

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.030

二维无机颗粒改性聚合物基自润滑复合材料研究进展

全哲^{1,2}, 黎相孟^{1,2}, 燕超^{1,2}, 张雅君^{1,2}, 雷文星³

(1. 中北大学机械工程学院, 太原 030051; 2. 山西省先进制造技术重点实验室, 太原 030051; 3. 山西江阳化工有限公司, 太原 030041)

摘要: 聚合物较低的力学性能和导热性导致其摩擦稳定性与抗磨性不够理想, 严重限制了聚合物基复合材料在自润滑领域的应用。二维无机颗粒凭借优异的面内性能和低的层间剪切特性, 成为理想的自润滑改性材料。总结了当前常用的无机二维无机颗粒种类、各自的结构特点以及物理化学属性。综述了聚合物基复合材料在自润滑技术上的主要应用领域, 揭示了二维无机颗粒改性聚合物基复合材料的自润滑方式与减磨机理。进一步讨论了多种类颗粒协同、颗粒间杂化以及颗粒有序取向对复合材料摩擦、磨损特性的影响规律与作用机制。最后从颗粒的选择与制备、复合材料微观结构设计以及低摩擦实现等方面指出了聚合物基复合材料自润滑应用要解决的几个关键技术与发展方向。

关键词: 聚合物基复合材料; 二维无机颗粒; 自润滑; 协同作用; 摩擦改性

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0236-07

Research progress of self-lubricating polymer matrix composites reinforced by 2D inorganic particles

TONG Zhe^{1,2}, LI Xiangmeng^{1,2}, YAN Chao^{1,2}, ZHANG Yajun^{1,2}, LEI Wenxing³

(1. School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology, Taiyuan 030051, China; 3. Shanxi Jiangyang Chemical Co., Ltd., Taiyuan 030041, China)

Abstract : The shortage wear resistance and lubrication stability of polymer matrix composites restricts its further application in the field of self-lubrication because of their low mechanical properties and thermal conductivity. 2D inorganic particles are considered as the ideal lubricating modification material due to their excellent in-plane properties and low interlaminar bonding strength. The types, structural characteristics and physicochemical properties of 2D inorganic particles commonly used at present were summarized. The application fields of polymer matrix composites in self-lubrication technology were reviewed, and the self-lubrication mode and wear resistance mechanism of polymer matrix composites reinforced by 2D inorganic particles were revealed. In addition, the morphology of particles in polymer matrix composites was summarized, and the effects of multi-type particle coordination, interparticle hybridization and particle order orientation on the friction and wear resistance of composites were also discussed. Finally, several key issues and future technological advancements required for the application of self-lubricating polymer matrix composites were proposed from the aspects of particle selection and preparation, microstructure design of polymer matrix composites and low friction realization.

Keywords : polymer matrix composite ; 2D inorganic particle ; self-lubricating ; synergy effect ; friction modify

随着设备服役环境的扩展以及对产品绿色设计的要求越来越高, 当前研究人员开发了多种提高关键部件摩擦特性的技术, 以达到减小摩擦、提高寿命与节约能源的目的^[1-3]。聚合物材料相较于金属、陶瓷等硬质材料, 其力学性能通常

基金项目: 国家自然科学基金项目(62404208), 山西省基础研究计划资助项目(20210302124112, 202203021212131), 中国博士后科学基金项目(2024M752993), 航空科学基金项目(2023Z0560U0001), 山西省科技合作交流专项项目(202204041101006), 山西省回国留学人员科研资助项目(2023-130)

通信作者: 全哲, 讲师, 研究方向为复合材料摩擦学设计

收稿日期: 2025-06-02

引用格式: 全哲, 黎相孟, 燕超, 等. 二维无机颗粒改性聚合物基自润滑复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 236-242.

TONG Zhe, LI Xiangmeng, YAN Chao, et al. Research progress of self-lubricating polymer matrix composites reinforced by 2D inorganic particles[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 236-242.

存在数量级的差距,因此适合与金属、陶瓷等高硬度材料形成摩擦副对。在进行润滑与抗磨考量时,由于液体润滑剂的使用受到环境因素与摩擦副种类的多重限制,不适用于高真空、高负载以及宽温域等极端运行环境^[4-6]。而固体自润滑材料能够有效解决液体润滑的不足,因此开展复合材料的自润滑性研究具有重要的技术意义与应用前景。

