

人工关节超高分子量聚乙烯表面改性对生物摩擦学性能影响现状

丁洁, 潘育松

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

【摘要】 超高分子量聚乙烯人工关节的摩擦磨损是导致人工关节失效的主要原因之一。根据表面改性方法的机理, 采用多种改性方法使超高分子量聚乙烯减摩抗磨性能得到了提高, 同时对超高分子量聚乙烯材料的内部结构和性能未造成损害; 在工艺上, 表面改性方法的工艺条件易于控制, 操作简单。但是, 辐射交联反应时间过长, 材料会氧化脆裂; 表面接枝的单体自身均聚严重; 离子注入方法的注入层很薄, 容易被破坏, 仍需要进一步改善。为优化超高分子量聚乙烯人工替换关节耐磨性能的研究提供参考。目前, 对该材料研究主要在耐磨性、关节面磨屑问题、强度等方面, 同时在临床试验中的应用也一直是研究的焦点, 具有广阔的发展前景。

【关键词】 人工关节; 分子量; 聚乙烯; 摩擦

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0034.2017.12.019

Effect of surface modification on biotribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene artificial joints

DING Jie and PAN Yu-song. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China

ABSTRACT Friction and wear of ultra-high molecular weight polyethylene is a major cause of artificial joint failure. According to mechanism of surface modification method, friction reduction and wear-resistance properties of UHMWPE were improve by several kinds of surface modification methods. Meanwhile, this do not damage the internal structure and properties of UHMWPE. In the process, condition is easy to control and operation is simple. However, reaction time of radiation crosslinking method is too long, the material will be oxidized embrittlement; Monomer itself homopolymerization are seriously in the process of surface grafting; The injection layer of ion implantation methods is very thin and easy to be destroyed. Objective in order to provide a reference for further research on the biotribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene artificial joints. At present, as the researches of UHMWPE material main focus on abrasion resistance, and application in the clinical trial is the focus of research, it has a wide prospect in the future.

KEYWORDS Artificial joint; Molecular weight; Polyethylene; Friction

Zhongguo Gu Shang/China J Orthop Trauma, 2017, 30(12): 1171-1174 www.zgszsz.com

超高分子量聚乙烯 (ultra-high molecular weight pe, UHMW-PE) 是一种线型结构的热塑性工程塑料, 最早由美国 Allied Chemical 公司于 1957 年实现工业化^[1]。UHMW-PE 极高的分子量 (分子量在 150 万以上) 赋予了其他聚乙烯所不具有的优异使用性能。其具有优良的耐冲击、耐磨损、耐低温、耐化学腐蚀、自润滑性能及卫生无毒等综合性能, 同时具备优异的化学稳定性和生物相容性, 使它作为人工关节材料在医疗领域得到广泛应用^[2]。但是, 临床研究发现, UHMW-PE 人工置换关节磨损所产生的磨屑是

导致假体无菌松动^[3]、失效和骨溶解的主要原因之一。由此可见, 有效改善 UHMW-PE 的生物摩擦磨损性能是提高 UHMW-PE 人工关节使用寿命的关键。本文对目前 UHMW-PE 人工关节材料表面改性技术进行了综合评述。

1 辐射交联

辐照交联是利用高能射线与物质相互作用产生的物理、化学和生物效应, 使聚合物的线性结构通过化学键交联变成具有三维空间的网络结构, 导致材料表面刚化, 从而有利于提高聚合物的摩擦性能。

Tcherdyntsev 等^[4]研究辐射强度对 UHMW-PE 摩擦学性能的影响, 结果表明, UHMW-PE 生物摩擦学性能随辐照强度的增加呈现出先上升后下降的变化趋势。当辐照强度在 5~20 Mrad 时, 材料的摩擦系数和磨损率随着辐射强度的增加而下降; 当辐照强

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 51175004)

Fund program: Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51175004)

通讯作者: 潘育松 E-mail: yusongpan@163.com

Corresponding author: PAN Yu-song E-mail: yusongpan@163.com

度进一步提高时, UHMW-PE 的磨损率急剧增大, 甚至超过了未进行辐照的 UHMW-PE。Deng 等^[7]系统研究辐射强度对 UHMW-PE 氧化性能的影响变化规律。结果显示, 当材料表面具有低的氧化指数 ($OI < 1$) 时, 材料的磨损率主要由辐射强度决定 (即交联密度), 其磨损机制包括在不同的辐射剂量下黏着磨损、塑性变形和疲劳磨损; 当材料氧化指数处于中间水平 ($1 < OI < 3$) 时, 材料的磨损率由氧化指数控制, 其磨损机制是疲劳磨损。当材料表面具有高的氧化指数 ($OI > 3$) 时, 材料的抗磨损性能严重恶化, 其磨损机制为疲劳断裂。此外, 当辐照强度 > 200 kgy 时, 能够有效提高 UHMW-PE 的抗氧化降解性能, 从而大大增强 UHMW-PE 的耐磨性和机械性能, 提高其在人工关节中的使用寿命。

