

文章编号:1673-2812(2009)06-0845-05

抗紫外 PVDF 基木塑复合材料的热分析

周 箭¹,张启龙¹,杨 辉^{1,2},张国永¹,石 涛¹

(1. 浙江大学材料科学与工程系,浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学绿色建材及应用技术工程研究中心,浙江 杭州 310027)

【摘 要】 用三氟丙基三甲氧基硅烷(TF3)、十七氟癸基三甲氧基硅烷(TF17)对木粉表面进行改性处理,将改性木粉与聚偏氟乙烯(PVDF)熔融共混制备木塑复合材料(WPC),考察氟硅烷偶联剂处理用量对紫外线辐照后 WPC 抗弯强度及冲击性能的影响,分析 WPC 经紫外线辐照后玻璃化转变温度(T_g)、储能模量(E')、损耗因子($\tan\delta$)、熔点(T_M)和结晶度(X_c)的变化情况。结果表明,1.0wt% TF3 改性木粉提高了 WPC 的力学性能,维持 WPC 经紫外线辐照后恒定的力学性能;TF17 不能有效改善木粉与 PVDF 的界面性能及增强 WPC 的力学性能,但能促进经紫外线辐照后 WPC 内自由基之间的交联反应。TF3 改性 WPC 经紫外线辐照后的交联反应发生在界面层和连续相,形成了有利于链段运动、支化程度高的分子链结构, T_g 降低,损耗峰降低,松弛温度区间变窄。TF17 改性 WPC 经紫外线辐照后的交联反应主要发生在连续相,在低温区间内储能模量增加, T_g 提高,损耗峰降低,松弛温度区间变宽。当氟硅烷改性 WPC 经紫外线辐照后发生交联时,无定形区域周边的分子链重新排列,形成较为有序结晶,结晶熔融热(ΔH_f)增加, X_c 增大。

【关键词】 木塑复合材料;聚偏氟乙烯;氟硅烷;老化;DMA;DSC

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Thermal Analysis of Anti-ultraviolet Poly(vinylidene fluoride) /Wood Flour Composites

ZHOU Jian¹, ZHANG Qi-long¹, YANG Hui^{1,2}, ZHANG Guo-yong¹, SHI Tao¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, ZheJiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Green Constructional Materials and Applied Technology Engineering Research center, ZheJiang University, Hangzhou 310027, China)

【Abstract】 The surface of wood flour was modified using trifluoropropyl-trimethoxysilane (TF3) and (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecyl) trimethoxysilane (TF17), and then it was melt-blended with poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and extruded into wood-plastic composite (WPC). The effects of the fluorinated silane on the composite flexural strength and impact strength were investigated. Glass-transition temperature (T_g), storage modulus (E'), loss factor ($\tan\delta$), fusion point (T_M) and degree of crystallinity (X_c) of WPC after ultraviolet irradiation were analyzed. The results showed that wood flour treated by 1.0wt% TF3 could improve mechanical properties of WPC, furthermore, maintain the mechanical properties after ultraviolet irradiation; TF17 does not improve the interface between wood flour and PVDF, however, crosslink reaction in WPC after ultraviolet irradiation is accelerated by TF17. After ultraviolet irradiation, crosslink reactions in WPC (TF3 modification) take place in the interface layer and the continuous phase. Molecular chain structure having high degree of branching are formed, T_g and loss peak decrease, relaxation temperature zone become narrow; crosslink reactions in WPC (TF17 modification) take place in the continuous phase, E' in lower temperature zone and T_g increase, loss peak decreases, relaxation temperature zone become wide. While crosslink reactions in WPC take place, molecular chains rearrange around the amorphous and crystals were formed, which increase melting endotherms (ΔH_f) and X_c .