由于聚合物较低的力学性能和热导率,当其应用于重载、高速以及高温等滑动工况时,抗磨性会剧烈恶化,严重限制其应用。通过往聚合物中掺杂高力学性能颗粒能够有效提升复合材料的自润滑特性。近些年来,以石墨烯^[7]、MoS₂^[8]以及氮化硼^[9]为代表的典型二维无机颗粒引起研究人员在摩擦学方面的广泛兴趣。二维材料的主要特点为:电子只能在面内两个维度上自由运动,同时面内原子通过共价键结合,层间通过 van der Waals 力学结合。相比三维材料具备更低的层间剪切力,有利于滑动配副的减摩。同时这些二维材料通常具有高的表面能,易于和金属结合,易在滑动配副上形成高质量的固体润滑膜,从而避免摩擦配副的直接接触,有效降低摩擦配副之间的磨损。因此二维无机颗粒具备固体润滑应用的潜力与前景,进一步将二维无机颗粒与聚合物材料复合理论上可以提高聚合物材料的自润滑与耐磨特性。

笔者系统地阐述了二维无机颗粒在聚合物基复合材料自润滑中的应用,综述了二维无机颗粒作为添加物在聚合物基复合材料中的自润滑特性与抗磨方面的研究成果与相关进展,并对其作用方式和润滑机理进行阐述。最后在对当前研究现状的对比与分析的基础上,对二维无机颗粒改性聚合物基在自润滑应用方面的发展趋势与挑战进行了展望。

1 单种二维无机颗粒改性聚合物基复合材料

1.1 金属化合物改性聚合物基复合材料

当前金属化合物在摩擦学上的应用研究主要针对金属氧化物和金属硫化物,如水热法制备的层状 TiO₂、WS₂与 MoS₂等。Jung 等^[10]发现质量分数 40% 的纳米 TiO₂与聚偏氟乙烯(PVDF)混合后,形成了非极性 α 晶型优势复合材料,降低了 PVDF 的黏弹性,且非极性 α 晶相和配副具有较好的接触附着力,有利于润滑膜的形成,其摩擦系数相比纯 PVDF 降低了 41%。在金属硫化物中,MoS₂ 占据着非常重要的位置,除了利用 MoS₂ 的晶格微观层间特性外,MoS₂ 颗粒形貌也会对颗粒与基体的界面结合力以及滑动作用下与配副的成膜特性产生不同的影响,进而影响到自润滑特性。Yan 等^[11]应用花瓣状 MoS₂ 和二维过渡金属碳化物(MXene)改性聚酰亚胺(PI)复合材料,其摩擦系数与磨损率相比纯 PI 分别降低了 47.2% 和 98.5%,显著改善了 PI 的润滑与抗磨性。除了 MoS₂ 和 MXene 的协同润滑特性外,花瓣状的 MoS₂ 微纳颗粒具有大的比表面积,在与聚合物接触时除了界面的黏结力外,机械锁定效应也会贡献部分结合力,更有效地抑制填料的脱落。

聚合物基复合材料除了作为滑动配副外,凭借其自润滑性可进一步作为固体润滑剂进行使用。将聚四氟乙

(PTFE)与 MoS₂ 杂化共混,进一步作为稠化剂使用,可有效提高润滑脂的润滑与抗磨性,其性能主要取决于 PTFE 上均匀分布的 MoS₂ 层间滑移和界面摩擦化学膜的形成。通过 PTFE 与 MoS₂ 以及摩擦副铁基体形成的相互作用路径,促进了由铁氧化物、MoS₂、MoO₃ 和含氟化物构成的复杂摩擦化学膜的形成,在四球接触下的摩擦系数和磨斑直径相比 PTFE 分别降低了 33.3% 和 27.9%^[12]。

但 MoS₂ 由于较低的氧化温度,在高温环境下的应用受限。而 WS₂ 与 MoS₂ 结构相近,使用场景以及减摩、耐磨机理相似,同时相比 MoS₂,WS₂ 拥有更高的氧化温度,因此具有更高的摩擦热稳定性^[13-14]。进一步地,二维无机颗粒与其他润滑改性技术相结合协同改善复合材料自润滑特性得到发展。Dang 等^[15]探究了 WS₂ 与 PI/环氧树脂(EP)-PTFE 涂层与表面织构复合作用下摩擦特性,凭借 WS₂ 润滑与耐高温性,涂层在乏油与干摩擦工况下实现了 0.2 以下的低摩擦系数,同时在织构容纳磨屑协同作用下,涂层也表现出较强的抗磨性。

1.2 石墨烯类改性聚合物基复合材料

石墨烯与氧化石墨烯(GO)的添加,与添加其他二维无机颗粒类似,聚合物的宏观硬度会得到提高,因而带来聚合物抗磨性的提高^[16]。对于自润滑性,则主要依赖于滑动过程中转移膜的形成质量与剪切特性^[17]。石墨类材料转移膜剪切特性不仅依赖于二维颗粒的理化特性,环境氛围的物理、化学作用也会对其层间性能产生不同作用。对于石墨烯,当与水分子结合时,H 与 OH 会产生钝化,通过水分子的斥力使其具有比原始石墨烯更大的间距,最终实现了摩擦系数的降低^[18]。Ye 等^[19]发现质量分数 0.5% 的氟化石墨烯能使 PI 涂层在干摩擦、水润滑与油润滑条件下的润滑性都得到有效改善,主要原因归结为复合材料涂层力学性能与断裂伸长率的增加提高了涂层抵抗破坏的能力与滑动剪切的顺应性。进一步对比三种润滑条件下磨损率,发现水润滑条件下磨损率较高,PI 基体吸水性导致材料硬度下降是涂层抗磨性恶化的主要原因。由于较低的体积含量,疏水的氟化石墨并不能改变涂层的亲水性,因此在实际应用中 PI 基材料应避免在水润滑条件下的应用。

