

氧化石墨烯增强义齿基托材料耐磨性能的实验研究

安应飞^{1,2}, 刘斌^{1*}, 阎兴斌^{2*}, 裴金莹³, 柳文娟¹

(1. 兰州大学 口腔医学院, 甘肃 兰州 730000;

2. 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, 甘肃 兰州 730000;

3. 第四军医大学 口腔医学院, 陕西 西安 710032)

摘要: 为改善常规口腔义齿基托材料聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate, PMMA) 的低硬度、低亲水性以及低耐磨性等, 本文中以 PMMA 为基体、氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 为增强填料, 借助液相超声-高速球磨分散技术将两种粉末均匀混合后, 采用常规义齿基托加工法制备 GO 增强型义齿基托复合材料. 采用高分辨扫描电子显微镜、维氏显微硬度计和光学接触角测量仪分别对复合材料显微结构、表面显微硬度及其亲水性能进行观察和评价; 在人工唾液润滑环境下, 采用 UMT-3MT 往复摩擦磨损试验机 and 三维表面轮廓仪对复合材料耐磨性能及表面磨痕形貌进行评价和观察. 结果表明: 随着增强填料 GO 的加入, 复合材料的显微硬度呈现先快速增加后逐渐变缓的趋势; 复合材料表面水静态接触角则呈现逐渐降低的趋势; 当 GO 质量百分数小于 0.1% 时, 复合材料的摩擦系数和磨损率均低于常规口腔义齿基托材料, 而 GO 质量百分数大于 0.1% 时其摩擦系数和磨损率呈升高趋势. GO 的添加提高了常规义齿基托材料 PMMA 的硬度、亲水性和耐磨性能, 显示出了良好的应用潜能.

关键词: 氧化石墨烯; 聚甲基丙烯酸甲酯; 义齿基托材料; 耐磨性

中图分类号: TH17.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2013)03-0222-07

The Experimental Study on Wear Resistance of the Denture Base Material Reinforced with Graphene Oxide

AN Ying-fei^{1,2}, LIU Bin^{1*}, YAN Xing-bin^{2*}, PEI Jin-ying³, LIU Wen-juan¹

(1. School of Stomatology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

3. School of Stomatology, the Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

Abstract: To make enhancement on high hardness, hydrophilicity and the wear resistance for denture base composite materials, polymethyl methacrylate (PMMA) and graphene oxide (GO) were mixed successfully by the step of liquid-phase ultrasonication dispersion, high-speed ball mill mixing, and finally the samples of denture base reinforced with GO were processed according to the processing method of dental conventional method. The microstructure, micro-hardness and

Received 26 September 2012, revised 16 November 2012, accepted 26 February 2013, available online 28 May 2013.

* Corresponding author. E-mail: liubkq@lzu.edu.cn(刘斌), xbyan@licp.cas.cn(阎兴斌), Tel: +86-13919309186.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51005225), the Top Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences, Gansu Province Science and Technology Support Program (1204FKCA180) and the Plan of Gansu Science and Technology (1107RJYA002).

国家自然科学基金 (51005225)、中国科学院百人计划、甘肃省科技支撑计划 (1204FKCA180) 和甘肃省科技计划项目 (1107RJYA002) 资助。

the surface hydrophilic of the GO/PMMA composites were observed and evaluated by using a high-resolution scanning electron microscope, Vicker micro-hardness meter and the contact angle analysis apparatus. Under the lubrication of artificial saliva, the wear properties of the GO/PMMA composites were investigated using a reciprocating friction testing apparatus of UMT-3MT. The surface topographies and their wear scratches of these composites were observed by Micro-XAM three-dimensional surface profile. The results show that compared with the routine denture base material, the micro-hardness of GO/PMMA composites increased with the increasing GO content. However, the trend became weaker when the addition amount of GO was greater than 0.1%. The static contact angle decreased gradually with the addition amount of GO. When the addition amount of GO was lower than 0.1%, the coefficient of friction and wear rate of these composites were lower than the control group, while the addition was higher than 0.1%, the results were reversed. The wear resistance of GO/PMMA composites were enhanced by the addition of the enhance filler of GO. The denture base material reinforced with GO shows good properties for dental clinical application.

