

UHMWPE 在人工髋关节中的磨损机制及改性研究^{*}

白银龙 屈树新

(西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室,材料科学与工程学院,成都 610031)

摘要 分析了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)基人工髋关节假体松动失效的主要因素。介绍了 UHMWPE 在人工关节中的磨损机制,以及降低 UHMWPE 磨损最常用的方法,包括辐射交联改性、 α -维 E 抗氧化法、复合增强以及人工关节润滑等。

关键词 超高分子量聚乙烯 人工髋关节 磨损 交联 α -维 E 润滑

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)于 1957 年由美国联合化学公司用齐格勒催化剂首先研制成功^[1],最早由德国赫斯特(HOECHST)公司于 1958 年作为商品出售^[2]。UHMWPE 是一种粘均分子量超过 150 万的线型热塑性工程塑料^[1],结晶度为 39%~75%,密度为 0.932~0.945 g/cm³,具有良好的化学惰性、自润滑性、耐磨性及高冲击韧性^[3]。UHMWPE 还具有优良的生物相容性,已作为生物医用材料被成功地应用于人工髋关节的髋臼、人工膝关节的衬垫,以及组织支架、输血泵等方面。笔者现将 UHMWPE 在人工髋关节中的磨损及改性研究进展作一综述。

1 人工髋关节及假体失效

自从 1938 年 P. Wiles 首次将全髋关节置换术应用到临床以来,全髋关节置换术已经成为治疗髋关节疾病最有效的手段。目前,全世界每年进行约 80 万例全髋关节置换术^[4],我国需要进行全髋关节置换的患者数量在 100 万~150 万,而实际进行全髋关节置换术的患者只有 3 万~5 万^[5]。全髋关节置换术采用金属-金属、金属/陶瓷-聚乙烯、陶瓷-陶瓷等髋关节假体。金属-金属髋关节假体磨损率很低(0.004 mm/a)^[6],但存在应力遮挡效应,且腐蚀产生的金属离子具有细胞毒性,易产生早期骨溶解^[7],长期使用则会产生过敏/过敏反应、自身免疫反应及皮肤疾病^[8]。陶瓷-陶瓷髋臼假体摩擦系数小,耐磨性强(磨损率 0.003 mm/a),但陶瓷假体植入前 3 个月易脆断,且加工工艺极其精密,成本高^[7]。

UHMWPE 具有优异的自润滑性,摩擦系数小,符合 Charnley 型人工髋关节的低摩擦原则,其优异的耐磨性及高冲击韧性也可以降低人工髋关节的磨损及疲劳断裂。1962 年, J. Charnley 将 UHMWPE 作为髋臼衬垫材料应用于人工髋关节假体^[3],经过几十年不断发展, Charnley 低摩擦型髋关节假体成为当前全髋关节置换术中最普遍应用的置换假体^[3]。根据挪威及瑞典全髋关节置换术注册信息显示,在固定良好的情况下,假体 15 年的保存率为 95%。但对于年轻患者,尤其是年龄小于 50 岁的男性患者,假体 13 年的保存率为 67%,而女性患者则降为 61%^[8]。假体失效受很多因素影响,其中假体松动为 52.4%,骨溶解为 10.5%,因此,提高人工髋关节假体寿命的最有效措施就是预防骨溶解及假

体松动^[9]。

目前应用最普遍的 Charnley 低摩擦型髋关节假体为(非)骨水泥固定型金属-聚乙烯假体及陶瓷-聚乙烯假体,磨损率分别为 0.1~0.3、0.05~0.15 mm/a^[7]。人工髋关节的磨损主要发生在关节表面,同时也发生在组件界面,包括假体-骨界面、涂层-骨界面、骨水泥-骨界面、骨水泥-假体界面。磨损产生聚乙烯、金属、陶瓷及骨水泥磨屑,随着髋关节假体使用年限的增长,磨屑积聚于关节部位引起周围组织反应,发生骨溶解,并最终导致假体松动失效。在磨损产生的众多磨屑中,聚乙烯磨屑数量最多,占到全部磨屑体积的 70%~90%,由于不易降解,能够长期存在于周围组织中,而且 90%磨屑尺寸小于 1 μ m,生物活性很高,几乎全部能够被周围组织内的巨噬细胞吞噬,因此在骨溶解中起到了最重要的作用^[10]。人工髋关节假体关节面及界面之间的运动,关节液的流动,还会将聚乙烯磨屑迁移至其它器官,特别是吞噬了磨屑的巨噬细胞积聚于淋巴结内,会导致严重的慢性淋巴细胞炎。

