

玻璃纤维改性超高分子量聚乙烯的热膨胀和摩擦学性能

曹翔禹^{1,2}, 贾 丹^{1,2,3}, 詹胜鹏^{1,2,3}, 杨 田^{1,2,3}, 李 健^{1,2}, 段海涛^{1,2,3}

(1. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030; 2. 特种表面保护材料及应用技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430030;

3. 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441000)

摘要: 为了降低聚合物摩擦副材料的热膨胀系数, 拓展其在宽温域范围内的应用, 用未处理和经硅烷偶联剂KH570改性处理后的玻璃纤维(GF)对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)改性, 采用热压成型工艺制备GF/UHMWPE复合材料。通过傅里叶变换红外光谱表征了2种填料的微观结构差异; 用差示扫描量热仪(DSC)分析了复合材料的熔点和结晶度; 借助热膨胀仪(DIL)测定了复合材料的热膨胀率和热膨胀系数, 并在干摩擦环境下, 研究了不同含量复合材料的摩擦学性能。结果表明, 经过KH570改性处理后的GF形成了稳定的Si—O—Si结构, 改善了与UHMWPE基体的黏结性; GF由于本身较低的热膨胀系数, 并且能与高分子链形成较强的作用力, 可以有效改善UHMWPE的热膨胀性能; GF/UHMWPE复合材料的摩擦系数随着填料含量的增加而先下降后上升、磨损量随填料含量的增加而增大, 在相同填料添加量时, 经过KH570改性处理的GF复合材料的界面结合力更好, 综合性能优于未处理GF复合材料。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 热膨胀; 摩擦学性能; 改性

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)07-000

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种具有低摩擦系数^[1]、高耐磨性^[2]、优异抗冲击性能和耐腐蚀性^[3,4]等特点的聚合物材料, 替代金属合金作为摩擦副材料广泛应用于机械工业、医疗器械等领域^[5-7]。尽管UHMWPE的性能优势突出, 但由于UHMWPE分子链间以较弱的范德华力相关联, 热膨胀系数(10^{-4} K^{-1})远大于由较强的金属键结合的金属合金(10^{-6} K^{-1})^[8]。在高温环境下服役或因摩擦生热而出现的热膨胀可能导致聚合物材料弯曲、开裂和脱层问题, 从而影响摩擦副零部件的精度、降低其服役寿命, 甚至导致材料功能失效, 限制了其作为摩擦副材料在工程装备上的应用。因此, 有效地降低UHMWPE的热膨胀系数, 控制材料的正向热膨胀甚至实现零热膨胀是提高摩擦副零部件尺寸稳定性的关键途径, 对于拓宽UHMWPE材料的应用范围有着重要意义。

目前, 国内外研究者主要是依靠填料改性方法来降低聚合物热膨胀系数。孙洁^[9]为降低环氧树脂的热膨胀系数, 基于负热膨胀材料 $\text{LaFe}_{10.5}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ 制

备了低热膨胀的 $\text{LaFe}_{10.5}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ /环氧树脂复合材料, 结果表明, $\text{LaFe}_{10.5}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ 可以有效降低环氧树脂基复合材料在228~323 K间的线膨胀系数, 加入质量分数70%的 $\text{LaFe}_{10.5}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ 填料, 复合材料线膨胀系数降低了58%。Wang等^[10]研究了添加10% SDCNF的等规聚丙烯与纯等规聚丙烯相比, 热膨胀系数下降了11.7%, 作者认为是纤维素具有较小的热膨胀系数, 而SDCNF的加入取代了一部分等规聚丙烯, 因此降低了复合材料的热膨胀系数。Skanagaraj等^[11]研究了MWCNTs添加量对UHMWPE热膨胀性能的影响, 结果表明, 随着MWCNTs浓度的增加, 纳米复合材料的热膨胀系数有所下降。作者分析认为, MWCNTs比表面积大、热稳定性高, 能与高分子链之间形成较强的作用力, 阻碍了分子链的运动, 从而有效地降低了热膨胀系数。

玻璃纤维(GF)是一种性能优异的无机非金属材料, 具有耐高温、力学强度高且硬度大等特点^[12], 学者们选择GF作为增强填料关注更多的是拉伸强度^[13]、弹性模量^[14]、断裂韧性^[15]等力学性能, 而很少

有人关注利用 GF 改善聚合物的热膨胀系数。本文选择 GF 作为增强填料的原因有两方面:一方面在于纤维材料对 UHMWPE 的增强效果比颗粒状无机填料的好;另一方面是希望能利用 GF 出色的尺寸稳定性弥补 UHMWPE 热膨胀系数大的缺陷,使复合材料在具有较好尺寸稳定性的同时,降低材料的生产成本。

本文选用了未处理 GF 和经 KH570 改性处理后的 GF 作为填料,制备了不同质量分数的 GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料,研究了 GF 的添加量、KH570 偶联剂对热膨胀性能、热力学性能的影响,评价了 GF/UHMWPE 复合材料在干摩擦环境下的摩擦学性能,并初步探讨了热膨胀系数与摩擦学性能之间的关系,为新型低热膨胀系数聚合物摩擦副材料的开发提供理论和数据支撑。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

超高分子量聚乙烯:粉末,相对分子质量 300 万,购于北京助剂二厂;玻璃纤维:长度 70~114 μm 、直径 17 μm ,购于日本东丽有限公司;对偶件 GCr15 钢球:尺寸为 $\Phi 6.3$ mm。