由此可知, 材料经辐照处理后, 一方面 UHMW-PE 分子中的共价键断裂形成自由基, 然后无定形相区的自由基相互结合形成交联结构, 但是辐射交联度远远高于键的断裂, 因此能够形成较高的交联密度, 从而使其耐磨性得到改善; 另一方面在晶区内会残留自由基, 自由基易与氧反应生而被氧化, 从而会引起材料的氧化脆裂, 导致材料抗疲劳性能和表面硬度等物理性能下降, 使得材料的力学性能恶化。

辐射处理优点是其工艺条件易于控制, 能够有效改善 UHMW-PE 的摩擦性能, 但是过高的交联会对 UHMW-PE 的极限抗张强度、屈服力、抗疲劳度、可延展性产生不利的影响, 同时也会导致材料的氧化而脆裂。

2 表面接枝

通过辐射引发使得材料表面产生游离基, 然后单体与产生的游离基反应, 接枝产物的性能取决于新链的结构组成, 能够在保留材料的优良特性的基础上, 使材料表面功能化。通过接枝具有亲水和润滑性的单体, 能够使材料表面具有润滑作用, 从而达到减摩抗磨的作用。

Xiong 等^[6]利用紫外线辐照在 UHMW-PE 表面接枝具有仿生润滑功能的 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱 (PMPC), 使其表面形成类似于蛋白多糖 (在天然关节中起着吸水 and 润滑功能) 的薄层, 高度水化的 PMPC 层在关节处提供有效的润滑作用, 实验结果表明接枝后的 UHMW-PE 的摩擦系数明显低于未经处理的 UHMW-PE。其在蒸馏水和盐水中的磨损率分别降低了 37% 和 46%。Deng 等^[7]通过紫外线引发把两性离子 3-(甲基丙烯酰氨基)丙基-二甲基(3-磺酸丙基)氢氧化铵 (MPDSA) 单体接枝到超高分子量聚乙烯。该单体含有亲水及抗蛋白质污染基团, 有助于在材料表面形成润滑膜, 从而改善

UHMW-PE 表面的润滑性, 在水性润滑剂中, 改性后的样品摩擦系数低于未经处理的 UHMW-PE, 并随着滑动周期的增加, 改性后的 UHMW-PE 材料的摩擦系数较为稳定。随着单体浓度的增加, 接枝后的超高分子量聚乙烯在蒸馏水和盐水中磨损率逐渐减少。李东亮等^[8]利用紫外光引发聚合把全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯共聚物 (PFAMAE) 单体接枝到 UHMW-PE 上。在干摩擦条件下, 未接枝的 UHMW-PE 的摩擦系数为 0.28, 而接枝改性后的 UHMW-PE 的减小到 0.23; 磨损率也从接枝前的 $1.29 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 降低至改性后的 $4.11 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

表面接枝是通过辐射引发在超高分子量聚乙烯表面接枝一种单体, 在材料表面形成一层活性基团的过渡层, 通过范德华力吸收水分形成水化层, 提高材料表面润滑的性质; 而且, 在摩擦运动过程中产生的剪切力作用下, 表面的聚合物水化层不易剥落, 从而达到减摩抗磨的作用。该方法的特点是操作简单, 自由基的利用比较完全, 单体选择性大, 反应条件易于控制, 能够保留二者的优良性能, 但是反应需时间较长, 且单体自身均聚严重。

3 离子注入

高能离子的注入促使超高分子量聚乙烯大分子链断裂产生自由基, 这些自由基重新相互结合形成复杂的交联结构。可以显著提高材料弹性模量和表面硬度, 改善抗磨损性能。离子注入的离子种类有 O^+ 、 N^+ 、 Ar^+ 、 C^{+9-10} 等。