因此,深入了解人工髋关节中 UHMWPE 的磨损机制,研究提高 UHMWPE 的耐磨性的新方法,减少磨屑的产生,降低骨溶解及假体松动的发生,可为延长人工髋关节假体使用寿命提供依据。

2 人工髋关节中 UHMWPE 的磨损机制

UHMWPE 的磨损机制较为复杂,包括粘着磨损、磨粒磨损及疲劳磨损等多个环节,但也有学者证明 UHMWPE 髋臼的主要磨损机制为粘着磨损及磨粒磨损,疲劳磨损的影响不是很显著^[11]。J. Fisher^[12]基于磨损过程中应力场的空间分布,将 Charnley 低摩擦型髋关节假体磨损过程分为以下 3 种:(1)微观磨损。聚合物表面粗糙度(小于 0.03 μ m)小于股骨头表面粗糙度(小于 0.1 μ m)时, UHMWPE 表面产生最小尺度的应力场。在股骨头持续不断的摩擦作用下, UHMWPE 表面发生弹性及塑性形变,直至疲劳失效,产生磨屑。若股骨头表面粗糙度增加,则会产生磨粒磨损。(2)宏观磨损。聚合物表面粗糙度(1~10 μ m)大于股骨头表面粗糙度

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50535050)、教育部重点项目(109137)

收稿日期:2009-08-12

时,聚合物表面相继在弹性及塑性作用和表面摩擦力作用下应力积聚,造成UHMWPE表面应力大于屈服强度。在恒定应力作用下,UHMWPE表面塑性形变破裂。在周期性应力作用下,聚合物表面产生裂纹扩散,表面疲劳,产生大尺寸磨屑($\leq 10\text{ }\mu\text{m}$)。(3)结构失效。这个过程与整体结构应力场有关,不是表面磨损过程。聚合物内应力的空间分布随着接触面积及应力大小、方向的改变而改变,与接触区的几何形状、应力及材料的弹性模量有关。人工髋关节内UHMWPE表面应力小于其疲劳极限及屈服应力,结构分层的几率很小。

UHMWPE磨损与很多因素有关,包括表面粗糙度^[13]、载荷及运动速度^[9]、关节对应面的符合程度及制约程度^[14]及病人的活动程度^[15]等。

3 提高UHMWPE耐磨性的措施

目前提高UHMWPE耐磨性的主要方法有辐射交联法、 α -维E抗氧化法和复合增强法,润滑液的使用也可降低人工髋关节中UHMWPE的磨损。

3.1 辐射交联法

辐射交联可显著降低UHMWPE的粘着磨损及磨粒磨损,是改善UHMWPE耐磨性的有效措施。人工髋关节行使正常功能时,表面UHMWPE链在剪切力方向定向硬化,垂直于硬化方向的应力会造成UHMWPE的磨损破坏。交联就是通过阻碍这种链段定向而实现UHMWPE耐磨性的提高。辐射一方面使UHMWPE的C—C及C—H键断裂形成自由基,无定形相中的自由基相互结合形成交联。另一方面,C—C键断裂导致UHMWPE链的分裂。但辐射交联率远高于链断裂率,从而保证了较高的交联密度^[16]。

剂量小于5 Mrad的 γ 辐射交联UHMWPE已广泛应用于关节组件中,20世纪70年代Oonishi已将100 Mrad γ 辐射交联UHMWPE髌臼应用于临床,并显示了优异的长期临床效果^[17]。R. G. Bitsh等^[18]研究了植入体内5.3年的交联UHMWPE与普通UHMWPE髋关节假体,交联UHMWPE髋关节假体的磨损率相对降低了65%,且没有发现骨溶解现象。R. K. Sethi等^[19]研究发现交联UHMWPE与普通UHMWPE磨屑对巨噬细胞具有相似的生物作用,这就说明交联并没有改变UHMWPE优异的生物相容性。T. Sawano等^[17]研究了辐射剂量对UHMWPE磨损的影响。发现辐射剂量低于20 Mrad时,交联UHMWPE的磨损率随着辐射剂量的增加而减少;辐射剂量高于20 Mrad时,交联UHMWPE的磨损率没有明显差别。分析认为,UHMWPE为半结晶结构,只有无定形区内自由基可以相互结合形成交联,辐射达到一定剂量后,无定形区内自由基数目不再增加,故交联度不再随着辐射剂量的增加而增加。可见,辐射交联存在一个适当的剂量范围,过度提高辐射剂量反而会造成一些不必要的危害。