电子天平:BT125D 型,德国 Sartorius 公司;邵氏硬度计:LX-D 型,温州三和仪器量具有限公司;行星式球磨机:F-P400H,湖南弗卡斯实验仪器有限公司;平板硫化机:XLB-D,湖州顺力橡胶机械有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:NICOLET iS10 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;差示扫描量热仪:DSC-204HP,德国 NETZSCH 公司;摩擦学试验机:球-块往复摩擦试验机,美国 Rtec 仪器公司;白光共焦三维形貌仪:MICROMESURE-2,法国 STIL 公司;扫描电子显微镜:JS-6510LV,日本 JEOL 公司;热膨胀仪:DIL402SE,德国 NETZSCH 公司。

1.2 试样制备

为了提高 GF 分散性,将未改性 GF 和经 KH570 改性处理后的 GF 分别按照相应的质量分数(1%, 5%, 10%, 15%和 20%)与 UHMWPE 粉末放入行星式球磨机中共混研磨,参数为 450 r/min, 30 min。共混均匀后用烘箱中干燥直至质量恒量后,倒入模具中热压成型(180 $^{\circ}\text{C}$, 8.6 MPa)制备出 GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料。参考试样选用 UHMWPE 粉末以相同工艺模压成型的纯 UHMWPE 试样。

1.3 测试与表征

1.3.1 邵氏硬度测试:按 GB/T2411—2008 测试。压针顶端离试样某一边缘至少 9 mm,同一试样上相隔至少 6 mm 测量 5 个硬度值,并计算其平均值。

1.3.2 热膨胀率测试:用热膨胀仪 DIL402SE 测试其热膨胀率。试样为 25 mm $\times$ 5 mm $\times$ 5 mm 大小,测试温度范围为室温到 80 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保护气体为 N_2 ,探头用氧化铝,探头自身热膨胀影响已修正。

1.3.3 热性能分析:用 DSC 测试热性能,按照 ASTM F 2625-10 标准试验方法进行。称取样品质量 5~10 mg,测试温度范围为室温到 200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 N_2 氛围进行, N_2 流速为 20 mL/min,用于分析试样的熔融焓、熔点及结晶度变化。

1.3.4 红外分析:将 GF 粉料用小型压片机在 2 MPa 下压 2 min 成型成小圆片,采用傅里叶变换红外光谱仪进行背散射扫描,分析其分子结构与官能团。

1.3.5 摩擦学性能测试:采用 Rtec 摩擦磨损试验机测试复合材料摩擦学性能。每个试样均进行 3 次重复实验。摩擦配副选用 GCr15 球(硬度 HRC=61~63,直径 6.3 mm)。试样在进行摩擦学试验前用 1200 目数的 SiC 砂纸打磨,打磨后试样表面粗糙度(R_a)约为 300 nm。用无水乙醇清洁打磨后的试样表面,将 GCr15 球用无水乙醇超声 2 min,然后在烘箱干燥 30 min。干燥后进行摩擦学试验,试验条件为干摩擦,载荷 50 N,速度 80 mm/s,往复行程为 8 mm。摩擦学试验结束后,用白光共焦三维形貌仪测量磨痕深度和宽度,计算磨损量。将磨损后的试样表面喷金后,用扫描电镜观测其表面形貌,分析磨损机理。

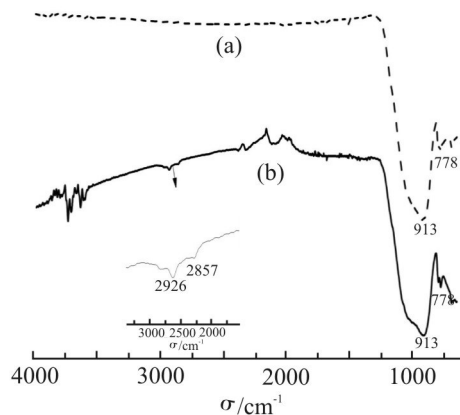


Fig.1 Infrared spectra of (a)GF and (b)KH570 modified GF

2 结果与讨论

2.1 红外谱图

Fig.1 为 GF 改性前后红外图谱。对比(a)和(b) 2 条谱线,经过 KH570 改性处理的 GF 基本保留了原

来的特征峰, 778 cm^{-1} 为 Si—O 键对称伸缩振动峰, 913 cm^{-1} 处为 Si—OH 羟基弯曲振动峰。改性后的 GF 在 2926 cm^{-1} 和 2857 cm^{-1} 出现了明显吸收峰, 分别对应 KH570 中 $-\text{CH}_3$ 不对称伸缩振动峰和 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩振动峰。KH570 中 913 cm^{-1} 处的振动峰相对减弱, 这是因为 Si—OH 结构发生水解, 与 GF 表面脱水缩合, 形成了 Si—O—Si 结构^[16]。其反应机理如图 2。

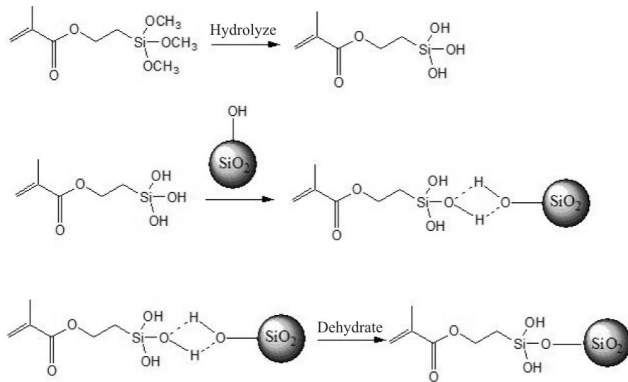


Fig.2 Hydroxyl reaction mechanism diagram

Tab.1 Melt peak and crystallinity of UHMWPE composites with different GF contents

