

综 述

医用超高分子量聚乙烯摩擦磨损性能的研究进展

黄 丽, 王 琛, 李效玉^{*}

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:综述了影响医用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)摩擦学性能的因素,以及改进的方法。总的来说,影响因素有填料的种类、润滑剂、接触面、运动轨迹、操作参数等多种因素。通过物理和化学的方法可以改进其摩擦学性能。

关键词:医用生物材料; 超高分子量聚乙烯; 摩擦; 磨损

引言

超高分子量聚乙烯(ultra high molecular weight polyethylene),简称 UHMWPE,一般是指相对分子量在 150 万以上的聚乙烯,是一种新型工程塑料。虽然它的分子结构与普通聚乙烯完全相同,但由于它具有非常高的相对分子量,则赋予它许多普通聚乙烯所没有的优异性能。它具有以下优点:摩擦磨损性能十分优越,冲击强度高,良好的消音性,耐化学腐蚀,摩擦系数低等。由于具有这些优点已被广泛应用于机械、运输、医学等方面。但 UHMWPE 也有不足之处,例如:耐温性能差,硬度低,流动性差,阻燃性差等。因此,为了使 UHMWPE 更广泛的应用,对 UHMWPE 的改性研究已成为一个热点课题。改性的方法主要有交联改性,像过氧化交联,偶联剂交联^[1]和辐射交联^[2~9];物理改性主要是填充碳纤维、硅灰石纤维、高岭土、氧化铝、二硫化钼、碳黑、氧化镧、氧化锆、碳纳米管等^[10~18]。由于 UHMWPE 具有自润滑性,抗黏附和不结焦等优点,在机械耐磨零件,人工关节^[19,20]等方面优良好的应用前景,改性后的 UHMWPE 的摩擦学行为将进一步提高和改善。

摩擦学是研究产生相对运动的相互作用物体表面的结构、摩擦磨损和润滑的一门学科。UHMWPE 基复合材料越来越多的应用于摩擦学领域,它的摩擦磨损性能不仅与材料的结构和性质有关,还与其它因素,如润滑剂^[21~24]、接触面^[25,26]、对磨材料^[27~31]、运动轨迹^[32]等密切相关,具有时变特征。因此评价 UHMWPE 复合材料的摩擦磨损性能必须充分考虑自身和环境等多种因素。

本文主要针对近年来国内外用于医疗领域的 UHMWPE 摩擦磨损性能的研究进行综述,并对其应用前景进行展望。

1 影响因素

1.1 填料

填料种类、尺寸和质量(体积)分数对 UHMWPE 复合材料摩擦学性能影响十分显著。目前应用的填料主要为两种。一种是纤维状填充材料,例如,碳纤维、玻璃纤维、硅灰石纤维等;另一种是无机粉末状填料,例如石墨、高岭土、三氧化二铝、二硫化钼、碳黑、氧化镧^[10~16]等。

作者简介:黄丽(1956—),女,教授,主要研究方向复合材料的加工与性能。

^{*} 通讯联系人;E-mail:lix@mail.buct.edu.cn

1.2 润滑剂

UHMWPE 作为摩擦材料一般是在一定润滑剂作用下发生的摩擦磨损,有血浆润滑,蒸馏水润滑,盐水润滑,透明质酸等。

UHMWPE 若作为生物材料,都是在血浆润滑下的摩擦磨损行为。Liao 等^[21]实验表明,在相同浓度的血浆润滑下,未交联的 UHMWPE 比交联的 UHMWPE 磨损量大。用浓度为 25% 的血浆润滑产生的磨损比同种 UHMWPE 在浓度为 90% 的血浆润滑下的磨损要大。用 90% 的血浆润滑,在真空下用伽马射线消毒的样品杯比用气相聚合合法消毒的样品杯磨损率降低 57%。对于交联 UHMWPE,血浆浓度从 90% 降到 25%,磨损率增加了 74%。相同条件下,对于未交联的 UHMWPE,磨损率增加了 29%。由于 25% 的血浆降低了边界润滑,导致 UHMWPE 磨损增加。由磨损率可以看出 UHMWPE 的磨损受血浆浓度影响。

