

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.007

改性 α -磷酸锆/超高分子量聚乙烯复合材料的制备及摩擦磨损性能

王红兵¹, 周阳升², 郭煜晨¹, 蓝建勇¹, 叶小利¹, 唐梓健¹, 李小磊¹

(1. 季华实验室超滑工程中心, 广东佛山 528200; 2. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510641)

摘要: 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种力学性能优良的自润滑高分子材料,但其耐磨粒磨损较差,磨损率大。采用改性二维 α -磷酸锆(α -ZrP)填充以期改善 PE-UHMW 复合材料的摩擦磨损性能。首先采用三羟甲基氨基甲烷对 α -ZrP 进行插层剥离,然后用乙烯基三乙氧基硅烷对 α -ZrP 进行表面接枝修饰改性,以提高 α -ZrP 与 PE-UHMW 基体间的界面相互作用。对改性前后的 α -ZrP 进行了结构表征,结果表明 α -ZrP 表面接枝修饰成功并制备出改性 α -ZrP (G-ZrP)。测试了不同 G-ZrP 含量的 G-ZrP/PE-UHMW 复合材料试样的摩擦磨损性能。结果表明, G-ZrP 与 PE-UHMW 基体之间形成锚定黏结结构。当 G-ZrP 质量分数为 2% 时, G-ZrP/PE-UHMW 复合材料试样的摩擦系数和磨损率分别为 0.172 0 和 $3.594 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 分别比纯 PE-UHMW 试样降低约 9.0% 和 47.1%; 磨痕深度为 2 μm 左右, 磨痕最浅, 相比纯 PE-UHMW 样品(磨痕深度 8 μm 左右)减少了约 75%。在复合材料的摩擦过程中, G-ZrP 在摩擦表面积聚产生了良好的自润滑介层作用, 不仅有助于降低摩擦副间的直接接触, 还能通过层间滑动降低摩擦系数。同时, 表面乙烯基三乙氧基硅烷分子链之间的氢键作用以及与 PE-UHMW 分子链之间的锚定黏结结构, 有助于滑动摩擦过程中的载荷转换, 又能降低复合材料摩擦表面的变形和撕裂, 减少了复合材料的磨损量, 有效地改善 PE-UHMW 的摩擦磨损性能。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 磷酸锆; 摩擦系数; 磨损率; 复合材料

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0041-10

Preparation of modified α -zirconium phosphate/ultra high molecular weight polyethylene composites and their friction and wear properties

WANG Hongbing¹, ZHOU Yangsheng², GUO Yuchen¹, LAN Jianyong¹, YE Xiaoli¹, TANG Zijian¹, LI Xiaolei¹

(1. Engineering Center for Superlubricity, Jihua Laboratory, Foshan 528200, China; 2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : Ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) is a self-lubricating polymer material with excellent mechanical properties, but it is poorly resistant to abrasive particle wear and has a large wear rate. The filling of modified two-dimensional α -zirconium phosphate (α -ZrP) was used with a view to improve the friction and wear properties of PE-UHMW composites. The α -ZrP was first intercalated and stripped using tris (hydroxymethyl)aminomethane, and then modified by surface grafting modification with vinyltriethoxysilane to improve the interfacial interactions between the α -ZrP and the PE-UHMW matrix. The structures of α -ZrP before and after modification were characterized, which indicated that the surface grafting modification of the α -ZrP was successfully carried out and the modified α -ZrP (G-ZrP) was prepared. The friction and wear properties of G-ZrP/PE-UHMW composites with different G-ZrP contents were tested. The results show that an anchored bond structure is formed between G-ZrP and the PE-UHMW matrix. When the mass fraction of G-ZrP is 2%, the friction coefficient and wear rate of G-ZrP/PE-

基金项目: 广东省自然科学基金-青年提升项目(2023A1515030204)

通信作者: 李小磊, 博士, 正高级工程师, 主要从事润滑理论研究以及固体润滑、液体润滑材料的研发

收稿日期: 2024-07-18

引用格式: 王红兵, 周阳升, 郭煜晨, 等. 改性 α -磷酸锆/超高分子量聚乙烯复合材料的制备及摩擦磨损性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 41-50.

WANG Hongbing, ZHOU Yangsheng, GUO Yuchen, et al. Preparation of modified α -zirconium phosphate/ultra high molecular weight polyethylene composites and their friction and wear properties[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 41-50.

UHMW composite samples are $0.172\ 0$ and $3.594\times 10^{-6}\ \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ respectively, which are about 9.0% and 47.1% lower than those of pure PE-UHMW samples. The depth of the wear track is about $2\ \mu\text{m}$ and the wear track is the shallowest, which is about 75% lower than that of the pure PE-UHMW samples (the depth of the wear track is about $8\ \mu\text{m}$). In the friction process of the composite, the accumulation of G-ZrP on the friction surface produces a good self-lubricating interlayer effect, which helps to reduce the direct contact between the friction pairs, and also reduces the friction coefficient through interlayer sliding. At the same time, the hydrogen bonding between the molecular chains of surface vinyltriethoxysilane and the anchored bonding structure with the molecular chains of PE-UHMW contribute to the load conversion during the sliding friction process, which also reduces the deformation and tearing of the friction surface of the composite, reduces the wear amount of the composite, and effectively improves the friction and wear properties of PE-UHMW.

Keywords : ultra high molecular weight polyethylene ; zirconium phosphate ; friction coefficient ; wear rate ; composite

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)因其极高的分子量和高度缠结的分子结构而展现出高强度、优异的耐化学腐蚀性和低温下的优异稳定性能,已广泛应用于生物医学植入件、工程材料以及高性能纺织品等多个领域^[1-3]。此外,PE-UHMW凭借其良好的自润滑性能和较低的吸水率,被广泛用于各种摩擦副部件^[4]。但PE-UHMW也存在表面硬度低、耐热性差、抗磨粒磨损能力不佳等不足^[5-6],限制了其使用范围。通过填充或交联的方法可以有效改善PE-UHMW的这些不足^[7-8]。Wu等^[9]开发了UiO-66修饰碳球(UiO-HCSs),并将其引入到PE-UHMW材料中,有效地提高了PE-UHMW材料的力学性能、热性能及耐磨性能。Aliyu等^[10]研究了石墨烯微片(GNPs)增强PE-UHMW纳米复合材料,结果表明与纯PE-UHMW相比,GNP质量分数为0.25%的GNPs/PE-UHMW样品的磨损率降低了31%。