	Sample	Melt peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Melt enthalpy/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Crystallinity/%
GF/UHMWPE	0/100	143.7	150.7	52.1
	1/99	143.4	135	46.7
	5/95	136.7	142.9	49.4
	10/90	143.1	135	46.7
	15/85	142.6	123.7	42.8
	20/80	138.8	105.1	36.3
KH570-GF/UHMWPE	1/99	140.6	153.2	52.9
	5/95	140.4	162.9	56.3
	10/90	138.3	140.2	48.5
	15/85	140.3	135.4	46.8
	20/80	131.2	114.7	39.4

为随着 GF 含量增加, 削弱了基体材料本身的空间连续性, 不利于硬度提高。且 KH570-GF/UHMWPE 复合材料的硬度要略微优于未处理的 GF/UHMWPE 复合材料, 这是因为 GF 本身是一种硬质填料, 其硬度比 UHMWPE 高得多, 而偶联剂增强了 GF 与 UHMWPE 之间的黏结性, 改善了界面相容性, 使复合材料表现出更好的力学强度。

2.3 热性能

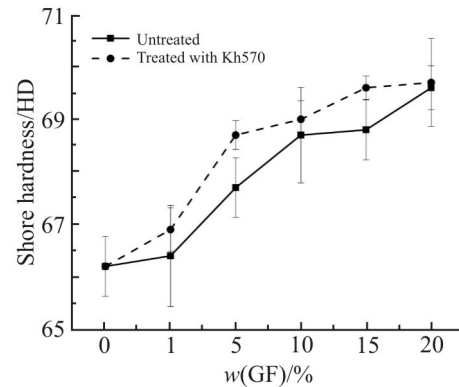


Fig.3 Shore hardness of the composite materials

2.2 表面硬度

Fig.3 为 UHMWPE 复合材料邵氏硬度随 GF 含量变化的关系。从中可以看出, 复合材料的硬度随 GF 含量的增加而提高。在 GF 含量 $0\%\sim 1\%$ 时, 硬度平缓上升, 这是因为 GF 以相对分散的形式分布于基体材料中; 在含量 $1\%\sim 10\%$ 时, 硬度提高效果显著, 说明 GF 在基体材料中的分布越来越密集^[17]; 而 GF 含量大于 15% 以后, 硬度上升又变缓慢, 这是因

UHMWPE 作为一种半结晶性聚合物, 其结晶度对硬度、摩擦磨损性能^[18]都有一定的影响。结晶度可以根据 DSC 测得的熔融焓和式(1)计算

$$X_{c\text{UHMWPE}} = \Delta H_f / \Delta H_0 \quad (1)$$

式中: X_c ——UHMWPE 的结晶度, %; ΔH_f ——通过 DSC 曲线得到的熔融焓; ΔH_0 ——100%结晶的 UHMWPE 的熔融焓, 取 289.3 J/g 。

测得不同 GF 含量的 UHMWPE 复合材料的熔融

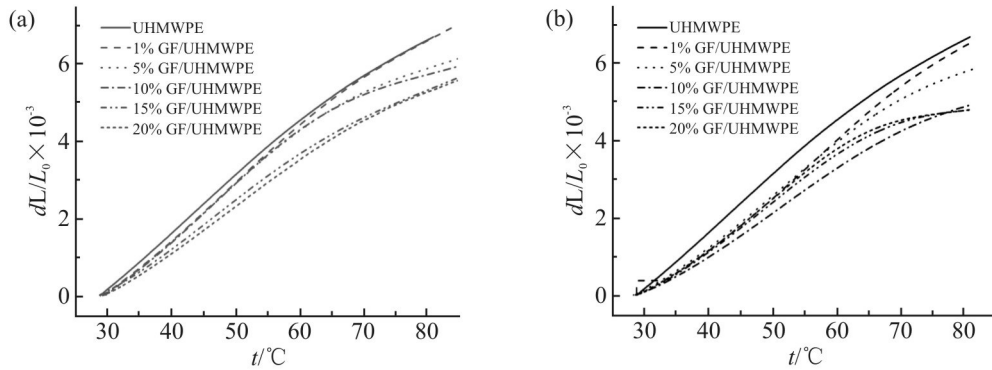


Fig.4 Linear thermal expansion of (a)GF/UHMWPE composites and (b) KH570-GF/UHMWPE composites

峰和结晶度如 Tab.1 所示。可以看出, GF 含量和 KH570 偶联剂对 UHMWPE 的熔点无明显影响。而随着 GF 含量增加, 结晶度先上升后下降。在 GF 质量分数 1%~5% 时, 由于异相成核效应, GF 加快了 UHMWPE 的结晶速度, 使其在温度下降过程中快速结晶, 然而, 随着 GF 含量进一步增大, 虽然有异相成核的作用, 加快了成核速率, 但同时使体系黏度增加, 影响了 UHMWPE 的有序排列而导致其结晶度降低。在结晶峰附近, 结晶速度是由晶核形成速率和晶体生长速率 2 个因素控制, GF 一方面提高了 UHMWPE 的晶核形成速率, 但是同时也使复合体系的黏度增加, 导致 UHMWPE 分子链段运动的束缚作用增强, 从而阻碍了 UHMWPE 分子有序排列形成晶体, 使晶体生长速率变缓, 二者综合作用导致复合材料的结晶度下降。

