法的多样性极大拓展了聚多巴胺的应用领域。

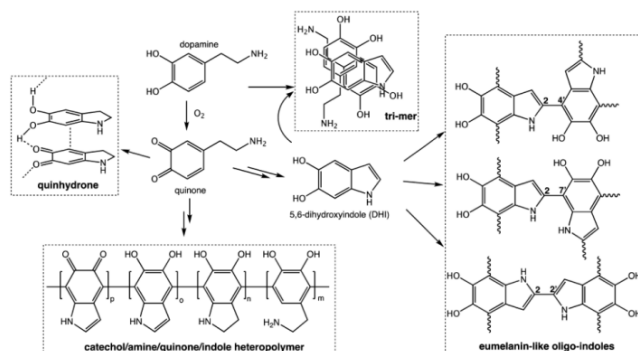


图1 聚多巴胺结构和形成机理<sup>[4]</sup>

### 1. 自氧化聚合

自氧化聚合不需要苛刻的反应条件, 仅需在常温下将基底材料(金属、氧化物和聚合物等固体材料)侵入分散有多巴胺的碱性溶液中, 便能在材料表面逐渐自氧化聚合生成棕黑色的聚多巴胺涂层<sup>[8]</sup>。Li<sup>[9]</sup>等人在Tris缓冲液调节的碱性环境下对PVDF膜表面进行聚多巴胺改性, 通过对比不同沉积时间后薄膜紫外透射率的变化, 证明了聚多巴胺涂层在24h内快速增厚, 此外, 他们还对比了Tris缓冲液的原始浓度、多巴胺浓度和反应温度对涂层厚度和表面粗糙度的影响。他们的工作为后续聚多巴胺涂层的制备与应用提供了参考。若在特定模板的帮助或加入聚合抑制剂(乙醇和异丙醇等), 通过自氧化聚合还可用于制备满足特殊用途的聚合材料, 如聚多巴胺纳米胶囊、聚多巴胺纳米管和聚多巴胺纳米颗粒等。这些报道使得不同维度的聚多巴胺基纳米材料的制备方法得到了极大扩展。

自氧化聚合也存在一定的局限,一方面,多巴胺的邻苯二酚基团在酸性环境下很难被去质子化,因此当pH小于6时,自氧化聚合过程十分缓慢或不能进行,聚多巴胺的制备受到环境条件的严格限制<sup>[10]</sup>。另一方面,由于自氧化聚合仅靠溶液中的溶解氧作为氧化体系,聚合过程会使溶解氧不断被消耗,其浓度仅能通过与空气接触的界面补充,从而产生一定的浓度梯度,对聚多巴胺涂层或相关材料的均匀性产生了极大影响<sup>[8]</sup>。

## 2. 化学氧化聚合

化学氧化剂(如过渡金属离子、 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaIO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等)可诱导多巴胺醌的生成。同时,这些氧化剂在溶液中呈均匀分散状态,这保证了其与多巴胺的接触机会和可靠性,从而促进聚多巴胺的生成。

在碱性介质中, $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 能产生活性氧,包括 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{HO}_2^-$ 和 $\text{OH}^-$ ,这些自由基的存在使得聚多巴胺涂层的聚合速度比自氧化聚合快了超20倍<sup>[11]</sup>。由于儿茶酚、胺和亚胺等官能团能与金属离子进行螯合,当使用 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为氧化体系时,会在聚多巴胺基材料中存在 $\text{Cu}^{2+}$ 的残留,这可能会对此方法得到的聚多巴胺材料的应用带来负面影响。 $\text{KMnO}_4$ 同样是一种廉价且高效的化学氧化剂,其对儿茶酚的氧化速率比大多数氧化剂高得多。Tahroudi<sup>[12]</sup>等使用 $\text{KMnO}_4$ 作为氧化剂制备了具有紫外屏蔽作用的聚多巴胺涂层,报道中表明,单次涂覆30分钟,便能形成厚达450nm的聚多巴胺涂层。足够的厚度为涂层提供了出色的耐久性。 $\text{NaIO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等氧化体系的加入,让多巴胺在酸性环境进行聚合成了可能。酸性环境下, $\text{NaIO}_4$ 会与儿茶酚结合,后发生裂解生成多巴胺醌和碘酸盐,进一步引发聚多巴胺的聚合<sup>[13]</sup>。特别是,由于羧酸官能团的存在,由 $\text{NaIO}_4$ 得到的聚多巴胺涂层具有比常规自氧化聚合涂层更高的亲水性<sup>[10]</sup>。同样的,在酸性环境中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 会分解出 $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[14]</sup>,强氧化性的 $\text{SO}_4^{2-}$ 的存在是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能在酸性环境促进儿茶酚氧化的关键。

