

# Ultra-High Wear Resistant Polyethylenes

A dissertation submitted to the  
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by  
Lorenz Martin Brunner  
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH  
born July 6, 1975  
citizen of Brunnadern and Wil, SG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner  
Prof. Nicholas D. Spencer, co-examiner  
Dr. Ude Scheunemann, co-examiner  
Dr. Theo A. Tervoort, co-examiner

Zürich, 2006

## Summary

The present thesis is concerned with processing and abrasive wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and lower molecular weight PE. UHMWPE offers a broad spectrum of excellent properties, such as the highest abrasion resistance and impact toughness of any polymer known today, but at the same time is limited in its applications due to its “intractability” resulting from the very high melt-viscosity associated with the very long-chain nature of this material. Therefore, it has been the objective of this thesis to optimize both processing procedure and macromolecular architecture to obtain materials with a significantly enhanced matrix of processability and mechanical characteristics.

First, the detailed relation between the processing conditions and the abrasive wear resistance of UHMWPE was elucidated. For this purpose, commercial-grade UHMWPE powder was processed according to a variety of different procedures and, subsequently, the wear coefficients of the objects produced were determined employing a micro-scale abrasive wear apparatus. It was shown that the primary requirement for achieving high abrasion resistance is the complete absence of oxygen during processing of UHMWPE reactor powder. Further, a new compression molding method was presented by introducing an additional precompacting step, conducted below the melting temperature of the polymer, to the usual compression molding routine. Although the wear resistance of UHMWPE was not significantly improved by application of this step, the Charpy impact strength and the fatigue crack resistance were enhanced due to a more homogeneous structure of these samples. Furthermore, it was shown that radiation sterilization or crosslinking is highly detrimental for the fracture properties of UHMWPE.

The influence of the entanglement density, prior to and after processing, on the abrasive wear resistance of UHMWPE was also evaluated. The difference in wear coefficients of initially, i.e. pre-sintered, completely entangled (i.e. melt-crystallized powder) or highly disentangled

---

(solution-crystallized films) material was only moderate after sintering under identical conditions. Furthermore, wear tests of solution-crystallized films produced from different concentrations revealed that the number of effective physical crosslinks per macromolecular chain is not the only factor that governs their wear resistance. The macroscopic deformation behavior, which changed from ductile to brittle at a molecular-weight-dependent critical entanglement density, eclipsed the influence of the latter for samples produced from solutions below that threshold. For samples displaying ductile behavior, however, the number of effective physical crosslinks per chain proved to be the only factor governing the abrasive wear resistance, as previously postulated.

In a study of a variety of different linear polyethylenes and ethylene copolymers of medium molecular weight, the abrasive wear resistance of UHMWPE, reported to be the highest of any polymer known to date, was exceeded by that of several samples examined. Requirements for such ultra-high abrasive wear resistance were determined to be a low polydispersity and the presence of minor amounts (~1 mol%) of comonomer, such as propene or hexene, in the polyethylene backbone. It was demonstrated that some of these unique materials exhibit molecular weights that allow for melt-processing at modest shear rates, providing a most desirable combination of excellent wear resistance and outstanding melt-flow characteristics. These polyethylene grades show a high potential for replacing UHMWPE in industrial applications where a high resistance to abrasive wear is required and might significantly expand the range of process technologies that can be employed and product forms produced.

Finally, an improved micro-scale abrasive wear apparatus was introduced. The new equipment was based on a previous device, but featured a range of novel options, including on-line wear and friction-force measurements. The new micro-scale abrasive wear apparatus combines the advantages of the ball-cratering procedure – small sample size, reproducibility and three-body wear – with new features and a stable and user-friendly design.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Verarbeitung und dem abrasiven Verschleiss von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) und Polyethylenen mit niedrigerem Molekulargewicht. UHMWPE besitzt ein breites Spektrum an herausragenden Eigenschaften, wie zum Beispiel die höchste Verschleissbeständigkeit und Schlagzähigkeit aller bis heute bekannten Kunststoffe. Wegen seiner limitierten Verarbeitbarkeit, dessen Ursache die hohe Schmelzviskosität aufgrund seiner extrem langen Molekülketten ist, sind die Anwendungen von UHMWPE aber begrenzt. Darum bestand das Ziel dieser Doktorarbeit in der Optimierung sowohl des Verarbeitungsverfahrens als auch der makromolekularen Architektur, um Materialien mit wesentlich besserer Verarbeitbarkeit und erhöhten mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

