

·学科进展·

# 聚合物复合材料中填料的摩擦学作用

薛群基 阎逢元

(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,兰州 730000)

**[摘要]** 综述了就填料对聚合物复合材料的结构和摩擦学行为的影响,并对目前研究过程中所存在的问题进行了简要分析。

**[关键词]** 聚合物复合材料,填料,摩擦转移,摩擦化学

现代科学技术的飞速发展对材料提出了越来越高的要求,特别是材料的高可靠性、长寿命、轻量化等已成为高新技术发展的重要标志。从材料科学角度分析,材料的发展已出现2种极端情况:一方面,要求材料高纯化或具有非常精确的组成、结构完整,如半导体材料;另一方面,高性能复合材料正逐渐取代单一的或简单组成的材料,以满足各种高技术设备对材料提出的更复杂、更苛刻的要求。

合成高分子材料—聚合物,具有来源广、品种多、质量轻、化学稳定性高、易加工以及易复合改性等特点,现已成为整个科学领域、国民经济和国防军工各部门不可缺少的一类重要的材料,它与金属和无机非金属材料一起成为材料科学研究的重要组成部分<sup>[1-6]</sup>。聚合物复合材料是指各种形态(纤维、晶须、片状、粒状)的无机填料与聚合物基质材料共混制备的一类材料,它被认为是具有巨大应用潜力的一类新型材料,它为聚合物在特殊领域中的应用提供了很大范围内的可选择性。在摩擦学研究和应用领域,可以说,除了金属和陶瓷材料外,几乎所有的摩擦学材料都与聚合物复合材料有关,而填料恰好是决定材料摩擦学应用性能的关键,因此,填料的摩擦学作用机理一直是聚合物摩擦学研究的一个重点,它是开发新型聚合物复合材料的基本理论和实验依据。

## 1 填料—聚合物界面

聚合物复合材料的连续相由聚合物基质材料所构成,而分散相则是由无机或有机填料构成。聚合

物的凝聚态只有固态、液态和液晶态,而没有气态,其分子是不能独立存在的。由于聚合物凝聚态材料的相结构具有非平衡态的特征,因此,关于聚合物复合材料精细相结构的研究则是一个十分复杂的问题。根据聚合物自身的相结构特点,其晶体的生长方式符合链折叠原理<sup>[1-3]</sup>,Takayanagi<sup>[4]</sup>从约束晶区长考虑,提出了中间相的概念,认为聚合物除了结晶和非晶相外,必然存在着中间相,这一观点现已被大多数研究者承认<sup>[5]</sup>。

对聚合物复合材料中的填料—聚合物的界面研究也已取得了很大的进展。人们已认识到,界面是具有一定厚度的过渡相,界面层的厚度取决于聚合物材料的内聚能、填料与聚合物的表面自由能以及聚合物分子链的柔韧性等多种因素<sup>[6]</sup>。聚合物复合材料的表面界面特性是决定聚合物材料摩擦学特性的内在因素,也是近年来聚合物摩擦学基础研究的热点。研究发现,聚合物同填料之间存在着化学或Van der Waals作用力<sup>[7,8]</sup>,而聚合物—填料相互作用的存在是填料改性聚合物复合材料的基本前提。Adadurov<sup>[9]</sup>还发现聚合物同金属填料间存在着荷电效应,由于在界面结合处形成了电荷层,因此聚合物与填料间具有静电结合的特征。Gregoire等人<sup>[10]</sup>的研究结果表明,金属填料填充的聚合物复合材料在热处理后,金属元素具有向聚合物基体扩散的行为。这些研究结果表明,填料分散相在聚合物复合材料中并不是孤立存在着的,它同基质聚合物发生了多种相互作用而形成了界面,而且界面具有梯度行为<sup>[11]</sup>。

国家自然科学基金资助项目。  
本文于2000年4月29日收到。

填料的上述行为将直接影响聚合物的物理化学特性。我们利用正电子湮没技术对聚合物复合材料的本征缺陷——自由体积进行了研究,发现无机结晶填料对半结晶聚合物的结晶——非晶区以及非晶区的自由体积尺寸和含量均存在明显的影响,其原因主要在于结晶填料对聚合物的诱导结晶作用<sup>[12]</sup>。