Key words: graphene oxide, polymethyl methacrylate, denture base material, wear resistance

自1937年德国Walter Bauer首先将聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)应用于口腔义齿基托的修复以来,热固化型PMMA因其操作简便、易于抛光修补、良好的生物相容性以及口腔环境中较高的稳定性等优点已成为目前使用最为广泛的义齿基托材料^[1].虽然PMMA材料制备的义齿基托具有良好的美观和功能特性,但是在口腔临床应用过程中仍存在明显的不足之处,如因其较低的硬度而导致基托断裂已成为修复失败的常见原因之一^[2-4];较差的耐磨性和老化现象也大大缩短了其临床使用寿命.因此,对常规口腔义齿基托材料PMMA进行改性研究就显得十分重要.

石墨烯是由 sp^2 碳原子组成的一种新型二维纳米级材料,具有优异的电、光和力学性能^[5].氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)是石墨烯功能化后的衍生物,其片层表面和边缘富含大量诸如羟基(C—OH)、羰基(C=O)以及羧基(—COOH)等含氧活性基团^[6-7].GO作为增强填料,在多种复合材料中显示出了优异的力学性能、较低的摩擦特性以及相对良好的生物相容性,其应用较石墨烯更为广泛^[8-9].

因此,我们利用GO的低摩擦特性,将GO作为增强填料与常规口腔义齿基托材料(PMMA)进行复合并考察复合材料的表面硬度、亲水性及摩擦学性能,以期为口腔义齿基托材料的改性提供实验依据.

1 实验部分

1.1 GO/PMMA 义齿基托混合粉末的制备

实验选用登士柏牙科(天津)有限公司生产的PMMA热凝义齿基托粉(I型I类)及相应的基托液为原料.参考Hummers法^[10],利用99.9%的高纯石墨(华泰科技有限公司,中国青岛)作为原料制备

GO^[11],Hummers法的简要步骤:将天然高纯石墨粉和无水 HNO_3 加入置于冰浴中的浓 H_2SO_4 中,以 $KMnO_4$ 为氧化剂进行氧化处理后,用30%的 H_2O_2 还原剩余的氧化剂.最后过滤、洗涤、脱水得到GO.按照GO/PMMA质量百分比为0.00%、0.05%、0.10%、0.80%和2.00%称取适量GO置于去离子水中,在500W下超声搅拌30min后加入5g纯PMMA干燥粉末并继续搅拌1h,将混合液置于60℃烘箱中干燥除去去离子水.把干燥后的混合粉末分装入Ulverisette7微型行星式高能球磨仪(FRITSCH公司,德国)的球磨罐中,以400r/min球磨100min后制得GO/PMMA义齿基托混合粉末样品.

1.2 GO/PMMA 义齿基托复合材料制备

按照口腔义齿基托制作工艺,将混合并干燥后的GO/PMMA义齿牙托粉和牙托水按体积比2:1均匀混合.使用不锈钢刀调和,并在面团期时填入标准试件(2.5cm×2.5cm×2.5mm)翻制的石膏阴模中,覆盖1层聚乙烯薄膜后盖上型盒并固定,加压压紧后打开型盒,揭去聚乙烯薄膜,除去阴模周围溢出的材料,重新盖上型盒盖,再次压紧固定,将整个型盒放置于冷水浴中煮沸,关火30min后,再煮至沸点,在沸水中持续热处理30min,自然冷却至室温.依次使用100目、600目和1000目砂纸在水润滑并降温的条件下打磨抛光试样表面,使其上下表面平行、光滑.用精度为0.02mm的游标卡尺测量试件的尺寸,最终制备尺寸为2.0cm×2.0cm×2.0mm的义齿基托试件各3个,编号以待用:0#为对照组,未掺入任何GO添加剂.1#、2#、3#和4#为试验组,其相应添加剂GO的质量百分比分别为0.05%、0.10%、0.80%和2.00%.

1.3 GO/PMMA义齿基托复合材料性能测试及方法
采用MH-5-VM型(上海,恒一精密仪器责任

有限公司) 维氏显微硬度计、DSA-100 型(德国, Krüss) 光学接触角测量仪以及 UMT-3MT(美国, CETR) 往复摩擦磨损试验机对 GO/PMMA 义齿基托复合材料的表面硬度、亲水性以及摩擦学性能进行测试. 显微硬度测试的条件: 恒定载荷为 0.1 N, 加载时间为 10 s, 在不同区域选取 12 个点进行重复性测试, 最后计算其平均值. 采用球-面接触、往复滑动形式进行摩擦磨损性能测试. 显微硬度和摩擦测试的对偶件分别为 120° 的棱形金刚石压头和直径为 4 mm 的二氧化锆陶瓷球. 采用人工唾液^[12-14] 作为润滑液, 其主要成分和配比见表 1. 摩擦试验参数设置: 时间 30 min; 频率 3 Hz; 振幅 3 mm; 法向载

荷 20 N(口腔内正常咀嚼咬合力处于 3~36 N 以内^[15]). 每次测试前都将义齿基托试样在乙醇溶液中超声清洗 30 min, 每个试验组测试 3 次. 摩擦试验结束后, 分别使用高分辨扫描电子显微镜(HR-SEM, JSM-6701) 和 Micro-XAM 非接触式三维(3-Dimension, 3D) 表面轮廓仪观察义齿基托试样表面磨痕形貌并计算其相应的磨损率.