【Key words】 wood/plastic composite; poly(vinylidene fluoride); fluorinated silane; weathering; DMA; DSC

1 引 言

木粉密度低、可生物降解且价格低廉,被广泛地应用于

制备木塑复合材料(WPC)^[1]。与实木相比,WPC 抗压、抗冲击性能好,吸水率低且耐菌蚀性,近些年,已开始逐步大量地使用在桥、亭、架等户外建筑^[2,3]。由于普通热塑性塑料的耐老化性能欠佳,木粉的加入加速了 WPC 的光降解,

收稿日期:2009-06-04;修订日期:2009-06-15

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ05B05),浙江省重大科技攻关资助项目(2008C01047-1)。

作者简介:周 箭(1979-),男,博士研究生。E-mail:daviszj@126.com。通讯作者:杨 辉(1962-),男,教授,博士生导师。E-mail: yanghui@zju.edu.cn。

已发现对户外木塑复合建材进行加速耐候实验后,材料出现褪色和性能变差现象,而这些现象主要归因于表面辐照氧化、材料结晶性能变化,以及吸湿后复合材料界面降解等原因^[4-7]。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种低熔点、可熔融加工的高性能结晶型氟塑料,它具有优良的耐紫外辐照性能^[8,9],可作为木塑复合材料的基体材料,来提高其耐候性。

针对户外使用条件,动态力学分析(DMA)可以较好地分析 WPC 界面的相互作用,测定材料的刚度与阻尼随温度、频率的变化,获得相容剂、偶联剂等界面改性物质对 WPC 结构、分子运动及相关性能参数的影响^[10-14]。本文采用两种氟硅烷偶联剂对木粉表面进行处理,将改性木粉与 PVDF 进行熔融复合制备样本,通过 DMA、DSC 分析 WPC 经紫外线辐照后玻璃化转变温度(T_g)、储能模量(E')、损耗因子($\tan\delta$)、熔点(T_m)和结晶度(X_c)的变化情况,考察氟硅烷对 WPC 静态及动态力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料

杉木木粉过筛 80 目;PVDF,SOLEF6010,苏威苏莱克斯生产;偶联剂,三氟丙基三甲氧基硅烷(TF3),浙江省化工科技集团生产;十七氟癸基三甲氧基硅烷(TF17),南京曙光化学有限公司生产;溶剂和其他试剂均为市售分析纯。

2.2 实验方法

2.2.1 木粉的表面改性处理 木粉用碱溶液(1mol/L 的 NaOH 溶液)浸泡,再用去离子水洗至中性,然后在 105℃ 烘干 24h、备用。按木粉质量的 0.5%、1.0%、2.0%、5.0% 的比例滴加硅烷溶解于乙醇-水混合液(80/20 体积比),用乙酸调节 pH 值为 3.5,60℃ 下加入干燥木粉搅拌 1h,过滤,60℃ 干燥 24h,再于 120℃ 热处理 2h。

2.2.2 木塑复合材料样品制备 改性木粉、PVDF 和加工助剂以一定的质量比加入到 SHR-10A 型高速混合机(张家港市轻工机械厂)中,通冷却水,在 70℃ 预混 10min 后(固定木粉含量为混合料的 40wt%)加入到 TSE-16-TC 型双螺杆挤出机(PRISM 公司)的漏斗中,熔融共混挤出,造粒烘干。用热压机(高铁检测仪器公司)在 190℃、20MPa 下热压成型,切割制得测试所需标样。

2.2.3 测试及表征方法 拉伸性能:按照 GB/T 1040-1992 标准,采用微机控制电子万能试验机测试(RG2000-10,深圳瑞格尔仪器有限公司)。冲击性能:按照 GB/T 1043-1993 标准,悬臂梁缺口冲击测试,Ceast Resil Impactor(意大利 Ceast 公司)。紫外线辐照性能:ZN-P 型紫外光耐候试验箱(上海林频实验设备有限公司),试样(厚度 4mm)经紫外光(波长 290~400nm)30℃ 条件下连续辐射 1000h 后测试。动态力学分析:DMA(242 C,德国 NETZSCH 公司),单悬臂弯曲模式测试,比例因子 1.100,最大振幅 80.00um,样品最大动态力 4.0N,静态力恒定部分 3.0N,测试温度范围 -70~150℃,升温速率 5℃/min,每组试样数 5 个。差示扫描量热分析:DSC(Q200,美国 TA 仪器),N₂ 气氛,30~200℃,升