Xiong 等^[13]在 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下,用自制的销盘磨损测试仪测试 UHMWPE 在不同润滑条件下与 Al_2O_3 陶瓷对磨时的摩擦磨损性能。在干摩擦,盐水润滑,和蒸馏水润滑条件下,UHMWPE 的初始摩擦系数较高且十分接近,血浆润滑下,初始摩擦系数最低。摩擦达到稳定阶段之后,干摩擦摩擦系数最高,蒸馏水润滑摩擦系数最低,盐水和血浆润滑摩擦系数接近。由于微观粘着磨损,干摩擦时,在 UHMWPE 的磨损表面有许多松散的纤维状碎片,而且 UHMWPE 与 Al_2O_3 有明显的过渡层,磨损率最高。在盐水中,粘磨磨损最突出,磨损率高于在蒸馏水和血浆润滑摩擦。

1.3 接触面和压力

Mazzucco 等^[25]用 UHMWPE 销与 Co-Cr 盘对磨,磨损量随接触面积的增加而增加,而不随额定载荷的变化而变化。尽管接触压力不同,同样接触面积的样品在磨损率上没有明显不同。由于磨损面积加倍使磨损率加倍,因此认为它们是线性关系,可用公式 $V = d \times A \times k$ 表示,式中, V 是体积磨损率, d 是滑动距离(已确定), A 是磨损面积, k 是常数,与材料本身和实验参数有关。

1.4 对磨材料

Cho 等^[27]用 UHMWPE 环与氧化锆和氧化铝盘对磨,在不变载荷的条件下,通过相互接触摩擦试验测得的摩擦系数和磨损因数与圆盘表面清洁度和粗糙度有关。UHMWPE 的磨损机制或者为表面疲劳磨损或为磨粒磨损,磨粒磨损发生在粗糙度高于或低于临界值 $0.10\mu\text{m}$ 的表面上。当 UHMWPE 在 ZrO_2 和 Al_2O_3 盘的光滑表面 ($R_a < 0.10\mu\text{m}$) 滑动时的磨损因数几乎相同。但是当表面粗糙度提高时,在 Al_2O_3 上滑动的摩擦系数和磨损因数高于在 ZrO_2 上滑动,这是由于 Al_2O_3 表面的脱落粒子缺陷造成的。因此,减少 UHMWPE 环的初始粗糙度以及在圆盘表面预先镀一层薄膜都可以降低环在陶瓷盘上的磨损因数。

郭治天等^[28]用 UHMWPE 块状材料的相对分子质量约 250 万的圆柱形销样与医用不锈钢金属材料在自制的销—盘式磨损试验机上进行。若不锈钢粗糙度不同,UHMWPE 的起始摩擦系数、摩擦达到稳定需滑行的距离以及稳态摩擦系数各不相同,粗糙度对稳态摩擦系数的影响较为显著。结果说明,在干摩擦、低载荷、低速滑动下存在着最佳表面粗糙度范围,使得 UHMWPE 的摩擦系数较低、磨损率最小。当粗糙度大于或小于这一范围时,磨损率都增大。较低的表面粗糙度导致较高的粘着磨损,而较高的表面粗糙度引起更大的磨粒磨损。

另外,当水润滑时,UHMWPE 在热氧化处理 $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 盘上滑动时的磨损因子与接触面的表面粗糙度有关^[29]。磨损量从 $1 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 到 $8.5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,接触面的表面粗糙度值低,则对应磨损因子也低。由于接触面的表面粗糙度不同,还存在两种截然不同的磨损机制。当在粗糙表面 ($R_a > 0.035 \sim 0.040 \mu\text{m}$) 上滑动时,UHMWPE 的磨损主要表现为粘着磨损,而 UHMWPE 在光滑表面滑动时为微观疲劳磨损。

1.5 运动轨迹

由于 UHMWPE 已经广泛应用于整形外科移植手术中的关节材料,所以各个方向的运动或交错剪切运动是影响全关节置换术的最重要因素。人在走路过程中,大腿骨与髌关节接触点的运动轨迹是类似于椭圆形或矩形的。在生理条件允许的载荷下,用稀释的牛血浆润滑,Turell 等^[32]做 UHMWPE 销与 Co-Cr 盘对磨的磨损试验,结果证明了磨损率与磨损路径有关的假设。磨损试验显示运动路线的不同对