Perni 等^[11]利用氦/氧低温等离子体处理 UHMW-PE, 实验证明在不影响材料细胞相容性的条件下, 其磨损系数几乎是未进行处理的 UHMW-PE 的一半。这是由于在低温等离子体引发聚乙烯链进行高密度交联。由于交联程度越高, 材料的表面刚度越强, 从而增强了材料的抗磨损性能。Pei 等^[12]研究了不同能量的氧离子体对 UHMW-PE 摩擦性能的影响, 该实验还利用脉冲偏压帘栅技术在不同负偏压条件下为氧离子提供一个加速电场。经加速的氧离子能够增加 UHMW-PE 的交联程度, 使表面形成硬化层。理论上, 交联密度的增加导致表面硬化, 有助于改善抗磨损性能, 而材料的氧化率增加可能导致材料脆化, 降低磨料阻力。因此, 相对于在 -300 V 和 -500 V 条件下, UHMW-PE 在 -100 V 条件下, 摩擦性能更好。Binnur 等^[13]通过微波诱导氩等离子体分别对 UHMW-PE 和维生素 E 稳定的 UHMW-PE (VE-UHMW-PE) 进行表面改性, 通过对比实验结果显示, 氩等离子体明显提高了两者的表面润湿性和耐磨性; UHMWPE 的摩擦系数显著降低, 但 VE-UHMW-PE 的摩擦系数下降幅度却比 UHMW-PE 少。

离子注入引发了 UHMW-PE 链断裂而产生自由基,这些自由基相互结合,使得材料表面形成复杂的交联结构,有利于提高其表面的内聚强度,改善抗磨性能。此外,材料表面化学键断裂时,部分氢被溅射溢出,导致材料表面碳化而形成类金刚石结构,增强了 UHMW-PE 表面硬度,有利于减少摩擦磨损。离子注入的成本低,效率高,操作简便,改性的程度可以通过工艺条件进行控制,对 UHMW-PE 的内部结构和性能损害少,且对所改性的材料无严格要求,可以是任何性质、任何形状的材料。但是其注入层很薄,一旦被破坏,基体将会暴露并参与摩擦。

4 生物抗氧化剂

生物抗氧化剂具有良好的生物相容性,不会损害生物机体,因此,这种抗氧化剂已被逐渐应用到仿生材料中来提高材料性能^[14]。通常向 UHMW-PE 引入方式有两种:一种是 UHMW-PE 和抗氧化剂先进行共混后。在进行模压成型和辐照交联^[15],另一种方式是 UHMW-PE 先进行模压成型和辐照交联,再添加生物抗氧化剂。

Fu 等^[16]在研究中,把浓度为 0.1 wt% 和 0.2 wt% 的维生素 E 分别加入 UHMW-PE,并在 30 °C 和 32 °C 下融化 5 h,然后在 150 kGy 的强度下进行辐照交联。与未加入维生素 E 的 UHMW-PE 相比,当交联密度相同时,经维生素 E 改性的 UHMW-PE 的磨损率明显低于未经改性的 UHMW-PE 的磨损率。Shen 等^[17]把没食子酸(GA)和十二烷基酸酯(DG) 2 个天然多酚加入 UHMW-PE 中,然后进行过辐射交联,这 2 种添加剂每个都含有 3 个羟基组,因此,在较高的温度下能够有效地防止辐照 UHMW-PE 中的不良氧化,这些多酚类物质相比较维生素 E 而言,并不会抑制材料的交联。摩擦实验结果显示,这些材料比高度交联和重融的 UHMW-PE 具有优越的耐摩擦性能。Oral 等^[18]实验证实辐照下添加的维生素 E 大量嫁接到 UHMW-PE 上,而对材料的摩擦性能产生影响,同时进一步研究辐照温度的影响,结果表明适当的辐照温度下维生素 E 与 UHMW-PE 的混合物的磨损率比在室温下辐照的显著减少。这是由于维生素 E 接枝到 UHMW-PE 减少了被洗脱的可能性,增加其长期的稳定性,而适当的辐照温度能够更好的保护在聚合物上维生素 E 的活性,还增加 UHMW-PE 交联效率从而减少 UHMW-PE 的磨损^[19]。

天然的生物抗氧化剂的添加不仅不影响材料的本身的性质,还可以长时间捕捉 UHMW-PE 内的残留自由基,从分子水平有效阻止材料的不良氧化,较长时间保持材料的力学性能和耐磨性,但维生素 E 会不同程度抑制 UHMW-PE 辐照交联^[20],而没食子

酸和十二烷基酸酯几乎没有抑制作用。

5 表面图案化

为了提高超高分子量的摩擦性能,研究发现光滑的 UHMW-PE 表面接触摩擦是不能够减少磨损^[21]。UHMW-EP 表面图案化被认为是一种提高机械部件的摩擦学性能可行的方法,该方法是利用激光材料摩擦接触面制造出一系列的微孔。