温速率 5℃/min。试样结晶度计算公式如下:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0$$

式中, ΔH_f —试样测得的熔融热(DSC 图谱分析得到); ΔH_f^0 —100%结晶 PVDF 的熔融热(为 105J/g)。

3 结果分析与讨论

3.1 紫外线辐照对氟硅烷改性 WPC 力学性能的影响

表 1、2 列举了未改性木粉、碱液预处理后经 TF3 和 TF17 表面改性的木粉,与 PVDF 熔融共混制备 WPC 经紫外线辐照后的力学性能对比情况。由表 1 可见,经过 1000h 照射后,未改性 WPC 的抗弯强度增大,说明 PVDF 基 WPC 在紫外线辐照下产生了自由基,并可能伴随发生了交联反应,这种交联反应促使复合材料的抗弯强度增大;而 TF3 改性 WPC 抗弯强度相对于辐照前的增大幅度随着 TF3 处理量的增大而总体呈现逐渐减小的趋势,在 TF3 占木粉含量 5.0wt% 时,经紫外线辐照后 WPC 的抗弯强度甚至低于辐照前,减小幅度为 2.9MPa,说明 TF3 不利于 WPC 内部发生交联反应,形成网状结构,而使部分大分子链处于断链状态或者形成较多的支链结构,材料的应力传递能力减弱。由表 2 可见,TF17 改性 WPC 经紫外线照射后,其抗弯强度随着 TF17 处理量的增加呈现单边逐渐减小的趋势,相对于辐照前的增大幅度却随着 TF17 处理量的增大而逐渐增大,且逐渐趋于一恒定值范围,说明 TF17 能促进 WPC 内部发生交联反应,形成能有效传递应力的网状结构。

由表 1 还可知,TF3 改性 WPC 的冲击强度相对于辐照前的增大幅度均小于未改性 WPC,同样说明了 TF3 不利于 WPC 内部发生交联反应而形成网状结构,材料的韧性未能得到有效增强。而 TF17 的处理量对 WPC 材料的冲击强度影响较为复杂,由表 2 可见,辐照前 WPC 的冲击强度先随着 TF17 处理量的增加而下降,当达到反增塑临界浓度后,冲击强度随着 TF17 处理量的增加而上升,在 TF17 占木粉的 1.0wt% 时,复合材料的冲击强度达到相对最大值 3.336KJ/m²,接着直到增塑作用不能够有效传递冲击所产生的能量和应力时,材料的冲击强度又开始下降;另一方面

表 1 三氟丙基三甲氧基硅烷含量对 WPC(40wt%木粉)力学性能的影响

Table 1 Effects of Trifluoropropyl-trimethoxysilane concentration on the mechanical properties of WPC(40wt% wood flour)

Nr/ wt%	Flexural Strength/MPa			Izod impact strength/KJ·m ⁻²		
	B-UV ^a	A-UV ^b	Scope	B-UV	A-UV	Scope
0	47.9	54.2	+6.3	2.939	3.136	+0.197
0.5	52.6	54.9	+2.3	3.002	3.097	+0.095
1	55.5	55.7	+0.2	3.015	3.056	+0.041
2	53.7	54.2	+0.5	3.576	3.226	-0.350
5	52.6	49.7	-2.9	3.276	3.054	-0.222

a. Before ultraviolet irradiation; b. After ultraviolet irradiation

表 2 十七氟癸基三甲氧基硅烷含量对 WPC(40wt%木粉)力学性能的影响

Table 2 Effects of (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecyl) trimethoxysilane concentration on the mechanical properties of WPC(40wt%wood flour)