α -磷酸锆(α -ZrP)是典型的二维层状材料,其结构呈现A/B/A/B方式,这种独特的层状结构在抗磨材料领域激发了学者们极大的兴趣^[11-14]。层状的 α -ZrP很容易剥离成单层薄片,使其表面的羟基完全暴露出来^[15-16],能与其他基团进行充分的接枝反应。因此,与传统的二维层状材料(如石墨和二硫化钼)相比, α -ZrP具有更高的表面能和大量的P—OH活性基团,易功能化改善,从而改变其表面性质并增强 α -ZrP与聚合物基体材料的界面结合力^[17]。Casciola等^[18]通过丙胺插层作用剥离 α -ZrP,制备出 α -ZrP凝胶,在质量分数为4%时,剥离的 α -ZrP可将聚苯乙烯初始热分解温度提高最多 $45\ ^\circ\text{C}$ 。Wu等^[19]研究了 α -ZrP纳米片对聚酰亚胺性能的影响,研究结果表明,分散的 α -ZrP能与聚酰亚胺基体产生丰富的界面作用,使ZrP/聚酰亚胺复合材料的力学性能、热性能和摩擦学性能有明显提高。

笔者旨在通过填充改性 α -ZrP (G-ZrP)来改善

PE-UHMW的耐磨性能。鉴于 α -ZrP本身具有亲水性,为提高 α -ZrP纳米片与PE-UHMW基体的相容性,在填充前使用三羟甲基氨基甲烷对 α -ZrP进行剥离,然后用乙烯基三乙氧基硅烷对 α -ZrP进行表面接枝修饰改性,得到G-ZrP。对 α -ZrP和G-ZrP粉体进行了结构表征和性能测试,并对G-ZrP/PE-UHMW复合材料进行摩擦学性能测试,以验证G-ZrP对PE-UHMW摩擦磨损性能改善的能力。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-UHMW:SWG-03,平均分子量为150万,上海化工研究院有限公司;

α -ZrP:纯度为99%,中值粒径(D_{50})为 $2.1\ \mu\text{m}$,中山市迪欣化工有限公司;

三羟甲基氨基甲烷:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

乙烯基三乙氧基硅烷($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$):纯度97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$):99%,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速离心机: TG16C,盐城市凯特实验仪器有限公司;

冷冻干燥机: LGJ-10NA,深圳市三莉科技有限公司;

密炼机: Plasticorder,德国Brabender公司;

平板硫化机: KS100HR,东莞市科盛实业有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA5500,美国TA仪器公司;

X射线衍射(XRD)仪: D8 ADVANCE,德国Bruker公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: Escalab Xi⁺,美国

赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7800,日本电子株式会社;

透射电子显微镜(TEM):JEM-F200,日本电子株式会社;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Invenio S,德国Bruker公司;

超高分辨率场发射扫描电子显微镜(FE-SEM):Verios 5 UC,美国赛默飞世尔科技公司;

摩擦磨损仪:MFT-2000A,美国RTEC Instruments公司;

白光干涉仪:Contour GT-X,德国Bruker公司。

1.3 试样制备

1.3.1 α -ZrP的剥离

取5.0 g α -ZrP和300 mL去离子水,放置玻璃瓶中并进行磁力搅拌,分散形成 α -ZrP水分散液。称取适量三羟甲基氨基甲烷溶解于50 mL去离子水中形成三羟甲基氨基甲烷溶液。在室温下使用蠕动泵将三羟甲基氨基甲烷溶液滴加到 α -ZrP水分散液中,滴加速度约为3 mL/min。滴加结束后,将分散液放入超声波清洗器(频率40 kHz)中进行20 min的超声处理。静置24 h,使用高速离心机进行离心,水洗3次后放入冷冻干燥机中干燥48 h,获得剥离态 α -ZrP。

1.3.2 G-ZrP粉体的制备

称取剥离态 α -ZrP 3.5 g,量取乙醇350 mL、少量去离子水及乙烯基三乙氧基硅烷3.5 mL,分散在容量瓶中。在80 °C下进行蒸馏,顶部采用冷却水回流,持续4 h。将蒸馏后产物进行两次醇洗和一次水洗后放入冷冻干燥机中干燥48 h,获得G-ZrP。

1.3.3 PE-UHMW复合材料试样的制备

将G-ZrP(质量分数分别为0%,1%,2%,3%,5%)/PE-UHMW混合粉末、 α -ZrP(质量分数为1%)/PE-UHMW混合粉末、PE-UHMW粉末分别经预混合后放入密炼机中于205 °C,60 r/min条件下密炼5 min。密炼后用平板硫化机进行成型,先于205 °C下使用20 MPa压力加压6 min,然后在常温下使用20 MPa压力加压6 min。脱模后即得G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样、 α -ZrP/PE-UHMW复合材料试样与PE-UHMW试样。

1.4 测试与表征

1.4.1 粉体样品的测试与表征

使用SEM和TEM对粉体样品的微观形貌进行

观察。使用能量色散谱仪(EDS)对表面接枝修饰后粉体样品的元素组成进行分析。

使用XPS仪对粉体样品表面进行元素分析。测试条件:Al-K α ,5 mA加速电流和10 kV电压(能量 $h\nu=1\,486.6\text{ eV}$)。

使用XRD仪分析表征粉体样品的晶相结构。测试条件:Cu靶,入射波长0.154 18 nm,管压40 kV,管流40 mA,扫描速度8°/min,扫描步长0.02°。

使用TG分析仪分析 α -ZrP和G-ZrP粉体样品的热稳定性并计算表面接枝修饰的接枝率。测试条件:氮气氛围,从室温升至800 °C,升温速率10 °C/min。

使用FTIR分析 α -ZrP和G-ZrP粉体样品的特征官能团。测试条件:波数范围4 000~400 cm^{-1} ,分辨率0.4 cm^{-1} ,扫描次数32次。

1.4.2 PE-UHMW复合材料试样的测试与表征

使用FE-SEM对经过液氮处理的试样折断断面进行分析,观察试样断面的微观形貌,以及填料与PE-UHMW基体之间的结合情况。

使用XRD仪分析试样的晶相与结构。测试条件与粉体测试条件相同。

使用摩擦磨损仪进行摩擦磨损试验,试验前将试样用4 000目砂纸手动抛光。该试验采用球-盘点接触模式,上摩擦副的试球是直径10 mm的GCr15钢球,下摩擦副为直径25.0 mm的待测试样。试验在室内大气条件下进行,相对湿度在50%至70%之间,温度控制在(25 $\pm$ 2) °C。试验载荷为10 N,频率为5 Hz,往复振幅为6 mm,总测试时间为60 min。每个试样在相同条件下重复测试3次。

