

铜及其氧化物填充 UHMWPE 力学、摩擦学性能研究^{*}

周健松 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 在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)中分别填充铜粉、氧化铜粉和氧化亚铜粉,用万能材料试验机、摩擦磨损试验机等研究了三种填料对 UHMWPE 复合材料力学性能和摩擦磨损性能的影响,利用扫描电子显微镜对几种材料的磨损表面进行了观察和分析。结果表明,在填料添加量相同时,铜粉的减摩耐磨效果最好,氧化铜粉的减摩耐磨效果次之,氧化亚铜粉的减摩耐磨效果最差;以体积分数 25% 的铜粉填充的 UHMWPE 复合材料,具有良好的力学性能和摩擦学性能,是一种有应用前景的聚合物基减摩抗磨材料。

关键词 超高分子量聚乙烯 铜粉 铜氧化物 填充 力学性能 摩擦学性能

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的分子结构和普通聚乙烯(PE)完全相同,其分子量一般在 1×10^6 以上,比普通 PE 高 2 个数量级,因此它具有一些普通 PE 所没有的优异性能,比如其耐磨性是钢铁的 8 ~9 倍,耐冲击性是聚碳酸酯(PC)的 2 倍、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的 5 倍、聚甲醛(POM)的 15 倍;耐化学药品性和消音性优良,摩擦系数小等,这些优良特性使其在生物医学、微电子、化工机械等高科技领域以及粮食加工、纺织机械等行业中得到越来越广泛的应用^[1]。

UHMWPE 的表面张力较小,具有优良的减粘脱附性能,因此在机械触土部件、减摩耐磨材料方面有良好的应用前景。加之它具有优异的生理惰性,可作为心脏瓣膜、矫形外科零件、人工关节以及节育植入体等临床使用。应用表明,由 UHMWPE 制成的髌臼和金属股骨组成的人工髌关节的耐磨性和安全性比聚四氟乙烯(PTFE)更为优异,UHMWPE 作为人工关节材料获得了大量应用^[2]。随着 UHMWPE 应用领域的不断扩大,使用时也逐渐发现了它的不足之处如表面硬度低、耐高温性能及抗磨粒磨损能力差等。为了使 UHMWPE 能在条件要求较高的某些场合得到应用,必须对其进行适当改性^[3,4]。在 UHMWPE 中添加填料进行共混改性可以提高其耐热性能和力学性能,从而制备出结构性能优良的减摩耐磨材料^[5,6]。笔者在 UHMWPE 中填充铜及其两种氧化物粉末制备了 UHMWPE 复合材料,并研究了复合材料的力学性能和摩擦学性能,目的是为 UHMWPE 复合材料的工程应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPE: 相对分子量约为 3×10^6 , 平均粒径

为 60 μm , 北京助剂二厂;

铜(Cu)粉: 粒径约为 50 μm , 北京化学试剂公司;

氧化铜(CuO)粉: 粒径约为 50 μm , 中国医药(集团)上海化学试剂公司;

氧化亚铜(Cu_2O)粉: 粒径约为 50 μm , 北京中联化工试剂厂。

1.2 主要仪器、设备

万能材料试验机: Instron-1121 型, 英国 Instron 公司;

洛氏硬度计: 156 型, 山东莱阳试验机厂;

摩擦磨损试验机: MM-2000 型, 河北宣化试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL-5600LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

先将 UHMWPE 粉料、Cu 粉、CuO 粉、 Cu_2O 粉在烘箱 80℃ 下干燥 4 h 后, 再分别将按一定比例混合的 UHMWPE 与 Cu 粉、UHMWPE 与 CuO 粉、UHMWPE 与 Cu_2O 粉在 180℃ 下模压成型, 制成毛坯试样, 再通过裁制和锯切得到力学性能及摩擦磨损性能待测试样。

1.4 试验方法

按照 GB/T 1040-1992 测试试样的拉伸强度, 拉伸速度为 100 mm/min;

按照 GB/T 9342-1988 测试试样的洛氏硬度;