填料与聚合物相互作用,在亚微观上构成了聚合物包络填料的包络状态<sup>[13]</sup>。影响复合材料包络状态的主要因素就是分散相的体积含量和粒度等,一般来讲,分散相体积含量低于40%为理想的聚合物包络填料的状态;40%—60%为两相分离状态;60%以上则为反包络状态。此外,研究还发现,聚合物与层状填料共混时,由于存在着填料优先转移现象——固体溶剂效应<sup>[14]</sup>,聚合物复合材料的结构为准包络状态(图1b)。聚合物复合材料包络状态是影响材料摩擦学性能的重要原因,通过对大量的摩擦磨损数据进行对比,可以发现,复合材料具有最佳的摩擦学性能和其他机械力学性能时,其微观包络结构均处于理想包络状态。石墨、MoS<sub>2</sub>等填充的聚合物复合材料具有准包络状态,这类材料表现出良好的减摩性能,而耐磨性能的改善并不明显。从材料应用角度考虑,聚合物复合材料中无机填料的体积含量一般应低于40%,而且对于层状填料填充聚合物复合材料,阻止填料的优先转移是提高复合材料耐磨性的一个重要手段,因此,层状填料的表面处理问题应引起重视。

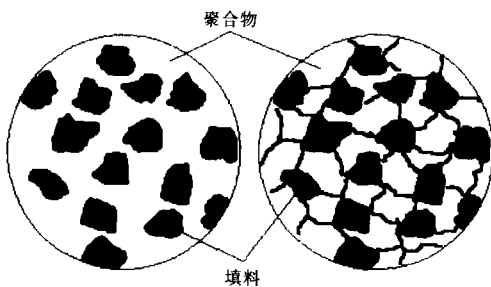


图1 非层状(a)与层状(b)填料填充的聚合物复合材料的包络状态

## 2 填料的承载作用

软质填料可以进一步改善聚合物的减摩特性,而硬质填料则能够显著提高聚合物材料的耐磨性。Lancaster最早提出了聚合物中的硬质填料在摩擦过程中具有负荷支撑作用,它是复合材料耐磨性提高的重要原因<sup>[15]</sup>。填料的承载作用表现在聚合物力学性能的提高,如抗张强度、压缩强度、硬度、弯曲强

度等性能的提高。

对填料承载作用的认识也存在着一些分歧。Kruschov<sup>[16]</sup>在研究复合材料的磨损规律时,发现了填料的体积含量与复合材料的耐磨性之间存在着线性混合律。线性混合律意味着连续相和分散相在单位时间内具有相同的磨损深度,也就是说由于填料耐磨性的增大而导致了整体材料耐磨性的改善。Axen和Jacobson<sup>[17]</sup>认为只有负荷应力分布均匀时才会出现线性混合律的现象,此时填料并未表现出承载作用。按照Axen和Jacobson的观点,在等应力条件下,由于硬质分散相的磨损要显著低于连续相的,因此势必要造成填料在摩擦表面的富集问题,填料在摩擦表面的富集现象曾被许多研究者所发现。Tanaka和Kawakami<sup>[18]</sup>则提出了不同的观点,他们认为负荷应力的分布是不均匀的,填料具有优先承载的能力,从而使得连续相和分散相在摩擦过程中在相同时间内具有相同的磨损深度。最近,Blanchet和Han<sup>[19]</sup>在充分考虑了负荷应力分布问题、耐磨填料的富集问题以及填料的优先承载问题后,对线性混合律做了进一步修正,将上述2种观点进行了统一,明确了硬质填料具有承载能力。