Nr/ wt%	Flexural Strength/MPa			Izod impact strength/KJ · m ⁻²		
	B-UV ^a	A-UV ^b	Scope	B-UV	A-UV	Scope
0	47.9	54.2	+6.3	2.939	3.136	+0.197
0.5	50.1	53.1	+3.0	2.677	3.159	+0.482
1	43.7	52.4	+8.7	3.336	3.049	-0.287
2	40.0	50.5	+10.5	3.012	3.128	+0.116
5	36.8	46.6	+9.8	2.883	3.203	+0.320

a. Before ultraviolet irradiation; b. After ultraviolet irradiation

面,由于 TF17 对紫外线辐照下 WPC 内部产生的自由基发生交联反应有促进作用,弥补了其对 WPC 冲击韧性的负面影响,使得辐照后 WPC 的冲击强度递变趋势与辐照前不同,且在 TF17 ≥ 2.0wt% 时,辐照后 WPC 的冲击强度随着处理量的增大而逐渐增大。

由上述可知,PVDF 基木塑复合材料具有优良的抗紫外线性能。1.0wt% TF3 处理的木粉用于制备 PVDF 基 WPC 不仅可以提高辐照前 WPC 的力学性能,而且还可以维持 WPC 经紫外线辐照后恒定的力学性能。TF17 不能有效改善木粉与 PVDF 的界面性能和增强 WPC 的力学性能,但能促进经紫外线辐照后 WPC 内自由基之间发生交联反应。

3.2 紫外线辐照后 WPC 的动态力学性能温度谱

图 1 是单悬臂梁弯曲模式下紫外线辐照对 WPC (40wt%木粉,2wt% TF3 改性)储能模量和损耗正切的影响。由图可见,经紫外线辐照后,WPC 在不同温度区间内的储能模量均有不同程度的升高,说明内部的结构发生了变化,在 0 ~ 50℃ 范围内,材料内部部分交联结构的存在使 WPC 的储能模量的增长幅度相对较大。30~150℃ 区间内,损耗因子随温度的变化趋势在紫外线辐照前后无明显差异;而在 -70 ~ 30℃ 区间内,损耗因子比紫外线辐照前大幅降低,链段运动需克服的内摩擦力减小。

WPC 在紫外线辐照后引发产生的自由基,一部分来自 PVDF 分子链,另一部分来自木粉中纤维素分子链。不同自由基之间发生反应调整了材料内的分子结构,这一方面倾向于聚合物的交联,木粉作为物理交联点阻碍了玻璃化转变温度区域内大分子链段的移动,使得储能模量增加,玻璃化转变温度提高,损耗峰降低^[12,16];另一方面也伴随着大分子链的断链,PVDF 和木粉纤维素在界面层发生交联反应,使得木粉表面的分子链支化程度增加(结构示意图如图 2 所示),形成新的物理交联点;这些新的物理交联点与 PVDF 基体树脂在玻璃化转变区域的内摩擦力较小,材料的可塑性增加,玻璃化转变温度降低,损耗峰降低。由图 1 可见,2wt% TF3 改性 WPC 的玻璃化转变温度(α 松弛的 Tanδ 峰对应温度)由紫外线辐照前的 -20.5℃ 降低至 -25.0℃,且

转变温度区间变窄,说明在 TF3 改性条件下,WPC 更倾向于支化程度高的分子链结构,该结构有利于分子链段的运动,松弛发生在较窄的温度区间。

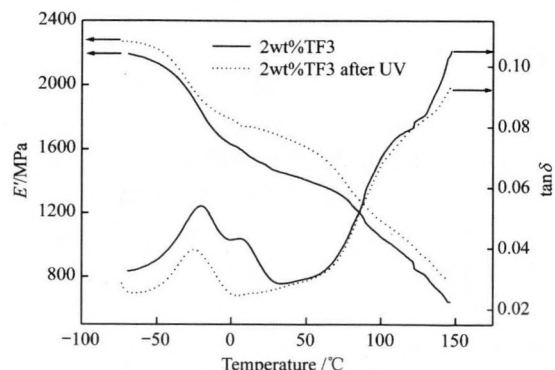


图 1 紫外线对 WPC(40wt%木粉,2wt%TF3 改性)储能模量和损耗正切的影响

Fig. 1 Effects of ultraviolet irradiation on the storage modulus and tanδ curves of the WPC(40wt% wood treated by 2wt% TF3).

