

# 聚合物基复合材料摩擦学改性研究新进展

何 健, 李小红\*, 张治军

(河南大学 特种功能材料教育部重点实验室, 河南 开封 475001)

**摘 要:** 总结了国内外近几十年来聚合物基复合材料摩擦学改性方面的研究新进展情况. 通过介绍聚合物摩擦学改性方法包括聚合物共混改性、纤维增强改性, 以及纳米材料改性和多元复合改性等, 讨论了其对聚合物摩擦学性能的影响, 分析了其摩擦磨损机理. 分析认为功能性纳米材料及多元复合填料的协同效应能更加有效地改善聚合物基复合材料的摩擦磨损性能, 并且在聚合物摩擦学改性方面起着越来越重要的作用.

**关键词:** 聚合物; 复合材料; 摩擦磨损; 改性; 纳米粒子

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2012)011-0199-10

## Research Advances in Tribological Modification of Polymer – based Composites

HE Jian, LI Xiao – hong\*, ZHANG Zhi – jun

(Key Laboratory of Ministry of Education for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** In this report, recent progresses in tribological modification of polymer – based composites have been reviewed. The tribology properties of polymer and mechanism of friction and wear have been discussed and analyzed by introducing different conventional modification including polymer blending and fibers reinforcing, nanoparticles modification and multi – components modification. It is pointed out that the synergistic effect of functional nanoparticles and multi – components not only effectively improve the friction and wear properties of polymer – based composites, but also play a more important role in the tribological modification of polymer composites.

**Key words:** polymer, composite, friction and wear, modification, nanoparticle

聚合物及其复合材料是国民经济和科学领域中一类重要的材料. 众所周知, 聚合物及其复合材料具有优良的物理和化学性能, 如质轻、比强度高、比模量大、耐疲劳、耐腐蚀、自润滑性能好等, 且具有多功能性、结构易设计、易于加工, 具有广泛的应用领域, 可替代金属材料用于机械零部件. 聚合物基复合材料摩擦学的研究更是受到众多研究者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 但是, 聚合物材料存在尺寸不稳定, 表面硬度低, 承载能力差等缺点, 限制了其应用. 为此, 国内外众多学者通过多种方法对其进行改性, 以改善聚

合物及其复合材料的摩擦磨损性能, 适应更高应用环境的要求. 本文按照不同的改性方法对国内外研究者在聚合物基复合材料摩擦学性能方面的研究情况进行总结, 并分析其摩擦学改性机理.

### 1 常规改性方法

#### 1.1 聚合物共混改性

聚合物及其复合材料种类万千, 不同聚合物材料的性能也各有优劣, 利用聚合物各自优点通过共混提高其性能始终是研究热点. 就聚合物摩擦学性

Received 9 October 2011, revised 18 February 2012, accepted 13 March 2012, available online 28 March 2012.

\* Corresponding author. E – mail: polytime09@yahoo. com. cn, Tel: +86 – 391 – 6634618.

The project was supported by the National High – Tech Research and Development Program of China (863) (2009AA03Z326) and Program for Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province(2012HASTIT006).

国家高技术研究发展计划项目(863) (2009AA03Z326)、河南省高校科技创新人才支持计划(2012HASTIT006)资助.

能而言,不同聚合物之间的共混也是改善摩擦磨损性能行之有效的办法。

聚合物共混材料中,第二相的加入可改善基体相材料在摩擦过程中向对偶面的转移,有助于转移膜的形成,从而提高摩擦学性能.例如将聚酰胺(PA66)与聚苯硫醚(PPS)共混后<sup>[4]</sup>,其中PA66相的存在增强了PPS向对偶面上转移的能力,PA66的熔融特性决定着共混材料的摩擦系数大小,而PPS相与对偶面黏着强度的增大则有助于降低共混材料的磨损.超高分子量聚乙烯(UHMWPE)与聚酰胺(PA6)共混后可以降低PA6的摩擦系数,PA6基体中分散的UHMWPE微粒,在摩擦过程中起润滑剂的作用,同时UHMWPE降低了PA6的吸水率,提高了尺寸稳定性,从而改善了共混材料的抗磨性能<sup>[5]</sup>.

但是不同聚合物之间结构的差异,导致聚合物

共混材料中两相间的界面结合力差,容易从基体中脱离,通常在两相材料共混时加入增容剂来提高相容性.例如Palabiyik等<sup>[6]</sup>用马来酸酐聚丙烯(MAgPP)做增容剂,增强了聚酰胺(PA6)/高密度聚乙烯(HDPE)共混物的相容性,MAgPP在PA6和HDPE界面间起黏结作用,使共混材料挤出过程变得平滑连续;加入增容剂后,共混物材料在摩擦端面生成转移膜,降低了材料的摩擦系数和磨损率.王宏刚等<sup>[7]</sup>认为在共混复合材料中热力学不相容是导致摩擦磨损性能产生差异的原因之一,超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)具有长直分子链和相对较低的软化点,可以提高PA66的摩擦学性能,但是UHMWPE与PA66热力学不相容,两者界面结合强度较弱;而相容剂MAH-g-HDPE的MAH基团与PA66端氨基反应[见图1],降低了PA66的极性,提高了UHMWPE与PA66的界面结合能,磨损表面抗

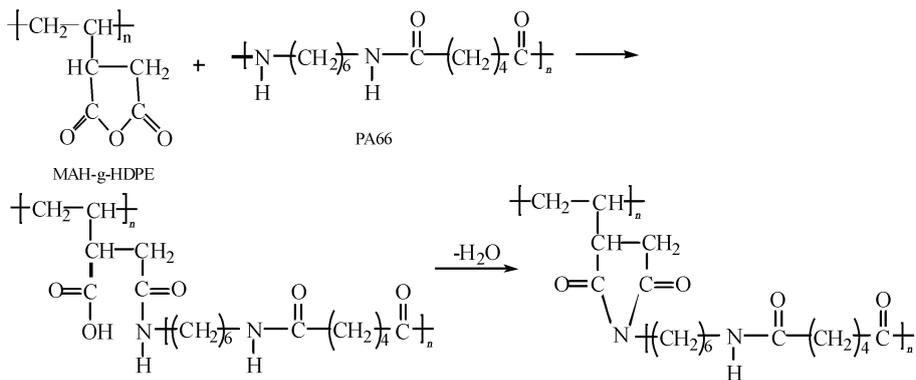


Fig. 1 The reaction equation of PA and MAH-g-HDPE in the blend of PA/UHMWPE/MAH-g-HDPE<sup>[7]</sup>

Fig. 1 PA/UHMWPE/MAH-g-HDPE 共混材料中 PA 与 MAH-g-HDPE 的反应式<sup>[7]</sup>

剪切能力显著增强,从而共混材料的耐磨性能提高。

## 1.2 固体润滑剂填充改性

聚合物摩擦学改性常用的固体润滑剂有石墨、MoS<sub>2</sub>、PTFE等,薛群基<sup>[8]</sup>、张治军<sup>[9]</sup>等很早就将其应用到润滑油中改善其摩擦学性能.在聚合物中添加石墨、MoS<sub>2</sub>、聚四氟乙烯(PTFE)等固体润滑剂也可以降低聚合物的摩擦与磨损<sup>[10]</sup>.