当聚合物作为涂层使用时,由于其低厚度的特点,二维颗粒与聚合物基体的界面结合力显得尤为重要。通过在颗粒表面修饰化学官能团,可改善颗粒表面极性,提高其与基体的结合力。比较石墨烯与 GO 改性 EP 涂层的摩擦学特性,可发现凭借其表面含氧官能团,GO 与树脂体现出更好的相容性,因此二者的结合性更稳定。进一步由于 GO 的面内大尺寸,可在涂层内部产生交联现象,在滑动过程中能够有效抑制微裂纹的产生,进而带来更优异的抗磨性^[20]。

Awwad 等^[21]探究了石墨烯对 EP 复合材料黏着磨损的影响,发现石墨烯的添加会得到较高的复合材料硬度。但不同于其他二维颗粒改性聚合物基复合材料,随着石墨烯的添加反而降低了复合材料强度与韧性。作者认为非功能化的颗

粒带来的团聚以及较低的界面力是性能下降的主要原因。但凭借复合材料导热性的提高,有效降低了滑动界面的热聚集,使复合材料保持较低的界面温度,进而使摩擦系数降低,同时其抗磨性也得到了强化。且抗磨性的提高通常是力学性能提高的体现,当石墨烯在聚合物基体中分布均匀度较高时,凭借其大的比表面积,可以增大与聚合物基体的界面结合面积,有利于交联结构的产生,进而强化其抗磨性^[21]。

当前聚合物固体润滑摩擦系数通常在0.1以上,当作为块状材料时可达0.2~0.5甚至更高^[23]。其润滑性能往往不能满足实际使用需求,因此需进一步发展固体润滑低摩擦技术。清华大学雒建斌院士团队^[24]利用化学气相沉积法在SiO₂微球表面生成石墨烯晶体,并与附着在石英板石表面的石墨烯进行滑动测试,获得了低至0.025的摩擦系数,进一步进行石墨烯微球与六方氮化硼(h-BN)滑动测试,获得了低至0.003的摩擦系数。分析表明层间弱范德华作用与“非公度接触”是实现超滑的主要机理,依据此理论设计的摩擦副润滑特性可以在较宽的载荷、环境气氛以及湿度范围内实现,同时持续时间较长,为固体摩擦的低摩擦设计打开了一扇大门。

1.3 h-BN改性聚合物基复合材料

h-BN具有和石墨相似的晶体结构,有白石墨之称,但比石墨具有更高抗氧化性和热导率^[25-26]。除了h-BN自身高的硬度和弹性模量带来聚合物力学性能的提高之外,h-BN的高导热率进一步提高了聚合物复合材料整体的导热特性,显著改善了摩擦界面的热聚集现象,降低了摩擦温度,使复合材料保持较高的硬度,提高了聚合物抵抗破坏的能力^[27]。

Huang等^[28]制备了不同粒径立方h-BN(质量分数30%)改性EP涂层,改善了涂层的硬度、韧性以及拉伸性能,其干摩擦系数和磨损率相比纯EP最大降低了20%和80%。微米尺度的颗粒能够承受大的载荷、纳米尺度颗粒的提高与配副的接触率,改善转移膜质量。同时微纳粒径配比可以使颗粒形成更致密的堆积结构,有效减少EP树脂中的微小孔隙,整体上提高了涂层的致密性,进而使基体在海水中的防腐性得到改善。

Liu等^[29]用聚乙二醇将h-BN进行表面修饰并引入到EP中,利用BN的高导热率,当添加质量分数为5%的羟基化氮化硼纳米片(BNNS-OH)时,复合材料的导热系数相比原始EP提高了57%。对于摩擦特性,聚乙二醇中丰富的羟基,复合材料的高导热率以及二维h-BN润滑膜的形成共同作用使得复合材料的平均摩擦系数和磨损率分别最多降低了43.53%和56.38%。

Wan等^[30]制备了单宁酸和PI功能化BN改性的EP复合材料,改善了BN与EP间界面结合力。质量分数0.25%的单宁酸聚乙烯亚胺功能化BN(TA/PEI@BN)的添加可使EP复合涂层的平均摩擦系数和磨损率分别降低17%和50%。除了BN的自润滑特性外,摩擦诱导化学反应生成的有机氮化物、硼氧化物等也起到填补划痕的作用,使复合材料呈现出