2.4 热膨胀性能

Fig.4 为不同 GF 含量的 GF/UHMWPE 复合材料在 30~80 °C 时线膨胀率随温度的变化情况。可以看出, UHMWPE 和 GF/UHMWPE 复合材料的线膨胀率均随温度的增加而增大, 且从 30 °C 到 80 °C 的升温过程中, 纯 UHMWPE 的线膨胀率一直处于最大的值。添加 GF 后的 2 种材料的线膨胀率均有不同程度的减小, 且随着 GF 含量的增加, 复合材料的线膨胀率呈现下降的趋势, 说明 GF 对 UHMWPE 的热膨胀性能有明显的改善作用, 能够降低其热膨胀率。

根据线膨胀率计算不同 GF 含量的 UHMWPE 复合材料在 30~80 °C 的平均线膨胀系数如 Fig.5(a~b) 所示。可以看出, UHMWPE 和复合材料的线膨胀系

数均随温度先上升再减小。GF 质量分数为 20% 的 GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料平均线膨胀系数比纯 UHMWPE 平均线膨胀系数分别下降了 20.3% 和 28.1%, 可见 GF 的加入对 UHMWPE 的热膨胀性能有显著的提升, 且随着填料含量的增加, 热膨胀系数有变小的趋势。从 Fig.5(c) 中可以看出, 随填料含量增加, 未处理 GF 和经 KH570 改性处理 GF 的 UHMWPE 复合材料的线膨胀系数下降, GF 质量分数增加至 15% 以后, 线膨胀系数下降趋于平缓, 说明含量增加到一定程度, 对复合材料的热膨胀性能影响降低; 对比相同 GF 填料含量的复合材料中, 经 KH570 处理后的 GF 填充的 UHMWPE 复合材料热膨胀在不同温度段始终表现得比未处理 GF 填充的 UHMWPE 复合材料效果好, 说明经过 KH570 改性的填料相比于未改性的 GF 填料对基体材料的热膨胀性能影响更大。

填料 GF 能影响 UHMWPE 复合材料热膨胀性能主要有以下三点: (1) 对于各向同性的 UHMWPE 来说, 聚合物的热膨胀主要取决于微弱的链间相互作用, 而 GF 长径比大、热稳定性高, 能与高分子链之间形成较强的作用力, 在温度升高时阻碍分子链的运动^[9]; (2) 经过 KH570 改性处理后的 GF 与 UHMWPE 有更好的黏结性、界面相容性, 使其更均匀地分散在 UHMWPE 基体中, 改性后的 GF 与 UHMWPE 大分子链之间的范德华力得到增强; (3) GF 本身作为一种耐热性极好的填料, 有着极低的热膨胀系数和优异的尺寸稳定性。

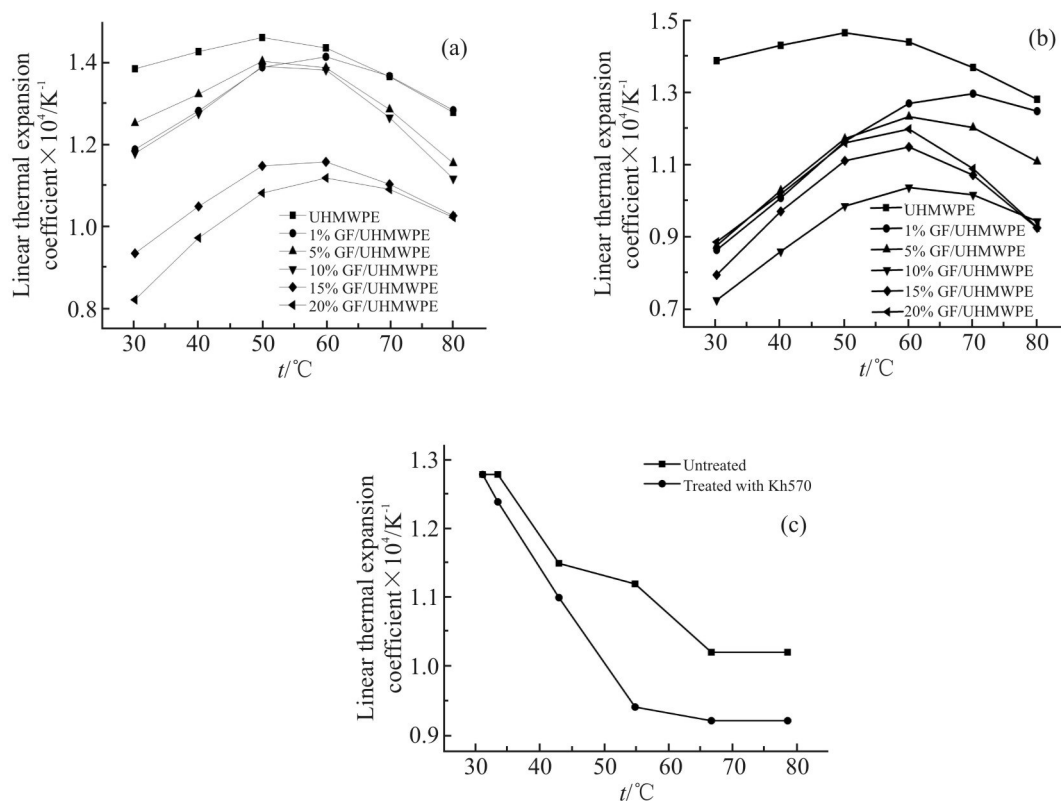


Fig.5 Linear thermal expansion coefficient of GF/UHMWPE composites

(a): GF/UHMWPE composites; (b): KH570-GF/UHMWPE composites;