摩擦磨损试验在摩擦磨损试验机上进行, 采用环-块接触式, 块为 UHMWPE 复合材料试样, 对偶

^{*} 国家自然科学基金重点项目(50323007)

收稿日期: 2004-04-31

环选用 45[#] 钢环(外径为 40 mm), 试验载荷为 200 N, 试验机高速时线速度为 0.856 m/s, 低速时线速度为 0.428 m/s。试验前试样和对偶环均用丙酮超声清洗, 在室温干摩擦条件下考察 UHMWPE 复合材料的摩擦磨损性能, 并用(1)式和(2)式分别计算摩擦系数和磨损率:

$$\mu = M / (R \cdot N) \quad (1)$$

式中: μ ——摩擦系数;

M ——摩擦力矩, N·m;

R ——对偶环半径, mm;

N ——法向载荷, N。

$$W = 4.67b[R - (R^2 - b^2/4)^{1/2}] / (L \cdot N) \quad (2)$$

式中: W ——磨损率, mm³/(N·m);

b ——磨痕宽度, mm;

R ——对偶环半径, mm;

L ——滑动距离, m;

N ——法向载荷, N。

复合材料的磨痕表面形貌用 SEM 观察并拍照。

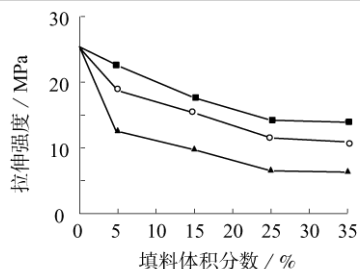
2 结果与讨论

2.1 Cu 及其氧化物含量对材料力学性能的影响

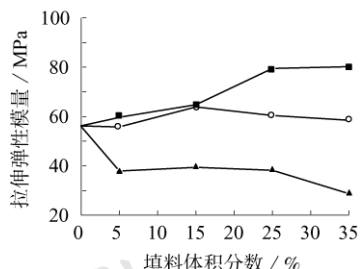
图 1 给出 Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O 粉含量对 UHMWPE 复合材料力学性能的影响。由图 1a 可以看出, Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O 粉的加入使 UHMWPE 复合材料的拉伸强度都有所下降, 且随着填料体积分数的增加而进一步降低, 这是因为三种填料的加入破坏了 UHMWPE 链段的连续性所致。当填料的体积分数达到 25% ~ 35% 时可能已达到饱和填充, 因此材料的拉伸强度不再降低而又变化不大。由图 1b 可见, 在 UHMWPE 中填充 Cu 粉和 CuO 粉均可提高 UHMWPE 复合材料的拉伸弹性模量。在 UHMWPE/Cu 复合材料中, 当 Cu 粉的体积分数达到 25% 时材料具有较高的拉伸弹性模量; 在 UHMWPE/CuO 复合材料中, 当 CuO 粉的体积分数达到 15% 时材料具有较高的拉伸弹性模量; 而 Cu₂O 粉的加入使 UHMWPE/Cu₂O 复合材料的拉伸弹性模量有所降低。图 1c 表明, Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O 粉均可以提高材料的硬度, 其中 Cu 粉、CuO 粉提高硬度的效果明显, 而 Cu₂O 粉使硬度增幅较小。

2.2 Cu 及其氧化物含量对材料摩擦学性能的影响

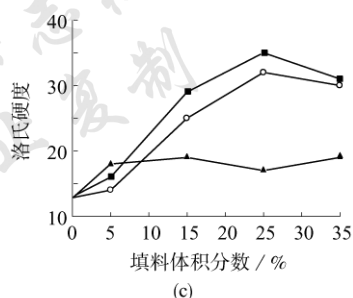
图 2 示出 Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O 粉在载荷 200 N、滑动速度 0.428 m/s 条件下对 UHMWPE 复合材料与 45[#] 钢对磨时摩擦系数和磨损率的影响。从图 2a 可以看出, 在低速条件下 Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O



(a)



(b)