UHMWPE 的磨损速度有重要的影响,运动轨迹越是细长,体积磨损率越低。

1.6 试验过程参数

在检验 UHMWPE 的耐磨擦磨损性能时,试验的参数有滑动时间、距离、速度,表面的压力、粗糙度等^[33,34]。

Liu 等^[33]进行销-盘试验,利用电脑来控制试验参数,最终使用回归方程描述 PA-6/UHMWPE 磨损与滑动距离、对磨材料表面粗糙度、压力、滑动速度之间的关系。压力对 PA-6/UHMWPE 复合材料的磨损影响最大,其次是对磨材料表面粗糙度,四种因素同时作用次之,稍高于滑动距离和滑行速度的影响。如果把最弱的影响因素滑动速度作为 1,那么,压力、表面粗糙度、四种因素同时作用以及滑行距离的影响分别近似为滑动速度影响的 35、29、21、7 倍。而任意两种因素同时作用和任意三种因素同时作用对样品的磨损性能影响较小,四种因素同时作用对样品的磨损性能影响较大,也就是说,压力,对磨材料表面粗糙度,滑动距离和滑动速度相互作用而且又相互独立。其中一个因素对样品的影响与其它三个因素有关。

1.7 固化

Gul 等^[35]研究发现在全关节置换术中,UHMWPE 磨损是手术失败的主要原因。磨损的机理主要是粘着磨损和磨粒磨损。但是对 UHMWPE 进行固化的时间,固化处理的温度对 UHMWPE 的粘着磨损率和磨粒磨损率没有明显改变。高温等静压时通过增加处理温度来改善固结对于在髋关节替代术中的材料磨损行为是没有作用的。结果说明粘着磨损和磨粒磨损只是一个局部表面过程不会受到材料整体的不均一性的影响。

1.8 多重因素共同作用

Wang^[36]用一个简单的方程把 UHMWPE 作为关节材料用时的影响因素界面摩擦、交联密度、剪切角联系起来,并用一种理论解释交联和多方向运动的影响。

Zhu 等^[37]研究了对磨材料和水润滑对交联和未交联 UHMWPE 的影响。发现从未交联的 UHMWPE 块内部取的样品[UHMWPE(C)]的耐磨性能好于从表面取的样品[UHMWPE(S)]。材料的磨损与对磨材料的种类和测试条件有关。在干摩擦的条件下,UHMWPE(C)与氧化铝对磨表现出较好的耐磨性;在湿摩擦条件下交联聚乙烯(UHMWPE-X)与 CoCrMo 对磨表现出较好的耐磨性。大多数情况下 UHMWPE-X 比 UHMWPE(C)的耐磨性要好。但当氧化铝为对磨材料时例外,UHMWPE(C)比 UHMWPE-X 的耐磨性要好,主要是因为在对磨表面转移层形态的不同。水润滑是增加还是降低磨损率取决于材料的结构和主要磨损机械装置。当 UHMWPE 与 CrNi 钢和 CoCrMo 对磨时磨损较小,与氧化铝和 W-DLC 涂覆 100Cr6 钢对磨时磨损较大。

2 UHMWPE 改性

目前世界上对 UHMWPE 的摩擦磨损性能的改性可分为交联改性和物理改性。交联改性又可分为过氧化交联,偶联剂交联和辐射交联。这是交联改性的主要途径。物理改性一般是指填料改性。

2.1 交联改性

2.1.1 有机硅氧烷 Xie 等^[1]在销盘试验机上对 UHMWPE/石英复合材料的摩擦磨损规律进行研究。在用血浆和蒸馏水润滑时,实验结果都显示随着有机硅氧烷含量增加到 0.5phrUHMWPE/石英复合材料的重量损失下降。然而,有机硅氧烷的含量继续上升,UHMWPE/石英复合材料的重量损失又显著上升。也就是说,复合材料的最大耐磨能力出现在有机硅氧烷含量为 0.5phr。另外,血浆润滑的磨损率高于水润滑的磨损率。

当 UHMWPE/石英复合材料在有机硅氧烷存在的情况下压铸成型,然后水解。发现有机硅氧烷起到交联剂的作用,联结石英粒子和 UHMWPE 基体。有机硅氧烷含量较低时由于 UHMWPE 的交联,使得石英在 UHMWPE 复合材料中的熔点和结晶度增加,机械性能和耐磨性能也由于界面的改性和基体的交联而改进。然而当有机硅氧烷的含量较高时,UHMWPE/石英复合材料的耐磨性能由于 UHMWPE 过渡交联而变差。