2 结果与讨论

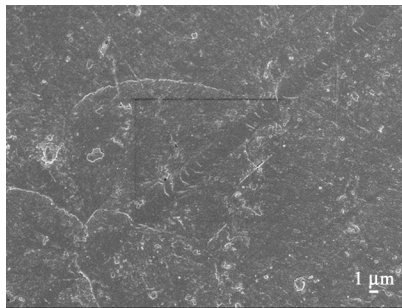
2.1 GO/PMMA 义齿基托复合材料断面 SEM 形貌特征

图 1 为 3 种典型的 GO/PMMA 义齿基托复合材

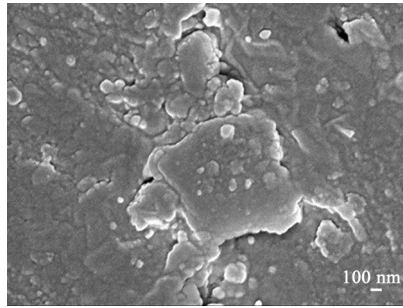
表 1 人工唾液的组成及配比^[12-14]

Table 1 Composition of artificial saliva^[12-14]

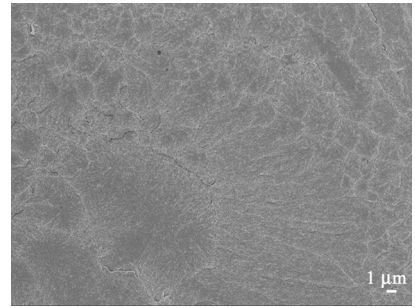
NaCl/g	KCl/g	CaCl ₂ ·2H ₂ O/g	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O/g	Na ₂ S·9H ₂ O/g	Urea/g	Distilled water/ml
0.4	0.4	0.795	0.78	0.005	1	1000



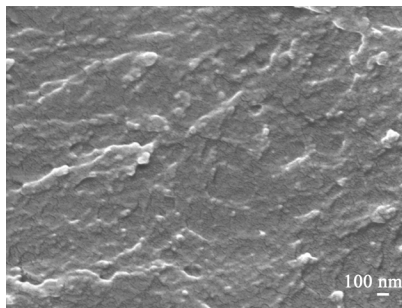
(a) Pure PMMA, low magnification



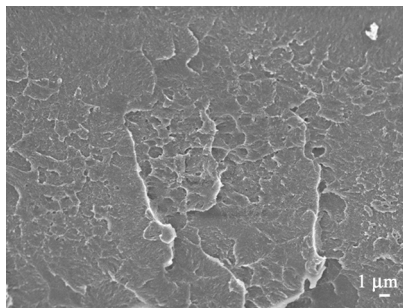
(b) Pure PMMA, high magnification



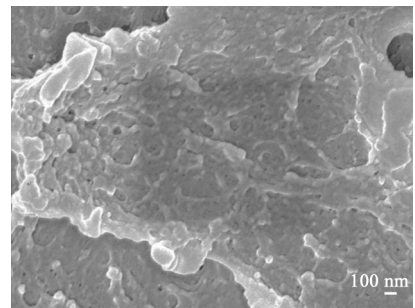
(c) 0.1% GO/PMMA, low magnification



(d) 0.1% GO/PMMA,
high magnification



(e) 2.0% GO/PMMA,
low magnification



(f) 2.0% GO/PMMA,
high magnification

Fig. 1 SEM micrographs of fractured surface of GO/PMMA composites

图 1 GO/PMMA 义齿基托复合材料脆性断裂后断面 SEM 形貌特征

料, 在液氮低温冷冻环境下受力破坏后的断面微观形貌 SEM 图. 可以看出常规口腔义齿基托材料 PMMA 以及添加了 GO 后的义齿基托复合材料 GO/PMMA 均呈现出脆性断裂特征. 这与陈苗苗等^[16] 关于基托材料 (PMMA) 中加入多壁纳米碳管