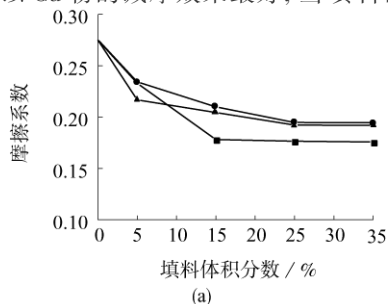


(c)

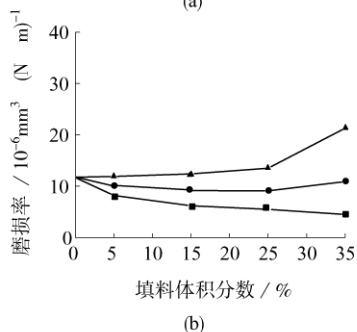
●—Cu 粉; ○—CuO 粉; ▲—Cu₂O 粉

图 1 Cu 及其氧化物含量对材料的力学性能的影响

粉填充 UHMWPE 复合材料的摩擦系数均有所减小, 其中以 Cu 粉的减摩效果最好; 当填料的体积分



(a)



(b)

●—Cu 粉; ○—CuO 粉; ▲—Cu₂O 粉

图 2 Cu 及其氧化物含量对材料摩擦学性能的影响

数大于 15% 时,三种复合材料的摩擦系数趋于稳定,这可能是因为填料达到一定体积分数时在摩擦表面产生富集所致。

从图 2b 可以看出, Cu 粉、CuO 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损率都比纯 UHMWPE 的小,而 Cu₂O 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损率比纯 UHMWPE 的高。分析认为, UHMWPE/Cu₂O 复合材料的磨损率发生这种异常变化,可能是 Cu₂O 粒子的微观形态和性能及其与 UHMWPE 基体的结合力较差等诸多因素综合作用的结果^[5,6],对此还有待进一步研究和探讨。由图 2a 可知,在滑动速度为 0.428 m/s 的情况下,纯 UHMWPE 本身的耐磨性能是比较好的,由于摩擦生热较小, UHMWPE 的粘弹性形变较小,所以磨损率较低,填料对 UHMWPE 耐磨性的影响不很明显。

表 1 给出载荷 200 N 时不同滑动速度下体积分数为 25% 的 Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损率,并与纯 UHMWPE 作了比较。由表 1 可以看出,在滑动速度达到 0.856 m/s 时, UHMWPE 复合材料的磨损率急剧增大,说明滑动速度对 UHMWPE 复合材料的耐磨性能影响较大,这是由于滑动速度高时摩擦生热大, UHMWPE 复合材料的粘弹性形变增大,材料的力学强度降低,承载能力下降的缘故。

表 1 滑动速度对 Cu 及其氧化物填充 UHMWPE 磨损率的影响

材料	磨损率/ $10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	
	滑动速度 0.428 m/s	滑动速度 0.856 m/s
纯 UHMWPE	1.16	51.9
UHMWPE/Cu(75/25)	0.55	3.49
UHMWPE/CuO(75/25)	0.91	33.4
UHMWPE/Cu ₂ O(75/25)	1.35	98 min 后磨穿

从表 1 可知, CuO 粉和 Cu₂O 粉填充 UHMWPE 复合材料在高速下的耐磨性很差,而 Cu 粉填充 UHMWPE 复合材料在高速下也具有很好的耐磨性,这与 UHMWPE/Cu 复合材料有较好的力学性能有关。

综合图 1、图 2 和表 1 可知,在相同的测试条件下, Cu 及其氧化物填充 UHMWPE 复合材料的拉伸弹性模量和硬度较高时具有较好的耐磨性。这是因为提高材料的拉伸弹性模量和硬度可增强材料抵抗颗粒犁削的能力。

2.3 铜及其氧化物填充 UHMWPE 复合材料磨损表面分析

图 3 是典型的体积分数为 30% 的 Cu 粉、CuO 粉和 Cu₂O 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损表面