滑动互补修复效应,因此有效改善了复合材料的润滑性和抗磨性。表明针对BN改性复合材料,通过选择合适的功能化物质,通过摩擦诱导化学反应定向生成抗磨物质,可实现复合材料正向抗磨设计。

1.4 黑磷(BP)改性聚合物基复合材料

BP相比石墨烯等材料具有较弱的层间范德华力和负泊松比效应,当其受到滑动剪切拉伸时,BP会在厚度方向膨胀并吸收大量的能量,进而有效提高复合材料抗磨性。但BP改性聚合物复合材料进行干摩擦时,BP的氧化会对聚合物的润滑特性起到负面作用,因此需要对BP的氧化特性进行针对性的优化。在微观层面,Gong等^[31]利用分子动力学理论进行了BP的微观摩擦特性计算,发现单层BP也能实现较低的摩擦系数。这表明通过优化材料的晶格、环境气氛等参数可以实现二维纳米材料润滑性能的调控,甚至实现了超滑,这也为复合材料的自润滑改性提供了可行的技术路线。

PTFE冷塑性强、抗磨性差,且由于高的表面惰性,在滑动配副的固体转移膜形成效率和质量较低。解国新团队^[32-33]对比了球磨石墨和BP改性PTFE涂层自润滑性能,在GCr15轴承钢基底上BP改性PTFE涂层实现了高接触压力(≥ 730 MPa)下的摩擦稳定性。涂层干摩擦系数相比添加石墨时降低近50%,主要原因是BP改善了涂层与滑动配副的结合性,提高转移膜生成效率与质量,同时BP的负泊松比在滑动过程中膨胀并吸收大量能量,有效改善了犁沟与黏着磨损。该团队进一步探究了BP改性PTFE与聚醚醚酮(PEEK)基复合材料自润滑性能,发现质量分数5%BP的添加使复合材料的摩擦系数低至0.04,滑动表面生成的氧化磷和磷酸膜有效阻止了PTFE转移膜的形成,因此复合材料的黏着磨损得到有效改善。

以PEEK作为高力学性能聚合物,作为推力轴瓦在核电、船舶方面取了理想的使用效果,但硬度的不足限制其在工程上的进一步应用。碳纳米管(CNTs)以及碳纤维等硬质颗粒能够显著提高复合材料的硬度进而改善复合材料的承载能力,但其润滑特性往往不够理想^[34-35]。同时PEEK具有良好的生物相容性,在人工关节方面表现出潜在的应用前景。Sun等^[36]在PEEK中引入PTFE和BP纳米颗粒,复合材料的干摩擦系数能够降至0.1以下,同时其磨损率相比纯PEEK降低了2个数量级。同时BP还能赋予PEEK复合材料优异的生物润湿性和抗菌性能,PEEK/PTFE/BP的抗菌率可达99.9%以上。

2 多种类二维颗粒改性聚合物基复合材料

当前研究表明二维无机颗粒在聚合物中的存在形态会对聚合物宏观热、力学性能产生不同的影响,同时对滑动过程中聚合物的应力、应变以及界面微观应力、应变分布产生重构,进而对聚合物的自润滑特性产生不同的影响。不同二维无机颗粒的力学性能、热导性、氧化温度、层间结合力以及与环境气氛的反应特性通常不同,因此对聚合物的自润滑特性改善效果和机理也有所不同。尤其面向特定工况时,甚至

会带来相悖的效果,因此掺杂多种类颗粒能够扩展颗粒的尺寸与性能,利用多种类颗粒的协同作用,实现对复合材料综合性能的改善。

2.1 颗粒共混协同改性聚合物基复合材料

颗粒共混是常用的聚合物基复合材料改性摩擦学性能的手段,利用不同颗粒的物理化学特性,在聚合物基体中直接引入多尺寸、多种类颗粒,以提高聚合物的力学、导热等特性,进而改善聚合物的润滑与磨损性能。Tian等^[37]在EP中引入石墨、短碳纤维(SCFs),TiO₂和ZnS复合填料,通过纳米TiO₂/SCFs的抗裂抑制和高强度模量以及石墨/ZnS的层间润滑和机械联锁效应使复合材料的力学性能得到全面提升,同时复合材料在大接触应力和高温(120℃)下的摩擦系数可低至0.05左右。