摩擦磨损试验完成后,使用白光干涉仪来观察样品表面的磨痕形貌并计算磨损体积。磨损体积取3次统计结果的平均值。使用FE-SEM对磨痕进行观察,以分析样品磨痕的微观形貌和磨痕机理。使用EDS对磨痕表面的元素组成进行分析。其中,磨损率的计算公式见式(1)。

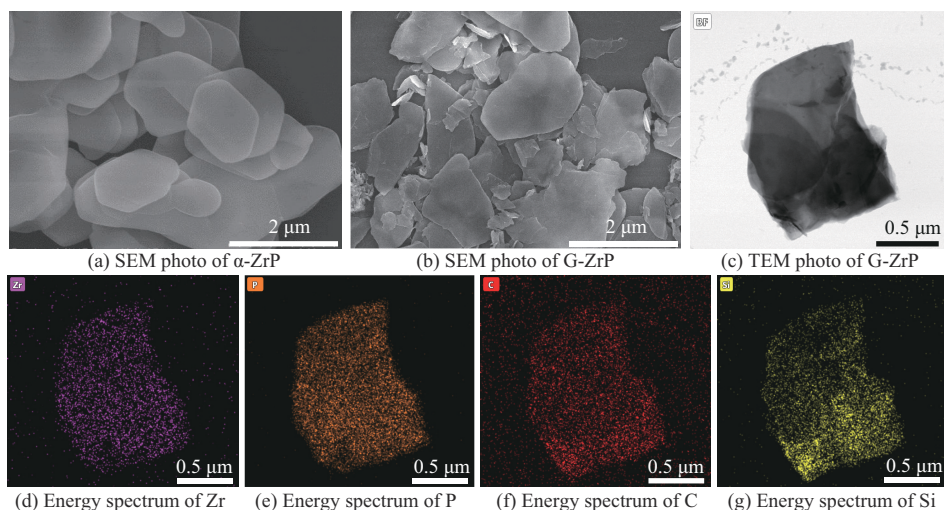
$$W = \frac{V}{N \cdot S} \quad (1)$$

式中: W 为磨损率,单位 $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; V 为磨损体积,单位 mm^3 ; N 为加载力,单位N; S 为行程总长度,单位m。

2 结果与讨论

2.1 α -ZrP和G-ZrP的形貌与结构分析

图1显示了 α -ZrP和G-ZrP样品的SEM,TEM

图1 α -ZrP和G-ZrP样品的SEM与TEM照片及G-ZrP样品的能谱图Fig. 1 SEM and TEM photos of α -ZrP and G-ZrP, and energy spectrum images of G-ZrP

照片及EDS能谱图像。从图1a可以看出, α -ZrP样品呈现出薄片状堆叠结构,表面光滑。G-ZrP样品经过剥离和有机改性后(见图1b),堆叠程度减弱,剥离成分散的薄片。使用EDS能谱分析仪对G-ZrP样品的表面进行了元素表征(见图1d~图1g),可以发现G-ZrP包含乙烯基三乙氧基硅烷的特征元素(C和Si)。

图2a显示了 α -ZrP和G-ZrP样品的XPS分析结果,G-ZrP表面Si元素的存在证实了乙烯基三乙氧基硅烷在 α -ZrP表面的成功接枝。图2b显示了 α -ZrP和G-ZrP样品的FTIR谱图,从 α -ZrP的谱图观察到,位于 $3\,146\text{ cm}^{-1}$ 处是羟基的对称伸缩振动特征峰,位于 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处是羟基的弯曲振动特征峰,位于 $1\,251\text{ cm}^{-1}$ 处是P—OH基团的面内弯曲振动特征峰。Zr—O振动特征峰出现在 595 cm^{-1} 和 533 cm^{-1} 处,而层间结合水的振动对应于 $3\,594\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,511\text{ cm}^{-1}$ 处的峰^[10]。相较于 α -ZrP的谱图,G-ZrP的谱图峰位没有明显位移, 987 cm^{-1} 处新增乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)的振动特征峰,以及在 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 处新增亚甲基($-\text{CH}_2-$)吸收带振动特征峰和在 $1\,366\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,959\text{ cm}^{-1}$ 处新增甲基($-\text{CH}_3$)的振动特征峰。这些新增峰位表明乙烯基三乙氧基硅烷的Si—OH基团与 α -ZrP的P—OH基团发生缩合反应,成功接枝在 α -ZrP表面上。以上结果表明,乙烯基三乙氧基硅烷成功地对 α -ZrP进行了表面接枝修饰。

图2c显示了 α -ZrP和G-ZrP样品的XRD分析结果。由图2c看出, α -ZrP样品在 11.71° , 19.81° 和

24.96° 处出现了明显的衍射峰,分别对应 α -ZrP晶体的(002)、(110)和(112)晶面。通过布拉格方程计算出层间距为 0.756 nm ,表明磷酸锆的晶体结构为 α 相。相比之下,G-ZrP在 8.11° 处出现了对应的(002)晶面特征峰,计算得出层间距增大到 1.09 nm ,且峰形较 α -ZrP的尖峰变宽,这表明三羟甲基氨基甲烷及乙烯基三乙氧基硅烷对 α -ZrP通过插层作用及表面接枝修饰扩大了 α -ZrP的层间距^[20-21]。

图2d显示了 α -ZrP和G-ZrP样品的TG曲线。 α -ZrP的TG曲线分析显示, α -ZrP经历了两次脱水过程,最后分解为焦磷酸锆^[22]: $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \rightarrow \text{ZrP}_2\text{O}_7$ 。具体表现为:第1阶段, $100\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 区间发生了结晶水的脱除,质量损失约 1.22% ,而较深处层间结晶水的脱除发生在 $260\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,质量损失约为 4.58% ,合计 5.80% ;第2阶段, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 脱水缩合反应形成焦磷酸锆(ZrP_2O_7)发生在 $520\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,质量损失约为 5.52% ; $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, α -ZrP剩余质量为样品初始质量的 88.68% 。