3.2 α -维E抗氧化法

α -维E是人体内普遍存在的天然物质,占人体内维E含

量的90%,具有抗氧化作用。 α -维E为苯丙呋衍生物,其苯环上的活泼羟基具有还原性,可以吸收过氧化氢自由基中的氢原子,形成维E自由基。维E自由基也可以与过氧化氢自由基结合,因此一个维E可以与两个过氧化自由基反应,起到了重要的抗自由基作用^[20]。

UHMWPE髋关节假体辐射交联后耐磨性得到提高,但是残留于晶区的自由基会与氧反应生成氢过氧化物,易引起UHMWPE髋关节假体氧化脆裂。为了消除辐射残留的自由基,对辐射UHMWPE进行熔融或退火处理是目前最常用的方法。但很多研究证明,辐射后熔融处理降低了UHMWPE的结晶度,从而降低了UHMWPE的强度和抗疲劳性^[16,21]。退火处理虽然对UHMWPE结晶度无影响,但是这一过程并不能除去所有的自由基,仍存在氧化脆裂的可能^[21-22]。

为了避免辐射过程产生的自由基造成UHMWPE髋关节假体氧化脆裂,研究者提出,利用 α -维E的抗氧化性,将其加入到UHMWPE髋关节假体内部就可在不影响交联UHMWPE耐磨性的前提下,降低氧化脆断的可能性,且对其力学性能没有影响。E. Oral等^[20,23-26]通过对 α -维E的加入方式及其对UHMWPE髋关节耐磨性、力学性能的影响和 α -维E在其中的分布及稳定性的研究表明,在惰性气体保护下,加热UHMWPE至略低于熔融点温度,将 α -维E扩散进UHMWPE髌臼内,可以实现一定厚度内 α -维E的分布,抗氧化性能也得到了显著提高(氧化度由 3.74 ± 0.16 降至 0.44 ± 0.06),耐磨性与100 kGy辐射熔融处理的UHMWPE的水平相当,且疲劳强度提高了58%。体外试验结果证明了加入 α -维E抗氧化的可行性和有效性,但还需深入的研究和体内试验为进一步的临床应用提供依据。

3.3 复合增强法

复合增强法是聚合物材料常见的改性方法,根据添加材料的形状大致可分为颗粒增强法和纤维增强法。目前,复合增强UHMWPE还没有临床应用,但在工业生产中应用十分广泛。

颗粒增强法是通过将粒子填料与聚合物复合,来提高其硬度、强度等力学性能。一般情况下,在UHMWPE中填料的最大填充量不得超过30%,经偶联剂处理的填料填充量可以达到50%~75%,其改善程度取决于填料的性质,并和填充量、填料的形态、粒度及其分布以及聚合物的分子量有关^[27]。

锆具有优异的耐腐蚀性和生物相容性。K. Plumlee等^[28]用微米级锆颗粒填充增强UHMWPE。研究表明,UHMWPE填充量为0.10%、20%时,UHMWPE的磨损体积分别为 0.4945 ± 0.0985 、 0.3685 ± 0.0831 、 $0.3109 \pm 0.0385\text{ mm}^3$,冲击韧性分别为 0.105 ± 0.011 、 0.105 ± 0.019 、 $0.082 \pm 0.011\text{ J/mm}^2$,可见锆颗粒填充UHMWPE的磨损显著下降,同时保持了UHMWPE原有的冲击韧性。

铂-锆(Pt-Zr)准晶体(QC)具有硬度高、摩擦系数低、生物相容性良好等优点。C. J. Schwartz等^[29]考察了填充

Pt-Zr 准晶体及交联对 UHMWPE 耐磨性及力学性能的影响。与纯 UHMWPE 相比,交联 UHMWPE 的结晶度、刚度降低,弹性模量下降 30%;Pt-Zr 准晶体填充后与 UHMWPE 形成键合,弹性模量提高了 5%,刚度也升高。交联及填充 Pt-Zr 准晶体 UHMWPE 都降低了磨损体积,无明显差别。可见,填充 Pt-Zr 准晶体可以提高 UHMWPE 的耐磨性,而不影响 UHMWPE 的力学性能。

纤维增强法是通过在聚合物中加入聚丙烯纤维、CaSiO₃ 纤维等,通过调整纤维种类、含量、取向与铺展顺序等使复合材料具有低磨损量和高力学强度。在 UHMWPE 基体中加入短的 UHMWPE 纤维,由于基体和纤维具有相同的化学特征,因此化学相容性好,两组分的界面结合力强,可获得力学性能优良的复合材料。UHMWPE 纤维的加入可使 UHMWPE 的拉伸强度、模量、冲击强度、耐蠕变性大大提高;与纯 UHMWPE 相比,在 UHMWPE 中加入体积分数为 60% 的 UHMWPE 纤维,可使最大应力和模量分别提高 160% 和 60%^[30]。

