

深冷处理对超高分子量聚乙烯性能的影响

肖长玉¹ 屈树新¹ 王绍钢² 王刚¹ 翁杰¹ 王勇¹ 冷永祥¹

(1. 西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 成都 610031;

2. 成都凯恩斯环保科技有限公司, 成都 610031)

摘要 分别对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行深冷(-196℃)处理以及热(100℃)处理后再进行深冷处理, 未处理的试样作为空白对照。采用差示扫描量热法测试经不同工艺处理的 UHMWPE 的结晶度, 分别对试样进行拉伸强度、韧性、耐磨性及显微硬度测试。结果显示, 经过深冷处理和热处理再深冷处理的 UHMWPE 的结晶度和拉伸强度没有显著变化, 但芯部的显微硬度较表面及未处理试样显著下降, 韧性和耐磨性能显著提高。

关键词 超高分子量聚乙烯 深冷处理 结晶度 力学性能 耐磨性能

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有质轻、耐磨损、耐冲击等特点。但它也存在强度低、热变形温度低、耐温性差等不足之处。常采取交联和填料改性等方法^[1-3]提高 UHMWPE 的性能。此外, 研究表明, 热处理对 UHMWPE 性能也有一定影响: 在 140~275℃下对 UHMWPE 粉末进行短期加热后, 可改善其透明性、制品表面粗糙度和低温力学性能^[2]; H. Fouad 等^[4]发现预热处理可提高 UHMWPE 的结晶度, 进而改善其力学性能。雷毅等^[5]发现, 合适的预热工艺可有效改善 UHMWPE 的摩擦磨损性能。

深冷处理又称超低温处理, 是指在 -130℃以下对材料进行处理以改善其综合性能, 是常规热处理的延伸。深冷处理不仅可以显著提高材料的力学性能和使用寿命, 而且操作简便、不破坏工件、无污染、成本低, 因此具有可观的经济效益和市场前景^[6]。H. H. Trieu 等^[7]发现深冷处理工艺对 UHMWPE 的结晶度、表面硬度及拉伸强度影响不大, 但未进一步研究其对耐磨性的影响。研究显示深冷处理能显著改善某些高分子材料及其复合物的耐磨性能^[8]。笔者分别表征经过深冷处理、热处理后再深冷处理 UHMWPE 的结晶度、拉伸强度、韧性及显微硬度, 并进行耐磨性能评价, 研究深冷处理对 UHMWPE 力学性能和耐磨性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UHMWPE: 相对分子质量(250±50)万, 北京试剂二厂。

1.2 仪器、设备

热压机: 25-12H 型, 美国 Carver 公司;

深冷处理设备: Keynes-300 型, 成都凯恩斯公

司;

差示扫描量热(DSC)仪: Jupiter STA 449C 型, 德国 Netzsch 公司;

电子万能试验机: Instron 5567 型, 美国 Instron 公司;

显微硬度计: HXD-1000TM 型, 中国泰明公司;

摩擦磨损试验机: CH-2007 Neuch tel 型, 瑞士 CSM 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 200 型, 荷兰 Fei 公司。

1.3 试样制备及处理工艺

使用热压机将 UHMWPE 粉料模压成块^[9], 模压温度 180℃。随后利用深冷处理设备按工艺对 UHMWPE 块材进行分组处理。

工艺 1: 将块材从室温定速降温至 -196℃并恒温 18 h 后, 定速升温至室温。工艺 2: 将块材加热至 100℃, 恒温 30 min 后定速降温至 -196℃并恒温 18 h, 最后定速升温至室温。其中升降温度速率为 0.5℃/min。

1.4 性能测试

采用 DSC 仪测试结晶度: 在氮气氛围保护下, 以 10℃/min 的速率升温至 200℃, 停留 10 min, 消除热历史, 再以 10℃/min 的速率降温至室温, 记录其熔融及结晶曲线。其结晶度 X 采用式(1)^[10]计算:

$$X = \Delta H / \Delta H_f \times 100\% \quad (1)$$

式中: H ——所测样品的熔融焓, J/g;

ΔH_f ——样品 100% 结晶时的熔融焓, 取 288.42 J/g。

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速度 50 mm/min;

弯曲断裂能按 GB/T 9341 - 2000 测试,测试速度为 50 mm/min;

显微硬度:对块材表面和剖开后的表面分别用 SiC 砂纸打磨、用纳米 ZnO 抛光剂抛光后进行测试;

耐磨性能:采用摩擦磨损试验机进行销盘式单向圆周转动,法向载荷为 2 N;SiC 球旋转圆周路径直径为 6 mm;滑动速度为 3 cm/s;实验转数为 20 000 r。利用 SEM 观察 UHMWPE 磨损表面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 结晶度