G-ZrP的TG曲线分析显示,在 $100\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,因深处层间结晶水的脱除及改性剂乙烯基三乙氧基硅烷的氧化分解而出现了 12.41% 的质量损失;在 $520\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 区间,因磷酸锆的焦磷酸化脱水出现了 4.82% 的质量损失; $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,G-ZrP与 α -ZrP样品质量残留率相差约 5.9% ,通过计算(考虑硅烷在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时以二氧化硅的形式存在)可以发现,在G-ZrP上约接枝了质量分数 9.8% 的乙烯基三乙氧基硅烷。

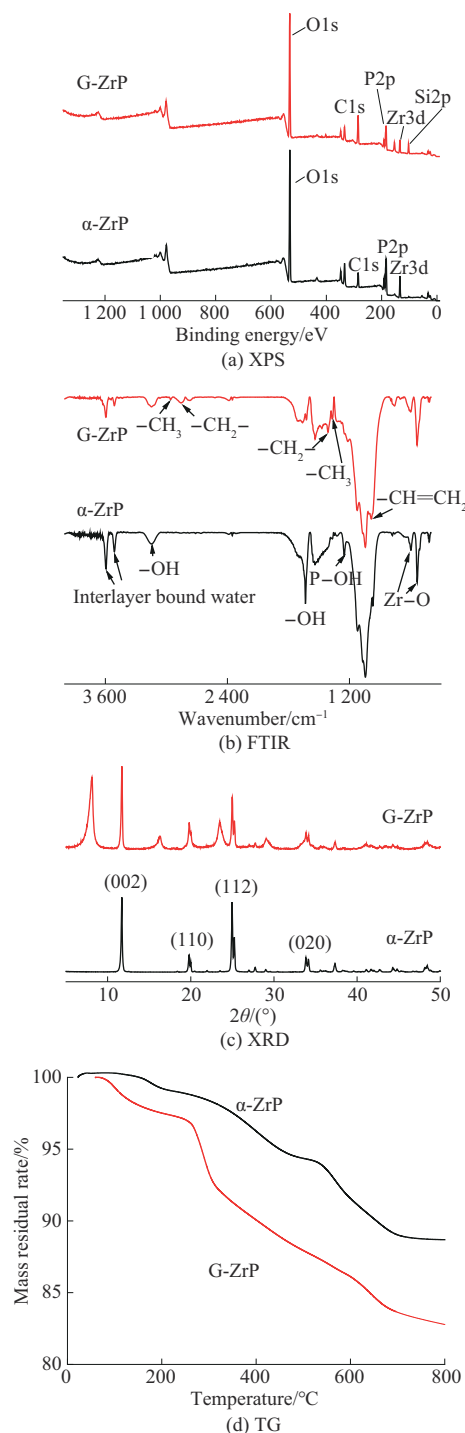


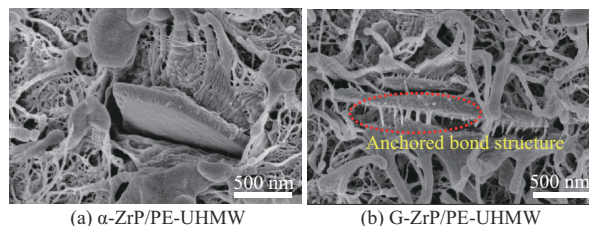
图2 ZrP和G-ZrP样品的XPS谱图、FTIR谱图、XRD谱图和TG曲线

Fig. 2 XPS spectra, FTIR spectra, XRD patterns and TG curves of α -ZrP and G-ZrP

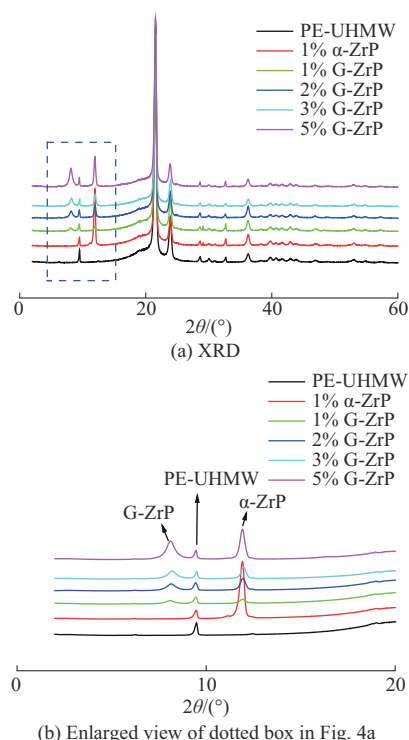
2.2 不同磷酸锆填充量的PE-UHMW复合材料试样的微观形貌及晶型分析

α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样断面SEM照片如图3所示。由图3a可以看出, α -ZrP片状结构与PE-UHMW基体之间的微观结合差, α -ZrP片散落在基体中,与PE-UHMW基体

有明显的空隙,未发现明显的物理锚定连接。图3b显示G-ZrP片状结构与PE-UHMW基体融为一体,结合良好,可观察许多明显的锚定黏结结构。这归因于乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂分子发挥了分子桥作用,形成无机相/硅烷偶联剂/有机相的结合状态,改善了填料与PE-UHMW聚合物基体之间的界面相互作用,将性质悬殊的ZrP及PE-UHMW两种材料牢固地连接在一起^[23]。

图3 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样断面的SEM照片Fig. 3 SEM photos of transverse sections of α -ZrP/PE-UHMW and G-ZrP/PE-UHMW composite samples

PE-UHMW试样、 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样的XRD谱图如图4所示。从图4a可知,PE-UHMW试样的衍射峰位置在 α -ZrP/PE-UHMW和G-ZrP/PE-UHMW复合材料

图4 PE-UHMW试样及不同填料质量分数的 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样的XRD谱图Fig. 4 XRD patterns of PE-UHMW sample, α -ZrP/PE-UHMW and G-ZrP/PE-UHMW composite samples with different mass fractions of fillers

试样的谱图上基本没有变化,说明填料的添加对PE-UHMW基体材料的晶型结构基本没有影响。从图4b可知, α -ZrP/PE-UHMW试样新增了 11.71° 的衍射峰,对应 α -ZrP晶体的(002)晶面。G-ZrP/PE-UHMW试样新增了 8.11° 的衍射峰,对应G-ZrP晶体被插层作用及表面接枝修饰作用扩大的G-ZrP的(002)晶面的特征峰。

