

植入时间对超高分子量聚乙烯髓 关节臼动态力学性能的影响*

柯毓才 田秀兰 苏炳辉 孟香荣 吴人洁

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

研究了 γ 辐照 (2.5 Mrad) 消毒的超高分子量聚乙烯人造髓关节臼的动态力学性能随体内植入时间的关系。同时,比较了未经辐照的块状原料样品与未植入体内的髓关节臼样品二者之间的动态力学性能。结果表明,未植入样品由于辐照形成交联网,其实数杨氏模量比原料样品高, γ 峰向高温移动,而峰强下降。但随植入时间的增加,实数模量提高,并服从 $E_t \approx E_0 \times \exp(Dt^n)$ 的关系式。并且, γ 峰的内耗及虚数模量也都进一步增加。从体内的化学和力学作用,引起分子链的氧化断裂,密度或结晶度增加和网链分子破坏,在晶区与非晶区内部产生大量缺陷,解释了上述粘弹性变化的结果。

二十年来,超高分子量聚乙烯 (UHMW-PE) 作为人体关节的植入材料,其主要应用范围是在髓骨上,同时也部分用于膝骨、踝骨、肩骨和手指关节上。虽然对人工关节的需要量日益增多。但医生仍对它的植入严加控制。原因是目前所用的人工关节的使用寿命仍然较短,这主要是它所用的塑料和骨水泥 (Bone Cement) 有许多局限性。

1955 年, Oppenheimer 等^[1]发表了关于带放射性标记元素的 PE 在鼠体内植入的结果。26 周后发现在鼠的尿中有小分子单体降解的残物。1964 年, Charnley 用 UHMW-PE 做了第一个人工髓关节臼时, Leininger 等^[2]发现植入在狗体内的 PE 样品的抗张强度减小 30%,延伸率下降 50%,他们认为这是由于分子链断裂引起的。1975 年, Jacobs 等^[3]指出,植入体内的 UHMW-PE 会发生脆变现象。Crugnola 等^[4]指出这是由于未植入样品内小分子级份引起环境应力开裂造成的, Grood 等^[5]曾报道 UHMW-PE 在体外牛血清和氩气中和在体内植入两周至七年中观察到有结晶现象发生。我们^[6]也发现随植入时间的增加(从 3 周至 11 年将近 50 个髓关节臼样品)结晶度增加的现象。但低载荷区的结晶度比高载荷区高,如图 4。这是由于体内化学和机械的联合作用,引起分子链的氧化断裂,分子链活动性提高,因而导致结晶度增加。

尽管 UHMW-PE 作为人工关节臼植入体内已有 20 年的历史,也有些有关物理化学和力学性能的报道,但对其动态粘弹行为,尤其随植入时间的依赖性的研究,报道甚少。本

* 1984 年 7 月 26 日收到。

文研究了 UHMW-PE 髋关节臼动态力学性能随植入时间的变化,探讨了它与人工关节结构的某些关系。

实 验 部 分

样品

不同植入时间的髋关节臼样品由西德斯图加特、Garmisch-Partenkirchen 等医院提供。其原材料(块状厚板)由 Ruhrcheie 公司提供。牌号为医用级 Rch1000 UHMW-PE(代号为 GUR412)。髋关节臼是从这些块状原料车成的,经 2.5Mrad γ 辐照消毒后,植入体内。不同植入时间的样品,多数是由于植入后出现松动或发炎经手术取出。

实验

动态力学性能是用振簧式粘弹性测定仪测定的^[7],测试温度为-150—120℃,在 25℃ 时的测试频率 420Hz 左右。升温速率为 1℃/min。片状样品(尺寸约 20×2×0.8)是从与金属股骨头转子接触的内侧切取的,如图 1 所示。

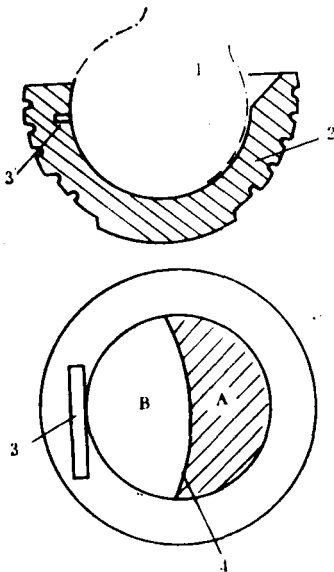


图 1 髋关节臼样品的示意图

1) 金属股骨头(接在大腿骨中)的转子部分; 2) UHMW-PE 髋关节臼; 3) 动态力学实验片状样品切取的位置(A区为低载荷区,B区为高载荷区); 4) 为高、低载荷区间的边界线