2.1.2 离子辐射 Valenza 等^[2]把 UHMWPE 经 300keV 的 H^+ 、 He^+ 、 Ar^+ 和 Xe^+ 离子辐射, 离子的流量范围为 $10^{14} \sim 10^{17}$ ions/cm²。通过改性材料的物理化学机械性能进一步了解离子束对聚合物的影响。用 Xe^+ 离子辐射的 UHMWPE 表面粗糙度随 Xe^+ 离子流量的增加而降低。从时间-磨损量曲线来看, 用不同流量的 Xe^+ 离子辐射的 UHMWPE 的体积磨损量都比纯 UHMWPE 要低, 尤其是用 3×10^{15} Xe^+ /cm² 离子注入后, 用削一盘试验机考察了 UHMWPE 与不锈钢对磨时的磨损情况, 发现耐磨性能提高 76%。而且所得的时间-磨损量曲线与石磨的十分相近。另外从温度-磨损量曲线来看, 用不同流量的 Xe^+ 离子辐射的 UHMWPE 的体积磨损量也都比纯 UHMWPE 要低, 且温度升高, 磨损量增加, 体温时的磨损量要比室温时的磨损量高 18%。总体上看, 离子的注入使磨损量降低, 随着辐射量的增加耐磨性能增强。

Ge 等^[3]用 N^+ 离子辐射的 UHMWPE 与 ZrO_2 陶瓷球对磨。当滑动距离为 800m 时, 未处理过的 UHMWPE 在干摩擦情况下, 摩擦系数为 0.09, 有血浆润滑时, 摩擦系数为 0.03。然而, N^+ 离子注入的 UHMWPE 在干摩擦情况下, 摩擦系数增加到 0.19 至 0.3 之间, 有血浆润滑时在 0.17 到 0.23 之间。随着附加载荷的增加, 摩擦系数也降低。载荷与摩擦系数基本符合等式 $\mu = Kp^{n-1}$, 这里 K 和 n 是与材料有关的常数。此外, N^+ 离子的注入还影响 UHMWPE 的初始摩擦系数, N^+ 离子的注入量越大, 起始摩擦系数越小。 N^+ 离子注入后 UHMWPE 在干摩擦的磨损率高于血浆润滑摩擦时的磨损率。在干摩擦时, 由于离子注入量的不同, 离子注入 UHMWPE 的磨损率是未处理的 UHMWPE 的 1.8 到 4.5 倍。血浆润滑时, N^+ 离子的注入使 UHMWPE 的磨损率降低, 只有未处理的 UHMWPE 磨损率的 56%~90%。当用血浆润滑时, 未处理的 UHMWPE 磨损率下降 67%, N^+ 离子注入的 UHMWPE 的磨损率只有干摩擦的 5%~10%。

Shi 等^[4]和 Li 等^[38]发现用 PIII(plasma immersion ion implantation)处理后的 UHMWPE 由于离子轰击导致交联及表面淬火, 使耐磨性明显增强。

Xiong 等^[5,6]用不同能量和剂量的 O^+ 和 C^+ 照射 UHMWPE, 在与氮化硅对磨。试验得到, 在干摩擦时, 未注入离子和注入离子的样品在滑动开始时的摩擦系数都相对较低, 但随滑动距离的增加最终达到稳定。离子注入 UHMWPE 起始和稳定后的摩擦系数均高于未注入离子的 UHMWPE。经 450keV, 1×10^{15} /cm² O^+ 离子辐射的样品稳态摩擦系数最高, 经 450keV, 5×10^{15} /cm² C^+ 辐射的样品稳态摩擦系数最低。在干摩擦, 蒸馏水润滑摩擦, 血浆润滑摩擦时, 离子注入样品的摩擦系数都高于未注入离子的样品。所有样品干摩擦时的摩擦系数最高, 蒸馏水润滑摩擦最低, 血浆润滑摩擦最稳定。所有 O^+ 和 C^+ 注入样品都使 UHMWPE 在干摩擦, 蒸馏水润滑摩擦, 血浆润滑摩擦时的耐磨性能提高。 O^+ 离子注入样品的耐磨性能优于 C^+ 离子注入样品, 尤其是经 450keV, 5×10^{15} /cm² O^+ 离子注入的样品最佳。离子注入和未注入离子样品的磨损率都是在干摩擦时最高, 血浆润滑摩擦时最低。