2.3 不同磷酸锆填充量的PE-UHMW复合材料试样的摩擦磨损性能分析

图5a及图5b分别显示了PE-UHMW试样、 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样摩擦系数随时间变化的曲线及平均摩擦系数。从图5a和图5b可看出,纯PE-UHMW试样的摩擦系数为0.189 0,加入 α -ZrP后,PE-UHMW材料的摩擦系数有所变化,降低为0.185 9。而G-ZrP质量分数为1%,2%,3%和5%的G-ZrP/PE-UHMW试样的摩擦系数分别为0.177 1,0.172 0,0.177 7,0.191 5。即随着G-ZrP含量的增加,摩擦系数呈现出先减小后增大的趋势。当G-ZrP质量分数为2%时,有最小的摩擦系数0.172 0,相比纯PE-UHMW试样降低9.0%。结合相应的SEM照片及图6磨痕表面能谱图分析,可以发现G-ZrP质量分数为2%的G-ZrP/PE-UHMW试样磨痕表面无明显裂纹、撕裂及犁沟等缺陷,磨痕表面均匀分布Zr,P,O元素,说明适量的G-ZrP积聚在摩擦表面并产生了自润滑介层作用,减少摩擦副之间的直接接触,又通过其自身的层间滑动效应降低了摩擦表面的摩擦系数^[24]。但较低或较高的G-ZrP添加量不利于表面自润滑介层作用的发挥,致使摩擦系数增大。

图5c显示了PE-UHMW试样、 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样的磨损体积与磨损率。从图5c可知,纯PE-UHMW试样的磨损体积与磨损率分别为 $0.014\ 67\ \text{mm}^3$ 与 $6.790 \times 10^{-6}\ \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,加入 α -ZrP后,PE-UHMW材料的磨损体积与磨损率分别为 $0.012\ 50\ \text{mm}^3$ 与 $5.787 \times 10^{-6}\ \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。而G-ZrP质量分数为1%,2%,3%和5%的G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样的磨损体积与磨损率分别为 $0.009\ 35$, $0.007\ 76$, $0.009\ 05$, $0.026\ 04\ \text{mm}^3$ 与 4.330×10^{-6} , 3.594×10^{-6} , 4.191×10^{-6} , $12.054 \times 10^{-6}\ \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。随着G-ZrP含量的增加,磨损体积与磨损率呈现出先减小后增大的趋势。适量G-ZrP的加入可以起到很好地降低磨损量

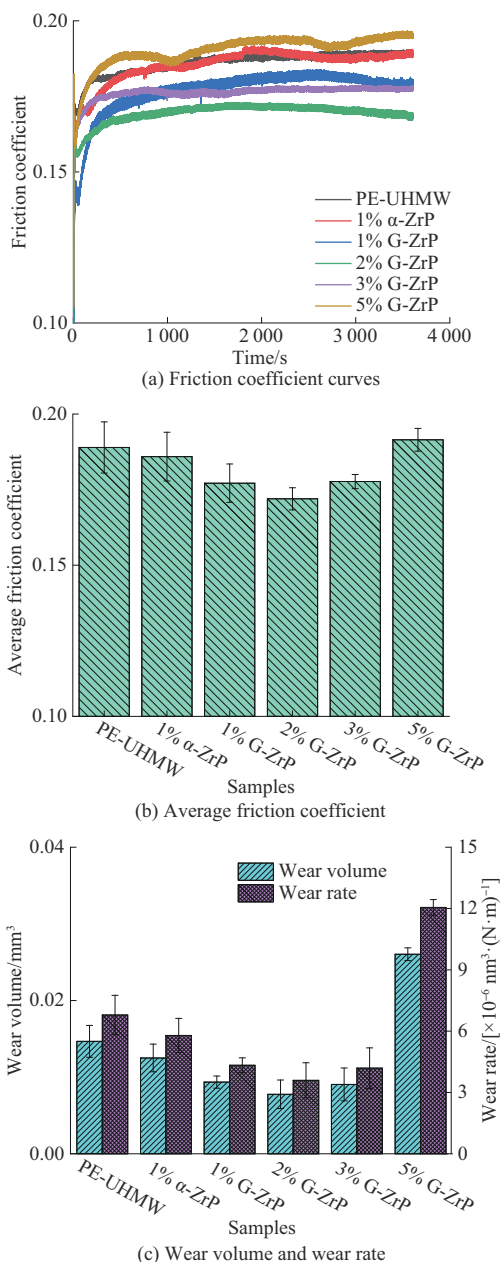


图5 PE-UHMW试样及不同填料质量分数的 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样的摩擦磨损性能

Fig. 5 Friction and wear properties of PE-UHMW sample, α -ZrP/PE-UHMW and G-ZrP/PE-UHMW composite samples with different mass fractions of fillers

的作用,特别是当G-ZrP质量分数为2%时,磨损率达到最小,相比PE-UHMW试样降低47.1%。这归因于G-ZrP质量分数为2%时的低摩擦系数及G-ZrP在磨损表面积聚产生了良好的自润滑介层作用。图7显示了PE-UHMW试样、 α -ZrP/PE-UHMW与G-ZrP/PE-UHMW复合材料试样的磨痕截面曲线图及磨痕的三维图像。从图7可见,G-ZrP的加入明显降低了磨痕的深度,特别是当G-ZrP质量分数为

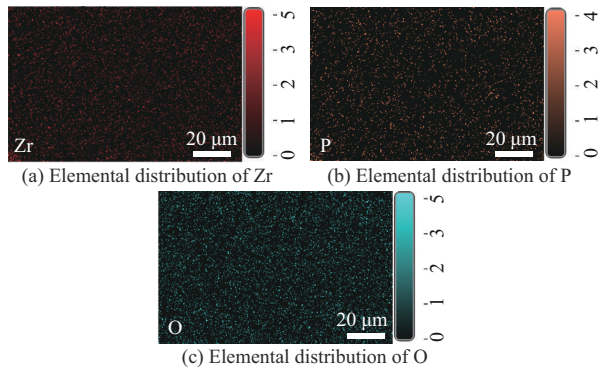
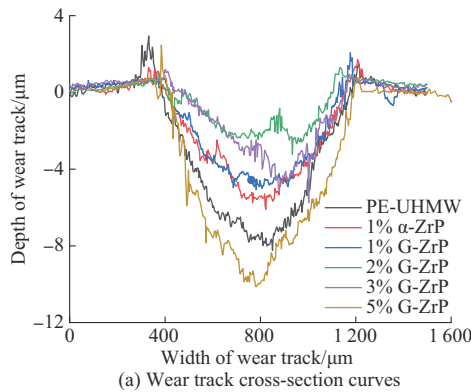
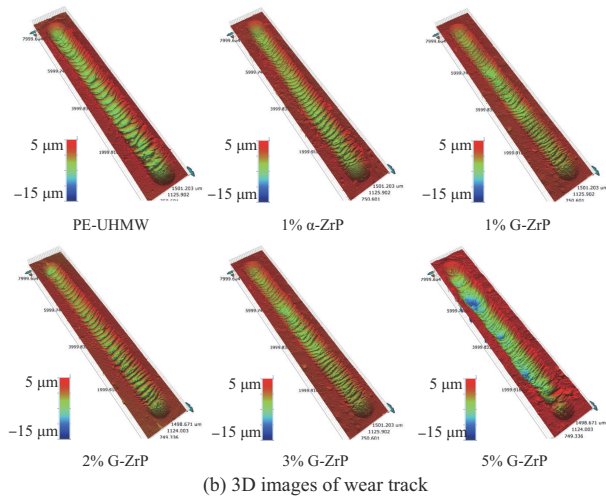