(MWCNTs) 后的拉伸断面形貌相似. 其中图 1(a) 和 (b) 显示了常规口腔义齿基托材料 PMMA 断面不规则的形貌特征, 且可观察到类似牙科聚合物类材料玻璃颗粒状形貌. 这可能与聚合物在聚合过程中的不完全聚合有关. 从图 1(c) 和 (d) 可以看出, 当 GO

质量百分数为0.1%时,其断面形貌类似“鱼鳞”状.从图1(e)和(f)可以看出,当GO的质量百分数为2.0%时,复合材料断面呈现许多“凹坑”形貌,并且出现了大片状的类似“团聚”的GO-聚合物“复合体”.Lahiri等^[17]在研究GNPs/UHMWPE纳米复合材料的性能中发现,当石墨烯片(GNPs)的质量百分数高达1.0%时,就可能发生GNPs的团聚现象.

2.2 GO/PMMA 义齿基托复合材料硬度

图2为GO添加后常规口腔义齿基托材料PMMA表面显微硬度的变化趋势.可以看出:与常规口腔义齿基托材料PMMA相比,当GO质量百分数增至2.0%时,GO/PMMA义齿基托复合材料表面显微硬度(HV值)由189.7增至346.8MPa,提高了82.8%.这可能是因为GO的加入提高了复合材料表面的抗压能力,从而使其硬度得到了增强^[18].随

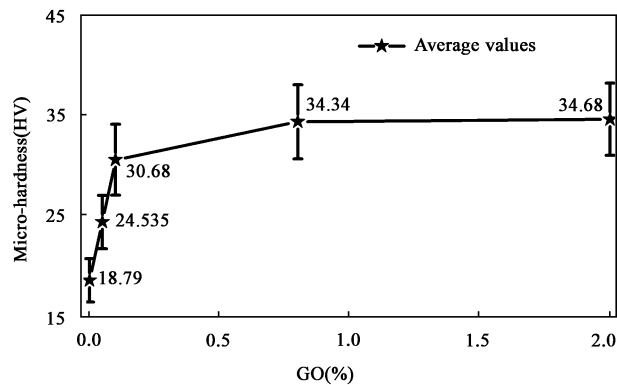


Fig. 2 Variations of micro-hardness of GO/PMMA composites

图2 GO/PMMA 义齿

基托复合材料显微硬度随GO质量百分数的变化趋势

GO含量的进一步增加,复合材料的HV值增长逐渐变缓,曲线呈水平状.这可能是因为高含量的GO在聚合物基体中形成了大片状类似“团聚”的现象,影响了聚合物材料粉、液两相的聚合,使其显微硬度不再随GO含量的增加而发生持续显著性的提高.这一趋势和陈奎等^[17-18]关于纳米有机改性蒙脱土和二氧化硅增强PMMA硬度的研究结论相似.

2.3 GO/PMMA 义齿基托复合材料亲水性能

图3为GO/PMMA义齿基托复合材料表面水静态接触角的测试结果.常规口腔义齿基托材料PMMA的水接触角为 $78.8 \pm 3.6^\circ$.这一结果高于工业用PMMA聚合物的水接触角值(约 68°)^[19-20],其原因可能是受试验用常规口腔义齿基托材料PMMA中所掺杂的其他辅助剂如交联剂、阻聚剂以及多种

有色树脂纤维(模拟天然“毛细血管”)等的影响^[21].而临床上较高的水接触角影响了树脂基托材料的亲水性,导致义齿基托与唾液的亲和力降低,甚至降低义齿基托的吸附力.图3显示,当在常规口腔义齿基托材料PMMA中加入GO后,GO/PMMA复合材料表面水接触角平均值出现了明显的降低趋势,且与GO的含量呈负相关.当GO质量百分数增至2.0%时,复合材料表面水接触角降低了18.05%,这主要因为增强填料GO的片层表面和边缘区域内富含大量的诸如羟基(C—OH)、羰基(C=O)和羧基(—COOH)等含氧活性基团^[6,22],使复合材料水接触角降低,亲水性能得以提高.因此,可以推测