到目前为止,人们对硬质填料承载能力的大小仍无理论判据,只是从复合材料磨损性能的变化上间接地讨论了这一问题。Tanaka<sup>[18]</sup>曾经在理想状态下用数学方法表征了填料的优先承载能力,认为填料的承载作用来自于受压填料表面将受到连续相引起的附加的切向应力,该力的方向恰好使得填料受力增大。他根据上述分析得到了填料的形状(如纤维的长径比)对其承载能力具有重要影响的结论。然而从聚合物与硬质填料的力学行为分析可以发现,附加的切向应力的产生与聚合物同填料间的相对运动或运动趋势有关,在应力作用下粘弹性的聚合物会发生流变,而且其弹性模量远低于硬质填料的,也就是说聚合物将优先发生形变,因此附加的切向应力的方向应与Tanaka设想的相反。我们对复合材料体系的力传递过程进行了分析,发现填料承载能力与填料应力传递密切相关,特别是当体系处于逾渗状态时更能有效地传递应力,使得摩擦表面上的填料具有最佳的承载能力。有关工作正在深入进行。

## 3 填料在摩擦过程中的转移特性

Hornbogen<sup>[20]</sup>指出,聚合物的摩擦磨损决定于3个主要因素,内部因素、外部因素和摩擦磨损机理。

在摩擦过程中柔软的聚合物总是向硬对偶表面转移,体系的摩擦总是趋向于聚合物的内摩擦。可以说摩擦转移是聚合物及其复合材料的一个特征,也是决定材料摩擦学行为的重要因素。Zalish<sup>[21]</sup>认为,聚合物材料的摩擦转移的基本过程为:微凸体或高应力区的形变过程;聚合物材料与底材的分离过程;以及聚合物在对偶表面上的附着过程。

研究表明,聚合物转移膜与对偶的相互作用强度越高,材料的摩擦学特性往往越好。但是对于纯聚合物转移膜来讲,整个转移膜并不是紧密地附着在对偶表面,真正发生强相互作用的仅是局部的小区域,如纯聚四氟乙烯(PTFE)转移膜,真正的强相互作用区域仅占膜面积的 10%左右,这就是说纯聚合物转移膜的强度是非常低的,很容易在摩擦过程中受到破坏<sup>[22]</sup>。而材料的转移实际上就是一种磨损,因此纯聚合物一般均表现出高磨损特性。

填料对于聚合物的摩擦转移具有重要的贡献。Briscoe、Pogonian 和 Tabor<sup>[22]</sup>研究发现,一般的填料尽管并不显著改变聚合物的物理化学性质,但可以增大转移膜与对偶的附着力。Gong 和 Xue<sup>[23]</sup>的研究表明,转移膜的形成和脱落与对偶表面的化学活性以及填料的物理化学特性是密切相关的。他们根据实验结果提出了聚合物复合材料粘着磨损的物理模型(图 2)。

填料改善转移膜附着强度的原因主要来自 2 个方面:根据 Warren 和 Wert<sup>[24]</sup>的研究结果,材料的表面能越高,其转移膜附着强度也就越大,填料的表面能一般是高于聚合物的,因此填料转移膜具有更高的结合强度;此外,填料转移膜的形成对聚合物转移膜是一种保护作用。它可以使聚合物与对偶之间形成更稳定的物理或化学结合,从而提高了整体转移膜的抗剪切能力。我们对金属填充聚合物复合材料的转移特性进行了研究,发现金属填料对于聚合物转移膜的形成存在着双重作用,这一现象突出地表现在往复摩擦条件下:一方面金属填料在摩擦过程中可以形成厚的、具有高剪切强度的转移膜,从而对聚合物转移膜起到保护作用;但另一方面,硬质的金属填料会不断地擦伤聚合物转移膜,因此而造成填料金属在转移膜及摩擦表面上的富集,并使材料的摩擦学性能恶化。一个有趣的现象就是,当填料在对偶表面形不成转移膜时,对偶表面也将不会有聚合物的转移膜存在。