这些报道表明,化学氧化剂的加入对多巴胺的聚合速度影响显著。但聚多巴胺的快速沉积,使其聚合过程难以控制,表面形貌达不到理想状态<sup>[12]</sup>。常用的化学氧化剂中, $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 下多巴胺的聚合速度较为适中,所获得的聚多巴胺涂层表现出较高的均匀性<sup>[11]</sup>,这是由于其中的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 不仅能促进多巴胺的氧化,还能抑制聚多巴胺的形成<sup>[12]</sup>。

## 三、聚多巴胺在润滑添加剂上的应用

润滑添加剂对润滑剂性能的提升是不言而喻的,如金属纳米颗粒、金属氧化物、纳米陶瓷和聚合物等用作润滑添加剂的研究被广泛报道。这些材料凭借良好的承

载能力和出色的纳米润滑效应使基础润滑剂的减摩抗磨性能得到显著提升。聚多巴胺奇特的表面黏附性以及螯合金属离子的能力<sup>[4, 5]</sup>,使其有望作为优良的润滑添加剂使用。早期对聚多巴胺的摩擦学应用研究集中于其出色的表面修饰力,以及被进一步修饰的能力,近年来,随着制备方法的开发拓展,单一的聚多巴胺纳米材料开始被用作润滑添加剂使用。

### 1. 表面改性剂

在水溶液中,羟基与胺基能够与水分子间形成氢键作用,使聚多巴胺表现出良好的亲水性。Tian<sup>[15]</sup>等利用聚多巴胺对ZIF-8进行改性并用作水基润滑添加剂,试验表明,在聚多巴胺和ZIF-8的协同作用下,摩擦系数和磨痕宽度分别降低了65%(图2a)和66%。聚多巴胺表面的儿茶酚和胺基将水分子“锁在”复合材料的外部,从而对内部ZIF-8的结构形成有效保护,成功提升了其在水中的稳定性,避免了大尺寸层状和棒状等ZIF-8水解产物的生成。

润滑剂在摩擦副表面的成膜能力,对润滑稳定性具有极大影响。Zhang<sup>[16]</sup>等在弱碱性环境中对氧化石墨烯进行了聚多巴胺修饰,与纯基础油相比,加入0.15 wt%的改性氧化石墨烯便能使摩擦系数和磨痕宽度分别降低31%和47.69%(图2b)。分子动力学模拟表明,含有此种石墨烯添加剂的油样在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GCr15}$ 表面具有更好的吸附性,这可能与聚多巴胺中的儿茶酚和胺基有关。