Chen 等^[7]用 80keV 的 N_2^+ 离子和 $C_3H_8^+$ 离子对 UHMWPE 进行表面改性。离子注入后样品体积磨损随离子用量的增加而下降。对于 N_2^+ 离子注入的样品, 当离子用量上升到 1×10^{15} ions/cm² 时体积磨损最小, 比未注入离子样品降低了 68 倍。而对于 $C_3H_8^+$ 离子注入的样品, 当离子用量为 1×10^{14} ions/cm² 时体积磨损最小, 降低了 47.5 倍。这是由于离子的注入使聚合物链上形成化学键, UHMWPE 的交联降低了分子间的滑动。

2.1.3 γ 射线辐射 Kang 等^[8]用 γ 射线在空气和氮气两种气氛下照射 UHMWPE, 然后再使 γ 射线照射过的 UHMWPE 在不同的冷却条件下再结晶以提高交联度。辐射样品的结晶度随放射量增加, 辐射样品经淬火再结晶的交联度比缓慢冷却再结晶的交联度高。因此, γ 射线照射过的 UHMWPE 经过淬火, 磨损率低于 γ 射线照射过的 UHMWPE 在缓慢冷却下重结晶后的磨损率。

2.2 物理改性

2.2.1 碳纤维填充 Xiong^[10]把平均直径为 7 μ m, 长度在 1mm 以下的 PAN 碳纤维与分子量 300 万的 UHMWPE 粉末在不同的体积百分比下混合后制成复合材料。干摩擦时, 碳纤维增强的 UHMWPE 复合材料的摩擦系数比纯 UHMWPE 高而且更稳定。蒸馏水润滑摩擦, 碳纤维增强的 UHMWPE 复合材料的摩擦系数比纯 UHMWPE 低。在两种摩擦下, 纯 UHMWPE 的体积磨损都是最高的。干摩擦时的体积磨损高于蒸馏水润滑摩擦。碳纤维含量增加, 体积磨损降低。在干摩擦和蒸馏水润滑摩擦, 碳纤维的含量从 0 增

加到 20% 时, 体积磨损降低的速度都快于碳纤维的含量从 20% 增加到 30%。20% 碳纤维/UHMWPE 复合材料随外加载荷的增加摩擦系数下降, 因为摩擦热使表面软化。体积磨损也随载荷增加, 尤其是 300N 以上, 体积磨损也因为高载荷下的摩擦热使表面软化。

2.2.2 硅灰石纤维填充 硅灰石纤维增强 UHMWPE 复合材料的滑动摩擦系数和耐磨力与硅灰石纤维的含量, 硅灰石纤维的改性手段及滑动时的附加载荷有关^[11]。用硅烷改性, 钛酸酯改性, 及硅烷-钛酸酯改性的硅灰石纤维填充的 UHMWPE 复合材料的滑动摩擦系数随硅灰石纤维的含量而增加, 但影响并不明显。当硅灰石纤维的含量从 0 增加到 20% (wt) 时, UHMWPE/硅灰石纤维复合材料的摩擦系数从 0.042 增加到 0.048。当附加载荷增加时, 10% (wt) 硅灰石纤维/UHMWPE 复合材料的摩擦系数降低。对于复合材料的耐磨性能, 硅灰石纤维的硅烷改性, 钛酸酯改性, 及硅烷-钛酸酯改性都可以明显改善 UHMWPE 复合材料的耐磨性能, 硅烷-钛酸酯改性的硅灰石填充效果最好。填加任何一种硅灰石纤维, 当其含量约为 10% (wt) 时, 耐磨力都是最强的。10% (wt) 硅灰石纤维/UHMWPE 复合材料的磨损体积随载荷增加而增加, 近似线性关系。