关于填料的摩擦转移作用对复合材料摩擦学性能的贡献仍然存在着不同的论点,其原因主要在于

材料的转移本质上就是磨损的表现,人们希望摩擦初始发生转移,形成聚合物复合材料的内摩擦状态,但是并不希望连续不断的转移而造成材料的剧烈磨损。因此,如何利用填料协调复合材料的摩擦转移与其磨损之间的矛盾,仍是值得深入开展的研究工作。

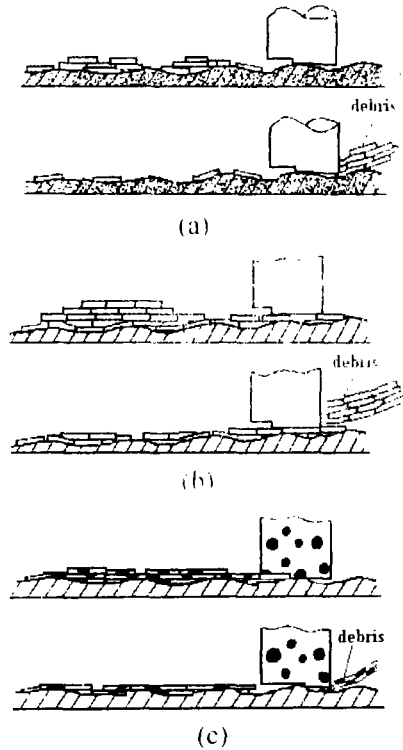


图 2 聚合物及其复合材料的摩擦转移物理模型  
 (a) 聚合物栓—对偶之间无强相互作用  
 (b) 聚合物栓—对偶之间可以发生强相互作用  
 (c) 聚合物复合材料栓—对偶之间存在着填料/对偶强相互作用点

#### 4 填料的摩擦化学作用

人们利用填料的摩擦化学作用的主要目的在于提高材料转移膜的附着力以及成膜质量。填料的化学反应有 2 种情况:一是填料同对偶的摩擦化学反应;再者,就是填料之间以及填料与聚合物之间的化学反应。填料发生摩擦化学反应的主要原因在于摩擦热引起的接触表面局部高温以及摩擦力的机械剪切作用。

Bely<sup>[25]</sup>等人提出,在滑动过程中,填料降解时的热激活作用以及填料—聚合物的选择性转移是改善材料摩擦学性能的重要原因,并由此解释了 CuO—PTFE 复合材料的摩擦学特性。Briscoe<sup>[22]</sup>等认为,一些填料是通过增大初始转移膜强度来改善材料摩擦学性能的。