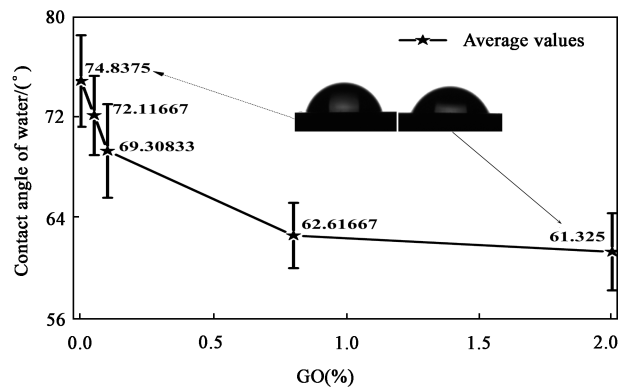


Fig. 3 Variations of static water contact angles (CAs) of GO/PMMA composites

图3 GO/PMMA 义齿基托复合

材料表面水静态接触角随GO质量百分数的变化趋势

与常规口腔义齿基托材料PMMA相比,GO/PMMA义齿基托复合材料在口腔中与口腔黏膜的边缘封闭性、口感以及舒适性将会得到明显改善.

2.4 GO/PMMA 义齿基托复合材料摩擦磨损性能

摩擦系数和磨损率是表征复合材料学性能的主要指标之一^[23].图4为GO/PMMA义齿基托复合材料的摩擦系数随时间的变化趋势.可以看出:在恒定载荷为20N、人工唾液润滑环境下,所有不同GO含量的义齿基托复合材料试样,在摩擦过程的前5min内,其初始摩擦系数均呈先增高后降低的趋势,摩擦5min时达到最低点,随后的30min内稳定在一个低于初始摩擦系数值的水平上.在Geringer和Gan等^[24-25]的研究中也出现了类似的变化趋势.图4显示:常规口腔义齿基托PMMA平均稳态摩擦系数为0.121,其值与相同环境下牙本质与纯钛配副摩擦时前100次循环的初始摩擦系数(0.1)非常相似^[12-13].当GO的质量百分数为0.05%和0.1%

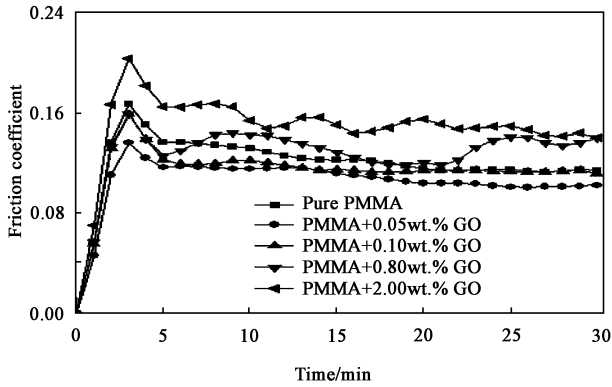


Fig. 4 Frictional traces of the GO/UHMWPE composites

图4 GO/PMMA 义齿基托复合

材料的摩擦系数随试验进行时间的变化趋势

时,GO/PMMA 义齿基托复合材料的摩擦系数约为 0.107 和 0.108, 低于常规口腔义齿基托材料的摩擦系数(0.121). 这与复合材料中的增强填料 GO 的低摩擦、高润滑特性有关, 尤其是 GO 的自润滑特性使其摩擦系数得以降低. 而当 GO 的质量百分数为 0.8% 和 2.0% 时,GO/PMMA 义齿基托复合材料的摩擦系数约为 0.130 和 0.150, 其摩擦系数反而升高, 这与相对高 GO 含量时, 复合材料中存在的类似 GO 的“团聚”现象有关.

图 5 为 GO/PMMA 义齿基托复合材料的磨损率随 GO 质量百分数的变化趋势. 常规口腔义齿基托材料 PMMA 的磨损率可高达 $6.687 \times 10^5 \mu\text{m}^3/(\text{Nm})$. 随着 GO 的添加,GO/PMMA 义齿基托复合材料的磨损率呈先降低后又增加的趋势. 当 GO

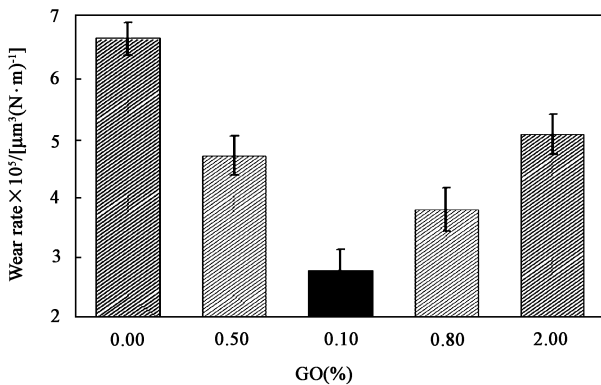


Fig. 5 The wear rates of GO/PMMA composites

图5 GO/PMMA 义齿基托

复合材料磨损率随 GO 质量百分数的变化趋势

质量百分数为 0.1% 时其磨损率最小, 为 $2.812 \times 10^5 \mu\text{m}^3/(\text{Nm})$, 较 PMMA 降低了 57.95%, 这与复