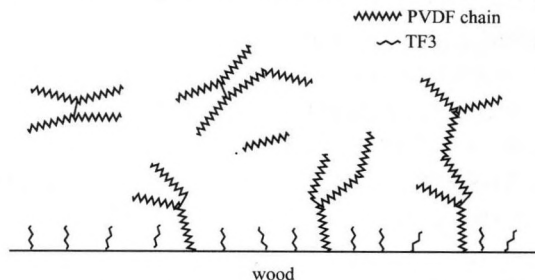


图 2 WPC(40wt%木粉,TF3 改性)交联结构示意图

Fig. 2 Schematic representation of crosslink structure of WPC (40wt% wood treated by TF3)

图 3 是单悬臂梁弯曲模式下紫外线辐照对 WPC (40wt%木粉,2wt% TF17 改性)储能模量和损耗正切的影响。由图可见,在低温区间,WPC 的储能模量的增长幅度相对较大,且随着温度的升高而逐渐减小;在 90~150℃ 高温区间,储能模量随温度的变化趋势在紫外线辐照前后无明显变化,说明交联反应主要发生在连续相,木粉作为物理交

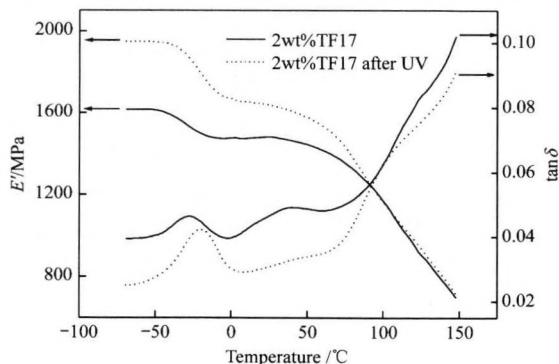


图 3 紫外线对 WPC(40wt%木粉,2wt%TF17 改性)储能模量和损耗正切的影响

Fig. 3 Effects of ultraviolet irradiation on the storage modulus and tanδ curves of the WPC(40wt% wood treated by 2wt% TF17).

联点限制了部分交联的 PVDF 分子链段的运动。因此,在低温区间内储能模量增加,玻璃化转变温度提高(从 -27.7°C 上升至 -20.2°C),损耗峰降低;而在高温区间, PVDF 分子链段运动增强,脱离了物理交联点的束缚,储能模量相对紫外线辐照前变化不大。由于交联网络结构的不均匀,链构象统计意义上的链段长度分布较宽,因此,损耗峰降低的同时松弛发生的温度区间变宽。

3.3 紫外线辐照对氟硅烷改性 WPC 熔融行为的影响

图 4 是 TF3 改性 WPC 经紫外线辐照前后的 DSC 谱图。由图可见, WPC 经紫外线辐照后熔融峰分裂成两个峰,其中一个峰比原来的熔融峰温度略低,为 169.3°C ;另一个峰则比原来的熔融峰温度高,为 172.4°C 。说明材料内部晶相结构和分布发生了改变,在远离物理交联点的 PVDF 连续相形成了更为完善的结晶;而在接近木粉表面界面层的分子链结构的支化程度高,可能使得结晶相晶格发生畸变,形成更小更不完善的结晶。由表 3 可知, TF3 改性 WPC 经紫外线辐照后熔融热(ΔH_f)略有增加,由于发生在结晶相的交联结构会使链结构不规整性增加,破坏晶相结构,阻碍分子链的蠕动,降低材料的结晶度(X_c)^[15,17]。因此, TF3 改性 WPC 在紫外线辐照下引发生成自由基及交联反应主要发生在固态无定形区域,这种交联形成网状结构使得无定形区域周边的分子链有规则地重新排列,形成较为有序紧凑的结晶,使得结晶熔融峰升高,材料内部的结晶相比比例增加,结晶度(X_c)增大。