由于石墨的层状结构以及低硬度和良好的延展性,使其很容易借助于对偶间的压力和运动,从PA66复合材料表层中脱离成为磨料并被磨薄磨小,并填充在摩擦材料表面的凹坑处,对表面接触起到均化作用;随着石墨的不断积累,在摩擦表面逐渐形成不连续的富石墨薄膜,膜间良好的接触状态可以改善表面温度的不均匀性,有效抑制高温磨损<sup>[11]</sup>.

适当添加量的石墨可以使摩擦面之间的三体滚动摩擦转变为二体滑动摩擦,从而降低乙烯基树脂材料的磨损<sup>[12]</sup>.MoS<sub>2</sub>也为层状结构,由于层间静电排斥作用,使之容易发生剪切,故表现出良好的润滑性.朱敏等<sup>[13]</sup>采用MoS<sub>2</sub>填充聚酰亚胺(PI),当MoS<sub>2</sub>体积百分数达40%时,复合材料在偶件表面形成的转移膜比较均匀且致密,其与偶件表面的结合较强,在摩擦过程中不易从偶件表面脱落,具有良好的减摩耐磨性能.石墨填充的PI复合材料在水及碱性溶液中的摩擦系数和磨损率要低于MoS<sub>2</sub>填充的PI复合材料.在水润滑条件下,水分子阻碍了摩擦面转移膜的形成并破坏了填料与基体的黏结效果,尤其亲水性填料如MoS<sub>2</sub>容易从基体脱落引起磨粒磨损,增大磨损率.在碱溶液润滑条件下,由于水分子与离子

静电相互作用,水分子在离子水化壳层表面择优取向,形成球形结构[见图2],在摩擦过程中聚集于磨损表面起纳米微球滚动作用,从而有利于提高PI复合材料的摩擦学性能<sup>[14]</sup>.

PTFE作为性能优异的固体润滑剂,由于具有特殊的长线性分子链结构,在摩擦过程中,能在其表面与偶件表面形成低剪切强度转移膜,展现出较低的摩擦系数<sup>[15]</sup>.张晴等<sup>[16]</sup>将PTFE填充PPS制得复合材料,摩擦过程中PTFE大分子容易被拉出结晶区,摩擦初期就向对偶面转移,以库伦力在对偶面上形

成高度取向的转移膜,使摩擦系数降低;随着PTFE含量增加更容易形成转移膜,该转移膜黏着力强,在摩擦过程中防止了对偶面上微突起的犁耕作用,降低了磨损体积.Vail等<sup>[17]</sup>以高韧性膨体PTFE(ePTFE)增强PEEK材料,在摩擦面形成以ePTFE为润滑聚集层的薄的转移膜,同时降低了PEEK复合材料的摩擦系数和磨损量.PTFE除了作为固体润滑剂外,也是国内外广泛应用的工程塑料之一,其在工程塑料中具有最高的使用温度区间以及最低的表面能,在摩擦与磨损领域中具有十分特殊的地位<sup>[18]</sup>.

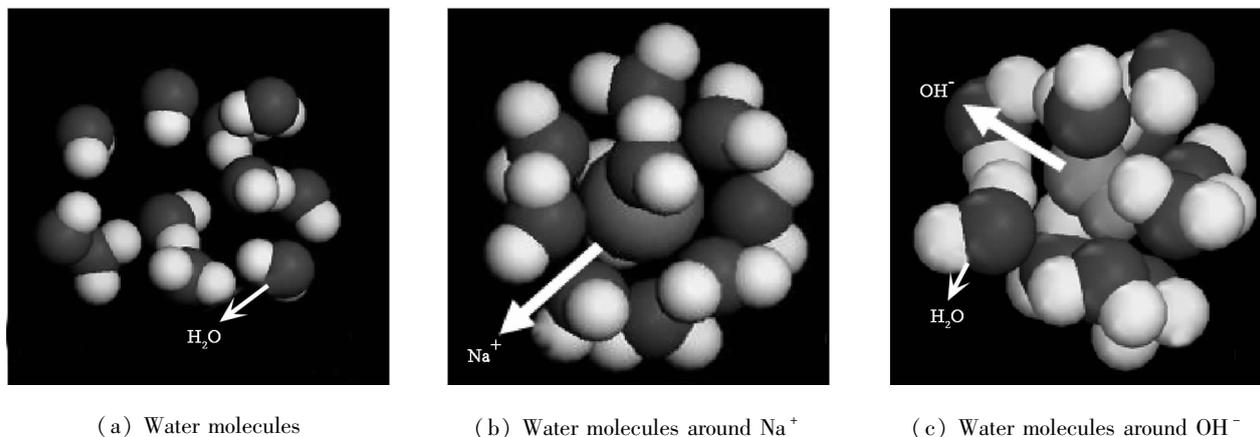


Fig. 2 Microscopic configurations of water molecules and water molecules around  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ <sup>[14]</sup>

Fig. 2 水分子及水分子吸附于  $\text{Na}^+$  或  $\text{OH}^-$  表面的微观结构图<sup>[14]</sup>

### 1.3 纤维增强改性

纤维具有很高的强度和刚度以及良好的热稳定性和抗化学腐蚀能力,不仅可以提高聚合物机械性能,延长使用寿命,还可以在摩擦过程中优先承载部分载荷,提高复合材料的热传导和热稳定性<sup>[19]</sup>,从而改善聚合物的摩擦磨损性能.

不同的纤维对聚合物摩擦作用的效果有较大差异.Davim等<sup>[20]</sup>的研究认为碳纤维增强PEEK材料比玻璃纤维增强PEEK材料表现出更好的抗磨性能.Srinath等<sup>[21]</sup>的研究认为玻璃纤维比碳纤维能更有效地改善PA66的抗磨性能.Pihtili等<sup>[22]</sup>则发现Aramid纤维填充聚脂复合材料与钢对磨时,表现出比玻璃纤维填充聚脂材料更低的摩擦系数,因此减少了摩擦过程产生的热,使材料具有更好的耐磨性能.张招柱等<sup>[23]</sup>的研究指出:碳纤维、玻璃纤维及钛酸钾( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )晶须可以阻止PTFE带状结构的大面积破坏,使其由大片状磨屑变为复合材料的小磨屑,从而降低复合材料的磨损;其中玻璃纤维增强复合材料的磨屑最小, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须增强复合材料的

磨屑最大,同时碳纤维和玻璃纤维的承载能力较好, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须的承载能力较差.