合材料中具有优异的力学性能和摩擦学特性的增强相 GO 有关, 使复合材料在摩擦过程中对所承受的载荷、剪切力起到了有效的转移、分散和支撑作用, 从而使磨损率得以明显降低. 而当 GO 质量百分数增加到 0.8% 时, 其磨损率开始呈现出了增加的趋势. 当 GO 质量百分数增加到 2.0% 时, 其磨损率为 $5.087 \times 10^5 \mu\text{m}^3/(\text{Nm})$, 与常规口腔义齿基托材料 PMMA 相比仅降低 23.92%, 这也可能与高含量 GO 的 GO/PMMA 义齿基托复合材料中类似大片状“团聚”的 GO 有关. 因此, GO 质量百分数为 0.1% 时的 GO/PMMA 义齿基托复合材料具有最佳耐磨性能.

2.5 GO/PMMA 义齿基托复合材料磨损形貌

图 6 为 GO 质量百分数分别为 0.0%、0.05%、0.1%、0.8% 和 2.0% 时的 GO/PMMA 义齿基托复合材料磨损表面的 SEM 图、表面磨痕的 3D 形貌图以及相应磨痕的局部放大图. 从图 6(a) 可以看出常规口腔义齿基托材料 PMMA 试样表面呈现出深而宽的犁沟和严重的磨损, 其 3D 形貌和局部放大图也显示出了类似的结果, 其摩擦机制主要为聚合物颗粒参与的磨粒磨损. 这可能是因为常规口腔义齿基托材料 PMMA 承受了来自摩擦磨损过程中的法向压力和侧向剪切力等的综合作用, 使 PMMA 表面受到严重的破坏和变形^[26]. 随着 GO 的不断加入, 试样表面的犁沟和磨痕先变得愈来愈浅且窄[见图 6(b~c)], 然后又呈现出了愈来愈深且宽的变化趋势[图 6(d~e)]. 图 6(c) 显示: 当 GO 的质量百分数为 0.1% 时, GO/PMMA 义齿基托复合材料试样表面磨痕最浅而窄, 其 3D 形貌和磨痕的局部放大图也呈现出轻微的犁沟和刮伤. 因此, GO 的质量百分数为 0.1% 时的 GO/PMMA 义齿基托复合材料其耐磨性能最佳, 这可能与复合材料中具有优异机械力学、耐磨以及低摩擦性能的增强相 GO 有关, 在摩擦过程中对所承受的载荷、剪切力起到了有效的转移、分散和支撑作用^[27]. 根据文献[28]所得出的聚合物复合材料的摩擦机制为混合而非绝对单一的形式存在的结论, 结合图 6(a~e) 磨损形貌的纵向对比研究, 可以推测: 常规口腔义齿基托材料 PMMA 以及其 GO/PMMA 复合材料的摩擦机制为以磨粒磨损为主的混合摩擦机制.

3 结论

a. 增强填料 GO 的添加能够有效提高常规口腔义齿基托材料 PMMA 的表面显微硬度和亲水性.