图6 2% G-ZrP/PE-UHMW 复合材料试样磨痕表面的能谱图

Fig. 6 Energy spectrum images of wear track surface of 2% G-ZrP/PE-UHMW composite sample



(a) Wear track cross-section curves



(b) 3D images of wear track

图7 PE-UHMW 试样、 α -ZrP/PE-UHMW 与 G-ZrP/PE-UHMW 复合材料试样的磨痕截面曲线及磨痕三维图像Fig. 7 Cross-section curves and 3D images of wear track of PE-UHMW sample, α -ZrP/PE-UHMW and G-ZrP/PE-UHMW composite samples with different mass fractions of fillers

2%时,磨痕深度最小,磨痕最浅,在2 μm 左右。相比纯 PE-UHMW 试样(磨痕深度8 μm 左右)减少了约75%,这归因于 G-ZrP 材料具有较好的自润滑性,在摩擦过程中有助于自润滑功效的发挥,降低摩擦系数(2% G-ZrP/PE-UHMW 试样有最小摩擦系数

0.172 0)。同时, G-ZrP 材料的加入,及其与 PE-UHMW 基体的之间的界面相互作用(呈无机相/硅烷偶联剂/有机相的结合状态),不仅有助于滑动摩擦过程中的载荷转换,又能降低复合材料摩擦表面的变形和撕裂,从而降低了磨损率^[23,25][2% G-ZrP/PE-UHMW 试样有最小磨损率 $3.594 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$]。但随着 G-ZrP 添加量的继续增加,磨痕深度呈现逐渐变深的趋势, G-ZrP 质量分数为5%时磨痕深度达10 μm 左右。这归因于过量的 G-ZrP 与 PE-UHMW 基体材料的黏附性下降,复合材料内部结构缺陷增加。导致 G-ZrP 随摩擦而产生的磨损碎片逐步增加,且从基体材料中剥离的碎片数量也增多,从而加剧刮擦摩擦副表面,同步破坏自润滑介层作用,消减 G-ZrP 材料的自润滑效果,最终导致磨痕变深,磨损率变大[5% G-ZrP/PE-UHMW 试样有最大磨损率 $12.054 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$]。

图8显示了 PE-UHMW 试样、 α -ZrP/PE-UHMW 与 G-ZrP/PE-UHMW 复合材料试样磨痕的 SEM 照片。从图8a1可以看出, PE-UHMW 试样的摩擦表面出现了大量的犁沟及大块待剥落的磨屑,图8a2中出现了大量的微裂纹。这是由于在摩擦过程中, PE-UHMW 材料在滑动摩擦的交变应力作用下发生了局部形变,进而使表层及亚表层出现形变,在摩擦力的持续作用下, PE-UHMW 被破坏而出现断裂,掉落的磨屑进一步切削摩擦表面形成犁沟。以上现象也证明 PE-UHMW 材料主要是黏着磨损^[26]。当添加质量分数1% α -ZrP 时(图8b1、图8b2),摩擦表面的犁沟、 α -ZrP 粒子脱落形成的凹坑、微裂纹等均明显可见,但犁沟及微裂纹的尺寸明显变小,这说明 α -ZrP 的加入可缓解 PE-UHMW 材料的黏着磨损。当 G-ZrP 质量分数为1%时(图8c1、图8c2),摩擦表面犁沟及微裂纹的数量与大小进一步变少。当 G-ZrP 质量分数为2%(图8d1、图8d2)时,明显的微裂纹基本不可见,犁沟现象也基本消失,仅摩擦边缘区域存在磨屑掉落现象。这表明适量 G-ZrP 的添加有效地减少了 PE-UHMW 复合材料摩擦表面的撕裂现象和磨屑磨粒造成的犁沟切削作用。主要原因是在滑动摩擦过程中适量 G-ZrP 积聚在摩擦表面产生了良好的自润滑介层作用,减少摩擦副之间的接触,又通过层间滑动降低摩擦系数,进而减少了摩擦表面的挤压及塑性变形。随着 G-ZrP 的质量分数增加到3%(图8e1、图8e2),摩擦表面出现了