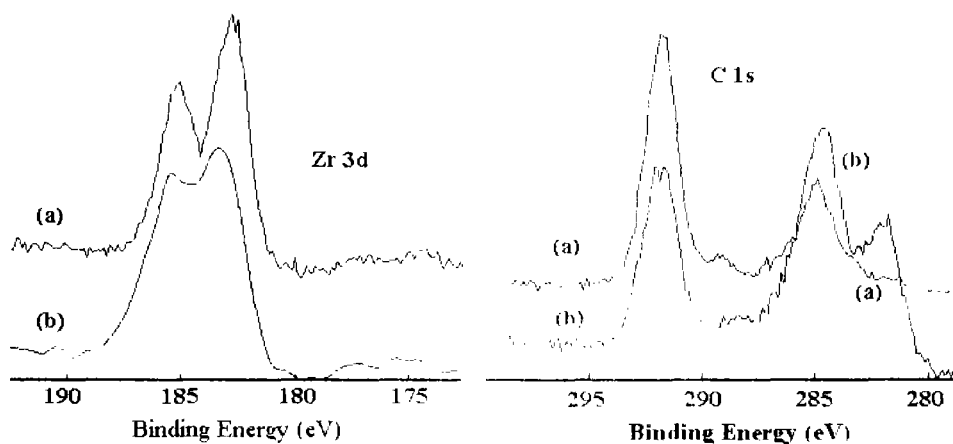


图3 纳米  $ZrO_2$ -PTFE 复合材料摩擦前(a)、后(b)表面的 XPS 分析

纳米粒子由于具有尺寸效应、化学活性等奇特的物理化学性质,作为聚合物的填料也显示出不同寻常的摩擦学作用<sup>[26,27]</sup>。固体润滑国家重点实验室率先开展了纳米填充聚合物复合材料摩擦学特性的研究。研究表明,在低填充含量下(无团聚或少团聚状态),纳米粒子与普通粒子相比具有更优异的摩擦学改性作用,并显示出粒子尺寸相关性以及摩擦化学效应(图3)。如纳米  $Si_3N_4$  在摩擦过程中可生成  $SiO_2$  类的产物,并显著改善了转移膜的附着强度和成膜质量;纳米  $ZrO_2$  同对偶碳钢以及聚合物均可发生摩擦化学反应是其复合材料具有较好的摩擦性能,而普通陶瓷填料通常没有摩擦化学作用。此外,纳米填料由于不会发生磨粒磨损,因此其复合材料一般来讲是不会损伤对偶表面的。

应该指出,填料的摩擦化学作用对聚合物复合材料摩擦学性能的贡献尚没有明确的定论,也就是说能够发生摩擦化学反应的填料不一定具有好的摩擦学作用。Bahadur 和 Kapoor<sup>[28]</sup> 研究发现,  $ZnS$  填充的尼龙 11 没有摩擦化学反应发生,既不能改善转移膜附着强度,反而使材料的磨损率增大;而  $PbS$  在摩擦过程中可以形成  $Pb_3O_4$ 、 $Pb_2O_3$  以及含 S 的活性基团,可以显著改善转移膜质量,因此表现出良好的摩擦学作用;但是在研究中还发现,尽管  $ZnF_2$  和  $SnF_2$  有摩擦化学反应发生,但并不能提高尼龙 11 的耐磨性,其原因可能在于反应产物对摩擦体系具有腐蚀磨损作用。我们研究了多种金属氧化物填充 PTFE 复合材料的摩擦化学特性,同样发现发生摩擦化学反应的填料并不意味着可以改善材料的摩擦学性能,其间没有直接的对应关系<sup>[29]</sup>。

## 5 结束语

减摩耐磨聚合物复合材料的基础和应用研究,是一个传统研究课题,但随着科学技术的发展又面临着新的挑战。从基础研究来看,聚合物、填料和摩擦对偶组成的摩擦复合体系中各组元之间的相互影响、相互制约的关系还有待于进一步深入探索,填料作为聚合物改性的关键尚缺乏理论性选择判据,聚合物复合材料的耐温性还有待于进一步提高。此外,聚合物复合材料的摩擦学机理仍需深入的探索,特别是对聚合物结构—性能相互关系的认识要不断地完善。从摩擦学应用考虑,充分利用填料的摩擦学改性作用,研制多元复合填料和聚合物合金为基的新型复合材料,开发有机—无机转变型耐高温的聚合物复合材料,满足极端苛刻工况条件下的使用,突破聚合物材料现有的摩擦学使用极限等均是具有挑战性的研究课题。

## 参 考 文 献

- [1] Wunderlich B. *Macromolecular Physics, I Crystal Structure, Morphology, Defects*. New York: Academic Press, 1973.
- [2] Wunderlich B. *Macromolecular Physics, II Nucleation, Crystallization, Annealing*. New York: Academic Press, 1976.
- [3] Wunderlich B. *Macromolecular Physics, III Crystal Melting*. New York: Academic Press, 1980.
- [4] Takayanagi M, Imada K, Kajiyama T. *Sci.*, 1966, **C15**:263.
- [5] Wunderlich B, Kreitmeier S N. *Defects in Polymer Crystals*, *MRS Bulletin*, 1995, **20**:17—22.
- [6] Lipatov Y S. *Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer-Verlag, 1977, 22.
- [7] Pratt G C. *Plastic. Inst. Trans. J.*, 1964, **30**:755.
- [8] Brainard W A, Buckley D H. *Ibid*, 1973, **26**:75.