3.4 人工关节润滑系统

生理条件下,髋关节在滑液润滑作用下摩擦系数很低。骨关节疾病患者进行全髋关节成形术后滑液膜被破坏,人工髋关节的润滑依赖于人工滑液或关节囊液,这些液体与人体滑液具有相似的组分,但流变学性能不同^[31],而且假体材料的力学性能尤其是弹性与天然关节相差甚远,摩擦磨损严重,最终导致假体松动,使人工关节的使用寿命大大降低。使用人工滑液对金属/陶瓷-UHMWPE 髋关节假体进行润滑是降低摩擦磨损、提高使用寿命的重要措施。

N. D. Spencer 等^[31]研究了 UHMWPE 和氧化铝陶瓷对滑液蛋白吸附的选择性。通过牛血清白蛋白、 α 酸性糖蛋白、 α 抗胰蛋白酶润滑条件下 UHMWPE-氧化铝陶瓷的摩擦行为的研究,发现牛血清白蛋白吸附后发生变性,导致界面剪切强度升高,削弱了润滑作用。糖蛋白通过疏水的氨基酸残基与 UHMWPE 结合,静电作用与氧化铝陶瓷结合,亲水的碳水基团暴露于水溶液中,形成一个低剪切强度的液膜,起到很好的润滑作用,且在牛血清白蛋白共存的情况下,也发挥很好的润滑作用。

J. Fisher 等^[32]设计了一种被称为“软垫弹性支撑”结构的髋关节假体。其设计思路为:利用低弹性模量软性薄层材料代替 UHMWPE 衬垫,在应力作用下,这种软弹性材料发生变形以维持支撑面间的润滑膜(50~150 nm),从而起到缓冲作用,有效减少关节材料间的接触应力及摩擦。将高弹性模量聚氨基甲酸酯层通过沟槽机械锁合到金属壳内,再将更薄的低弹性模量聚氨基甲酸酯层粘合到上一层,形成具有弹性模量梯度的软垫臼杯。选用 32 mm 直径氧化锆陶瓷股骨头,“软垫弹性支撑”结构髋关节假体磨损率几乎为零。试验表明“软垫弹性支撑”结构髋关节假体可以显著降低磨损,但其功能与软垫臼杯整合性关系密切,材料界面之间的化学变化及降解对其的影响也不容忽视,而且“软垫弹性支撑”结构髋关节假体的生物稳定性还有待进一步的研究。

4 结语

在过去 40 多年里,UHMWPE 应用于人工髋关节假体中,成功解除了许多骨疾病患者的病痛并发挥了正常的髋关节功能,提高了患者的生活质量。但是,骨溶解及假体松动导致假体失效,患者不得不接受髋关节翻修手术,给患者带来极大的经济负担和心理压力,同时也给社会造成了巨大的医疗压力。近年来,致力于提高 UHMWPE 耐磨性的方法已经取得了良好的体外试验结果,还有待长期临床统计结果,以指导专业人士在提高 UHMWPE 耐磨性方面采取更适合临床的方法。

参考文献

- [1] 王德禧. 国外塑料, 2008, 26(2): 52 - 55.
- [2] 刘秧生. 等. 材料保护, 2004, 37(7): 113 - 116.
- [3] Steven M K, et al. The UHMWPE Handbook [M]. London: Elsevier's Science & Technology Rights Department, 2004: 1 - 2.
- [4] Fisher J. Biomaterials, 2005, 26: 1 271 - 1 286.
- [5] 史正良. 等. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(4): 731 - 734.
- [6] Learmonth L D, et al. Lancet, 2007, 370: 1 508 - 1 509.
- [7] Benazzo F, et al. Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty [C]. Rome: Steinkopff, 2006: 163 - 164.
- [8] Benazzo F, et al. Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty [C]. Rome: Steinkopff, 2006: 135 - 139.
- [9] Burger N D L, et al. Engineering Failure Analysis, 2007, 14: 1329 - 1 345.
- [10] Agarwal S. Current Orthopaedics, 2004, 18: 220 - 221.
- [11] Murali J. J Bone Joint Surg, 1997, 79: 49 - 58.
- [12] Fisher J. Current Orthopaedics, 1994(8): 164 - 169.
- [13] Wang A, et al. Tribology International, 1998, 31: 17 - 33.
- [14] 戴尅戎. 等. 中华外科杂志, 1998, 36(7): 436 - 438.
- [15] Bowsher J G, et al. Wear, 2001, 250: 167 - 179.
- [16] Oral E, et al. Biomaterials, 2006, 27: 917 - 925.
- [17] Sawano T, et al. Journal of Biomechanics, 2006, 39(Suppl 1): 529.
- [18] Bitsh R G, et al. Journal of Biomechanics, 2006, 39(Suppl 1): 37.
- [19] Sethi R K, et al. Biomaterials, 2003, 24: 2 561 - 2 573.
- [20] Oral E, et al. Biomaterials, 2006, 27: 2 434 - 2 439.
- [21] Wannomae K K, et al. The Journal of Arthroplasty, 2006, 21(7): 1 005 - 1 011.
- [22] Oral E, et al. Polymer, 2008, 49: 4 733 - 4 739.
- [23] Oral E, et al. Biomaterials, 2007, 28: 5 225 - 5 237.
- [24] Oral E, et al. Biomaterials, 2005, 26: 6 657 - 6 663.
- [25] Oral E, et al. Biomaterials, 2004, 25: 5 515 - 5 522.
- [26] Wannomae K K, et al. Biomaterials, 2006, 27: 1 980 - 1 987.
- [27] 向东. 化工科技市场, 2006, 29(5): 41 - 45.
- [28] Plumlee K, et al. Wear, 2009, 267: 710 - 717.
- [29] Schwartz C J, et al. Wear, 2007, 263: 1 072 - 1 080.
- [30] 葛世荣. 等. 塑料工业, 2006, 34(11): 1 - 3.