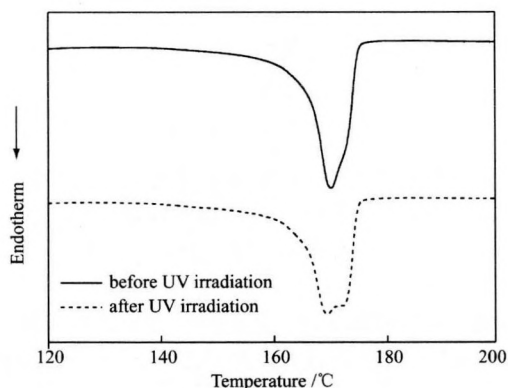


图 4 紫外线辐照前后 WPC(40wt%木粉,2wt%TF3 改性)的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC curves of WPC(40wt% wood treated by 2wt%TF3) before and after ultraviolet irradiation

图 5 是 TF17 改性 WPC 经紫外线辐照前后的 DSC 谱图。由图可见, WPC 经紫外线辐照后熔融峰温度降低,为 169.7°C ,而对应于接近木粉表面界面层结晶相的熔融峰不明显。表明紫外线辐照发生的交联反应主要发生在 PVDF 连续相,这一结论与 DMA 分析的结果相一致。由表 3 可知, TF17 改性 WPC 在紫外线辐照下引发生成自由基及交联反应同样发生在固态无定形区域,在连续相无定形区域周边形成了略为完善的结晶;新形成的规则有序的结晶使得结晶熔融峰升高,结晶度也相应(X_c)增大。

表 3 WPC(40wt%木粉)的熔融温度(T_M), 熔融热(ΔH_f)和结晶度(X_c)
Table 3 Peak melting temperatures (T_M), melting endotherms(ΔH_f) and crystallinity(X_c) of WPC(40wt% wood)

Sample	$T_M/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c/\%$
WPC(40wt% wood treated by 2wt%TF3)	170.0	28.07	26.73
WPC(40wt% wood treated by 2wt%TF3) after UV	169.3	28.99	27.61
WPC(40wt% wood treated by 2wt%TF17)	170.2	28.26	26.91
WPC(40wt% wood treated by 2wt%TF17) after UV	169.7	28.98	27.60

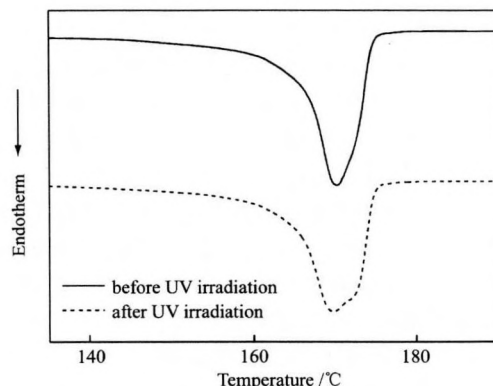


图 5 紫外线辐照前后 WPC(40wt%木粉,2wt%TF17 改性)的 DSC 谱图

Fig. 5 DSC curves of WPC(40wt% wood treated by 2wt%TF17) before and after ultraviolet irradiation

4 结论

1. PVDF 基木塑复合材料具有优良的抗紫外线辐照性能。1.0wt%TF3 改性木粉不仅可以提高 WPC 的力学性能,而且还可以维持 WPC 经紫外线辐照后恒定的力学性能。TF17 不能有效改善木粉与 PVDF 的界面性能和增强 WPC 的力学性能,且能促进经紫外线辐照后 WPC 内自由基之间发生交联反应。