(c): variation of the mean linear expansion coefficient of the composites with different GF contents

2.5 摩擦学性能

2.5.1 摩擦系数: Fig.6 给出了 GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料的平均摩擦系数随 GF 含量的变化。可以看出 GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料表现出一致性的变化规律, 其平均摩擦系数随着填料含量增加先减小后增大。对于未处理的 GF 复合材料来说, 在 GF 质量分数为 1% 和 5% 时, 具有较好的减摩效果, 平均摩擦系数相对于纯 UHMWPE 分别减小了 18.3% 和 15.3%, 说明少量 (<5%) 的未处理 GF 可以起到一定的减摩效果。而对于 KH570-GF/UHMWPE 复合材料, 在质量分数 5% 时有极低的摩擦系数, 表现出极好的自润滑性, 比纯 UHMWPE 降低了 45%。这是由于, 一方面 GF 作为一种硬质填料本身就具有一定的承载作用, 另一方面经过偶联剂处理后, 与 UHMWPE 基体有良好的结合力。对于低含量 GF 的 UHMWPE 复合材料, GF 随机分散在 UHMWPE 基体中, 起到纤维增强的作用。加入 GF 会导致表面硬度上升, 并减少 UHMWPE 的变形, 因此能量耗散和分子相互作用都减小, 最终导致摩擦系数的下降。在 GF 质量分数大于 5% 后, 其平均摩擦系数逐渐增

大, 在质量分数 10% 时就已经明显大于纯 UHMWPE 的摩擦系数了, 这是因为 GF 含量较大时, 由于与 UHMWPE 基体黏结性变差, 可能发生团聚现象, 在摩擦过程中过早地使 GF 暴露出来, 导致 GF 与配副 GCr15 对摩, 从而摩擦系数上升, 所以摩擦系数反映的是 UHMWPE 和 GF 与 GCr15 配副的综合作用。

复合材料的摩擦系数与 DSC 的结果同样存在很好的对应, 低含量的 GF 加入使复合材料的结晶度增加、摩擦系数降低。随着结晶度的增加, 储存模量也会增加, 进而导致摩擦系数的降低^[20]。此外, 从分子链间作用力的角度来看, 在 GF 质量分数小于 5% 时, 平均摩擦系数与线膨胀系数也有一定的对应关系。对 UHMWPE 而言, 主链中的 C 原子沿链方向是共价键相连, 而在垂直于链的方向上, 邻近分子间的相互作用是弱的范德华力, KH570 改性处理 GF 的加入能与分子链之间形成较强的作用力, 在温度升高时能一定程度上限制分子链的运动, 从而改善了 UHMWPE 的热膨胀系数。同时在摩擦过程中, 由于链间作用力的增强也会一定程度地阻止分子链解缠、滑移, 进而降低了摩擦系数。而在 GF 填料含量继续增加后, 填料形成了更多的连续相,

并不利于与 UHMWPE 基体形成一种界面结合力良好的整体,从后面 SEM 结果来看,甚至有一部分 GF 会脱离材料内部而暴露在摩擦表面,虽然 GF 还在发挥一定的载荷承载作用,却也无可避免地导致了摩擦系数的上升,而更多含量的 GF 由于本身极低的热膨胀系数和较好的热稳定性使复合材料的热膨胀系数进一步下降。

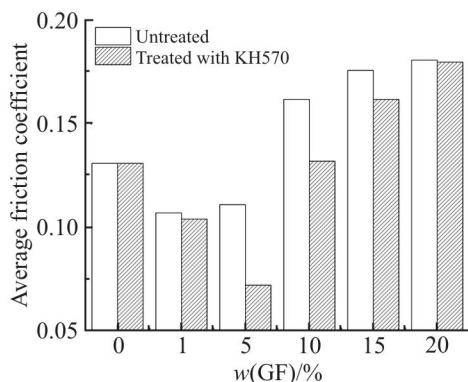


Fig.6 Average friction coefficient of the composite materials

2.5.2 磨损量:对于未处理 GF 复合材料,磨损量随 GF 含量增加而增大;在 GF 质量分数为 1% 时,磨损量最小,相对于纯 UHMWPE 减少了 29.2%;在 GF 质量分数为 10% 和 15% 时,与纯 UHMWPE 的磨损量几乎一致;在 GF 质量分数为 20% 时,要大于纯 UHMWPE 的磨损量,说明少含量未处理的 GF 对 UHMWPE 的耐磨性有一定的提升作用,高含量反而不利于耐磨性的提高。对于 KH570-GF/UHMWPE 复合材料,GF 质量分数为 1% 时,复合材料的磨损量最小,比纯 UHMWPE 减小了 32.0%;高含量(>10%)的复合材料磨损量略有增加,但都没有超过纯 UHMWPE。整体看来,在相同填料添加量的情况下,经 KH570 改性处理 GF 的 UHMWPE 复合材料的磨损量都要低于未处理 GF 复合材料的磨损量,但是在低含量 GF 时差别不大,在高含量 GF 时区别明显,这主要是因为 KH570 改善了填料与基体的黏结性,有优异的填料基体相容性。少量的 GF 能够增加材料的硬度和结晶度,增加了材料的抗犁削能力,复合材料表面剥落难度增加、磨损量减少。同时材料的热膨胀性能提高,在摩擦作用下的热变形和软化减小,耐磨性也会提高。随着填料含量增加,虽然硬度进一步增加,但是形成了大面积连续 GF 相,造成了两相分离,削弱了填料的增强作用,导致耐磨性变差。