相比于纤维改性复合材料,颗粒改性复合材料由于颗粒离散特性,其韧性通常较低,且内部不能形成连续的导热通道,导致摩擦界面温度较高,因此在进行大尺度滑动时,抗磨性通常不够理想。赵鼎元等^[38]制备了WS₂和碳纳米管负载碳纤维(CNTs-CF)改性的聚酰胺酰亚胺(PAI)涂层。发现添加质量分数1.5%的CNTs-CF后,WS₂/PAI涂层的磨损率比原始PAI降低了59.2%,同时摩擦系数低至0.18。宏观上,CNTs-CF的添加有效提高了WS₂/PAI涂层的硬度,进而疲劳损伤得到缓解;微观上,碳纤维在涂层内可作为硬质承载点,承担主要载荷,延缓涂层的磨损。同时CNTs在高载荷下破损形成类石墨烯薄膜,与WS₂共同形成稳定的转移膜,改善了摩擦副间的润滑状态。Sun等^[39]制备了SCFs和膨胀石墨(EG)改性的聚醚酰亚胺(PEI),通过EG的润滑作用和SCFs的增强协同作用,使加入质量分数15% SCFs和EG的PEI复合材料的摩擦系数和比磨损率分别比只有SCFs添加的PEI复合材料降低了35%和87.2%。此外,随着SCFs和EG的添加,PEI复合材料的热膨胀系数显著降低,导热系数适度增加,有效改善了滑动界面的热聚集。

固体润滑中转移膜的形成质量和效率与基体和配副的结合特性密切相关,MoS₂与部分金属具有良好的结合性,因此MoS₂与其他颗粒共混,能够提高复合材料的固体润滑膜成膜特性。张晓亮等^[40]通过分子模拟动力学探究MoS₂与碳纤维改性PTFE复合材料摩擦学特性,发现MoS₂与碳纤维降低了复合材料与对偶铁层的相互作用,从而使得复合材料的摩擦系数和磨损率得到降低。二维颗粒的种类、形貌、尺寸以及含量都会对聚合物复合材料的自润滑性能产生不同的影响,在实际的摩擦设计中,需结合实际运行工况、环境与颗粒自身的理化特性,进行工艺优化。

2.2 颗粒杂化协同改性聚合物基复合材料

当颗粒以共混的方式存在于复合材料中时,颗粒之间通常呈离散状态,当滑动接触面积较小时,滑动配副可能不会与复合材料中不同种类的颗粒同时接触,因而不能充分发挥不同颗粒间的协同作用。其次,颗粒共混不能对单种颗粒的形貌进行优化,不利于颗粒与基体的界面改善。多种类颗粒

杂化主要通过化学键合成或物理吸附将不同材料相结合形成一种复合颗粒。相较于共混颗粒改性,多种类颗粒杂化能够聚多种功能颗粒于一体,形成单一颗粒所不具备的物理、化学特征与尺度的异质结构,进一步发挥颗粒间的协同作用^[41]。

不同种类颗粒的杂化,首先会形成不同于单质颗粒的表面形貌。Liu等^[42]应用分子动力学计算了CNTs与石墨烯杂化颗粒与聚合物的界面结合力,发现杂化颗粒通过改变与基体的结合方式大幅提高了石墨烯与基体的界面结合强度。栗洋等^[43]应用水热法制备出MoS₂/CuS杂化颗粒,并将其引入到EP复合材料中。发现层状结构的MoS₂能促进EP复合材料在摩擦过程中形成转移膜,而硬质CuS颗粒能提高EP涂层的承载力,使复合材料的摩擦系数和磨损率较纯EP分别降低了36.8%和35.7%。相比于涂层块体,复合材料通常没有厚度方向的限制,因此当GO同微米尺度的纤维或颗粒进行复合时,基体与增强相界面的应力、应变不匹配现象非常明显,在外部动载荷作用下极易发生纤维或颗粒的脱落。将二维颗粒接枝在纤维上,可以有效改善纤维与基体的应力-应变分布,提高了复合材料的韧性,同时提高其热导率,降低摩擦界面温度,进而使复合材料抗磨性能获得改善^[44]。

具有优异自润滑特性的聚合物其力学性能通常较低,这样便于形成高质量的转移膜,但常常也伴随着抗磨性能的不足,这种力学性能与润滑性能的不协调性严重制约了聚合物基复合材料的应用^[45-47]。二维无机颗粒与高力学性能材料的杂化则可以使颗粒同时具备高承载性与润滑性。如Chen等^[48]将碳纤维与MoS₂杂化形成核壳状颗粒,形貌上使得碳纤维比表面积增大,力学性能上杂化体表现出力学性能梯度特性,改善了颗粒、纤维与EP界面的应力分布,促进了转移膜的生成,使涂层的摩擦系数和磨损率分别低至0.075和 $8.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。纳米颗粒在聚合物基体中的团聚是复合材料制备时要解决的关键技术问题。Chen等^[49]通过水热法将ZnO纳米棒均匀负载在GO上,使ZnO纳米棒预分散,然后随着GO均匀分散在双马来酰亚胺中,提高了复合材料的成型质量,进而充分发挥GO和ZnO的润滑性和抗磨性,结果表明质量分数0.4%的氨基还原氧化石墨烯/氧化锌(NH₂-rGO/ZnO)填料使得复合材料的摩擦系数和磨损率分别降低52%和88.1%。Zhang等^[50]发现ZnS颗粒单独存在于EP中时,在受到滑动剪切与挤压时,容易发生脱落。当其与还原氧化石墨烯(R-GO)结合形成R-GO@ZnS杂化体时,ZnS颗粒在R-GO的约束下可以沿剪切方向发生滚动与滑动现象,进而实现低的摩擦系数,且随着载荷的增加摩擦系数反而降低,摩擦系数可低至0.1以下。同时杂化颗粒促进了转移膜的形成,进一步提高了复合材料的减摩、抗磨性。