纤维增强聚合物复合材料中纤维与聚合物的结构和性质均有较大差别,为了改善纤维与聚合物界面结构,提高纤维增强聚合物的机械性能,通常也需要对纤维表面进行处理<sup>[24]</sup>.碳纤维经稀土改性<sup>[25]</sup>后,表面含氧基团增多,增强了其与基体的结合,应力承载能力加强,同样抑制了PTFE的大片状磨损脱落,降低了摩擦和磨损.用偶联剂处理后的SiC纤维表面可以形成柔软的界面层,与PTFE基体形成的界面结合力有所增强,减少了复合材料中纤维在摩擦过程中的脱落,使SiC纤维/PTFE复合材料的耐磨性能得到提高<sup>[26]</sup>.采用空气氧化法对碳纤维进行表面处理<sup>[27]</sup>后,同样可以提高碳纤维与聚合物基体的黏结性能,从而降低复合材料的摩擦系数和磨损率.

另外聚合物复合材料中纤维取向不同,对磨损性能也有不同影响<sup>[28]</sup>:沿平行于纤维方向滑动时[图3(a)]复合材料的磨损率小于纤维方向垂直于

滑动表面时[图3(b)]复合材料的磨损率[图3(c)],而沿垂直于纤维方向滑动时复合材料的磨损率介于两者之间。

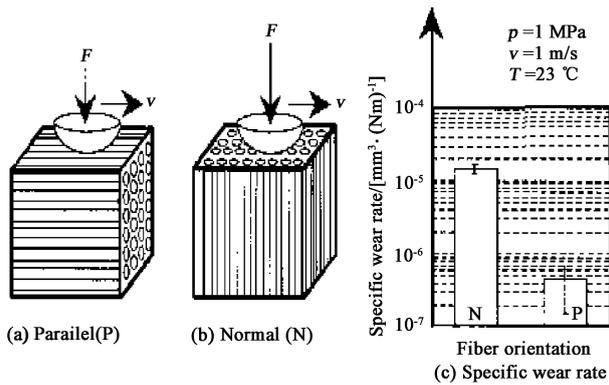


Fig. 3 Schematic diagrams of fibre orientation in composites and specific wear rate of unidirectional composites<sup>[28]</sup>

Fig. 3 复合材料中

纤维取向示意图及复合材料磨损率<sup>[28]</sup>

#### 1.4 金属及其化合物填充改性

金属及其化合物具有较高的硬度及热导率,可以提高聚合物复合材料的承载能力,减小形变.对于金属在聚合物复合材料摩擦过程中的作用,有研究者<sup>[29]</sup>认为:在摩擦过程中金属颗粒同聚合物一起转移到对偶表面形成转移膜,其作用由金属填料和聚合物两者的特性共同决定;金属填料增大了聚合物基复合材料的剪切强度,同时有些金属或金属氧化物与对偶面发生摩擦化学反应,改善了聚合物转移膜与摩擦对偶基体之间的黏结强度,从而提高聚合物的耐磨性.

目前已有很多金属填料应用到聚合物摩擦材料中,如 Cu、Pb、Ni、Zn、Fe、Sn 和 Cr 等<sup>[30]</sup>.不同的金属填料在聚合材料中可能表现出不同的作用机理,甚至同一种金属对不同聚合物摩擦学性能的作用也会有所不同.在金属 Cu、Pb、Ni 填充改性的 PTFE 复合材料<sup>[31]</sup>中,Cu 及 Pb 降低了复合材料的摩擦系数,而 Ni 则增大了复合材料的摩擦系数.同时 3 种金属填料均提高了 PTFE 复合材料的承载能力,增强了转移膜与对偶表面间的黏附,改善了复合材料的耐磨性,但 Cu 的减磨性最好,Ni 的减磨性次之,Pb 的减磨性则最差.

金属化合物在聚合物摩擦材料中的应用比单质金属填料要广泛的多. Bahadur 等在这方面做了大

量的工作.将 Cu 的不同化合物 CuS、CuO、CuF<sub>2</sub> 添加到 PA11<sup>[32]</sup>中,均可使复合材料在摩擦过程中较好地转移到对偶表面形成薄而均匀且黏结力较强的转移膜,从而降低复合材料的磨损率,而 Cu(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 化合物填充 PA11 复合材料在摩擦过程中不能形成黏结力较强的转移膜,磨损率较高.分别填充 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 及 CdO 的 PTFE 在水润滑下的摩擦系数要小于在干摩擦下的,而磨损率不同程度的增大.在水润滑下,金属氧化物填料吸水导致填料从基体脱粘,使材料表面的机械强度降低,从而使磨损率大幅增加<sup>[33]</sup>.

某些金属化合物之所以能使聚合物复合材料具有抗磨作用,是由于其在摩擦过程中发生分解或发生摩擦化学反应,如 CuO 分解为 Cu 单质<sup>[32]</sup>、Zn(C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 分解为 Zn 单质<sup>[34]</sup>,这些单质转移到对偶钢基底上,增强了转移膜与对偶面的黏结强度,进而降低复合材料的磨损. Bahadur 等<sup>[35]</sup>将 CaO、CaS 和 CaF<sub>2</sub> 分别填充到尼龙复合材料中,CaS 在摩擦对偶表面分解并反应生成 FeS 和 FeSO<sub>4</sub>,其中的 O 原子与转移膜中的 H 形成氢键,增强了转移膜与对偶面的黏结力,有效减少了粗糙表面对复合材料表面的破坏,提高了复合材料的耐磨性. Yu 等<sup>[36]</sup>指出,在选择合适的填料降低材料磨损时,填料和对偶金属之间的化学反应性是 1 个重要的标准,并讨论了吉布斯自由能理论在选择填料中的应用.当吉布斯自由能变化为负时,填料和对偶金属之间的化学反应容易发生;反之,化学反应则不容易发生.

#### 1.5 聚合物表面改性

离子注入聚合物材料中可以改善聚合物表面的力学、化学和物理特性,从而提高聚合物材料的抗磨性能. UHMWPE 表面经离子注入处理后其抗磨性能提高 76%,由于离子注入的处理,辐照层分子链交联导致表面微观硬度增大,并且材料表面形成类石墨结构,提高了 UHMWPE 材料的抗磨能力<sup>[37]</sup>. Al、Ti 和 Fe 离子注入环氧树脂<sup>[38]</sup>后,一方面使表面保持微量的吸附水,在摩擦过程中可以起润滑减磨作用;另一方面离子注入处理导致环氧树脂表面基团组成和键合状态的改变,提高分子间的三维立体交联程度,阻止分子链间的滑移,提高环氧树脂的耐磨性.另外射线辐照也能提高聚合物的耐磨性,用 γ 射线辐照处理添加纳米羟基磷灰石的 UHMWPE 复合材料<sup>[39]</sup>,表面硬度增加,其在去离子水中的摩擦系数增大而黏着磨损和磨粒磨损程度显著降低.