从另一方面分析,UHMWPE 受力学负荷和热负荷影响,随着摩擦过程进行,热负荷的快速升高使

UHMWPE 摩擦表面局部升温,从而在物体内部产生大的温度梯度,引起热应力。而摩擦热也会导致 UHMWPE 产生热膨胀,由于摩擦接触部分温度较高、热膨胀量较大,其远离摩擦表面的材料内部温度上升得较慢,热膨胀较小,导致 UHMWPE 膨胀不均匀,热膨胀系数越大的材料,产生的热应力也越大。GF 的加入降低了 UHMWPE 热膨胀系数,进而减小了因温度场不均匀引起成的热应力,从而在一定程度上改善了 UHMWPE 材料的耐磨性。热膨胀系数较大是 UHMWPE 在摩擦副材料的应用中明显的缺陷,综合以上实验结果,10%~15% KH570-GF/UHMWPE 材料能够较好地弥补这项缺陷,并且其力学强度和耐磨性都有较好的提升,可作为新型低热膨胀系数摩擦副材料,这为降低聚合物摩擦副材料提供了理论数据支撑和新的开发思路。

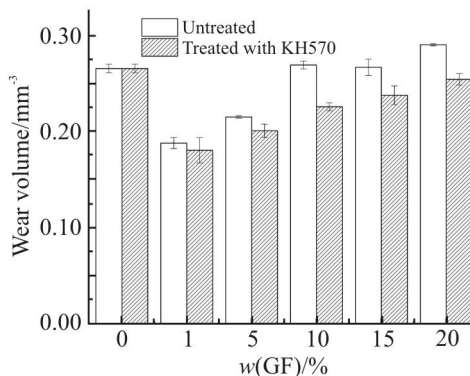


Fig.7 Volume wear of the composite materials

2.5.3 磨损机理:Fig.8 所示为 KH570-GF/UHMWPE 复合材料的磨损表面放大 200 倍后的 SEM 照片。纯 UHMWPE 试样磨损表面出现大量深且宽的犁沟,以及犁沟作用带来的擦伤,说明其主导磨损机理为磨粒磨损。一般来说,表面硬度越大,抗犁削能力越强,材料的耐磨粒磨损性能就越好^[21],磨损表面的结果证实了这一结论。纯 UHMWPE 表面硬度较软,与硬质 GCr15 组成配副时,容易产生磨粒磨损。GF 质量分数 1% 的复合材料试样磨损表面光滑平整,而犁沟也明显减轻了,这与 Fig.7 复合材料磨损量数据有很好的对应,说明少量 GF 的加入能够提升 UHMWPE 的耐磨粒磨损性能,降低材料磨损量。在试样微观形貌图上观察到,磨损表面出现少量不规则裂纹和凹坑,推测是由于发生了很小的塑性变形后,复合材料在滑动过程中受摩擦力的剪切作用沿界面而产生,出现典型的疲劳磨损特征。因此,GF 质量分数 1% 时的 KH570-GF/UHMWPE 复合材料的磨损机理以疲劳磨损为主,磨粒磨损为辅。

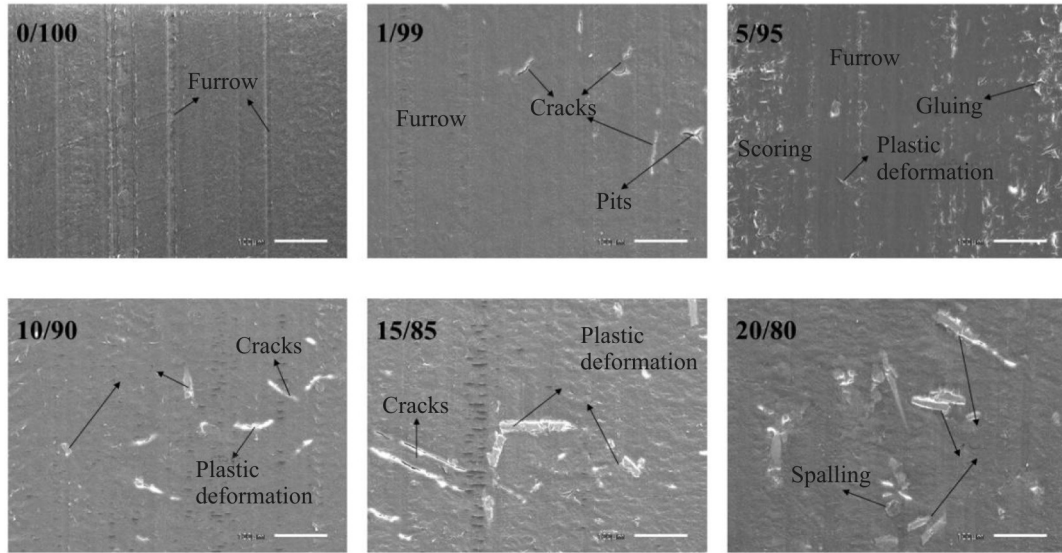


Fig.8 Wear surface morphologies of the composite materials

Tab.2 EDS energy spectroscopy of composite wear surfaces %

Element	5%	10%	15%	20%
C K	71.28	68.36	59.06	52.68
O K	12.00	9.98	13.13	19.73
Si K	2.29	2.27	4.19	6.68
Al K	—	—	0.72	1.37
Ca K	—	—	1.71	2.65
Fe K	—	—	1.16	1.45