除了二元杂化,三元杂化颗粒也被合成用来改善复合材料的力学与摩擦学性能,其增强机理与二元杂化颗粒相似,利用了多种颗粒的不同性质,起到防颗粒团聚,提高与配副的结合性达到提高自润滑与抗磨的目的^[51]。Chen等^[52]利用

水热法制备了 h-BN/MoS₂ 杂化颗粒,并与 EP 复合形成自润滑涂层,发现杂化颗粒相比单独颗粒提高了涂层的承载性与润滑性,两种颗粒的自润滑性与协同作用促进了转移膜的形成,这是涂层性能提高的主要原因。进一步又将 CNTs, MoS₂ 与 GO 杂化形成三元杂化体。首先由于石墨烯的存在,避免了 CNTs 的团聚,进一步随着 MoS₂ 的生成,减少了 CNTs 和 GO 之间的相互接触作用,因此也改善了 CNTs 与 GO 的团聚现象。在摩擦磨损过程中,EP 基体首先被磨损,CNTs 和 GO 承受部加载荷,使 EP 免受严重磨损。随着摩擦磨损的进行,CNTs, GO 和 MoS₂ 释放到磨损表面形成转移膜,避免了聚合物与金属之间的直接接触,此时具有高力学性能的 CNTs 和 GO 可以承受施加在磨损表面的载荷,从而抑制 EP 的进一步磨损,MoS₂ 则发挥自润滑作用^[53]。

3 有序取向结构

二维无机颗粒由于面内与面外迥然不同的结构,因此其热-力学性能与微观摩擦学特性都表现出明显的各向异性,使得二维无机颗粒拥有一个性能优势方向。但当颗粒以共混的方式存在于复合材料中时,颗粒随机分布,使得复合材料通常表现为各向同性特征,不能充分发挥二维颗粒的性能优势。如图1所示,通过调控二维颗粒在聚合物基体中的位置与角度可在统计学上实现颗粒的定向有序排列,使复合材料在宏观上表现出各向异性特征,进而充分发挥二维无机颗粒的各向异性特性,最终在某一方向上拥有更加优异的热力学与摩擦性能^[54-56]。

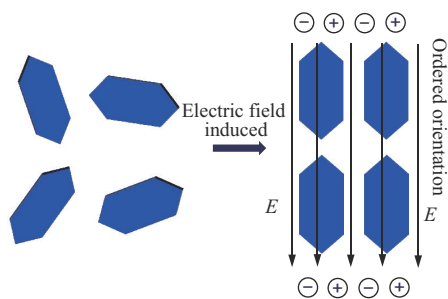


图1 二维片层纳米颗粒场诱导有序取向原理

Fig. 1 2D lamellar nanoparticle field induced form

当二维无机颗粒为介电材料时,当其处于电场中时,在电场力的作用下,会沿着电场的方向发生旋转与迁移,最终形成有序取向状态^[57]。Ravindran 等^[58]利用电场诱导实现石墨烯在 EP 复合材料中的有序取向。当石墨烯取向排列时,能够形成首尾相连的准连续结构,有利于连续导热路径的形成。测试结果表明平行与电场方向的断裂韧性、热导率在性能优势方向上相比颗粒随机取向复合材料会取得几何级的增长。进一步可通过优化形状与位置关系,设计复杂非平行电场,使二维颗粒实现非平行取向,实现复合材料特定方向性能优化,拓展其自润滑应用场景。

当应用电场进行诱导取向时,电场强度通常达到几十伏/mm,当材料尺寸较大时,所需电压可达上千伏,对应电流也较大,聚合物在固化过程中容易产生聚爆现象,降低复合

材料质量。将颗粒与磁性物质进行复合,可应用磁场将磁性颗粒实现在聚合物中的有序排布。Liu 等^[59]将 Fe₃O₄ 与磁性 GO 复合,然后应用磁场将其在双马来酞胺树脂中实现有序取向,其磨损率可实现数量级的降低。结果表明在垂直于磁场方向,其冲击强度、摩擦系数与抗磨性取得显著提高。在磁场诱导下,GO 形成的网状有序结构是有效抑制材料破坏的主要原因。