- [9] Adadurov A F. Surface and Interface Charge Effects in Metal-Polymer Adhesion. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1995, **9**:1 279—1 289.
- [10] Gregoire C, J. Pireaux J, Cros A et al. The Formation of the Copper/Polyphenylquinoxaline Interface: an HREELS Study. *Surface and Interface Analysis*, 1994, **22**:483—484.
- [11] Lee L H. Molecular Bonding and Adhesion at Polymer-Metal Interphases. *J. Adhesion*, 1994, **46**:15—38.
- [12] Yan F Y, Wang W H, Xue Q J et al. The Correlation of Wear Behaviors and Microstructures of Graphite-PTFE Composites Studied by Positron Annihilation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**:1 231—1 236.
- [13] Yan F Y, Xue Q J, Yang S R. Debris Formation Process of PTFE and its Composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**:1 223—1 229.
- [14] 阎逢元, 薛群基. 用红外谱研究 PTFE/石墨共混时的相互作用. *科学通报*, 1997, **42**:282—284.
- [15] Lancaster J K. Polymer-Based Bearing Materials: The Role of Fillers and Fibre-Reinforcement. *Tribology*, 1972, **5**:249—255.
- [16] Khrushov M M. Principles of abrasive wear. *Wear*, 1974, **28**:69—88.
- [17] Axen N, Jacobson S. A model for the abrasive wear resistance of multiphase materials. *Wear*, 1994, **174**:187—199.
- [18] Tanaka K, Kawakami S. Effect of various on the friction and wear of PTFE-based composites. *Wear*, 1982, **79**:221—234.
- [19] Han S W, Blanchet T A. Experimental evaluation of a steady-state model for the wear of particle-filled polymer composite materials. *ASME Journal of Tribology*, 1997, **119**:694—699.
- [20] Hornbogen E. Werkstoffeigenschaften und verschleiss. *Metall*, 1980, **12**:1 079—1 090.
- [21] Zalisz Z, P. Vroegop H, Bosma R. A Running-in Model for the Reciprocating Sliding of Nylon 66 against Stainless Steel. *Wear*, 1988, **121**:71—93.
- [22] Briscoe B J, Pogolian A K, Tabor D. The friction and wear of High Density Polythene: The Action of Lead Oxide and Copper Oxide Fillers. *Wear*, 1974, **27**:19—34.
- [23] Gong D L, Xue Q J, Wang H L. Physical models of adhesive wear of polytetrafluoroethylene and its composites. *Wear*, 1991, **147**:9—24.
- [24] Warren C D, Wert J J. A model for adhesive wear, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, 1990, **4**:177—196.
- [25] Bely V A, Sviridenok A I, Petrokovets M I et al. Friction and Wear in Polymer-based Materials. New York: Pergamon Press, 1982.
- [26] Wang Q H, Xue Q J, Liu H W et al. The effect of particle size of nanometer ZrO<sub>2</sub> on the tribological behaviour of PEEK. *Wear*, 1996, **198**:216—219.
- [27] Wang Q H, Xu J F, Shen W C et al. An investigation of the friction and wear properties of nanometre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> filled PEEK. *Wear*, 1996, **196**:82—86.
- [28] Bahadur S, Kapoor A. The effect of ZnF<sub>2</sub>, ZnS and PbS fillers on the tribological behavior of nylon 11. *Wear*, 1992, **155**:49—61.
- [29] Gong D L, Zhang B, Xue Q J et al. Study on Tribochemical Interaction of Metals or Metal Oxides with Polytetrafluoroethylene by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, **41**:2 587—2 593.

## TRIBOLOGICAL ACTIONS OF FILIERS IN POLYMER COMPOSITES

Xue Qunji Yan Fengyuan

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000)

**Abstract** The interfacial properties, load-carrying capacities, transferring behaviors and tribochemical actions of fillers in polymer composites were reviewed in this paper. It was pointed out that the friction and wear mechanisms of polymers and its composites, tribological action rules of various fillers and the correlation between micro-structures and macro-properties of composites were still very important research topics in polymer tribology field.

**Key words** polymer composite, filler, transfer, tribochemistry