GF 质量分数 5% 的试样磨损表面仍然有犁沟存在，同时出现了大量的塑性变形区域，沿滑动摩擦方向有明显的擦伤、刮痕，说明磨损机理以黏着磨损为主导，同时伴有轻微的磨粒磨损。这是由于材料在反复的载荷应力下，摩擦接触点高接触应力产生塑性变形，导致界面上的原子键合，随着摩擦过程的进行，剪切结点的力增大，超过了复合材料的剪切强度，导致材料损失进入接触界面，出现了黏着磨损。GF 质量分数 10% 的试样磨损表面除了塑性变形和裂纹，还可以清晰地看到磨损表面 GF 的存在，说明较高含量的填料已经形成一定的 GF 连续相，在摩擦过程中由于填料与基体的相容性已经开始变差，从复合材料内部剥离出来，直接与配副 GCr15 进行对磨，这也解释了从填料质量分数 10% 开始，摩擦系数开始增大的原因。同时，犁沟磨损也消失，说明高含量的 GF 能改善复合材料的耐磨粒磨损性能，此时的磨损机理为塑性变形和疲劳磨损。在 GF 质量分数 15% 和 20% 的试样磨损表面观察到

大量的 GF 填料，还有许多微观的起伏，这是由于 UHMWPE 基体受摩擦热软化所致。Tab.2 为复合材料表面的 EDS 能谱分析结果，从中也可以看出，磨损表面的 Si 元素随填料含量增加而上升，这与 SEM 观测到的结果一致。而此时在 EDS 能谱上出现了 Fe 元素，说明 GCr15 配副发生了磨损，出现了“软磨硬”的现象^[22]，一方面是由于材料硬度随填料含量的增加而增大，另一方面是较高含量的 GF 在摩擦过程中过早暴露出来直接与 GCr15 进行接触摩擦，这也解释了摩擦系数与磨损量的增大。脱落后的填料形成了磨粒，加上配副 GCr15 的磨屑，形成了 UHMWPE-GF-GCr15 三体磨粒磨损。同时在反复的挤压、拉伸和剪切变形下，受到其交变的剪切应力，产生了疲劳裂纹，也会出现疲劳磨损。

3 结论

本文制备了 GF/UHMWPE 和经 KH570 改性的 KH570-GF/UHMWPE 复合材料，分析研究了其热力

学行为、热膨胀性能和摩擦学性能,结论如下:

(1)经过 KH570 改性处理后的 GF 形成了稳定的 Si—O—Si 结构,改善了与 UHMWPE 基体的黏结性。添加 GF 可以使 UHMWPE 的表面硬度提高,且 UHMWPE 复合材料的邵氏硬度随填料含量增加而增大。GF 填料含量和 KH570 偶联剂对 UHMWPE 的熔点无明显影响,随着 GF 含量增加,结晶度先上升后下降。

(2)GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料的热膨胀系数随着 GF 的含量升高而逐渐降低。30~80 °C 时,添加质量分数 20%经 KH570 改性处理 GF 的复合材料平均线膨胀系数比纯 UHMWPE 下降了 28.1%。GF 可以作为有效填料改善 UHMWPE 的热膨胀性能。

(3)低含量的 GF 可以降低复合材料的摩擦系数。其中添加质量分数 5%改性处理 GF 的复合材料表现出极低的摩擦系数,比纯 UHMWPE 降低了 45%,复合材料的摩擦系数随 GF 添加量先下降后上升。当 GF 质量分数大于 10%时,由于 GF 连续相越来越多,破坏了 UHMWPE 的空间连续性,发生团聚现象,在摩擦过程中过早地使 GF 暴露出来,导致 GF 与 GCr15 对摩,使摩擦系数上升。

(4)GF/UHMWPE 和 KH570-GF/UHMWPE 复合材料的磨损量随填料含量增加而增大,在 GF 填料添加量相同的情况下,KH570-GF/UHMWPE 复合材料的磨损量都低于 GF/UHMWPE 复合材料的磨损量。纯 UHMWPE 由于较低的硬度存在严重的磨粒磨损,少量 GF 的加入能够提升 UHMWPE 的耐磨粒磨损性能,低含量 GF 的 KH570-GF/UHMWPE 复合材料磨损机理主要为疲劳磨损和塑性变形。高含量 GF 的 KH570-GF/UHMWPE 复合材料由于硬度增加和 GF 暴露在材料表面会对配副产生一定的磨损,主要磨损机理为疲劳磨损和三体磨粒磨损。

参考文献:

