

文章编号:1673-5005(2011)01-0115-04

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 填充 UHMWPE/PTFE/纳米 MMT 复合材料的摩擦磨损行为

雷毅, 郭建良

(中国石油大学机电工程学院, 山东东营 257061)

**摘要:**通过热压成型工艺制备纳米 SiO<sub>2</sub> 和纳米蒙脱土(MMT)及聚四氟乙烯(PTFE)复合填充超高分子量聚乙烯(UHMWPE)复合材料,采用销-盘式摩擦磨损试验机考察复合材料在干摩擦条件下与 45# 钢配副时的摩擦磨损行为,用扫描电子显微镜观察复合材料的磨损表面形貌。结果表明:当 PTFE 和 MMT 的填充质量分数均保持 6%, 填充质量分数为 2% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 时复合材料可获得较好的耐磨性能,其磨损机制主要表现为黏着磨损;不含纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料的摩擦行为主要表现为一次磨合期和一次稳定期以及二次磨合期和二次稳定期 4 个明显的特征;随着填充纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,复合材料的摩擦过程呈现出复杂的变化规律,其磨损机制主要表现为不同程度的黏着磨损和磨粒磨损,且耐磨性能呈现出明显的恶化现象。

**关键词:**超高分子量聚乙烯; 纳米氧化硅; 纳米蒙脱土; 聚四氟乙烯; 摩擦磨损性能; 复合材料

**中图分类号:** TB 383      **文献标志码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1673-5005.2011.01.023

## Friction and wear behavior of nano-SiO<sub>2</sub> filled ultra high molecular weight polyethylene/polytetrafluoroethylene/nano-montmorillonite composites

LEI Yi, GUO Jian-liang

(College of Electromechanical Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

**Abstract:** Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) based composites filled with nanometer SiO<sub>2</sub>, nanometer montmorillonite (MMT) and polytetrafluoroethylene (PTFE) were prepared by heat compression molding. The friction and wear behaviors of the composites sliding against AISI-10 45 carbon steel disc under dry ambient condition were evaluated on a pin-on-disc test rig. The worn surfaces of the composites were observed on a scanning electron microscope. The results show that when the mass fractions of PTFE and nanometer MMT both are fixed at 6%, the composites with 2% nano-SiO<sub>2</sub> obtain better wear-resisting property, and the main wear mechanism is adhesive wear. There are four obvious characteristics which are primary running in period, primary steady period, second running in period and second steady period during the friction process of the composites without nano-SiO<sub>2</sub>. With the increase of the mass fraction of nano-SiO<sub>2</sub> in the compounded fillers, the friction process characteristics of the composites present complicated variation law, and main wear mechanisms are characterized by adhesive wear and abrasive wear in varying degrees, and the wear-resisting property of the composites is obviously deteriorated.

**Key words:** ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE); nanometer SiO<sub>2</sub>; nanometer montmorillonite (MMT); polytetrafluoroethylene(PTFE); friction and wear performance; composite material

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)作为近年来备受关注的一种热塑性工程材料,越来越显示出诱人的应用前景。利用无机刚性微粒增强聚合物性能的设想在实践中已得到充分肯定<sup>[1]</sup>。有关研究成果<sup>[2-6]</sup>表明,通过纳米粒子填充改性聚合物是获得高

性能高分子复合材料的一种重要手段。但是,目前基于纳米粒子填充改性超高分子量聚乙烯(UHMWPE)基复合材料的摩擦学研究大多集中在填充不同单一纳米粒子对复合材料摩擦磨损性能影响方面的探讨。雷毅等<sup>[7]</sup>的前期研究成果显示,多种无机

收稿日期:2010-05-15

基金项目:中国石油天然气集团公司中青年科技创新基金项目(W020311)