UHMWPE 的结晶度及其它性能见表 1。从表 1 可以看出,不同处理工艺下其结晶度均大于 50%,据文献[11]报道,UHMWPE 的结晶度为 39% ~ 75%。处理后,UHMWPE 结晶度较未处理时皆有所降低,且采用热处理后再深冷处理工艺的结晶度略大于深冷处理。

对于热处理后再深冷处理工艺,当热处理温度(100℃)仅大于热变形温度(约 90℃)而远低于熔点(约 140℃)时,对已进入晶格形成稳定晶体的高分子链段影响很小;而对小部分松散、厚度薄、易变形的片晶,以及对过渡区和非晶区的链段而言,其应力逐步得到释放而活动能力增强,高分子链段逐渐从相对紧密状态转为松散状态。从 100℃降温至 -196℃过程中,由于温度快速降至玻璃化转变温度(约 -70℃)以下,链段的活动被快速冻结,不利于结晶。虽随后存在的 -196℃重新升温至室温的“土坡淬火”^[12]过程使链段重新获得一定动力,但对结晶已无明显影响。

表 1 不同处理工艺下 UHMWPE 的性能

项 目	结晶度 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲断裂能 / J	显微硬度 / MPa	
				表面	芯部
深冷处理	50.8 ± 1.2	46.4 ± 1.8	2.90 ± 0.53	4.69 ± 0.04	3.80 ± 0.07
热处理后再深冷处理	51.4 ± 0.6	48.6 ± 1.4	2.32 ± 0.20	4.66 ± 0.06	4.04 ± 0.02
未处理	52.6 ± 1.7	50.0 ± 1.4	2.04 ± 0.44	4.67 ± 0.08	4.48 ± 0.06

2.2 拉伸强度、韧性及显微硬度

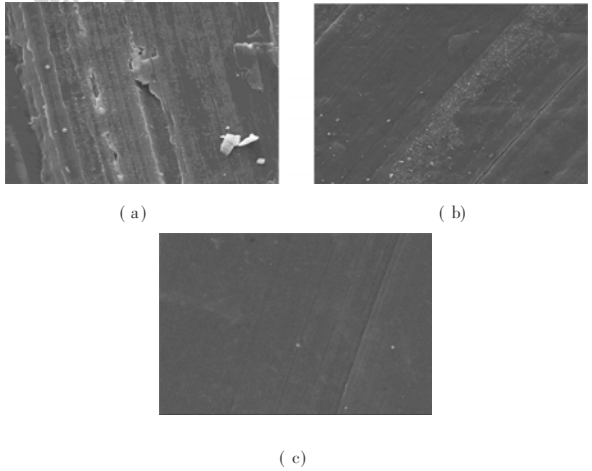
由表 1 还可以看出,经不同工艺处理后的 UHMWPE 拉伸强度均有所降低,但热处理后再深冷处理工艺的拉伸强度较高;经处理后 UHMWPE 表面显微硬度变化不大,但芯部的显微硬度明显降低,且

同组 UHMWPE 试样表面显微硬度显著大于芯部显微硬度;处理后的 UHMWPE 韧性有所提高,且深冷工艺处理的较高。

由表 1 可知,UHMWPE 的拉伸强度、韧性及显微硬度的变化与结晶情况变化相对应。随着结晶度下降,材料的拉伸强度和硬度均降低,但韧性提高。这是由于结晶度下降,使材料整体分子链排列有序度降低,分子间作用减弱所致^[13]。在 UHMWPE 模压成型过程中,由于块材表里冷却速度不同,结晶通常先从近模具层开始再到远模具层,即晶区趋于块材表层,而过渡区和非晶区则靠近芯部,所以成型后的 UHMWPE 块材表面致密度高于内部,即表面硬度大于芯部。当采用不同工艺处理时,其芯部过渡区和非晶区结构所受的影响大于晶区,即芯部影响大于表面,所以处理后表面显微硬度变化不明显,而芯部则显著降低。

2.3 耐磨性能

不同工艺处理后磨损表面的 SEM 照片如图 1 所示。



a—未处理; b—深冷处理; c—热处理后再深冷处理

图 1 不同工艺处理的 UHMWPE 磨损表面的 SEM 照片

从图 1 可以看出,未处理试样的磨损表面有密集的犁沟、塑性变形及较多非取向性磨屑,主要为磨粒磨损机制。由于对磨件 SiC 陶瓷球硬度较高,在没有磨屑和外来污染物存在的磨损初期为两体磨损,随后, SiC 陶瓷球表面的硬质点在较软的 UHMWPE 块体表面进行犁削而引起塑性变形和磨屑,并产生无取向且松散分布的磨屑,使磨损体系进入三体磨损。深冷处理工艺下,磨损机制与未处理相似。而热处理后再深冷处理工艺下仅观察到少量犁沟和塑性变形。