2.2.3 高岭土填充 Gong 等^[12]分别采用釜内聚合和机械熔融混合的方法制备高岭土填充 UHMWPE 基复合材料, 并对 UHMWPE/高岭土复合材料与 45 钢对磨时的滑动摩擦磨损行为进行实验研究。结果表明, 复合材料的制备方法和高岭土的填充量是两个重要影响因素。对于摩擦系数, 根据正交理论把得到的实验数据进行回归分析, 在组分含量相同的情况下, 聚合法制得的 UHMWPE/高岭土复合材料的摩擦系数低于混合法制得的 UHMWPE/高岭土复合材料的摩擦系数, 当高岭土含量相对较低时, 摩擦系数随高岭土含量的增加而降低, 当高岭土含量较高时情况恰恰相反。对于聚合法制得的 UHMWPE/高岭土复合材料, 高岭土含量为 20% 时, 摩擦系数最低, 为纯 UHMWPE 的 87%。对于混合法制得的 UHMWPE/高岭土摩擦系数与高岭土含量的关系并不明显。同样, 对于磨损率的影响, 组分含量相同时, 聚合法制得的 UHMWPE/高岭土复合材料的磨损率低于混合法制得的复合材料磨损率。高岭土含量适当可显著降低 UHMWPE 的磨损率。当高岭土含量为 20% 时, 聚合法制得的 UHMWPE/高岭土磨损率最低, 只有相同质量纯 UHMWPE 的 56%。对于混合法制得的 UHMWPE/高岭土复合材料磨损率随高岭土含量的改变并不明显。由此可见, 聚合法填充高岭土的影响要大于混合法。

2.2.4 二硫化钼填充 刘功德等^[14]采用模压法制备了聚丙烯和二硫化钼填充 UHMWPE 复合材料。单独添加 MoS_2 可以提高 UHMWPE 的抗磨性能, 但摩擦系数增大。按适当质量分数填充聚丙烯和二硫化钼可以使得 UHMWPE 的摩擦系数和磨斑直径有所减小; 72.7% UHMWPE/18.2% PP/9.1% MoS_2 三元复合材料的长时抗磨性能明显优于 UHMWPE。三元复合材料随着二硫化钼含量增加, 共混物的摩擦系数有所增大。这是由于二硫化钼与基体的粘结性较差, 含量过高时易从基体脱落所致。

2.2.5 碳黑填充 何春霞等^[15]用碳黑填充 UHMWPE。由于碳黑起到承载作用, 填充碳黑可以提高 UHMWPE 的抗磨粒磨损性能。载荷和对磨材料表面粗糙度对碳黑填充 UHMWPE 复合材料的摩擦磨损性能具有显著的影响, 碳黑填充 UHMWPE 复合材料的磨损质量损失随载荷增加而增大的幅度较小。随着对磨材料表面粗糙度的增大, 摩擦系数和复合材料的磨损质量损失均显著增大。UHMWPE 及碳黑填充 UHMWPE 复合材料的磨损质量损失均随着对磨材料表面粗糙度的增大而迅速增加。表明 UHMWPE 及碳黑填充 UHMWPE 复合材料的抗硬质磨粒磨损性能不佳。其原因在于 UHMWPE 及碳黑填充 UHMWPE 的硬度都较低, 在载荷及硬质 SiC 磨粒作用下易发生塑性变形和犁削。

2.2.6 氧化镧填充 熊党生^[16]用 La_2O_3 对 UHMWPE 进行了填充改性, 测试了 La_2O_3 填充量对其摩擦学性能的影响。在干摩擦条件下, La_2O_3 含量从 0 到 15% 的六种样品的起始摩擦系数 μ 较低, 随滑行时间的增加 μ 迅速上升, 滑行约至 20min 以后 μ 均趋于较稳定, 稳定后的 μ 都较接近。纯 UHMWPE 趋于稳定所需的滑行时间最长, 稳定后的 μ 值也最高。磨粒磨损条件下, 各样品都没有像干摩擦那样出现起始摩擦系数较低的现象。 μ 除偶然跳动外, 基本都较稳定。其中纯 UHMWPE 样品的 μ 最高, 6% La_2O_3 /UHMWPE 复合材料的 μ 最低。对于磨损率, 无论是干摩擦还是有磨粒磨损, 纯 UHMWPE 和 15% La_2O_3 /UHMWPE 复合材料都高, 6% La_2O_3 /UHMWPE 复合材料的磨损率最低。

2.2.7 与聚丙烯(PP)混合 Liu 等^[39]把 UHMWPE 与 PP 混合制得的样品与纯 UHMWPE 比较。当纯 UHMWPE 与不锈钢摩擦时,表面生成氧化过渡膜。但是 UHMWPE/PP 与不锈钢摩擦时,滑动表面没有过渡膜,而是细小的粉末。存在于摩擦表面的 UHMWPE/PP 碎屑起到了滚动润滑的作用,因此使摩擦磨损系数降低。当 PP 含量低于 25%(wt)时,聚合物的磨擦系数和磨损宽度随聚丙烯含量增加而降低。进一步增加 PP 含量,摩擦系数迅速上升,混合物的磨损宽度也增加。Hashmi 等^[40]发现 PP 的加入使耐磨性能明显提高,而且通过降低摩擦热控制关节表面温度升高。