作者简介:雷毅(1960-),男(汉族),湖南茶陵人,教授,主要从事材料成型及控制工程、无损检测方面的科研工作。

纳米微粒共混填充 UHMWPE 时,其复合填料表现出明显的协同效应。郭建良<sup>[8]</sup>研究表明,填充适量的聚四氟乙烯(PTFE)和纳米蒙脱土(MMT)能有效改善 UHMWPE 的成型加工性能。纳米 SiO<sub>2</sub> 具有比表面积大和分散性好等特点,有利于填充效果的改善。黄丽等<sup>[9]</sup>在聚合物中填充适量纳米 SiO<sub>2</sub> 可使 UHMWPE 的耐热性能得到较大改善。但是,迄今为止尚未见到针对纳米 SiO<sub>2</sub> 填充 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 复合材料的摩擦磨损性能方面的研究报道。据此,笔者通过热压成型方法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 填充 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 复合材料,考察其在干摩擦条件下与 45<sup>#</sup>钢配副时的摩擦磨损行为。

## 1 复合材料试验

### 1.1 试验原料及试样制备

UHMWPE 选用北京助剂二厂生产的黏均分子量 200 万的白色微米粉体,平均粒径为 100~200 μm,密度为 0.935 g/cm<sup>3</sup>;PTFE 为济南化工厂生产,粒径约为 20~30 μm;纳米 MMT 为浙江丰虹黏土化工有限公司提供,其表观密度为 0.25~0.35 g/cm<sup>3</sup>,叠层厚度小于 25 nm;纳米 SiO<sub>2</sub> 为浙江弘晟材料科技股份有限公司提供,密度 0.12 g/cm<sup>3</sup>,粒径小于 20 nm;硅烷偶联剂 KH550 为南京曙光化工总厂提供;乙醇和丙酮均为市售。

考虑 UHMWPE 复合材料的综合改性效果,依据郭建良<sup>[8]</sup>的研究成果,将复合填料中纳米 MMT 质量分数和 PTFE 的质量分数均固定为 6%,而填充纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数分别选取 2%、4%、6%、8% 和 10%。首先将各填充原料组分按设计比例进行配料,加入硅烷偶联剂 KH550 进行表面处理,再经过滤和烘干后得到硅烷偶联复合填料。然后再将此复合填料按一定质量分数与 UHMWPE 进行共混,经溶剂处理和高速搅拌分散后,烘干进行热压成型。所制备的复合材料经车削加工成 Φ4.5 mm×13 mm 试样销,试样销待测表面采用 800<sup>#</sup>水砂纸打磨,并用丙酮溶液对其进行超声波清洗,干燥后密封待用。

### 1.2 摩擦性能试验及磨损表面形貌观察

复合材料摩擦试验采用三针摩擦试验方式,试验设备为济南试金集团制造的 MMW-1 型立式万能摩擦磨损试验机,摩擦副配有 Φ54 mm 的 45<sup>#</sup>钢盘(淬火后硬度值 HRC 44~46,试验前用 800<sup>#</sup>水砂纸打磨摩擦表面),试验条件为干摩擦。通过精密电子天平(精度 0.1 mg)测定 UHMWPE 复合材料的试

样销磨损质量损失量,并依据单位载荷和单位滑动距离内复合材料试样销的磨损质量损失量换算成磨损率。采用荷兰 FEI 公司制造的 QUANTA 200 扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的试样销磨损表面形貌进行观察。

## 2 试验结果讨论

### 2.1 复合材料摩擦磨损性能

图 1 中分别给出了纳米 SiO<sub>2</sub> 不同含量填充 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 复合材料在载荷  $P=200$  N、相对滑动线速度  $v=0.604$  m/s 和摩擦时间  $t=120$  min 的试验条件下的摩擦系数  $\mu$  以及复合材料对磨面温度  $\theta$  随时间的变化关系。

从图 1 中不难看出,复合填料中不含纳米 SiO<sub>2</sub> 的 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 基复合材料摩擦过程的基本特征呈现出一次磨合期和一次稳定期以及二次磨合期和二次稳定期 4 个明显的阶段(图 1(a))。在一次磨合期,复合材料的摩擦对磨面温度上升较快,当摩擦对磨面温度上升到 100℃左右时,其摩擦系数出现了一个快速上升过程,并且其摩擦过程呈现出不稳定特征,即系统进入二次磨合期。当复合材料的摩擦过程进入二次稳定期时,其对磨面温度的变化趋于平稳。当填充纳米 SiO<sub>2</sub> 含量为 2% 时,复合材料的摩擦过程仍存在 4 个明显的阶段,但系统进入二次稳定期后的摩擦系数有所下降。随着填充纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,复合材料在磨合期时的摩擦系数变化较大(图 1(c)),整个摩擦过程中摩擦系数呈现出复杂的变化规律。当填充纳米 SiO<sub>2</sub> 含量达到 10% 时(图 1(d)),系统进入稳定状态的时间缩短,而且摩擦过程中的稳定性也得到了不同程度的改善。