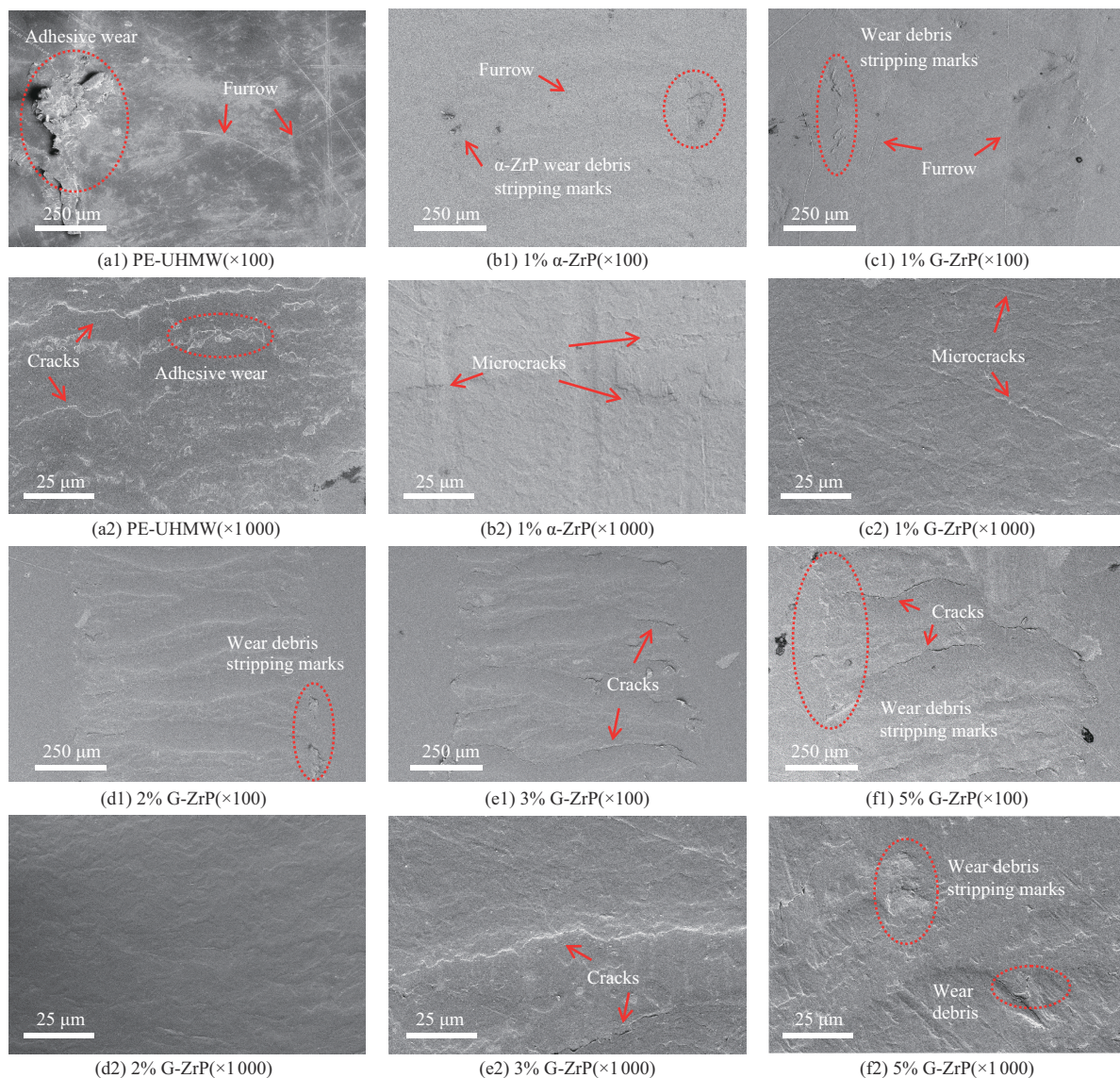


图8 PE-UHMW 试样、不同填料质量分数的 α -ZrP/PE-UHMW 与 G-ZrP/PE-UHMW 复合材料试样磨痕的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of wear track of PE-UHMW sample, α -ZrP/PE-UHMW and G-ZrP/PE-UHMW composite samples with different mass fractions of fillers

缺陷和明显的挤压变形裂纹, G-ZrP 质量分数继续增加到 5%(图 8f1、图 8f2)时,可见明显较大的断裂裂纹及磨屑脱落的痕迹,表面也变得极不平整。这归因于大量的 G-ZrP 聚集在摩擦表面,增加了摩擦副表面的粗糙度,不利于连续的自润滑介层的形成。过量的 G-ZrP 粒子甚至会剥落产生磨屑碎片,破坏原有的自润滑介层作用,导致 PE-UHMW 复合材料表面进一步产生挤压、磨削等作用,使得摩擦表面被磨损而产生明显的断裂裂纹^[24]。

摩擦磨损试验结果证明,适量 G-ZrP 的添加是提高复合材料抗磨损性能的关键因素。在复合材料的摩擦过程中,适量 G-ZrP 在摩擦表面积聚产生了自润滑介层作用,减少摩擦副之间的接触,又通

过层间滑动降低摩擦系数。同时,由于表面乙烯基三乙氧基硅烷分子链之间的氢键作用以及与 PE-UHMW 分子链之间的锚定黏结结构,形成无机相/硅烷偶联剂/有机相的结合状态,有助于滑动摩擦过程中的载荷转换,又能降低复合材料摩擦表面的挤压变形、撕裂和磨削等作用,减少了复合材料的磨损量。但过量的添加 G-ZrP 会加剧脱落的 G-ZrP 碎片刮擦摩擦表面的作用,从而破坏原有的自润滑介层作用,消减 G-ZrP 材料的自润滑效果,材料的磨损率反而增大。

3 结论

(1) XPS, FTIR 和 EDS 能谱分析结果表明,乙烯基三乙氧基硅烷成功接枝在剥离的 α -ZrP 表面上,

成功制备了G-ZrP。

(2) G-ZrP与PE-UHMW基体之间形成有效的锚定黏结结构,改善无机填料与PE-UHMW基体之间的界面相互作用,形成无机相/硅烷偶联剂/有机相的结合状态,有助于滑动摩擦过程中的载荷转换,又能降低复合材料摩擦表面的变形和撕裂。

(3) 当G-ZrP质量分数为2%时,G-ZrP/PE-UHMW复合材料的摩擦系数和磨损率最小,分别为0.172 0和 $3.594 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,比PE-UHMWS试样降低约9.0%和47.1%。适量G-ZrP在滑动摩擦过程中在摩擦表面积聚提供了良好的自润滑介层作用,减少摩擦副之间的接触,又通过层间滑动降低摩擦系数,从而降低磨损量。但过量的添加G-ZrP会加剧剥离的G-ZrP碎片刮擦摩擦表面的作用,破坏原有的自润滑介层,消减G-ZrP材料的自润滑效果,材料磨损率反而增大。综上表明,适量的G-ZrP的填充有效地改善了PE-UHMW的摩擦学性能,使其在更高耐磨性要求的应用领域中更具潜力。