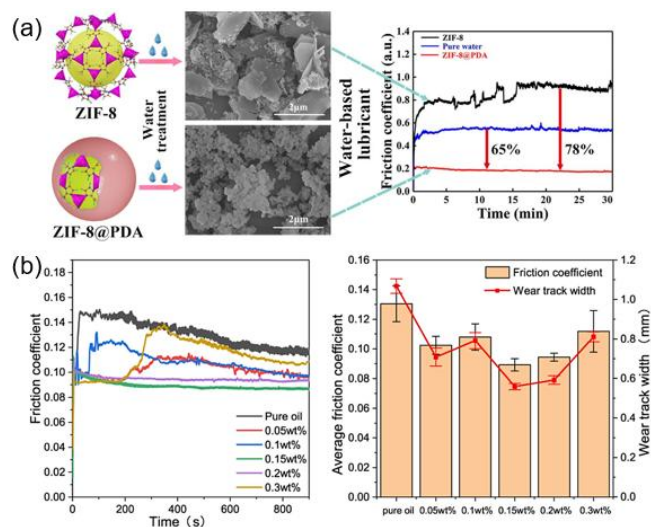


图2 (a) ZIF-8@PDA的SEM结果和摩擦系数曲线<sup>[15]</sup> (b) 不同质量分数的聚多巴胺改性氧化石墨烯润滑剂的摩擦系数曲线、平均摩擦系数和磨痕宽度<sup>[16]</sup>

### 2. 搭建反应平台

纳米材料独特的物理化学性质,注定了其具备成为优良润滑添加剂的潜质,然而大多数纳米材料在润滑剂中的分散稳定性不佳,这极大限制了纳米材料在润滑剂

域的应用。进行化学修饰是解决这一困境的有效途径，表面活性基团的含量直接决定了化学改性的难易程度。具有丰富活性基团的聚多巴胺，可以通过迈克尔加成或希夫碱反应与多种官能团（包括硫醇和胺等）发生反应<sup>[17]</sup>。通过包覆聚多巴胺形成活性官能层，为目标分子、聚合物的枝接搭建反应平台，在纳米润滑添加剂的设计制备中得到了广泛应用。

Lu<sup>[18]</sup>等将两性离子聚合物（PEIS）枝接到聚多巴胺包覆的富氮多孔碳纳米片表面，成功提升了碳纳米片

在水中的分散稳定性，用作水基润滑添加剂时能将水的摩擦系数从0.63降低至0.17。其优异的润滑性能一方面依靠碳纳米片在摩擦表面形成的保护碳膜，另一方面依赖于由聚多巴胺枝接的两性离子聚合物所形成的厚水合层（图3a）。

Jia<sup>[19]</sup>等制备了油酸改性的聚多巴胺包覆银纳米颗粒复合材料（OAMAgPDA），改性后的复合材料在聚 $\alpha$ 烯炔（PAO）基础油中表现出良好的分散稳定性。摩擦试验表明，基础油的润滑性能得到了明显改善（图3b）。

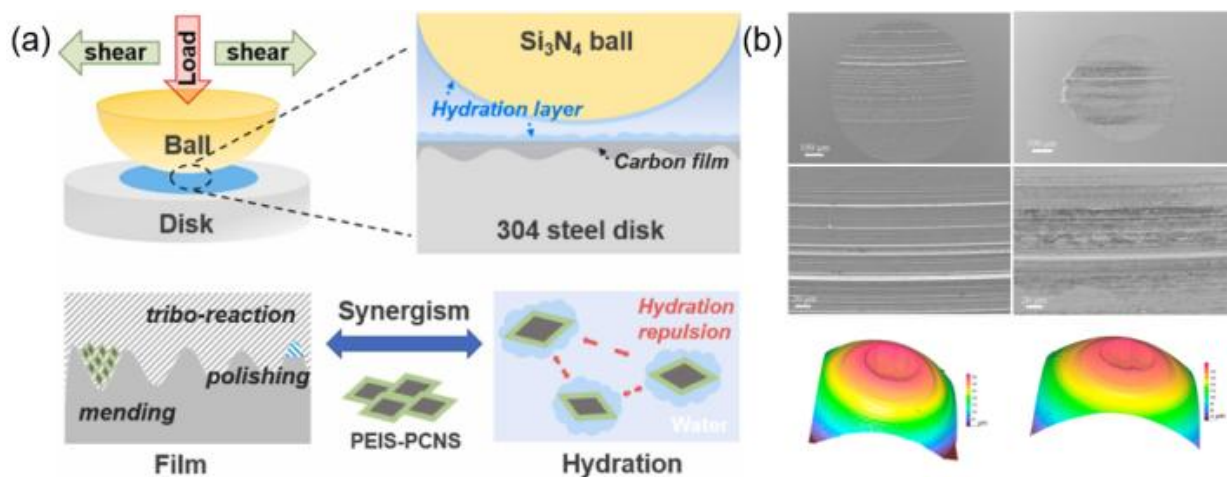


图3 (a) PEIS/聚多巴胺修饰富氮多孔碳纳米片的水润滑机理<sup>[18]</sup>，(b) 纯PAO（左）与添加有0.25 wt% OAMAgPDA的PAO（右）磨损表面的SEM分析和三维（3D）轮廓<sup>[19]</sup>