图 2 所示为纳米 SiO<sub>2</sub> 含量对其填充 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 复合材料磨损率的影响曲线( $P=200$  N,  $v=0.604$  m/s)。当复合填料中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量低于 2% 时,UHMWPE/PTFE/nano-MMT/nano-SiO<sub>2</sub> 复合材料的磨损率随 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而下降;当纳米 SiO<sub>2</sub> 含量高于 2% 时,其磨损率随 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而增大。当复合填料中纳米 MMT 和 PTFE 的填充量均保持 6% 时,在本文试验条件下,填充纳米 SiO<sub>2</sub> 的含量为 2% 可适当改善 UHMWPE 的抗磨性能,但填充纳米 SiO<sub>2</sub> 含量高于 2% 时,其耐磨性能不但没有得到一定程度的改善,反而开始出现了明显的恶化现象。

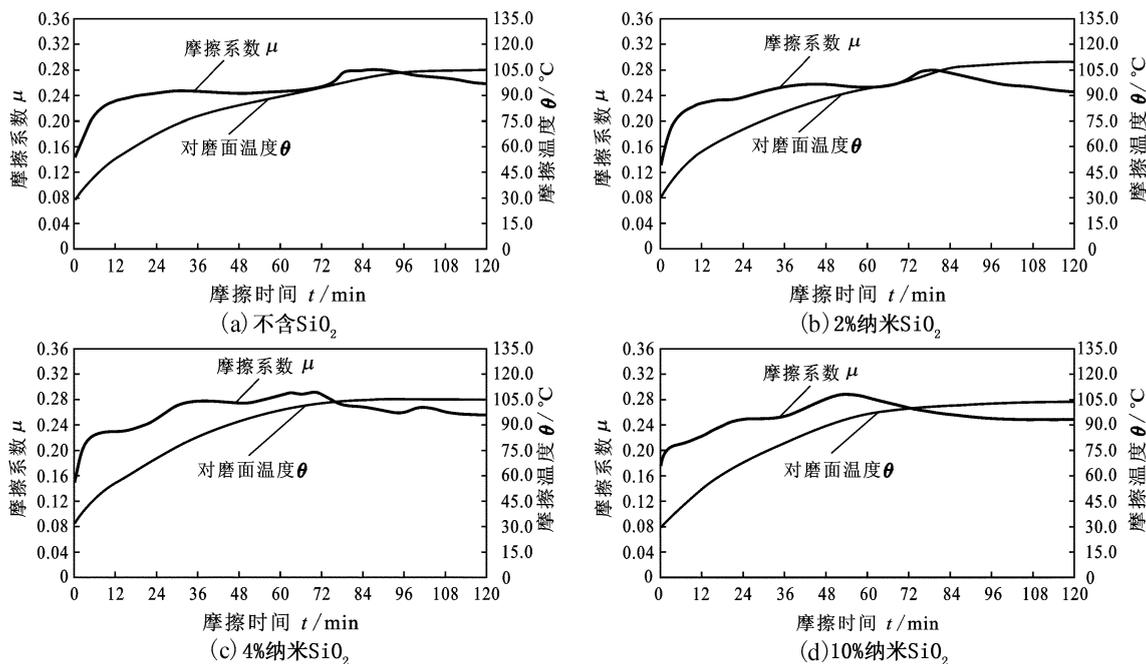


图 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量对 UHMWPE/6%PTFE/6%MMT 复合材料摩擦系数的影响以及对磨面温度随时间的变化

Fig. 1 Variations of friction coefficient and friction surface temperature with sliding time for UHMWPE/6%PTFE/6%MMT/nano-SiO<sub>2</sub> composite