## 2 纳米材料改性

纳米材料和纳米技术的兴起使其迅速成为各领域的研究热点.在聚合物材料中添加纳米粒子后可大为提高聚合物基体的综合性能,纳米复合材料兼有纳米粒子自身的小尺寸效应、表面效应、粒子的协同效应和高分子材料本身柔软、稳定、易加工等基本特点,因而具有其他材料所不具备的特殊性质<sup>[40]</sup>.因此,聚合物基纳米复合材料受到许多研究者的广泛关注,纳米粒子用于改善聚合物摩擦学性能的研究也不断涌现<sup>[41-42]</sup>,已成为聚合物摩擦学改性研究的热点趋势之一.

纳米粒子具有的高比表面积和高表面能,使其与聚合物基体有较好的界面结合能力,相较于普通粒子,其对聚合物材料摩擦学改性效果更为显著.Xue等<sup>[43]</sup>的研究显示,纳米级 SiC 比微米 SiC 及 SiC 晶须能更有效地增强聚醚醚酮(PEEK)的耐磨性能.添加质量分数为10%纳米 SiC 的 PEEK 复合材料,在摩擦对偶面形成了薄而均匀且黏着力强的转移膜,而微米 SiC 及 SiC 晶须增强 PEEK 复合材料在摩擦过程中磨损和犁切作用较严重.一般来讲,纳米粒子尺寸越小,对聚合物复合材料摩擦学性能的改善就越好.在 PET 材料中添加 17 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比添加 45 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更能有效地降低摩擦与磨损;同时纳米粒子粒径越大,降低复合材料摩擦系数与磨损率的最佳填充量越大<sup>[44]</sup>.Qiao 等<sup>[45]</sup>的研究也发现,以粒径 15 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 填充 PEEK 复合材料,可以在摩擦对偶面生成薄而均匀、黏结力强的转移膜,而加入粒径 90 和 500 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料在摩擦样表面呈现明显的犁切划痕,增大了复合材料的磨损.

一般纳米粒子填充改性聚合物摩擦磨损性能存在 1 个最佳填充量,若纳米粒子含量较高,其在基体中的分散性下降,可能形成许多粒子团聚的弱界面,粒子容易从基体中脱落,减弱应力承载作用,导致磨损率增加<sup>[46]</sup>.以纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强 PTFE 复合材料,当填充质量分数为 5% 时复合材料达到最佳的耐磨性能<sup>[47]</sup>.在双马来酰亚胺中纳米 ZrO<sub>2</sub> 添加质量分数达到 5% 时,复合材料的抗磨性能最佳,过多的纳米 ZrO<sub>2</sub> 反而引起严重磨粒磨损和疲劳开裂,耐磨性能降低<sup>[48]</sup>.葛世荣等<sup>[49]</sup>根据试验曲线的回归分析,得出尼龙复合材料磨损量与纳米 SiO<sub>2</sub> 填充量之间关系见式(1).

$$\omega = 13 \exp\left(-\frac{\delta}{0.018}\right) \quad (1)$$

式中: $\omega$  为磨损量(mg); $\delta$  为纳米 SiO<sub>2</sub> 的填充量(%).

当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 10% 时,复合材料的磨损量比纯尼龙 1010 的磨损量降低了 64 倍之多.雷毅等<sup>[50]</sup>分析指出:当 UHMWPE 中填充纳米 SiO<sub>2</sub> 含量过多时,复合材料磨损表面出现贫 Si 区和富 Si 区,且富 Si 区以“岛”状形式分布于贫 Si 区中,同时磨损表面呈现热裂纹迹象,其复合材料的耐磨性能改善程度明显下降,并且摩擦系数出现增大趋势.

同样,一些纳米粒子作为聚合物摩擦学改性填料也会发生摩擦化学反应.如 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 填充 PEEK 复合材料<sup>[51]</sup>在摩擦过程中部分 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 被氧化为 SiO<sub>2</sub>,有助于对偶件表面形成薄而均匀且致密的转移膜,改善转移膜的黏着强度.POM-纳米 Cu 复合材料在摩擦过程中,在对偶面生成与 POM 基体具有良好化学相容性的 Cu-(CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>,增强了转移膜的黏着强度,从而降低复合材料的磨损量;而 POM-微米 Cu 复合材料在摩擦过程中只生成 Cu<sub>2</sub>O,易从摩擦面脱落,造成擦伤和黏着磨损<sup>[52]</sup>.但是并不是所有的纳米填料均可发生摩擦化学反应,如纳米 TiO<sub>2</sub>、ZnO、CuO 及 SiC 填充 PPS 复合材料中<sup>[53]</sup>,TiO<sub>2</sub> 和 CuO 在摩擦过程中与对偶面作用生成 Ti 及 Cu,增强了转移膜的黏结强度,而 ZnO 和 SiC 则不发生摩擦化学反应.

另外,碳纳米管(CNTs)具有优异的电学和力学性能,表面结构独特,与聚合物也有良好的相容性,并且具有较好的减摩耐磨作用.CNTs 加入聚酰亚胺(PI)中可以提高复合材料的承载能力,抑制 PI 基体在摩擦过程中的黏着和划伤,并增强复合材料在钢对偶表面转移膜的生成,从而降低复合材料的摩擦系数,提高其耐磨性能<sup>[54]</sup>.CNTs 也可以增强 PA6 基体的承载能力,并且由于 CNTs 的自润滑性和优异的热传导性,使得 PA6 复合材料的减摩抗磨性能得到提高<sup>[55]</sup>;而由于水的冷却和边界润滑作用,使得 PA6 复合材料在水润滑时的摩擦系数小于干摩擦条件,由于水扩散进入 PA6 的无定形区降低材料的微观硬度,增大了摩擦化学腐蚀并抑制转移膜在摩擦面的形成,导致复合材料在水润滑时的磨损率较高.