Zhang 等^[22]研究了不同的孔隙形状在 UHMW-PE 表面对其摩擦磨损的影响,研究采用了圆形、矩形、正方形和三角形 4 种不同的表面纹理进行测试,结果表明无量纲平均摩擦分别减少了 8.1%、8.5%、7.9% 和 7.3%。由此可以得出表面图案化有效地减少了材料的磨损,矩形表面纹理相比于其他几何图形具有优越的特性。Zhang 等^[23]研究表面图案化对 UHMW-PE 的影响,结果显示微尺寸表面纹理可以显著减少摩擦磨损;同时还研究了不同参数的微孔对摩擦学性能的影响,结果显示在不同的负载速度条件下,最优参数的微孔对材料的摩擦系数减少率高达 66.7%~85.7%;UHMW-PE 表面具有密度为 29.9%,直径 50 μm,深度 15 μm 的孔隙对摩擦性能的改善效果最为显著,其摩擦磨损为表面光滑材料的 35.5%。Sagbas 等^[24]以维生素 E 和 UHMW-PE 混合材料制备的髌臼作为研究对象,进行表面图案化,在不同的负载条件下,测量接触面表面摩擦温度的升高率。结果显示,具有表面图案化的材料表面的温度比表面光滑的材料上升率低,由此得出,具有表面图案的人工关节材料有助于减少滑动摩擦加热表面从而有助于改善摩擦性能。

材料表面图案化,其表面的微孔有利于减少接触面的摩擦温度,具有储润滑油和供液功能,增加了额外的润滑剂空间,改善润滑条件,同时增强了水动力效应从而改善改善润滑膜的承载力,可以有效降低磨损量;而摩擦产生的磨屑能够随着润滑剂进入孔隙内,减少磨粒磨损;且不同形状的微孔具有不同的减摩效果。

6 展望

为了提高超高分子量聚乙烯人工替换关节的使用寿命,许多学者通过辐射交联、表面接枝、离子注入等多种表面改性方法有效的改善了 UHMW-PE 的减摩抗磨性能。不同的改性方法,其提高耐摩擦性能的机制不同,在众多试验中,大多以单一的改性方法作为研究对象,很少考虑多种改性方法耦合作用的实验效果。作为人工关节的材料,其研究水平与临床应用仍存在相当大的差距,人体关节具有复杂的润滑机制和运动系统,实验中所使用的润滑介质以及摩擦模拟测试与人体关节都相差甚远,实验结果与

临床结果存在较大的差异。因此,需要在近似人体复杂生理环境下更深一步的研究。如今,面对市场的需求,对人工关节置换材料性能的要求越来越高,研究并开发具有高性能的新型材料,是人工关节材料发展的重要方向。对减少患者痛苦,提高患者的生活质量有着十分深远的意义。