b. 在人工唾液润滑环境下, 加入质量百分数

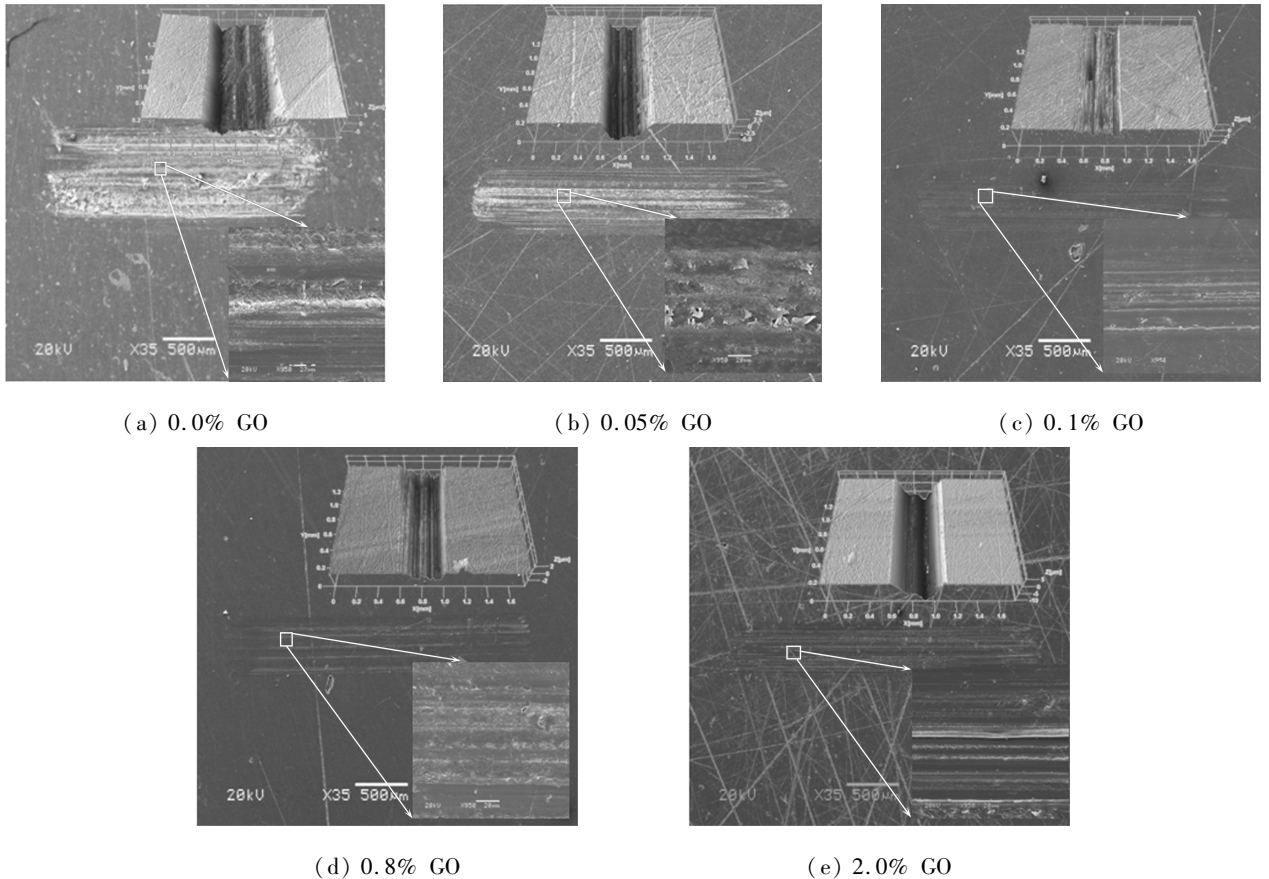


Fig. 6 Wear morphology characteristics from the surface of GO/PMMA composites

图6 GO/PMMA 义齿基托复合材料表面磨损形貌特征

为0.1%的GO降低了常规口腔义齿基托材料PMMA的摩擦系数和磨损率。

参考文献:

- [1] Zhang D M, Zhang S F. Dental plate material - development of acrylic acid resin in twenty years [J]. Chinese Journal of Aesthetic Medicine, 2010, 19 (6) : 928 - 931 (in Chinese) [张冬梅, 张少锋. 义齿基托材料 - 丙烯酸树脂 20 年研究进展 [J]. 中国美容医学, 2010, 19 (6) : 928 - 931].
- [2] Zheng J, Zhou Z R, Yu H Y, *et al.* Effect of oral environment on the tribological behavior of plastic teeth sliding against a titanium ball [J]. Tribology, 2003, 23 (6) : 504 - 508 (in Chinese) [郑靖, 周仲荣, 于海洋, 等. 口腔环境因素对树脂牙摩擦学特性的影响 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (6) : 504 - 508].
- [3] Ren J R. Friction and wear behavior of several commercial dental composites [J]. Tribology, 2005, 25 (3) : 275 - 278 (in Chinese) [任靖日. 几种牙科用复合材料的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (3) : 275 - 278].
- [4] Sun J, Yang H J, Zhu Q. The relationship between denture stomatitis and removable denture base material [J]. Journal of Navy Medicine, 2002, 23 (4) : 323 - 325 (in Chinese) [孙剑, 杨宏军, 朱群. 可摘义齿基托材料与义齿性口炎的关系 [J].

海军医学杂志, 2002, 23 (4) : 323 - 325].