SEM 照片。由图 3a、图 3b 可见, Cu 粉填充 UHMWPE 复合材料在摩擦过程中由于 Cu 粒子具有良好的延展性和耐疲劳性而使其磨损表面发生塑性变形、Cu 粒子被挤压粘附在磨损表面并产生富集,在高速滑动条件下 Cu 粒子被挤压粘附在材料磨损表面上几乎已连成一片(图 3b),因而它可以抑制材料在摩擦过程中裂纹的萌生与扩展,使 UHMWPE/Cu 复合材料具有良好的耐磨性。

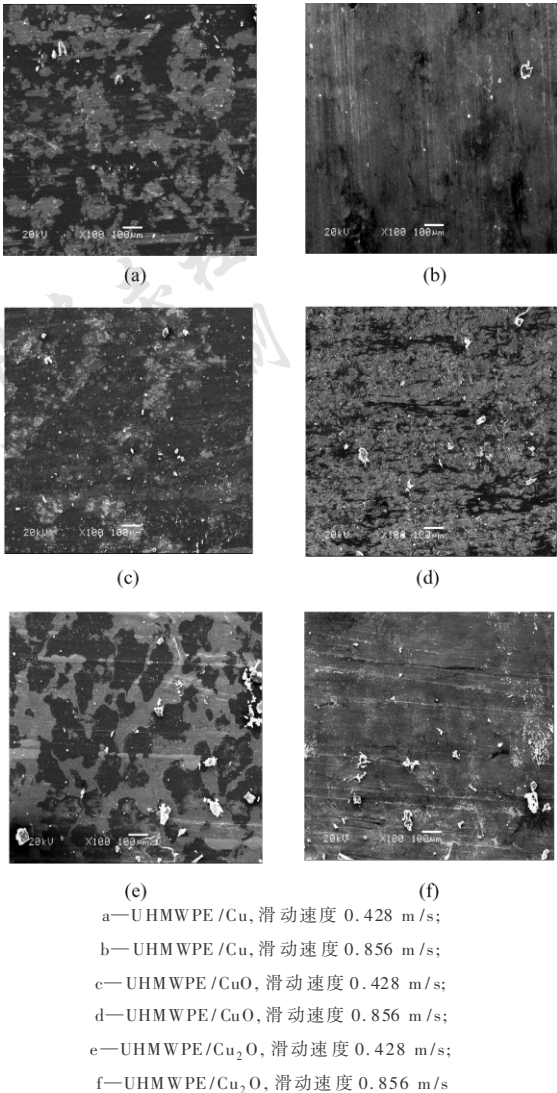


图 3 典型的 Cu 及其氧化物填充 UHMWPE 的磨损表面 SEM 照片

由图 3c 和图 3d 可见,在低速滑动条件下, CuO 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损表面较为粗糙,沿滑动方向可见轻微的犁沟和剥落痕迹;在高速滑动条件下, CuO 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损表面较为粗糙,在与滑动方向平行的方向有严重的犁沟和剥落坑出现,沿垂直于滑动方向可见大量的裂纹(图 3d),这是 UHMWPE/CuO 复合材料发生严

重的疲劳磨损而脱落,这种现象是由于在滑动速度较高的情况下生成大量的摩擦热,导致材料表层热融化并引发 UHMWPE 链段大范围微断裂所致。

由图 3e 和图 3f 可见, Cu_2O 粉填充 UHMWPE 复合材料的磨损表面在低速时较为光滑, Cu_2O 粒子被挤压粘附在磨损表面上,这也是该材料在滑动速度较低时的摩擦系数比 UHMWPE/CuO 复合材料小的原因之一(见图 2a)。而 UHMWPE/ Cu_2O 复合材料在滑动速度较高时,其磨损表面出现明显的龟裂现象,磨损表面粗糙不平,还有较明显的犁沟和剥落坑出现(图 3f)。这可能是因为 Cu_2O 粉与 UHMWPE 基体的结合强度低,相容性差^[7],表现在力学性能上拉伸弹性模量和硬度都较低。UHMWPE/ Cu_2O 复合材料在较高的滑动速度下, UHMWPE 基体因摩擦生热作用,其粘弹性形变增大,在摩擦过程中, Cu_2O 粉起不到增强耐磨的效果,反而破坏了 UHMWPE 原有的特性和基体的连续性,增大了 UHMWPE 的分子间距,致使 Cu_2O 粒子易于从 UHMWPE 基体中剥落,因此 Cu_2O 粉填充 UHMWPE 复合材料在高速滑动时易于磨损。