参考文献

- [1] 陈战,王家序,秦大同. 超高分子量聚乙烯基本性能及改性与应用研究[J]. 润滑与密封,2001,(5):54-57.
CHEN Z,WANG JX,QIN DT. Study on properties and application of ultra high molecular weight polyethylene[J]. Run Hua Yu Mi Feng,2001,(5):54-57. Chinese.
- [2] 吴骁,何本祥,檀亚军. 髋关节假体材料的分类及应用进展[J]. 中国骨伤,2016,19(3):283-288.
WU X,HE BX,TAN YJ. Progress on classification and application of artificial hip joint materials[J]. Zhongguo Gu Shang/China J Orthop Trauma,2016,19(3):283-288. Chinese with abstract in English.
- [3] 刘国印,赵建宁,王瑞. 磨损微粒诱导细胞凋亡与无菌性松动的研究进展[J]. 中国骨伤,2013,26(9):791-796.
LIU GY,ZHAO JN,WANG R. Progress on the relationship between wear debris-induced apoptosis and aseptic loosening of prosthesis [J]. Zhongguo Gu Shang/China J Orthop Trauma,2013,26(9):791-796. Chinese with abstract in English.
- [4] Tcherdyntsev VV,Kaloshkin SD,Lunkova AA,et al. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultra-high molecular weight polyethylene and composite materials based on it[J]. J Alloys Compounds,2014,586:S443-S445.
- [5] Zhang L,Yoshinori Sawae,Tetsuo Yamaguchi,et al. Effect of radiation dose on depth-dependent oxidation and wear of shelf-aged gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) [J]. Tribology International,2015,89:78-85.
- [6] Xiong DS,Deng YL,Wang N,et al. Influence of surface PMPC brushes on tribological and biocompatibility properties of UHMWPE[J]. Applied Surface Science,2014,298:56-61.
- [7] Deng YL,Xiong DS,Shao SL. Study on biotribological properties of UHMWPE grafted with MPDSAH[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl,2013,33:1339-1343.
- [8] 李东亮,魏刚,黄亚,等. UHMWPE 的接枝改性及其与 Nano-PTFE 复合材料的摩擦学性能[J]. 塑料工业,2015,43(4):15-18.
LI DL,WEI G,HUANG Y,et al. Graft Modification of UHMWPE and tribologieai properties of the graft UHMWPE composites with Nano-PTFE[J]. Su Liao Gong Ye,2015,43(4):15-18. Chinese.
- [9] 熊党生. 氮离子注入超高分子量聚乙烯的生物摩擦学性能[J]. 中国生物医学工程学,2001,20(4):380-385.
XIONG DS. Biotribological properties of ion implanted UHMWPE [J]. Zhongguo Sheng Wu Yi Xue Gong Cheng Xue,2001,20(4):380-385. Chinese.
- [10] 熊党生. 离子注入超高分子量聚乙烯的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,2004,24(3):244-248.
XIONG DS. Study on tribological properties of ion-implanted Ultra-high-molecular-weight polyethylene[J]. Mo Ca Xue Xue Bao,2004,24(3):244-248. Chinese.
- [11] Perni S,Kong MG,Prokopovich P. Cold atmospheric pressure gas plasma enhances the wear performance of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Acta Biomater,2012,8:1357-1365.
- [12] Pei YN,Xie D,Leng Y,et al. Effects of screen-grid bias voltage on the microstructure and properties of the ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) modified by oxygen plasma[J]. Vacuum,2012,86:1945-1951.
- [13] Binnur Sagbas. Effect of argon plasma surface modification on tribological behavior of biopolymers[J]. Industrial Lubrication and Tribology,2016,68:508-514.
- [14] Fun J,Shen J,GaoG,et al. Natural polyphenol-stabilised highly crosslinked UHMWPE with high mechanical properties and low wear for joint implants[J]. J Materials Chemistry B,2013,1(37):4727-4735.
- [15] Oral E,Godleski Beckos C,Malhi AS,et al. The effects of high dose irradiation on the crosslinking of vitamin E-blended ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. Biomaterials,2008,29(26):3557-3560.
- [16] Fu J,Doshi BN,Oral E,et al. High temperature melted,radiation cross-linked,vitamin E stabilized oxidation resistant UHMWPE with low wear and high impact strength [J]. Polymer,2013,54:199-209.
- [17] Shen J,Costa LG,Xu YH,et al. Stabilization of highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylene with natural polyphenols [J]. Polymer Degradation and Stability,2014,105:197-205.
- [18] Oral E,Neils AL,Rowell SL,et al. Increasing irradiation temperature maximizes vitamin E grafting and wear resistance of ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater,2013,101(3):436-440.
- [19] Shen J,Gao GR,Liu,Xincai,et al. Natural polyphenols enhance stability of crosslinked UHMWPE for joint implants[J]. Clin Orthop Relat Res,2015,473(3):760-766.
- [20] Doshi BN,Fu J,Oral E,et al. Vitamin E can be used to hinder scissioning in radiation crosslinked UHMWPE during high-temperature melting [J]. J Appl Polymer Sci,2015,132(44):42735-42742.
- [21] 熊菲. 基于不同表面纹理的 UHMWPE 磨损仿真研究[D]. 武汉理工大学,2006,1-20.
XIONG F. UHMWPE wear simulation based on different surface texture[D]. Wu Han University of Technology,2006,1-20. Chinese.
- [22] Zhang YL,Zhang XG,Matsoukas G,et al. Numerical study of surface texturing for improving tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Biosurface & Biotribology,2015,1:270-277.
- [23] Zhang B,Huang W,Wang XL. Biomimetic surface design for ultrahigh molecular weight polyethylene to improve the tribological properties[J]. Engineering Tribology,2012,226(8):705-713.
- [24] Sagbas B,Durakbasa MN. Effect of surface patterning on frictional heating of vitamin E blended UHMWPE[J]. Wear,2013,303:313-320.

(收稿日期:2016-11-22 本文编辑:李宜)