由于纳米粒子的高表面活性,其在聚合物基体中也容易产生团聚,只有纳米粒子在基体中分散均匀才更有利于聚合物力学性能及摩擦学性能的提高,通常对纳米粒子表面进行处理或修饰以达到纳

米级分散效果<sup>[56-57]</sup>. 河南大学以原位表面修饰技术,在纳米粒子生成过程中加入修饰剂,将不同功能性化学基团键合在二氧化硅表面,制得一系列可分散性及可反应性纳米二氧化硅微粒<sup>[58-59]</sup>. 合成的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径为 10~20 nm,可分散性纳米 SiO<sub>2</sub> 在润滑基础油等油性介质中具有良好的分散稳定性,在摩擦过程中表现出良好的减摩抗磨效果,并对磨损面具有一定的修复作用<sup>[60]</sup>. 而可反应性纳米 SiO<sub>2</sub> 在聚合物材料中也具有良好的分散性,其表面功能基团可以继续参与各种有机反应和高分子聚合反应,从而与聚合物基体结合达到良好的相容性,提高聚合物材料的性能<sup>[61]</sup>. 可分散型纳米 SiO<sub>2</sub> 应用于火焰喷涂聚酰胺十二(PA12)涂层中<sup>[62]</sup>,可使复合涂层的跑合期时间、摩擦系数、磨损量明显降低. 我们课题组将一系列表面功能化的纳米 SiO<sub>2</sub> 微粒,通过原位聚合的方式添加到 PA6 中,并考察其力学性能、热性能、摩擦学性能等,已经取得了初步成果. 另一种表面修饰纳米铜微粒是将用化学还原法制备的 Cu 纳米微粒经含有有机链的表面修饰剂原位修饰制得<sup>[63]</sup>,其作为润滑油添加剂具有良好的减摩抗磨性能,并具有良好的修饰功能<sup>[64]</sup>. 其油性粉末型纳米铜微粒作为功能性添加剂,在环氧树脂、不饱和聚酯、橡胶、塑料中有良好的分散性.

纳米科学技术的迅速发展,各种功能性纳米微粒的诞生,大大促进了聚合物复合材料改性研究的进展,也必然为聚合物基复合材料摩擦学性能的提高提供巨大的发展空间.

### 3 多元复合改性

在聚合物中同时混合加入几种填料,如固体润滑剂与纤维、纤维与金属、纤维与纳米粒子等,可以发挥填料各自组份的作用产生协同效应,一定程度上克服单一填料的不足,使复合材料具有更加优异的摩擦磨损性能.

Khedkar 等<sup>[65]</sup>以石墨和碳纤维、MoS<sub>2</sub> 和玻璃纤维增强 PTFE 复合材料,其中石墨和 MoS<sub>2</sub> 在摩擦面间起润滑作用,纤维填料则提高了复合材料的硬度、热稳定性和热传导性,从而提高复合材料的抗磨性能. 在 PI 中添加石墨和短碳纤维时,可以显著增强复合材料的摩擦学性能,而单独添加微米 SiO<sub>2</sub> 不利于复合材料摩擦磨损性能的提高;当以石墨、碳纤维和微米 SiO<sub>2</sub> 共同填充到 PI 基体中,却能更有效地改善复合材料的减摩抗磨能力. 碳纤维和 SiO<sub>2</sub> 颗粒摩擦进入石墨粉末中形成良好的固体润滑剂,在持

续的摩擦过程中,摩擦面间的耐磨层变得更加均匀,并且强度、硬度和韧性提高,从而提高复合材料的摩擦学性能<sup>[66]</sup>.

Bahadur 等以 CuS 作填料,碳纤维作增强相制备 PA11 复合材料<sup>[67]</sup>,碳纤维可以增强和促进 CuS 在滑动摩擦过程中的分解,生成 Cu 以及 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—和—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 等基团,有助于增强复合材料转移膜和钢基体之间的黏着性能,碳纤维和 CuS 填料之间较好的协同效应,使得复合材料的摩擦系数降低,耐磨性提高. 水润滑条件下,CF 和 ZrO<sub>2</sub> 混杂增强的 PEEK 复合材料具有优异的摩擦学性能<sup>[68]</sup>,其主要磨损机制为磨粒磨损和疲劳磨损. 碳纤维在复合材料摩擦面表层中主要承担了摩擦面间的大部分载荷,并保护聚合物基体免受对磨副的严重磨损;氧化锆颗粒的加入可有效抑制碳纤维的失效,从而提高复合材料的耐磨性,但过多颗粒的加入会引起材料的疲劳磨损,对耐磨性的提高无益.

以纳米粒子和其他填料协同改善复合材料的摩擦磨损性能也是研究较多的多元复合改性方式. 以纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 PTFE 作为复合填料填充 PEEK 后可明显改善复合材料的减摩抗磨性能,同时在相同的填充量条件下,纳米 TiO<sub>2</sub> 和 PTFE 复合填料填充 PEEK 的摩擦磨损性能要优于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 PTFE 的填充效果<sup>[69]</sup>. 用玻璃纤维与纳米 SiO<sub>2</sub> 混杂添加在 PA6 基体中<sup>[70]</sup>,可以提高复合材料的硬度,减小材料的变形,同时纳米粒子能与 PA6 基体紧密结合,并且填充到 PA6 与玻璃纤维的空隙中,作为胶黏剂起到连接玻璃纤维与 PA6 的作用,使填料与复合材料结合更加紧密. Wang 等<sup>[71]</sup>以纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与碳纤维和石墨协同填充 PI 复合材料可以发挥更好的摩擦学性能,同时与干摩擦条件相比,填充复合材料在油润滑时的摩擦学性能更好,在水润滑时摩擦学性能稍差. 纳米 TiO<sub>2</sub> 可以降低 PEEK 复合材料在高载荷和高速度下的摩擦系数和磨损率,纳米 TiO<sub>2</sub> 在摩擦层中承载应力而降低了短碳纤维的应力集中,另外纳米 TiO<sub>2</sub> 增大了复合材料的硬度从而减小了短碳纤维的变形,降低了碳纤维在摩擦过程中的失效,从而提高了 PEEK 复合材料的抗磨性能<sup>[72]</sup>. Chang 等<sup>[73]</sup>指出:纤维在聚合物基体中可以起承载作用,在低载荷摩擦条件下,纤维从基体中剥离,摩擦面少量的纤维优先承载摩擦载荷;随载荷的增大,纤维脱落产生的破坏作用增大,引起磨损率增大. 当加入纳米粒子后(图4),摩擦面间的聚合物转移膜中嵌入的纳米