2.2.8 粉煤灰玻璃微球填充 在实验条件为无油润滑,当填充物从 5%开始,按照每次递增 5%的规律逐次添加,直至递增到 20%^[41]。从试验实际情况看,粉煤灰玻璃微珠加入量的变化对 UHMWPE 体系的摩擦系数变化的影响极小,甚至可以说几乎没有影响。在体系中按照前所述的规律加入了粉煤灰玻璃微珠后,随着粉煤灰玻璃微珠加入量的递增,体系的耐磨性能明显改善,而且,体系的磨耗量几乎是随着粉煤灰玻璃微珠填充量的增加而相应比例地减小,也就是说,在一定条件范围下,当材料中填充了一定比例的粉煤灰玻璃微珠,不仅改善了加工性能,还增加了材料耐磨性,当然也大大降低了成本,此可谓一举三得。

2.2.9 α -生育酚填充^[42] 离子辐射后 UHMWPE 交联度增加,高度交联的 UHMWPE 与亲脂性抗氧化剂 α -生育酚混合后的耐磨能力可以与熔融后高度交联的 UHMWPE 相比。而且由于抗疲劳性增加,这就可以使低磨损交联 UHMWPE 在高压矫正器械中应用,延长移植关节的寿命。

2.2.10 DLC 涂覆^[43] 未改性的 UHMWPE、用 DLC 涂覆且预先有碳离子注入的 UHMWPE 和用 DLC 涂覆但预先没有碳离子注入的 UHMWPE 这三种样品下与未镀层的 Co-Cr-Mo 合金对磨材料进行对磨比较。试验在模拟人体内环境进行。未改性的 UHMWPE 摩擦系数最低,近似 0.05,两种用 DLC 涂覆的 UHMWPE 摩擦系数在 0.12 与 0.16 之间,大约是未改性 UHMWPE 的两到三倍。测试三种样品的滑动距离为 1.2km 时,由于用 DLC 涂覆聚合物摩擦面的耐磨性显著提高,表面几乎看不到磨损痕迹。两种用 DLC 涂覆的聚合物(有离子注入和没有离子注入)的摩擦学行为明显不同。用 DLC 涂覆的聚合物的平均摩擦系数分别在 0.156 和 0.122 左右。在摩擦开始阶段,可能是由于铰接端的形态不同,用 DLC 涂覆且有碳离子注入的 UHMWPE 摩擦系数波动很大。

总的来说,DLC 涂覆不能降低材料的摩擦系数,但在一定程度上提高耐磨性,DLC 涂覆有碳离子注入的复合材料耐磨性差于没有碳离子注入的复合材料。

3 结语

对 UHMWPE 及其复合材料的摩擦学性能,填料、相对滑动速度、载荷、磨损时间、温度及对磨材料等因素有这不同程度的影响。尤其是填料的影响,用各种无机填料进行改性不仅可以提高材料的摩擦磨损性能,还可以降低成本。UHMWPE 基复合材料在医学上的应用越来越多,主要用于关节的移植,要求材料具有良好的生物相容性及耐磨性。因此,随着技术的不断发展,加强 UHMWPE 基复合材料在医学上的研究应用必将有重大突破。

参考文献:

- [1] Xie X L, Tang C Y, Kathy Y Y, et al. *Biomaterials*, 2003, 24, 1889~1896.
- [2] Valenza A, Visco A M, Torrisi L, et al. *Polymer*, 2004, 45, 1707~1715.
- [3] Ge S R, Wang Q L, Zhang D K, et al. *Wear*, 2003, 255, 1069~1075.
- [4] Shi W, Li X Y, Dong H. *Wear*, 2001, 250, 544~552.
- [5] Xiong D S, Jin Z M. *Surf Coat Technol*, 2004, 182, 149~155.
- [6] 熊党生. *生物医学工程学杂志*, 2003, 20(4), 583~585.
- [7] Chen J Sh, Zhu F Y, Pan H Ch, et al. *Nucl Instr and Meth*, 2000, 169, 26~30.
- [8] Kang P H, Nho Y C. *Radi Phys Chem*, 2001, 60, 79~87.
- [9] Torrisi L, Visco A M, Valenza A. *Radi Effe and Defe Solids*, 2003, 158(9), 621~633.
- [10] Xiong D S. *Mater Lett*, 2004, 59, 175~179.