Zuerst wurde versucht, den Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die abrasive Verschleissbeständigkeit von UHMWPE zu klären. Dazu wurde kommerziell erhältliches UHMWPE Pulver auf verschiedenste Art und Weise verarbeitet und anschliessend auf einem Mikro-Verschleisstester die Verschleisskoeffizienten der erhaltenen Proben bestimmt. Als wichtigste Voraussetzung für hohe Verschleissbeständigkeit erwies sich der vollständige Ausschluss von Sauerstoff während der Verarbeitung von UHMWPE Pulver. Des Weiteren wurde ein neues Pressverfahren vorgestellt, bei welchem ein, verglichen mit der gewöhnlichen Methode, zusätzlicher Vorkompaktierschritt unterhalb der Polymerschmelztemperatur eingebaut wurde. Obwohl die Verschleissbeständigkeit durch die Einführung dieses Schrittes nicht signifikant erhöht wurde, konnte, aufgrund der homogeneren Struktur dieser Proben, eine geringe Verbesserung des Ermüdungsrisswachstums und der Schlagzähigkeit festgestellt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass Sterilisation und Vernetzung mittels energiereicher Strahlung höchst schädlich ist für die Brucheigenschaften von UHMWPE.

Der Einfluss der Verschlaufungsdichte vor und nach der Verarbeitung auf die Verschleissbeständigkeit von UHMWPE wurde ebenfalls untersucht. Der Unterschied im Verschleisskoeffizient von ursprünglich komplett verschlauftem (aus der Schmelze kristallisiertes Pulver) und entschlauftem (aus verdünnter Lösung kristallisierte Filme) Material erwies sich, nach Sintern unter identischen Bedingungen, als gering. Darüber hinaus wurde an Verschleissversuchen von lösungskristallisierten Proben gezeigt, dass die Anzahl physischer Verschlaufungen pro Makromolekül nicht der einzige Faktor darstellt, welcher deren Verschleissfestigkeit bestimmt. Das makroskopische Verformungsverhalten, welches sich bei einer molekulargewichtsabhängigen, kritischen Verschlaufungsdichte von duktil zu spröde ändert, überdeckte den Einfluss der letztgenannten für Proben aus Lösungen unterhalb dieses kritischen Grenzwertes. Wie bereits früher postuliert, blieb für Proben mit duktilem Verformungsverhalten die Anzahl physischer Verschlaufungen pro Makromolekül jedoch der einzige Faktor, welcher deren abrasives Verschleissverhalten bestimmt.

Bei der Untersuchung einer Vielzahl linearer Polyethylene und Ethylen-Copolymere mit mittlerem Molekulargewicht wurde die Verschleissfestigkeit von UHMWPE, bisher als die höchste aller Kunststoffe bekannt, von mehreren Proben übertroffen. Enge Molekulargewichtsverteilung und kleine Anteile an Comonomeren (~1 mol%), wie zum Beispiel Propen oder Hexen, in der Polymerhauptkette erwiesen sich als Voraussetzungen für solch ultra-hohe Verschleissfestigkeit. Es wurde gezeigt, dass einige dieser einzigartigen Materialien Molekulargewichte besitzen, welche Schmelzverarbeitung bei moderaten Schergeschwindigkeiten erlauben, was zur wünschenswerten Kombination aus hervorragender Verschleissbeständigkeit und ausgezeichneten Flieseigenschaften der Schmelze führt. Solche Polyethylene besitzen ein grosses Potenzial, um UHMWPE in industriellen Anwendungen, wo hohe Beständigkeit gegen abrasiven Verschleiss gefordert ist, zu ersetzen und könnten die Möglichkeiten der Verarbeitung und der Produktformen deutlich erweitern.

Zum Schluss wurde ein verbesserter Mikro-Verschleisstester vorgestellt. Die neue Apparatur basierte auf einem vorgängigen Modell, bot jedoch eine Reihe neuer Optionen, einschliesslich on-line Verschleiss- und Reibungskraftmessung. Der neue Mikro-Verschleisstester kombiniert die Vorteile der Kugel-Kraterbildung-Methode – kleine Probenabmessungen, Reproduzierbarkeit und Dreikörperverschleiss – mit neuen Optionen und einer stabilen, benutzerfreundlichen Konstruktion.