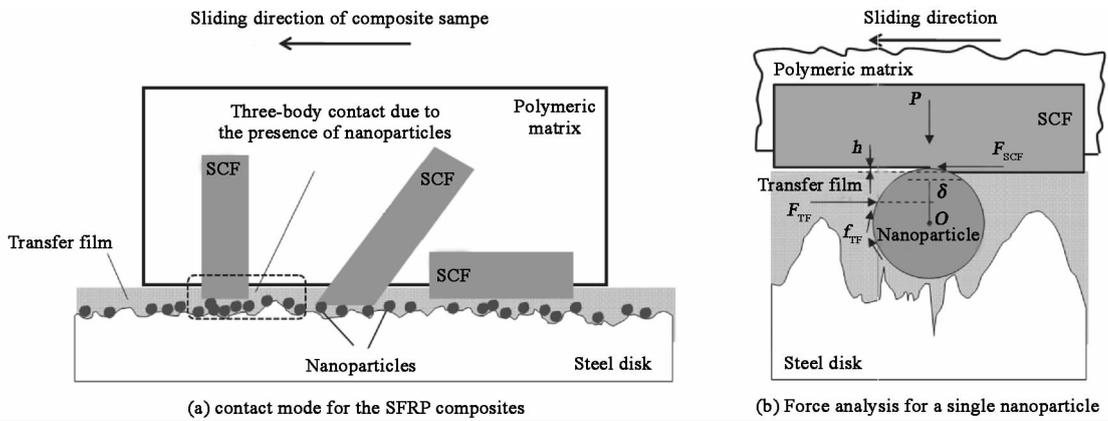


Fig. 4 Contact mode for the SFRP composites reinforced with additional nanoparticles and force analysis for a single nanoparticle with the radius of  $R^{[73]}$

Fig. 4 纳米粒子与碳纤维增强复合材料的接触方式及单个纳米粒子作用力分析<sup>[73]</sup>

粒子刮擦裸露的纤维表面,阻止了纤维的脱落,使摩擦面较平滑,降低了复合材料的摩擦与磨损.甚至在高载荷和滑动速度下,纳米粒子的滑动作用也降低了摩擦面间的剪切应力和接触温度,防止纤维的严重磨损脱落,降低复合材料的摩擦与磨损.

多元复合改性为改善聚合物基复合材料摩擦学性能提供了更加广泛的选择性,通过各组份优势互补以及协同效应,可以使聚合物基复合材料的摩擦磨损性能更加优异,以提高其对应用过程中的苛刻环境的适应性.

#### 4 结束语

目前,国内外研究者对聚合物摩擦学改性研究已经做了大量工作,对聚合物的摩擦磨损机理形成了不同的认识,而纳米材料与纳米技术的兴起和发展为聚合物摩擦学的改性研究提供了新的机遇和挑战.同时,聚合物及其复合材料的摩擦磨损是一个复杂的过程,纳米材料及多种填料的加入使得复合体系各组分之间的相互作用影响更加复杂.进一步探索纳米材料及多元复合填料的协同作用,更加系统地研究其摩擦学机理,对聚合物及其复合材料的应用具有重要意义.

#### 参考文献:

[ 1 ] Xue Q J, Zhang J Y. Tribochemistry of lubricating materials [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(11): 2 445 - 2 457 (in Chinese) [薛群基,张俊彦. 润滑材料摩擦学[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2 445 - 2 457].

[ 2 ] Friedrich K, Schlarb A K. Tribology of polymeric nanocomposites[M]. UK: Elsevier Science, 2008.

[ 3 ] Zhang S W. Recent advances in tribology and future trends[J]. Tribology, 1994, 14(1): 84 - 88 (in Chinese) [张嗣伟. 摩擦学的进展与展望[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(1): 84 - 88].

[ 4 ] Chen Z B, Li T S, Yang Y L, et al. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends [J]. Wear, 2004, 257: 696 - 707.

[ 5 ] 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: 109 - 115.

[ 6 ] Palabiyik M, Bahadur S. Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer [J]. Wear, 2000, 246: 149 - 158.

[ 7 ] Wang H G, Jian L Q, Pan B L, et al. Mechanical and tribological behaviors of polyamide66/ultra high molecular weight polyethylene blends [J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47: 738 - 744.

[ 8 ] Xue Q J, Chu S F, Fan Y, et al. An Investigation on the improvement of fuel economy by addition solid lubricants into engine oils [J]. Lubrication, 1989, 9(1): 16 - 22 (in Chinese) [薛群基,楚书凤,范焜,等. 机油中添加固体润滑剂节约燃料油的研究[J]. 固体润滑, 1989, 9(1): 16 - 22].

[ 9 ] Zhang Z J, Xue Q J, Zhang J. Synthesis, structure and lubricating properties of dialkyldithiophosphate - modified Mo - S compound nanoclusters [J]. Wear, 1997, 209: 8 - 12.

[ 10 ] Friedrich K, Zhang Z, Schlarb A K. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 2 329 - 2 343.

[ 11 ] Shi Y, Wang D H. Study on the wear resistance of the PA66/graphite composite [J]. New Chemical Materials, 2007, 35(6): 49 - 50 (in Chinese) [石玉,王东红. 石墨改性尼龙 66 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(6): 49 - 50].

[ 12 ] Cenna A A, Dastoor P, Beehag A, et al. Effects of graphite particle addition upon the abrasive wear of polymer surfaces [J].