除了利用填料的有序取向外,还可利用特定工艺实现聚合物自身的有序取向,实现复合材料整体上的结构与性能各向异性。将 EP 和碳纤维混合然后利用 3D 打印机实现堆叠和仿生螺旋结构复合材料,由于仿生螺旋结构高稳定性和应力易分散的特点,复合材料的摩擦系数更稳定,且热性能、摩擦磨损性能也明显优于传统模压方式成型的复合材料。应用相同的制备工艺,可实现二维无机颗粒改性聚合物基复合材料的制备,进而实现复合材料的自润滑强化。

4 结论与展望

聚合物基复合材料比强度高、耐腐蚀、性能可设计性强,通过设计不同的组分与结构,能够实现摩擦学特性的定向强化,因而在自润滑应用上表现出巨大的应用前景。当前大量的研究也为聚合物复合材料的自润滑提供了理论基础,表明聚合物复合材料能够满足潜在的润滑需求。

(1) 二维颗粒的掺杂,除了摩擦特性,其力学特性会随之升高,潜在扩展了聚合物基复合材料的应用范围。

(2) 二维颗粒的添加能够有效降低复合材料摩擦系数,同时提高其抗磨性。其摩擦系数与二维无机颗粒以及聚合物自身特性密切相关。

(3) 不同颗粒之间的混合与杂化能够充分发挥不同颗粒的特性,使之能够协同作用提高复合材料的摩擦学特性,实现 1+1>2 的改性效果,是当前纳米聚合物基复合材料组分设计的发展方向。

相比金属材料,聚合物自身热导率与力学性能低下,在面对重载与高温环境时,具有先天的劣势,这极大地限制其作为滑动部件的应用。因此对于聚合物自润滑摩擦学设计应从以下几方面进行展望。

(1) 颗粒的类型、形貌、尺寸以及含量都会对复合材料的自润滑性能产生重要影响。当前对复合材料组分进行多水平多因素设计时,多通过试验进行,工作量较大。当前研究人员应用有限元、分子动力学等理论在聚合物摩擦学设计上做了部分的工作,表明其理论可行性,可作为下一步研究方向。

(2) 在进行复合材料组分设计时,除了要考虑颗粒自身的物理、化学性能时,应当将环境气氛的影响考虑在内。当前研究已表明空气中的氧气与水分子会对 MoS₂、石墨烯等产生物理、化学反应。进一步在摩擦热和滑动剪切作用下也会发生摩擦化学反应,从而改变其润滑特性。尤其当颗粒种类较多时,摩擦反应复杂,当前理论需进一步深化与丰富。

(3) 自然界中贝壳与虾壳是聚合物和无机物相结合的复

合材料,但通过独特的有序与梯度微观结构可实现高模量、高硬度以及高的热稳定等性能。因此可通过外场诱导实现聚合物复合材料微观结构设计,实现高强度材料制备。这为聚合物复合材料的自润滑设计提供了研究思路。当前电、磁场诱导通常聚焦在平行场的应用上,且所用颗粒主要针对CNTs与石墨烯等碳族材料,对MoS₂、氮化硼等具有优异润滑与高温润滑特性的材料研究较少,因此如何深化聚合物基复合材料微观结构设计是下一步的研究内容。

(4)润滑特性方面,当前聚合物中PTFE基复合材料的润滑系数通常可达0.1左右,但由于PTFE的冷塑特性,通常作为滑动内衬使用,不能单独作为滑动部件使用。其余多数聚合物复合材料的摩擦系数通常较高,不能满足实际润滑需求。通过基体与颗粒的声子、匹配,当前对单质配副的超滑已经实现,但其适用对象通常处于微观尺度,宏观尺度的低摩擦系数实现需要深入研究。