- [1] Cheng B, Duan H, Chen S, *et al.* Phase morphology and tribological properties of PI/UHMWPE blend composites[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122658.
- [2] Liu C Y, Ishigami A, Kurose T, *et al.* Wear resistance of graphene reinforced ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites prepared by octa-screw extrusion process[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 215: 108810.
- [3] Chhetri S, Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 140: 106146.
- [4] Ikaa B, Mka C, Asm A. Wear and corrosion resistance performance of UHMWPE/GNPs nanocomposite coatings on AA2028 Al alloys[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106072.
- [5] Patil N A, Njuguna J, Kandasubramanian B. UHMWPE for biomedical applications: performance and functionalization[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 125: 109529.
- [6] Bracco P, Bellare A, Bistolfi A, *et al.* Ultra-high molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review[J]. *Materials*, 2017, 10: 791-813.
- [7] 姚晨宇, 杨田, 詹胜鹏, 等. 空心玻璃微珠/超高分子量聚乙烯复合材料低速重载工况下的摩擦磨损性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(6): 2649-2660.
Yao C Y, Yang T, Zhan S P, *et al.* Friction and wear properties of hollow glass microspheres/ultrahigh molecular weight polyethylene composites under low speed and high normal loads conditions[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(6): 2649-2660.
- [8] 江磊, 沈烈, 郑强. 聚合物的热膨胀[J]. *功能材料*, 2004, 35(2): 142-144.
Jiang L, Shen L, Zheng Q. The thermal expansion of polymer[J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35(2): 142-144.
- [9] 孙洁. 低热膨胀环氧聚合物的制备与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
Sun J. Preparation and properties of low thermal expansion epoxy polymers[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [10] Wang L, Gramlich W M, Gardner D J, *et al.* Spray-dried cellulose nanofibril-reinforced polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing: nonisothermal crystallization kinetics and thermal expansion[J]. *Journal of Composites Science*, 2018, 2: 7.
- [11] Sreekanth P S R, Kanagaraj S. Influence of MWCNTs and gamma irradiation on thermal characteristics of medical grade UHMWPE[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2014, 37: 347-356.
- [12] Proy J, Massa F, Notta-Cuvier D, *et al.* Integrating fibers and injection molding process variability in short-natural-fiber-reinforced thermoplastics behavior: a review[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 29: 102785.
- [13] 张雪薇, 吴唯, 刘江, 等. 炭黑填充聚丙烯/尼龙 6/玻璃纤维复合材料的制备及表征[J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(3): 381-388.
Zhang X W, Wu W, Liu J, *et al.* Preparation and characterization of carbon black filled polypropylene/polyamide 6 / glass fiber composites[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(3): 381-388.
- [14] Aramide F O, Atanda P O, Olorunniwo E O. Mechanical properties of a polyester fibre glass composite[J]. *International*

- Journal of Composite Materials, 2012, 2: 147-151.
- [15] Sathishkumar T P, Satheeshkumar S, Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites- a review[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33: 1258-1275.
- [16] 周新聪, 钟达, 黄健, 等. ATP 改性 UHMWPE 水润滑轴承材料的摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(3): 632-641.
- Zhou X C, Zhong D, Huang J, *et al.* Study on Tribological Properties of ATP- modified UHMWPE Water- lubricated Bearing Materials[J]. Tribology, 2022, 42(3): 632-641.
- [17] 佟金, 高子博, 霍超, 等. 低温下铜纳米颗粒对 UHMWPE 复合材料摩擦磨损性能影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2021, 51(2): 493-500.
- Tong J, Gao Z B, Huo C, *et al.* Effect of Cu nanoparticles on friction and wear of ultra-high molecular weight polyethylene with composites at low temperature[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2021, 51(2): 493-500.
- [18] Karuppiiah K, Bruck A L, Sundararajan S, *et al.* Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4: 1401-1410.
- [19] Huang R Z, Xu X W, Zhang Y. High density polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: morphology, mechanical and thermal expansion performance [J]. Materials, 2013, 6: 4122-4138.
- [20] Ho S P, Joseph P F, Drews M J, *et al.* Experimental and numerical modeling of variable friction between nanoregions in conventional and crosslinked UHMWPE[J]. Journal of Biomechanical Engineering, 2004, 126: 111-119.
- [21] Hussain M, Naqvi R A, Abbas N, *et al.* Ultra-high-molecular-weight- polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: a concise review[J]. Polymers, 2020, 12: 323.
- [22] 郭飞, 程甘霖, 张兆想, 等. 聚合物软材料磨损硬质材料机理研究进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2021, 61(6): 643-652.
- Guo F, Cheng G L, Zhang Z X, *et al.* Research progress on wear mechanism of hard materials worn by soft polymers[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2021, 61(6): 643-652.

Thermal Expansion and Tribological Properties of Glass Fiber Modified UHMWPE

Xiangyu Cao^{1,2}, Dan Jia^{1,2,3}, Shengpeng Zhan^{1,2,3}, Tian Yang^{1,2,3}, Jian Li^{1,2}, Haitao Duan^{1,2,3}

(1. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China; 2. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, Wuhan 430030, China; 3. Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang 441000, Hubei, China)

ABSTRACT: In order to reduce the thermal expansion coefficient of polymeric friction pair materials and expand their applications in a wide temperature range, GF/UHMWPE composites were prepared by hot pressing with untreated and silane coupling agent KH570-modified glass fibers (GF) modified with ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). The microstructural differences between the two fillers were characterized by FT-IR; the melting point and crystallinity of the composites were analyzed by differential scanning calorimeter (DSC); the thermal expansion rate and thermal expansion coefficient of the composites were determined with the help of thermal expansion meter (DIL), and the tribological properties of the composites with different mass fractions were investigated under dry friction environment. The results show that the GF modified with KH570 formed a stable Si—O—Si structure, which improves the bonding with the UHMWPE matrix; GF can effectively improve the thermal expansion performance of UHMWPE due to its low thermal expansion coefficient and its ability to form a strong force with polymer chains; the friction coefficient of GF/UHMWPE composites decreases and then increases with the filler content, and the wear coefficient increases with the increase of filler content. At the same amount of filler, GF composites modified with KH570 have better interfacial adhesion and comprehensive properties than untreated GF/UHMWPE composites.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene; thermal expansion; tribological properties; modified