- Journal of Materials Science, 2001, 36: 891 - 900.
- [13] Zhu M, Zhang Z Z, Wang K, *et al.* Study on the tribological properties of polyimide composites filled with molybdenum disulfide [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(5): 232 - 234 (in Chinese) [朱敏, 张招柱, 王坤, 等. 二硫化钼填充聚酰亚胺复合材料的摩擦学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 232 - 234].
- [14] Mu L W, Feng X, Shi Y J, *et al.* Friction and wear behaviors of solid lubricants/polyimide composites in liquid mediums [J]. Materials Science Forum, 2010, 654 - 656; 2 763 - 2 766.
- [15] Sawyer W G, Freudenberg K D, Bhimaraj P, *et al.* A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles [J]. Wear, 2003, 254: 573 - 580.
- [16] Zhang Q, Chen X Y, Wang G, *et al.* Study of friction and wear behavior of polyphenylene sulfid/polytetrafluoroethylene composites [J]. China Plastics, 2007, 21(11): 32 - 35 (in Chinese) [张晴, 陈晓媛, 王港, 等. PPS/PTFE 复合材料摩擦磨损性能研究[J]. 中国塑料, 2007, 21(11): 32 - 35].
- [17] Vail J R, Krick B A, Marchman K R. Polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber reinforced polyetheretherketone (PEEK) composites [J]. Wear, 2011, 270: 737 - 741.
- [18] Deng X, Li D X, Yang J, *et al.* Development of research on friction and wear of high performance and high temperature polymer composites [J]. Polymer Bulletin, 2008(1): 41 - 46 (in Chinese) [邓鑫, 李笃信, 杨军, 等. 高性能耐高温聚合物复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 高分子通报, 2008(1): 41 - 46].
- [19] Ge S R, Wang W H, Wang J X. Investigation of the tribological properties of glass fiber reinforced polyamide - 1010 composite [J]. Tribology, 2000, 20(6): 427 - 430 (in Chinese) [葛世荣, 王伟华, 王军祥. 玻璃纤维增强尼龙 1010 复合材料的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(6): 427 - 430].
- [20] Davim J P, Cardoso R. Effect of the reinforcement (carbon or glass fibres) on friction and wear behaviour of the PEEK against steel surface at long dry sliding [J]. Wear, 2009, 266: 795 - 799.
- [21] Srinath G, Gnanamoorthy R. Effect of short fibre reinforcement on the friction and wear behaviour of nylon 66 [J]. Applied Composite Materials, 2005, 12: 369 - 383.
- [22] Pihtili H, Tosun N. Effect of load and speed on the wear behaviour of woven glass fabrics and aramid fibre - reinforced composites [J]. Wear, 2002, 252: 979 - 984.
- [23] Zhang Z Z, Xue Q J, Liu W M, *et al.* Study on friction and wear properties of fiber and whisker reinforced PTFE composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(4): 90 - 93 (in Chinese) [张招柱, 薛群基, 刘维民, 等. 纤维及晶须增强 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4): 90 - 93].
- [24] Wang J X, Ge S R, Zhang X Y, *et al.* Progress of research on tribology of fiber reinforced polymer composites [J]. Tribology, 2000, 20(1): 76 - 80 (in Chinese) [王军祥, 葛世荣, 张晓云, 等. 纤维增强聚合物复合材料的摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(1): 76 - 80].
- [25] Shanguan Q Q, Cheng X H. Effect of rare earths surface treatment on tribological properties of carbon fibers reinforced PTFE composite under oil - lubricated condition [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26: 584 - 589.
- [26] Gu H Y, He C X. Properties of PTFE composites modified with surface treated SiC fiber [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010, 28(1): 114 - 117 (in Chinese) [顾红艳, 何春霞. 偶联剂处理 SiC 纤维增强 PTFE 复合材料的性能[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(1): 114 - 117].
- [27] Li J, Cheng X H. Friction and wear properties of surface - treated carbon fiber - reinforced thermoplastic polyimide composites under oil - lubricated condition [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 108: 67 - 72.
- [28] Friedrich K, Reinicke R, Zhang Z. Wear of polymer composites [J]. Journal of Engineering Tribology, 2002, 216: 415 - 426.
- [29] Gong D L, Zhang B, Xue Q J, *et al.* Investigation of adhesion wear of filled polytetrafluoroethylene by ESCA, AES and XRD [J]. Wear, 1990, 137: 25 - 39.
- [30] Yan F Y, Xue Q J, Wang X B. Tribological action of metallic fillers in poly (tetrafluoroethylene) composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83: 1 832 - 1 840.
- [31] Zhang Z Z, Xue Q J, Shen W C, *et al.* Friction and wear properties of PTFE composites filled by metal [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1999, 15(1): 68 - 72 (in Chinese) [张招柱, 薛群基, 沈维长, 等. 金属填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 68 - 72].
- [32] Bahadur S, Gong D L, Anderegg J W. The role of copper compounds as fillers in transfer film formation and wear of nylon [J]. Wear, 1992, 154: 207 - 223.
- [33] Zhou H D, Jia J H, Chen J M, *et al.* Tribological behavior of metal oxides filled polytetrafluoroethylene composites under water lubrication [J]. Tribology, 2002, 22(6): 449 - 453 (in Chinese) [周惠娣, 贾均红, 陈建敏, 等. 金属氧化物填充聚四氟乙烯复合材料在水润滑条件下的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(6): 449 - 453].
- [34] Bahadur S, Zhang L, Anderegg J W. The effect of zinc and copper oxides and other zinc compounds as fillers on the tribological behavior of thermosetting polyester [J]. Wear, 1997, 203 - 204: 464 - 473.
- [35] Bahadur S, Gong D L, Anderegg J W. Investigation of the influence of CaS, CaO and CaF<sub>2</sub> fillers on the transfer and wear of nylon by microscopy and XPS analysis [J]. Wear, 1996, 97: 271 - 279.
- [36] Yu L G, Liu W M, Xue Q J. Effect of various inorganic fillers on the friction and wear behaviors of polyphenylene sulfide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68: 1 643 - 1 650.
- [37] Valenza A, Visco A M, Torrisi L, *et al.* Characterization of ultra - high - molecular - weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation [J]. Polymer, 2004, 45: 1 707 - 1 715.