[31] Spencer N D, et al. Biomaterials, 2009, 30: 2072 - 2 078.

[32] Fisher J, et al. Journal of Biomechanics, 1998, 31: 363 - 369.

WEAR MECHANISM AND MODIFICATION OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE IN ARTIFICIAL HIP JOINT

Bai Yinlong, Qu Shuxin

(Key Lab of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,

Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

ABSTRACT The main factors of ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE) artificial hip joint invalidation were analyzed. The wear mechanism of UHMWPE artificial hip joint was introduced, and the most frequently used solutions which could reduce the wear of UHMWPE, involving irradiated cross-linking modification, α -tocopherol anti-oxidation, composite enhancement and lubrication were presented.

KEYWORDS UHMWPE, artificial hip joint, wear, crosslinking, α -tocopherol, lubrication

上海锦湖日丽塑料有限公司

上海锦湖日丽塑料有限公司最新推出免喷涂特殊色彩效果材料,包括金属珠光效果、金属闪烁效果、半透闪烁效果三个系列,基材覆盖 ABS、PC/ABS、PMMA/ABS,具有环保、节能、高效、便于回收的特点,该材料已在空调装饰板、格栅和洗衣机盖板等部件上得到了成功应用。

为使塑料制品获得各种色彩的外观效果,通常需要采用喷涂的方法来实现。但是,喷涂工艺的生产工序复杂,成品良好率低且成本高。同时,喷涂工艺污染环境,产品的回收利用也较困难。而对于那些直接成型的具有金属珠光效果的未喷涂外观件而言,其表面一般都带有难以消除的熔接线和流痕。上海锦湖日丽塑料有限公司推出了一种可免喷涂的特殊色彩效果材料,通过使用高光镜面模具,以及较高的模具温度(70℃以上)加工条件,有助于解决制件表面的熔接线和流痕问题,从而实现真正的免喷涂。与喷涂工艺相比,该免喷涂材料方案可使总体成本降低 50% 以上,同时实现了环保生产,制品的回收利用也更加容易。

地址:上海市闵行区华漕镇纪高路 1399 号 电话:021 - 62969608

网址:www.kumhosunny.com.cn

传真:021 - 62969622

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

玻纤增强 PA66 膨胀型(无卤)阻燃剂 ST-EPFR-200A

新近推出环保膨胀型磷-氮阻燃剂。ST-EPFR-200A 专为各种阻燃玻纤增强尼龙(PA)66 制品所设计;在 25% 玻纤增强 PA66 中,加入约 23% ST-EPFR-200A 就可以达到 1.5 mm UL94 - V0。ST-EPFR-100A 专为各种阻燃聚丙烯(PP)制品所设计,具有不迁移、不析出、耐水性强(成品通过 UL 的 70℃ × 168 h 浸水试验)、机械性能好和阻燃性能优异(以 ST-EPFR-100A 阻燃的 PP 不融滴,可以通过 0.75 mm UL94 - V0)的特点。

北京:上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话:010 - 82895069 82895072

重庆:西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话:023 - 65250828 65258828 传真:023 - 65258828

上海湖盟公司:021 - 62164991 51272622 广州:020 - 82309869 82308865