### 3. 聚多巴胺纳米颗粒

聚多巴胺在润滑添加剂的设计与制备中具有重要作用，并直接或间接的与基础材料产生协同润滑效果。但这些研究报道忽视了聚多巴胺本身作为优良润滑添加剂的应用潜力。聚多巴胺纳米颗粒的成功制备为这一探索铺平了道路。

Chen<sup>[20]</sup>等在碱性环境下制备了聚多巴胺纳米颗粒，并探索了其作为水基润滑添加剂的摩擦学性能，能将水的摩擦系数降低83%。他们发现，聚多巴胺纳米颗粒不仅能与金属界面进行化学键合，同时具备优异的自润滑作用，使其在摩擦过程中具有超稳定的润滑性能。这份报道是单一聚多巴胺纳米材料用作润滑添加剂的首次报道，同时为提高水基润滑的摩擦界面稳定性提供了一种有效方法。

同一课题组通过一锅法快速制备了铜掺杂的聚多巴胺纳米颗粒并用作油基润滑添加剂，结果表明，在极端条件（550 N）油润滑下依然具备出色的润滑性能<sup>[5]</sup>。磨痕分析表明，优异的高负载性能依赖于掺杂聚多巴胺纳米颗粒和金属衬底间形成的独特摩擦膜。

### 四、总结与展望

润滑添加剂的设计制备对润滑剂润滑性能具有极大

影响，聚多巴胺的加入为添加剂的开发和应用提供了思路。本综述第一部分是根据聚多巴胺制备过程中的氧化方式，对聚多巴胺的制备方法进行了简单陈述，第二部分对近年来聚多巴胺在润滑添加剂上的应用报道进行了简单归纳。通过聚多巴胺对基础材料进行表面修饰或进一步枝接功能分子，从而提升其在基础润滑剂中的分散稳定性以及在摩擦表面的成膜能力，使基础材料具有更优异的润滑性能。同时，聚多巴胺本身便具有出色的摩擦学性能。为进一步提高聚多巴胺的摩擦学应用，以下几个方面值得进一步深入研究：