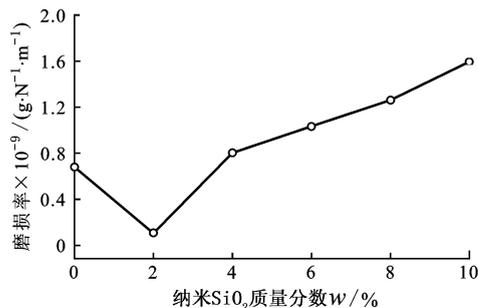


图 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量对 UHMWPE/6%PTFE/6%MMT 复合材料磨损率的影响

Fig. 2 Variations of wear rate with nano-SiO<sub>2</sub> content for UHMWPE/6%PTFE/6%MMT composite

## 2.2 复合材料磨损表面分析

图 3 为纳米 SiO<sub>2</sub> 不同含量填充 UHMWPE/PTFE/MMT 复合材料的磨损表面形貌 SEM 照片 ( $P=200\text{ N}$ ,  $v=0.604\text{ m/s}$ )。从磨损表面形貌的 SEM 照片中不难看出: 不含纳米 SiO<sub>2</sub> 的 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 复合材料的磨损表面上(图 3(a))存在大量撕裂特征, 并且塑性变形也较为严重, 其磨损机制主要表现为疲劳磨损和黏着磨损; 填充 2% 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的磨损表面明显比不含纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料光滑, 而且表面凹坑也较少, 说明填充 2% 纳米 SiO<sub>2</sub> 的 UHMWPE/PTFE/nano-MMT 复合材料的磨损机制主要表现为黏着磨损; 随着复合填料中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合材料的磨损表面上出现了一些不同

程度的犁沟迹象, 磨粒磨损程度也不断加剧, 填充 4% 纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料磨损表面除了出现黏着磨损特征外, 还存在轻微的磨粒磨损迹象; 当复合材料填充 10% 纳米 SiO<sub>2</sub> 时, 其磨损表面出现了严重的撕裂迹象, 且划痕也较为明显, 已呈现出磨粒磨损的特征, 其磨损机制主要表现为磨粒磨损和黏着磨损。

在摩擦过程中, 一方面, 由于复合纳米填料对载荷具有优先承载的作用, 并且经过偶联的纳米微粒表面能够吸附 UHMWPE 大分子链, 导致复合纳米粒子促进转移膜的形成。当 UHMWPE 中一条分子链受到应力时, 可通过复合纳米填料把应力分散到 UHMWPE 其他分子链上, 并使其转移膜的形成更加连续和均匀, 从而获得均匀的应力分布。因此, 填充复合纳米粒子对 UHMWPE 基复合材料在摩擦过程中的转移膜具有一定的机械铆定作用, 从而使得复合材料的耐磨性得到一定程度的提高。另一方面, 由于多种纳米微粒复合填充 UHMWPE 基复合材料时存在一定的协同效应, 在一定的填充比例条件下, 使得复合纳米填料在 UHMWPE 基体中比单一纳米填充时分散更加均匀, 从而可实现对 UHMWPE 更多的大分子链产生钉扎作用, 进一步提高了 UHMWPE 基复合材料的抗磨性能。但是, 当复合填料中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量较高时, 采用常规共混方法难以实现复合纳米粒子在 UHMWPE 中的超细微分散, 从而导致部分复合纳米微粒仍以团聚形式存在, 而以团聚形式存在的组织结构往

往较为松散,不利于发挥纳米粒子的增韧效应<sup>[10]</sup>。因此,当复合纳米填充材料超过一定含量后,就有可能破坏 UHMWPE 原有的一些特性和基体的连续性,从而导致 UHMWPE 基复合材料的耐磨性能出现不同程度的恶化现象。复合纳米粒子填充 UHMWPE 所表

现的量子尺寸效应、体积效应、自身的表面效应和宏观量子隧道效应等一些复杂的特性,也使得复合纳米粒子填充 UHMWPE 基复合材料的内部相结构变得十分复杂,从而使其摩擦学规律也变得更加复杂。因此,对其摩擦学的相关研究有待深入。