[11] Tong J, Ma Y, Jiang M. Wear, 2003, 255, 734~741.

[12] Gong G F, Yang H Y, Fu X. Wear, 2004, 256, 88~94.

[13] Xiong D S, Ge S R. Wear, 2001, 250, 242~245.

[14] 刘功德, 李惠林. 摩擦学学报, 2004, 24(1), 21~24.

[15] 何春霞, 丁为民, 史丽萍. 摩擦学学报, 2004, 24(5), 453~456.

[16] 熊党生. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(1), 129~132.

[17] Park H J, Kwak S Y, Kwak S. Macro Chem and Phys, 2005, 206(9), 945~950 .

[18] Zoo, Y S, An J W, Lim D P, et al. Tribol Lett, 2004, 16(4), 305~309.

[19] Zhang M, James S P, King R, et al. Biom Sci Instrum, 40, 13~17, 2004.

[20] Zhou J, Chakravartula A, Pruitt L, et al. J Tribol, 2004, 126(2), 386~394.

[21] Liao Y S, McNulty D, Hanes M. Wear, 2003, 255, 1051~1056.

[22] Gispert M P, Serro A P, Colaco R, et al. Wear, 2006, 260, 149~158.

[23] Yao J Q, Laurent M P, Johnson T S, et al. Wear, 2003, 255(1), 780~784.

[24] Xiong D sh, Ge Sh R. Wear, 2001, 250~251(Pt. 1), 242~245.

[25] Mazzucco D, Spector M. Wear, 2003, 254, 514~522.

[26] Chawan A D, Chakravartula A M, Zhou J, et al. Mater Rese Soci Symp Proc, 2002, 724, 95~100.

[27] Cho H J, Wei W J, Kao H C, et al. Mater Chem Phys, 2004, 88, 9~16.

[28] 郭治天, 熊党生, 荡世荣. 理化检验-物理分册, 2001, 37(9), 369~372.

[29] Shi W, Dong H, Bell T. Mater Sci Eng A, 2000, 291, 27~36.

[30] El-Domiaty A, El-Fadaly M, Nassef A E. J Mater Eng and Perf, 2002, 11(5), 577~583.

[31] Liao Y S, Lu Z, Campbell P, et al. Key Eng Mater, 2002, 218~220 (Bioceramics-14), 525~530.

[32] Turell M, Wang A, Bellare A. Wear, 2003, 255, 1034~1039.

[33] Liu C Z, Ren L Q, Tong J, et al. Wear, 2002, 253, 878~884.

[34] Schwenke T, Borgstede L L, Schneider E, et al. Wear, 2005, 259, 926~932.

[35] Gul R M, McGarry F J, Bragdon C R, et al. Biomaterials, 2003, 24, 3193~3199.

[36] Wang A. Wear, 2001, 248, 38~47.

[37] Zhu C, Jacobs O, Jaskulka R, et al. Polym Test, 2004, 23, 665~673.

[38] Li C X, Bell T. J Mater Proc Technol, 2005, 168, 219~224.

[39] Liu G D, Chen Y Z, Li H L. Wear, 2004, 256, 1088~1094.

[40] Hashmi S A R, Somit N, Anuradha P, et al. Wear, 2001, 247, 9~14.

[41] 曹民干, 陶梦山. 塑料, 2004, 33(2), 76~79.

[42] Ebru O, Keith K Wannomae N H, et al. Biomaterials, 2004, 25, 5515~5522.

[43] Sheeja D, Tay B K, Nung L N. Surf Coat Technol, 2005, 190, 231~237.

Progress of Friction and Wear Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites

HUANG Li WANG Chen LI Xiao-yu *

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract:An overview of the influencing factor to the tribological properties of ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE) and the modification methods is presented. To sum up, the influencing factor conclude the kinds of filler, lubricant, contact face, sliding track, operating parameter and some other factors. Physical and chemical method can better the tribology properties.

Key words:Medical biomaterials; Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE); Friction; Wear