当对磨件硬度远大于 UHMWPE 表面硬度时, 能快速地由跑合期进入稳定磨损期。当进入急剧磨损阶段, 即磨损从最表层进入次表层时, 由于深冷处理工艺下芯部的硬度最低, 磨损较未处理和热处理后再深冷处理工艺下更加平稳, 即在这个阶段最利于抵抗磨损^[14]。

3 结论

(1) 经深冷处理和热处理后再深冷处理的 UHMWPE 的结晶度和拉伸强度没有显著变化, 芯部显微硬度明显下降, 韧性明显提高。

(2) 经深冷处理和热处理后再深冷处理的 UHMWPE 的耐磨性明显提高, 尤其是热处理后再深冷处理的试样。但在磨损的不同阶段表现不同, 深冷处理的优越性表现在 UHMWPE 急剧磨损阶段的磨耗相对平稳, 而热处理后再深冷处理的则表现为缩短 UHMWPE 的跑合期, 延长其稳定磨损期。

参考文献

- [1] 刘广建, 孟惠荣, 刘晋冀. 超高分子量聚乙烯的改性及其在洗煤厂的应用研究[J]. 煤矿设计, 2000(9): 35-36.
- [2] 向东. 超高分子量聚乙烯的应用及改性研究进展[J]. 化工科技市场, 2006, 29(5): 41-50.
- [3] 王彩梅, 周学玉, 孙元, 等. 航空材料在外科植入物骨关节假体中的应用[J]. 材料工程, 2007(3): 58-66.
- [4] Fouad H, Mourad A H I, Barton D C. Effect of pre-heat treatment

on the static and dynamic thermo-mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Polymer Testing, 2005, 24: 549-556.

- [5] 雷毅, 郭建良. 预热处理对超高分子量聚乙烯摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封, 2007, 32(8): 12-15.
- [6] 陈鼎, 黄培云, 黎文献. 金属材料深冷处理发展概况[J]. 热加工工艺, 2001(4): 57-59.
- [7] Trieu H H, Morris L H, Kaufman M E, et al. Investigation of cryogenic treatment of UHMWPE[C]. Biomedical Engineering Conference, 1997: 90-91.
- [8] Indumathi J, Bijwe J, Ghosh A K, et al. Wear of cryo-treated engineering polymers and composites[J]. Wear, 1999, 225-229: 343-353.
- [9] 刘广建. 超高分子量聚乙烯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] 刘颖, 吴大鸣, 陈卫红, 等. 化学交联超高分子量聚乙烯的结晶行为与力学性能分析[J]. 塑料, 2004, 33(1): 1-4.
- [11] Kurtz S M. The UHMWPE handbook[M]. America: Elsevier Academic Press, 2004.
- [12] 王景成, 尤富强. CuZnAl 合金空位的正电子湮没研究[J]. 上海钢研, 1997(6): 9-13.
- [13] Dunceli N, Colak O U. Modelling effects of degree of crystallinity on mechanical behavior of semicrystalline polymers[J]. International Journal of Plasticity, 2008, 24: 1224-1242.
- [14] Molinari A, Pellizzari M, Gialanella S, et al. Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 118: 350-355.

INFLUENCE OF DEEP CRYOGENIC TREATMENT ON ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Xiao Changyu¹, Qu Shuxin¹, Wang Shaogang², Wang Gang¹, Wong Jie¹, Wang Yong¹, Leng Yongxiang¹

(1. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education,

School of Material Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Chengdu Keynes Environmental Protection Technology Co. Ltd., Chengdu 610031, China)

ABSTRACT The UHMWPE which was processed respectively by means of cryogenic (-196°C), heat treatment (100°C) firstly then cryogenic and untreated was compared. The crystallinity of different treated groups was determined by differential scanning calorimetry. Tensile strength, toughness, wear resistance and microhardness were also tested. The results showed that the crystallinity and tensile strength of UHMWPE had no obvious diversity for the first two processing technology. However, the internal microhardness decreased greatly compared to that of surface, the untreated group decreased also. The toughness and wear resistance of UHMWPE increased significantly.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, deep cryogenic treatment, crystallinity, mechanical properties, wear resistance

聚氨酯用于心脏起搏治疗仪器

美国医疗设备公司 St. Jude Medical Inc 近日宣布, 公司发明的新型快速可植入式心室再同步心脏复律除颤器 (CRT-D) 最近获得了欧盟 CE 标志认证。

据介绍, 新型心脏复律除颤器系统可以将微型 Quick-

Flex 导联轻松置入左心房, 而其特有的 Optim 绝缘导联装置则由专为心脏导联生产的聚氨酯和硅胶混合制作而成。CRT-D 可根据不同病人对症治疗, 可调节心律并确保心脏正常起搏。Optim 绝缘导联装置结合了硅胶的生物稳定性和柔韧性及聚氨酯坚固和耐磨的优异性能。 (中聚网)