- [5] Huang Y, Chen Y S. Functionalization of graphene and their applications [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2009, 39 (9) : 887 - 896 (in Chinese) [黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用 [J]. 中国科学 B 辑, 化学, 2009, 39 (9) : 887 - 896].
- [6] Goncalves G, Marques P A, Barros - Timmons A, *et al.* Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20 (44) : 9 927 - 9 934.
- [7] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides [J]. Chemistry of materials, 2006, 18 (11) : 2 740 - 2 749.
- [8] Zhang X Y, Yin J L, Peng C, *et al.* Distribution and biocompatibility studies of graphene oxide in mice after intravenous administration [J]. Carbon, 2011, 49 (3) : 986 - 995.
- [9] Wang K, Ruan J, Song H, *et al.* Biocompatibility of graphene oxide [J]. Nanoscale Res Lett, 2011, 6 (1) : 1 - 8.
- [10] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80 (6) : 1 339 - 1 339.
- [11] Tai Z X, Chen Y F, An Y F, *et al.* Tribological behavior of

- UHMWPE reinforced with graphene oxide nanosheets [J]. *Tribology Letters*, 2012, 46(1): 55–63.
- [12] Li H, Zhou Z R. Wear behaviour of human teeth in dry and artificial saliva conditions [J]. *Wear*, 2001, 249 (10–11): 980–984.
- [13] Zheng J, Zhou Z R, Zhang J, *et al.* On the friction and wear behaviour of human tooth enamel and dentin [J]. *Wear*, 2003, 255(7–12): 967–974.
- [14] Yu H Y, Cai Z B, Ren P D, *et al.* Friction and wear behavior of dental feldspathic porcelain [J]. *Wear*, 2006, 261 (5–6): 611–621.
- [15] Liu B, Xie W B, Li X C, *et al.* Study on tribological behavior of denture base contained antibacterial agent [J]. *Tribology*, 2006, 26(4): 372–375 (in Chinese) [刘斌, 颀伟博, 李小成, *et al.* 牙科用抗菌性义齿基托材料的摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(4): 372–375].
- [16] Chen M M, Ding J, Liang C Y, *et al.* Fabrication and mechanical properties of MWCNTs/PMMA composite materials [J]. *Chinese Journal of Prosthodontics*, 2009, 9(4): 286–288 (in Chinese) [陈苗苗, 丁俭, 梁春永, 等. MWCNTs/PMMA 复合材料制备及力学性能研究 [J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2009, 9(4): 286–288].
- [17] Lahiri D, Dua R, Zhang C, *et al.* Graphene nano platelet induced strengthening of ultra high molecular weight polyethylene and biocompatibility in-vitro [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(4): 2234–2241.
- [18] Chen K, Yang R C, Zhang T Y. Preparation and friction and wear behavior of PMMA/OMMT composites [J]. *Tribology*, 2007, 27(2): 187–191 (in Chinese) [陈奎, 杨瑞成, 张天云. 聚甲基丙烯酸甲酯/纳米有机改性蒙脱土复合材料的制备及其摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(2): 187–191].
- [19] Ma Y, Cao X J, Feng X J, *et al.* Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90° [J]. *Polymer*, 2007, 48(26): 7455–7460.
- [20] Taylor M, Urquhart A J, Zelzer M, *et al.* Picoliter water contact angle measurement on polymers [J]. *Langmuir*, 2007, 23(13): 6875–6878.
- [21] Chen Y Q. *Science of dental materials* [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2003 (in Chinese) [陈治清. *口腔材料学* [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003].
- [22] Goncalves G, Marques P A A P, Granadeiro C M, *et al.* Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(20): 4796–4802.
- [23] Geringer J, Tatkiwicz W, Rouchouse G. Wear behavior of PAEK, poly (aryl-ether-ketone), under physiological conditions, outlooks for performing these materials in the field of hip prosthesis [J]. *Wear*, 2011, 271(11–12): 2793–2803.
- [24] Gan X Q, Cai Z B, Zhang B R, *et al.* Friction and wear behaviors of indirect dental restorative composites [J]. *Tribology Letters*, 2012, 46: 75–86.
- [25] Geringer J, Atmani F, Forest B. Friction – corrosion of AISI 316L/bone cement and AISI 316L/PMMA contacts: Ionic strength effect on tribological behaviour [J]. *Wear*, 2009, 267(5): 763–769.
- [26] Dasari A, Yu Z Z, Mai Y W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, 63(2): 31–80.
- [27] Chen Y F, Qi Y Y, Tai, Z X, *et al.* Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites [J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(6): 1026–1033.
- [28] Turssi C P, Purquerio B D M, Serra M C. Wear of dental resin composites: insights into underlying processes and assessment methods – a review [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2003, 65(2): 280–285.