2. TF3 改性 WPC 经紫外线辐照后的交联反应发生在界面层和连续相,形成了支化程度高的分子链结构,该结构有利于分子链段的运动,玻璃化转变温度降低,损耗峰降低,松弛温度区间变窄。TF17 改性 WPC 经紫外线辐照后的交联反应主要发生在连续相,在低温区间储能模量增加,玻璃化转变温度提高,损耗峰降低,松弛温度区间变宽。

3. 氟硅烷改性 WPC 经紫外线辐照后形成的交联反应主要发生在固态无定形区域,无定形区域周边的分子链重新排列,形成较为有序紧凑的结晶,使得结晶熔融峰升高,结晶度(X_c)增大。在紫外线辐照下,TF3 改性木粉界面层

的分子链支化程度增加,形成了更小更不完善的结晶,伴随着新的熔融峰生成。

参 考 文 献

- [1] Hristov V. N., Loch R., Grellmann W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites [J]. *Polymer Testing*, 2004, 23 (5): 581~589.
- [2] Razi P. S., Raman A., Portier R. Studies on mechanical properties of wood-polymer composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 1997, 31(23): 2391~2401.
- [3] Hristov V. N., Loch R., Grellmann W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites [J]. *Polymer Testing*, 2004, 23 (5): 581~589.
- [4] Stark N. M., Matuana L. M., Clemons C. M. Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/ HDPE composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(3): 1021~1030.
- [5] Stark N. M. Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 3131~3140.
- [6] Muasher M., Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(5): 1156~1165.
- [7] Stark N. M., Matuana L. M. Influence of photostabilizers on wood flour/HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(12): 3048~3056.
- [8] Hietala S., Maunu S. L., Sundholm F. Structure of Styrene Grafted Poly(vinylidene fluoride) Membranes Investigated by Solid-State NMR [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(3): 788~791.
- [9] 郑如兰, 邓海金, 李明. 纳米 ZnS/PVDF 复合膜的制备及其光学性能[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(6): 26~30.
- [10] Nunez A. J., Kenny J. M., Reboredo M. M., et al. Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(4): 733~742.
- [11] Son J., Gardner D. J., O'Neill S., et al. Understanding the viscoelastic properties of extruded polypropylene wood plastic composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(6): 1638~1644.
- [12] Jiang H. L., Kamdem D. P. Thermal and Dynamic Mechanical Behavior of Poly(vinyl chloride)/Wood Flour Composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(2): 951~957.
- [13] Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., et al. The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites [J]. *Composites: Part B Engineering*, 2007, 38 (3): 367~379.
- [14] Laly A. P., Sabu T. Polarity parameters and dynamic mechanical behaviour of chemically modified banana fiber reinforced polyester composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63 (9): 1231~1240.
- [15] Bengtsson M., Oksman K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites [J]. *Composites: Part A*, 2006, 37(5): 752~765.
- [16] Khonakdar H. A., Morshedjian J., Wagenknecht U., et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene [J]. *Polymer*, 2003, 44(15): 4301~4309.
- [17] Bengtsson M., Oksman K. Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(13): 2177~2186.

(上接第 854 页)

- [7] J. Michalski, T. Wejrzanowski, S. Gierlotka, et al. The preparation and structural characterization of Al₂O₃/Ni-P composites with an interpenetrating network [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, (27): 831~836.
- [8] N. A. Bushe, I. G. Goryacheva, Y. Y. Makhovskaya. Effect of aluminum-alloy composition on self-lubrication of frictional surfaces [J]. *Wear*, 2003, (254): 1276~1280.
- [9] Y. J. Wang, Z. M. Liu. Tribological properties of high temperature self-lubrication metal ceramics with an interpenetrating network [J]. *Wear*, 2008, (265): 1720~1726.