- [38] San J F, Zhu B L, Liu J J, *et al.* Tribological properties of ion-implanted epoxy resin [J]. *Tribology*, 2001, 21(2): 102-105 (in Chinese) [伞金福,朱宝亮,刘家浚,等. 环氧树脂表面金属离子注入改性层的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2001, 21(2): 102-105].
- [39] Xiong L, Xiong D S, Jin J B. Study on tribological properties of irradiated crosslinking UHMWPE nano-composite [J], *Journal of Bionic Engineering*, 2009, 6: 7-13.
- [40] Xu G C, Zhang L D. Nanocomposites [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese) [徐国财,张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002].
- [41] Njuguna J, Pielichowski K, Desai S. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites [J]. *Polymer for Advanced Technologies*, 2008, 19: 947-959.
- [42] Burris D L, Boesl B, Bourne G R, *et al.* Polymeric nanocomposites for tribological applications [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292: 387-402.
- [43] Xue Q J, Wang Q H. Wear mechanisms of polyetheretherketone composites filled with various kinds of SiC [J]. *Wear*, 1997, 213: 54-58.
- [44] Bhimaraj P, Burris D, Sawyer W G, *et al.* Tribological investigation of the effects of particle size, loading and crystallinity on poly(ethylene) terephthalate nanocomposites [J]. *Wear*, 2008, 264: 632-637.
- [45] Qiao H B, Guo Q, Tian A G, *et al.* A study on friction and wear characteristics of nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEEK composites under the dry sliding condition [J]. *Tribology International*, 2007, 40: 105-110.
- [46] Ding J, Ma J Q, Xue Q J. Dry-sliding tribological properties of isocyanate-terminated polybutadiene rubber-epoxy resin filled with nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating [J]. *Tribology*, 2006, 26(4): 314-319 (in Chinese) [丁军,马吉强,薛群基. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 填充端异氰酸酯基聚丁二烯橡胶-环氧树脂复合涂层的干滑动摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(4): 314-319].
- [47] Burris D L, Sawyer W G. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles [J]. *Wear*, 2006, 260: 915-918.
- [48] Kurahatti R V, Surendranathan A O, Srivastava S, *et al.* Role of zirconia filler on friction and dry sliding wear behaviour of bismaleimide nanocomposites [J]. *Materials and Design*, 2011, 32: 2 644-2 649.
- [49] Ge S R, Zhang D K, Liu J L, *et al.* Experiments on friction and wear performance of nanosize SiO<sub>2</sub> filled polyamide 1010 [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2003, 32(3): 218-222 (in Chinese) [葛世荣,张德坤,刘金龙,等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 填充尼龙 PA1010 的摩擦磨损性能实验研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2003, 32(3): 218-222].
- [50] Lei Y, Guo J L, Zhang Y X. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on friction and wear properties of ultra high molecular weight polyethylene [J]. *Lubrication Engineering*, 2006, 12(2): 41-43 (in Chinese) [雷毅,郭建良,张雁翔. 填充纳米 SiO<sub>2</sub> 对超高分子量聚乙烯复合材料摩擦磨损性能的影响 [J]. *润滑与密封*, 2006, 12(2): 41-43].
- [51] Wang Q H, Xu J F, Shen W C, *et al.* An investigation of the friction and wear properties of nanometer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> filled PEEK [J]. *Wear*, 1996, 196: 82-86.
- [52] Yu L G, Yang S R, Wang H T, *et al.* An investigation of the friction and wear behaviors of micrometer copper particle- and nanometer copper particle-filled polyoxymethylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 2 404-2 410.
- [53] Bahadur S, Sunkara C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO and SiC [J]. *Wear*, 2005, 258: 1 411-1 421.
- [54] Cai H, Yan F Y, Xue Q J. Investigation of tribological properties of polyimide/carbon nanotube nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 364: 94-100.
- [55] Meng H, Sui G X, Xie G Y, *et al.* Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69: 606-611.
- [56] Rong M Z, Zhang M Q, Liu H, *et al.* Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites [J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2001, 53: 72-77.
- [57] Zhang W G, Zhang X Y, Zhu B L, *et al.* The influence of the surface treatment of nano-SiO<sub>2</sub> on the tribological properties of nano-SiO<sub>2</sub> modified cyanate ester resin [J]. *Tribology*, 2009, 29(3): 288-292 (in Chinese) [张文根,张学英,祝保林,等. 纳米二氧化硅的表面处理对纳米二氧化硅改性氰酸酯树脂摩擦学性能的影响 [J]. *摩擦学学报*, 2009, 29(3): 288-292].
- [58] Li X H, Cao Z, Liu F, *et al.* A novel method of preparation of superhydrophobic nanosilica in aqueous solution [J]. *Chemistry Letters*, 2006, 35: 94-95.
- [59] Li X H, Li Q H, Zhang Z J, *et al.* Synthesis, characterization and tribological properties of a reactable nano-silica [J]. *Tribology*, 2005, 25(6): 499-503 (in Chinese) [李小红,李庆华,张治军,等. 一种可反应性纳米 SiO<sub>2</sub> 的制备和表征及其摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(6): 499-503].
- [60] Li X H, Cao Z, Zhang Z J, *et al.* Surface-modification in situ of nano-SiO<sub>2</sub> and its structure and tribological properties [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 7 856-7 861.
- [61] Fang X W, Li X H, Yu L G, *et al.* Effect of in situ surface-modified nano-SiO<sub>2</sub> on the thermal and mechanical properties and crystallization behavior of nylon 1010 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115: 3 339-3 347.
- [62] Li Y D, Qiang K G, Ma Y Z, *et al.* Friction and wear behavior of flame-sprayed polyamide 12/n-SiO<sub>2</sub> composite coatings [J]. *Tribology*, 2009, 29(2): 134-139 (in Chinese) [李亚东,强克刚,马亿珠,等. 火焰喷涂聚酰胺 12/纳米 SiO<sub>2</sub> 涂层的摩擦磨损性能 [J]. *摩擦学学报*, 2009, 29(2): 134-

- 139].
- [63] Zhang Z J, Li X H, Zhang C M, *et al.* CN 100579688C, 2010 (in Chinese)[张治军,李小红,张晟卯,等.一种表面修饰纳米铜/铜合金微粒及其制备方法[P].CN 100579688C, 2010].
- [64] Zhou J F, Yang J J, Zhang Z J, *et al.* Study on the structure and tribological properties of surface - modified Cu nanoparticles [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34: 1 361 - 1 367.
- [65] Khedkar J, Negulescu I, Meletis E I. Sliding wear behavior of PTFE composites[J]. *Wear*, 2002, 252: 361 - 369.
- [66] Zhang X R, Pei X Q, Wang Q H. Friction and wear studies of polyimide composites filled with short carbon fibers and graphite and micro SiO<sub>2</sub>[J]. *Materials and Design*, 2009, 30: 4 414 - 4 420.
- [67] Bahadur S, Gong D L, Anderegg J W. Studies of worn surfaces and the transfer film formed in sliding by CuS - filled and carbon fiber - reinforced nylon against a steel surface[J]. *Wear*, 1995, 181 - 183: 227 - 235.
- [68] Zhong Y J, Xie G Y, Sun Z S, *et al.* Study on the tribological properties of polyetheretherketone composites reinforced by ZrO<sub>2</sub> particles and short carbon fibers under water lubrication [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2010, 24 (6): 625 - 630(in Chinese)[钟莹洁,谢光有,孙兆松,等.水润滑条件下氧化锆颗粒及碳纤维共混增强聚醚醚酮复合材料的摩擦性能研究[J].材料研究学报,2010,24(6):625-630].
- [69] Peng X T, Ma H Y, Zeng Q F, *et al.* Tribological behavior of inorganic nano - particulates and polytetrafluoroethylene filled polyetheretherketone composites[J]. *Tribology*, 2004, 24(3): 240 - 243(in Chinese)[彭旭寿,马红玉,曾群峰,等.无机纳米微粒及聚四氟乙烯填充聚醚醚酮复合材料的摩擦学性能[J].摩擦学学报,2004,24(3):240-243].
- [70] Zhang J, Yang H M, Gu H Y. Friction and wear properties of nano - SiO<sub>2</sub> and glass fiber reinforced polyamide 6 composites [J]. *China Plastics*, 2010, 24(7): 83 - 86 (in Chinese)[张静,杨和梅,顾红艳.纳米SiO<sub>2</sub>与玻璃纤维混杂增强聚酰胺6复合材料的摩擦磨损性能研究[J].中国塑料,2010,24(7):83-86].
- [71] Wang Q H, Zhang X R, Pei X Q. Study on the synergistic effect of carbon fiber and graphite and nanoparticle on the friction and wear behavior of polyimide composites [J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 3 761 - 3 768.
- [72] Zhang G, Chang L, Schlarb A K. The roles of nano - SiO<sub>2</sub> particles on the tribological behavior of short carbon fiber reinforced PEEK [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69: 1 029 - 1 035.
- [73] Chang L, Friedrich K. Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber - reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms [J]. *Tribology International*, 2010, 43: 2 355 - 2 364.