（1）聚多巴胺在油基润滑添加剂中的分散稳定性始终不尽人意，寻求新的表面设计方法或表面改性剂将极大推动聚多巴胺在油基润滑领域的应用；

（2）深入探讨聚多巴胺在摩擦过程中的润滑机理，结合模拟计算来进行机理分析的报道较少；

（3）极限工况（高温、高速、高载）下的润滑状态是复杂的，探索聚多巴胺在苛刻工况下的润滑性能具有极大的现实意义。

### 参考文献

[1] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in

- passenger cars[J].Tribology International, 2012 (46): 221-234.
- [2] N. Nyholm, N. Espallargas, Functionalized carbon nanostructures as lubricant additives - A review, Carbon 201 (2023) 1200-1228.
- [3] C. Y. Xue, S. R. Wang, J. F. Leng, Y. Wang, G. Q. Wang, Tribological Performance of Modified Flocculent Graphite as Lubricant Additives[J] Surface Review and Letters, 2019 (4): 65.
- [4] J. H. Ryu, P. B. Messersmith, H. Lee, Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery[J]ACS Appl Mater Interfaces, 2018 (6): 7523-7540.
- [5] G. Chen, B. Jin, J. Zhao, Y. Li, Y. He, J. Luo, Efficient one-pot synthesis of mussel-inspired Cu-doped polydopamine nanoparticles with enhanced lubrication under heavy loads[J] Chemical Engineering Journal, 2021 (6): 54.
- [6] L. Han, L. Xiang, J. Zhang, J. Chen, J. Liu, B. Yan, H. Zeng, Biomimetic Lubrication and Surface Interactions of Dopamine-Assisted Zwitterionic Polyelectrolyte Coatings[J]Langmuir, 2018 (6): 11593-11601.
- [7] L. Q. Xu, W. J. Yang, K. -G. Neoh, E. -T. Kang, G. D. Fu, Dopamine-Induced Reduction and Functionalization of Graphene Oxide Nanosheets[J] Macromolecules, 2010 (5): 8336-8339.
- [8] M. X. Zhao, J. Li, X. Gao, Gradient Coating of Polydopamine via CDR[J]Langmuir, 2017 (6): 6727-6731.
- [9] L. Dong, X. Liu, Z. Xiong, D. Sheng, C. Lin, Y. Zhou, Y. Yang, Fabrication of highly efficient ultraviolet absorbing PVDF membranes via surface polydopamine deposition[J]Journal of Applied Polymer Science, 2018 (6): 55.
- [10] V. Ball, Polydopamine films and particles with catalytic activity[J]Catalysis Today, 2018 (6): 196-203.
- [11] C. Zhang, Y. Ou, W. X. Lei, L. S. Wan, J. Ji, Z. K. Xu, CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability[J]Angew Chem Int Ed Engl, 2016 (6): 3054-7.
- [12] Z. M. Tahroudi, A. Razmjou, M. Bagherian, M. Asadnia, Polydopamine surface modification with UV-shielding effect using KMnO<sub>4</sub> as an efficient oxidizing agent, Colloids and Surfaces A[J] Physicochemical and Engineering Aspects, 2018 (6): 68-73.
- [13] V. Ball, Determination of the extinction coefficient of "polydopamine" films obtained by using NaIO<sub>4</sub> as the oxidant, Materials Chemistry and Physics, 2017 (6): 546-551.
- [14] F. Ponzio, J. Barthès, J. Bour, M. Michel, P. Bertani, J. Hemmerlé, M. d' Ischia, V. Ball, Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings[J] Chemistry of Materials, 2016 (5): 4697-4705.
- [15] Q. Tian, X. Jia, J. Yang, S. Wang, Y. Li, D. Shao, H. Song, Polydopamine-stabilized ZIF-8[J]Improved water stability and lubrication performance, 2022 (578): 152120.
- [16] L. Zhang, Z. Yin, X. Wei, J. Wang, Y. Zhang, Study on friction properties of polydopamine modified graphene oxide as lubricant additive, Fullerenes, 2022, 30 (9): 883-895.
- [17] A. Alkhouzaam, H. Qiblawey, M. Khraisheh, Polydopamine Functionalized Graphene Oxide as Membrane Nanofiller[J]Spectral and Structural Studies, 2021, 11 (2): 87.
- [18] Q. Lu, T. Zhang, B. He, F. Xu, S. Liu, Q. Ye, F. Zhou, Enhanced lubricity and anti-wear performance of zwitterionic polymer-modified N-enriched porous carbon nanosheets as[J]water-based lubricant additive, 2022 (167): 107421.
- [19] Z. Jia, Z. Wang, C. Liu, L. Zhao, J. Ni, Y. Li, X. Shao, C. Wang, The synthesis and tribological properties of Ag/polydopamine nanocomposites as[J]additives in poly-alpha-olefin, 2017 (114): 282-289.
- [20] G. Chen, J. Zhao, K. Chen, S. Liu, M. Zhang, Y. He, J. Luo, Ultrastable Lubricating Properties of Robust Self-Repairing[J]Tribofilms Enabled by in Situ-Assembled Polydopamine Nanoparticles, 2020, 36 (4): 852-861.
- 作者简介: 彭杰 (1997-) 男, 汉族, 四川南充人, 硕士研究生, 成都大学, 研究方向为材料设计与性能表征。