3 结论

在所试验条件下,研究了铜及其氧化物填充

UHMWPE 的力学、摩擦学性能。当铜及其氧化物含量相同时, Cu 粉的减摩耐磨效果最好, CuO 粉的减摩耐磨效果次之, Cu_2O 粉的减摩耐磨效果最差。在 Cu 粉、CuO 粉和 Cu_2O 粉填充 UHMWPE 复合材料中,具有较高拉伸弹性模量和硬度的材料,其摩擦学性能良好。以体积分数为 25% 的铜粉填充的 UHMWPE 复合材料,具有良好的力学性能和摩擦学性能,是一种有应用前景的高分子减摩抗磨材料。

参考文献

- 1 刘平. 超高分子量聚乙烯的改性及其应用. 工程塑料应用, 2001, 29(5): 7
- 2 Wang Y Q, Li J. Sliding wear behavior and mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene. Materials Science & Engineering, 1999, A266: 155
- 3 任露泉, 刘朝宗, 蒋蔓. 颗粒增强超高分子量聚乙烯基复合材料磨粒磨损的特征与机理. 摩擦学学报, 1997, 17(4): 334
- 4 龚国芳, 漆宗能, 杨华勇. 两类高岭土填充 UHMWPE 基复合材料及其摩擦磨损特性. 复合材料学报, 2002, 19(6): 82
- 5 黄金贵, 王琪, 张鹰, 等. 填料特性对聚乙烯基复合材料性能的影响. 摩擦学学报, 1997, 17(1): 53
- 6 张道权, 林薇薇, 陈浮. 超高分子量聚乙烯填料改性的研究. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 61
- 7 Suh N P. Tribology of polyethylene hemocomposites. Wear, 1998, 214: 213

STUDY ON MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF COPPER AND COPPER OXIDES FILLING UHMWPE COMPOSITES

Zhou Jiansong, Yan Fengyuan

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

ABSTRACT Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) was filled with Cu, CuO, Cu_2O separately. The effect of the three fillers on the mechanical and tribological properties of UHMWPE composites was investigated with a mechanical tester, friction and wear tester, and so on. The worn surfaces of UHMWPE composites were examined and analyzed with a scanning electron microscope. It was found that with the same volume content of the addition of fillers, tribological property of copper filling composite was the best, the composite filled with CuO was the second place, and the UHMWPE/ Cu_2O had the worst tribological property. UHMWPE composite reinforced by 25% volume content of copper powder had good mechanical and tribological properties, which would be a good candidate for the tribological application among polymer materials.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, copper powder, copper oxide, filling, mechanical property, tribological property

UHMWPE 管及连接技术实现产业化

近日上海联海橡塑科技有限公司的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 管材制造及其管材连接技术顺利实现了产业化, 该技术的开发成功标志着我国 UHMWPE 管材制造业已经达到了该领域的国际先进水平。

UHMWPE 比普通聚乙烯 (PE) 的耐磨性、冲击韧性、耐应力开裂性、自润滑性等都优异得多, 但由于其粘度极高, 加工十分困难。该公司采用上海化工研究院生产的粘均相对

分子量 300 万 ~500 万的 UHMWPE, 经改性配方设计、螺杆及挤出模头的优化设计, 可以挤出相对分子量 300 万左右、外观洁白、光亮的 UHMWPE 管材。

经测试, 该管材的耐磨性能接近于相对分子量 500 万的纯 UHMWPE 的水平。在 1000 h、80℃、4.0 MPa 静液压强度试验中, 管材无破损、无泄漏, 并通过了 PE80 燃气管静液压强度试验标准的检测, 管材接缝处也无破损、无泄漏。

(为群)