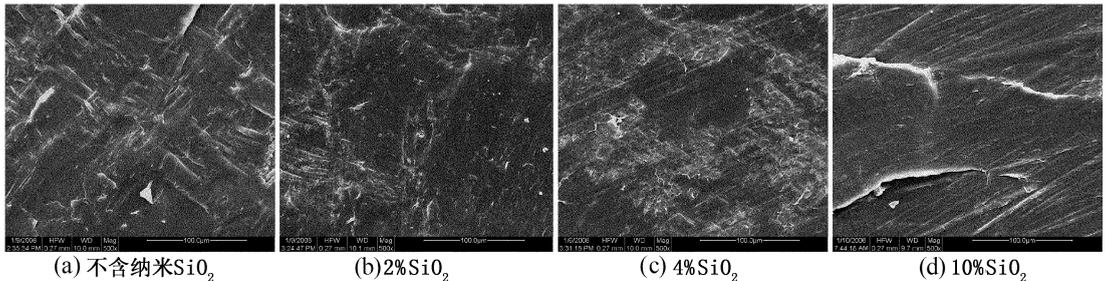


图3 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的 UHMWPE/PTFE/MMT 复合材料磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 3 SEM pictures of worn surfaces of nano-SiO<sub>2</sub> filled UHMWPE/PTFE/MMT composites

### 3 结 论

(1) 当 PTFE 和纳米 MMT 的填充质量分数均保持 6% 不变时,填充质量分数为 2% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 时复合材料可获得较好摩擦磨损性能。随着填充纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,复合材料的耐磨性能出现了明显的恶化现象。

(2) 当复合填料中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量较低时,其磨损机制主要表现为黏着磨损,随着复合填料中纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,其磨损机制主要表现为不同程度的黏着磨损和磨粒磨损。

#### 参考文献:

- [1] 乔玉林. 纳米微粒的润滑和自修复技术[M]. 北京:国防工业出版社,2005.
- [2] XIONG D S, YUAN N. Biotribological properties of UHMWPE reinforce by nano-ZrO<sub>2</sub> particle[J]. Key Engineering Materials, 2007, 330-332 II: 1211-1214.
- [3] 彭旭东, 马红玉, 曾群峰, 等. 无机纳米微粒及聚四氟乙烯填充聚醚醚酮基复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 240-243.  
PENG Xu-dong, MA Hong-yu, ZENG Qun-feng, et al. Tribological behavior of inorganic nano-particulates and polytetrafluoroethylene filled polyetheretherketone composites[J]. Tribology, 2004, 24(3): 240-243.
- [4] WEN Jian-ping, YIN Pu, ZHEN Ming-hui. Friction and wear properties of UHMWPE/nano-MMT composites under oilfield sewage condition[J]. Materials Letters, 2008, 62(25): 4161-4163
- [5] 雷毅, 郭建良, 张雁翔. 纳米氧化锌填充超高分子量聚乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,

2006, 26(3): 234-237.

LEI Yi, GUO Jian-liang, ZHANG Yan-xiang. Friction and wear behavior of nano-ZnO filled UHMWPE composites[J]. Tribology, 2006, 26(3): 234-237.

- [6] XIONG D S, LIN J M, LIU, L L. Tribological properties of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEEK composites [J]. Key Engineering Materials, 2007, 330-332 II: 1239-1242.
- [7] 雷毅, 郭建良. 纳米 ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 共混填充 UHMWPE 复合材料的摩擦磨损行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12): 110-113.  
LEI Yi, GUO Jian-liang. Tribological behavior of nano-ZnO and nano-SiO<sub>2</sub> filled ultra high molecular weight polyethylene composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(12): 110-113.
- [8] 郭建良. 纳米粒子填充超高分子量聚乙烯复合材料的性能研究[D]. 东营: 中国石油大学机电工程学院, 2006.  
GUO Jian-liang. Study on properties of UHMWPE based composites filled with nano-particles[D]. Dongying: College of Electromechanical Engineering in China University of Petroleum, 2006.
- [9] 黄丽, 战仁波, 姜志国, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性 UHMWPE 性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(3): 38-41.  
HUANG Li, ZHAN Ren-bo, JIANG Zhi-guo, et al. Properties of UHMWPE-based composites filled with nano-SiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2005, 32(3): 38-41.
- [10] CHAN C M, WU J S, LI J X, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites [J]. Polymer, 2002, 43(10): 2981-2992.

(编辑 沈玉英)