参考文献

- [1] 王士顺,等.表面技术,2021,50(8):201-209.
WANG Shishun, et al. Surface Technology, 2021, 50(8):201-209.
- [2] YAO J, et al. Tribology International, 2024, 191. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.109105.
- [3] HINTZE M, et al. Wear, 2023, 534-535. DOI: 10.1016/j.wear.2023.205135.
- [4] HEBBAR KANNUR K, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(38):43 299-43 310.
- [5] HUAI W, et al. Friction, 2020. DOI:10.1007/s40544-020-0456-2.
- [6] RAO X, et al. Wear, 2023, 528-529. DOI: 10.1016/j.wear.2023.204994.
- [7] FARFAN-CABRERA L I, et al. Wear, 2021, 477. DOI: 10.1016/j.wear.2021.203860.
- [8] WANG G, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 720. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.137103.
- [9] 杨网,等.表面技术,2021,50(8):311-317.
YANG Wang, et al. Surface Technology, 2021, 50:311-317.
- [10] JUNG J P, et al. Macromolecular Research, 2017, 25(4):365-373.
- [11] YAN J, et al. Wear, 2024, 558-559. DOI: 10.1016/j.wear.2024.205584.
- [12] 樊小强,等.摩擦学学报,2025,45(3):337-350.
FANG Xiaoliang, et al. Tribology, 2025, 45(3):337-350.
- [13] TU Y, et al. Wear, 2023, 530-531. DOI: 10.1016/j.wear.2023.205013.
- [14] YAN Z, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(50): 56 632-56 641.
- [15] DANG T, et al. Surfaces and Interfaces, 2024, 48. DOI:10.1016/j.surfin. 2024. 104221.
- [16] SATHEESAN B, et al. Wear, 2021, 466-467. DOI: 10.1016/j.wear.2020.203560.
- [17] RADHIKA P, et al. Applied Surface Science, 2021, 540. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148402.
- [18] BHOWMICK S, et al. Carbon, 2015, 87:374-384.
- [19] YE X, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 81:282-288.
- [20] WU F, et al. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(2):85-92.
- [21] AWWAD K. Y, et al. Friction, 2021, 9(4):856-875.
- [22] 李轩,等.高分子材料科学与工程,2024,40(5):76-86.
Li Xuan, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2024, 40(5):76-86.
- [23] 乐祥和,等.材料导报,2025,39(9):1-17.
YUE Xianghe, et al. Materials Reports, 2025, 39(9):1-17.
- [24] LIU S, et al. Nature Communications, 2017, 8(1):895-899.
- [25] KUMAR R, et al. Materials, 2022, 15(3). DOI: 10.3390/ma15031252.
- [26] YU K, et al. Friction, 2020. DOI:10.1007/s40544-020-0432-x.
- [27] BAI X, et al. Composites Communications, 2021, 24. DOI: 10.1016/j.coco. 2021.100650.
- [28] HUANG Z, et al. Friction, 2021, 9(1):104-118.
- [29] LIU R, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 725. DOI:10.1016/j.colsurfa.2025.137600.
- [30] WAN P, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 698. DOI:10.1016/j.colsurfa.2024.134568.
- [31] GONG H, et al. Computational Materials Science, 2018, 150: 364-368.
- [32] PENG S, et al. Applied Surface Science, 2018, 441:670-677.
- [33] LV Y, et al. Tribology Letters, 2018, 66(2). DOI:10.1007/s11249-018-1010-5.
- [34] LEE J H, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 129. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105721.
- [35] WANG B, et al. Materials Letters, 2022, 306. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130953.
- [36] SUN X, et al. Polymers, 2022, 14(6). DOI: 10.3390/polym14061242.
- [37] TIAN J, et al. Tribology International, 2023, 179. DOI:10.1016/j.triboint.2022.108148.
- [38] 赵鼎元,等.摩擦学学报(中英文),2024,44(8):1 125-1 135.
ZHAO Dingyuan, et al. Tribology, 2024, 44(8):1 125-1 135.
- [39] SUN Z, et al. Composites Science and Technology, 2021, 201. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108498.
- [40] 张晓亮,等.塑料,2024,53(6):168-172.
ZHANG Xiaoliang, et al. Plastics, 2024, 53(6):168-172.
- [41] KUILA C, et al. Tribology International, 2025, 202. DOI:10.1016/j.triboint.2024.110385.
- [42] LIU F, et al. Carbon, 2017, 115:694-700.
- [43] 栗洋,等.化工新型材料,2023,51(12):133-137.
LI Yang, et al. New Chemical Materials, 2023, 51(12):133-137.
- [44] YUAN J, et al. Tribology Letters, 2018, 66(1). DOI: 10.1016/j.

- polymertesting.2018.03.049.
- [45] 阮俊飞,等.摩擦学学报,2025:1–20.
RUAN Junfei, et al. Tribology, 2025:1–20.
- [46] 咸贵军,等.复合材料学报,2024:1–14.
XIAN Guijun, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024:1–14.
- [47] 雷雪梅,等.表面技术,2024,53(7):64–75.
LEI Xuemei, et al. Surface Technology, 2024, 53(7):64–75.
- [48] CHEN B B, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 122:85–95.
- [49] CHEN Z, et al. Polymer Testing, 2018, 68:77–86.
- [50] ZHANG S, et al. Surface and Coatings Technology, 2017, 326: 87–95.
- [51] 孟兆洁,等.摩擦学学报,2022,42(5):990–1 000.
MENG Zhaojie, et al. Tribology, 2022, 42(5):990–1 000.
- [52] CHEN B, et al. Progress in Organic Coatings, 2020, 147. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.
- [53] CHEN B, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 115:157–165.
- [54] ZHANG Z, et al. Composites Communications, 2018, 9:33–41.
- [55] TOWNSEND J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(27):22 927–22 940.
- [56] HE D, ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(51):44 839–44 846.
- [57] RAVINDRAN AR, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 106:11–23.
- [58] RAVINDRAN AR, et al. Polymers, 2018, 10(5). DOI: 10.3390/polym10050477.
- [59] LIU C, et al. Carbon, 2016, 102:145–153.