参考文献

- [1] BAENA J C, WU J, PENG Z X. Wear performance of UHMWPE and reinforced UHMWPE composites in arthroplasty applications: A review[J]. *Lubricants*, 2015, 3(2):413–436.
- [2] KHAN A N, GUPTA M, MAHAJAN P, et al. UHMWPE textiles and composites[J]. *Textile Progress*, 2022, 53(4):183–335.
- [3] ABDUL SAMAD M. Recent advances in UHMWPE/UHMWPE nanocomposite/UHMWPE hybrid nanocomposite polymer coatings for tribological applications: A comprehensive review[J]. *Polymers*, 2021, 13(4). DOI:10.3390/polym13040608.
- [4] CHANG T, YUAN C Q, GUO Z W. Tribological behavior of aged UHMWPE under water-lubricated condition[J]. *Tribology International*, 2019, 133:1–11.
- [5] AZAM M U, SAMAD M A. UHMWPE hybrid nanocomposite coating reinforced with nanoclay and carbon nanotubes for tribological applications under water with/without abrasives[J]. *Tribology International*, 2018, 124:145–155.
- [6] XIONG D S. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(2–3):175–179.
- [7] COWIE R M, BRISCOE A, FISHER J, et al. Wear and friction of UHMWPE-on-PEEK OPTIMA™[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 89:65–71.
- [8] Saikko V. Wear and friction of thin, large-diameter acetabular liners made from highly cross-linked, vitamin-E-stabilized UHMWPE against CoCr femoral heads[J]. *Wear*, 2019, 432. DOI: 10.1016/j.wear.2019.202948.
- [9] WU L F, ZHANG Z Z, YANG M M, et al. Mulberry-like carbon spheres decorated with UiO-66-NH₂ for enhancing the mechanical and tribological performances of UHMWPE composites[J]. *Tribology International*, 2020, 141. DOI:10.1016/j.triboint.2019.105916.
- [10] ALIYU I K, MOHAMMED A S, AL-QUTUB A. Tribological performance of ultra high molecular weight polyethylene nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2):E1301–E1311.
- [11] 武志涛,侯凯明,王金清,等. α -ZrP层状纳米片的修饰改性及其摩擦学性能[J].*摩擦学学报*, 2020, 40(1):89–96.
WU Zhitao, HOU Kaiming, WANG Jinjing, et al. Preparation and tribological properties of surfactant modified α -ZrP layered nanosheets[J]. *Tribology*, 2020, 40(1):89–96.
- [12] MENG Y, SU F H, CHEN Y Z. Supercritical fluid synthesis and tribological applications of silver nanoparticle-decorated graphene in engine oil nanofluid[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1). DOI: 10.1038/srep31246.
- [13] YAN L P, YAN S M, HE Y, et al. Effects of propylamine and ethylenediamine intercalation of α -ZrP on the corrosion resistance and tribological properties of electrodeless Ni-B coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 471. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129883.
- [14] HE Y H, ZHANG Z Z, WANG Y L, et al. Combined effect of interfacial modification and α -ZrP reinforcement on the tribological properties of PPS fabric/phenolic composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129118.
- [15] BASHIR A, AHAD S, MALIK L A, et al. Revisiting the old and golden inorganic material, zirconium phosphate: Synthesis, intercalation, surface functionalization, and metal ion uptake[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(52): 22 353–22 397.
- [16] SUN L, BOO W J, SUE H J, et al. Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios[J]. *New Journal of Chemistry*, 2007, 31(1):39–43.
- [17] MOSBY B M, DÍAZ A, BAKHMUTOV V, et al. Surface functionalization of zirconium phosphate nanoplatelets for the design of polymer fillers[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(1):585–592.
- [18] CASCIOLA M, ALBERTI G, DONNADIO A, et al. Gels of zirconium phosphate in organic solvents and their use for the preparation of polymeric nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(39):4 262–4 267.
- [19] WU Z T, JIA W H, LI Z P, et al. The effect of α -zirconium phosphate nanosheets on thermal, mechanical, and tribological properties of polyimide[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(6). DOI:10.1002/mame.202000043.
- [20] 李梦兰. α -磷酸锆的剥离、功能化及其水性环氧纳米复合涂层的

- 防腐性能[D]. 广州:华南理工大学, 2020.
- LI Menglan. Exfoliation and functionalization of α -zirconium phosphate and its anticorrosive properties of waterborne epoxy nanocomposite coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [21] LI K Q, LEI H M, ZENG X R, et al. Preparation of a flame retardant phosphorus-containing polyacrylate/ α -zirconium phosphate nanocomposite through in situ emulsion polymerization[J]. RSC Advances, 2017, 7(78):49 290–49 298.
- [22] 陈蕾. 不同尺寸 α -磷酸锆纳米材料的制备及其光催化性能研究[D]. 成都:西南石油大学, 2019.
- CHEN Lei. Preparation of α -zirconium phosphate nanomaterials with different sizes and their photocatalytic properties[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [23] CAI T, ZHAN S P, YANG T, et al. Molecular dynamics simulation of α -ZrP/UHMWPE blend composites containing compatibilizer and its tribological behavior under seawater lubrication[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(3). DOI: 10.1002/app.53321.
- [24] GALETZ M C, SEIFERTH S H, THEILE B, et al. Potential for adhesive wear in friction couples of UHMWPE running against oxidized zirconium, titanium nitride coatings, and cobalt - chromium alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2010, 93(2):468–475.
- [25] GOLCHIN A, VILLAIN A, EMAMI N. Tribological behaviour of nanodiamond reinforced UHMWPE in water-lubricated contacts [J]. Tribology International, 2017, 110:195–200.
- [26] GE S R, WANG S B, HUANG X L. Increasing the wear resistance of UHMWPE acetabular cups by adding natural biocompatible particles[J]. Wear, 2009, 267(5–8):770–776.
-
- (上接第20页)
- [13] 吕璐涛, 杨宗霖, 刘伟, 等. 气凝胶材料的研究进展及其在航空航天领域的应用[J]. 高分子通报, 2022, 35(4):11–29.
- LYU Luta, YANG Zonglin, LIU Wei, et al. Progress of aerogel materials and their applications in aerospace[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2022, 35(4):11–29.
- [14] PEI D X, LV B, WANG J H, et al. Structure and properties of polyimide aerogels with different skeleton flexibilities[J]. Soft Materials, 2021, 19(1):50–55.
- [15] WU Y, DING C C, YU J, et al. Synthesis and characterization of semi-aliphatic polyimide films with excellent comprehensive performance[J]. Polymer Science, Series B, 2023, 65(2):120–128.
- [16] HUO M W, GUO Y, WANG X B. A convenient and large-scale fabrication of ordered micron-sized porous polyimide film[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(42):19 372–19 375.
- [17] ZHU Z X, YAO H J, DONG J X, et al. High-mechanical-strength polyimide aerogels crosslinked with 4, 4'-oxydianiline-functionalized carbon nanotubes[J]. Carbon, 2019, 144:24–31.
- [18] MOSANENZADEH S G, SADATNIA Z, SHI F, et al. Structure to properties relations of BPDA and PMDA backbone hybrid diamine polyimide aerogels[J]. Polymer, 2019, 176:213–226.