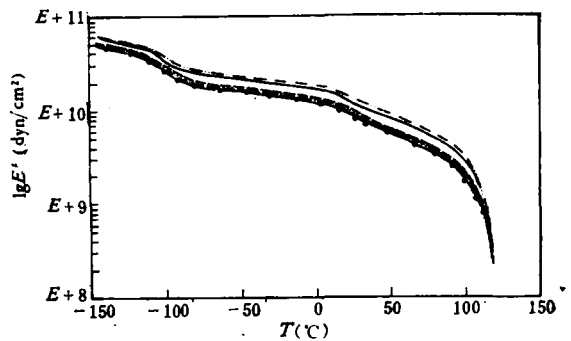


图 2 不同植入时间髋关节臼 UHMW-PE 高载区样品及原材料样品 GUR412 的动态实数杨氏模量的温度谱

-○-○-GUR412; -▲-▲-, 0年; ···· 2年; ---- 5年; —— 9年; ···· 11年

结 果 与 讨 论

图 2 表示不同植入时间高载区髋关节臼样品动态杨氏模量与温度的关系。为比较起见将未经 γ 辐照的原料样品(密度为 0.9386 g/cm³)的动态模量温度曲线也画在图中。由结果表明未植入(即零时间)的臼样品(密度为 0.9399g/cm³),由于预先经过 γ 辐照形成交联网,或个别分子链经辐射断裂,密度(或结晶度)稍微增加,这些都使样品内部分子链段

运动受限制,活动性下降,使实数杨氏模量 E' 比原料样品(GUR412)高。同时,使 γ 松弛(它反映晶区与非晶缺陷的分子运动)^[6]的峰温略向高温移动,而 γ 峰的内耗值下降,如图 3 所示。

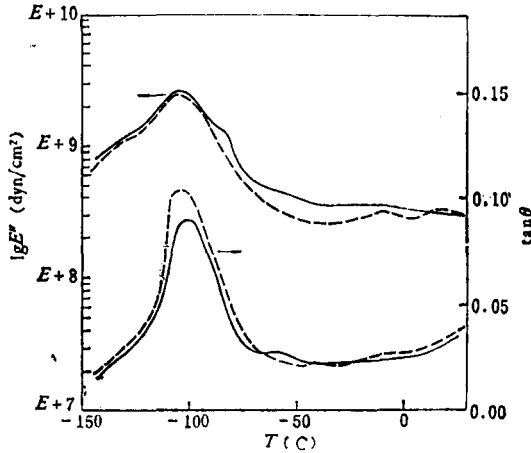


图 3 原料样品 GUR412 与未植入髌关节臼样品虚数模量 E'' 与内耗 $TAN\delta$ 的温度谱
----GUR412; ——未植入髌关节臼。

另外,从图 2 还看出,随植入时间的增加,样品的实数杨氏模量 E' 也增加。正如文献[6]所指出的,由于体内的化学和机械的联合作用,尤其在髌关节臼周围体内自身分泌的滑液朊(含过氧化酶、 H_2O_2 等组分)的作用,将引起聚乙烯网链分子的腐蚀氧化断裂,表观分子量降低,分子链的活动性提高,导致材料内部密度或结晶度随植入时间而增加,如图 4a。考虑聚乙烯纯结晶相的密度为 $0.9990g/cm^3$ 和非晶相的密度为 $0.8540g/cm^3$,植入时间从零到 11 年,样品内侧表面低载荷区从密度值计算出来的结晶度从 64% 增加到 76% 左右。从 DSC 测定的结果,臼样品内侧表面低载荷区(几个试样)的结晶度从 55% 增加到 65% 左右。但随植入时间结晶度增加的趋势是与密度法测定的一致,如图 4b 所示。DSC 测定是采用 Mettler TA2000,测量池 TA11 型的仪器测定的。PE 100% 结晶的熔化热为 $290 J/g$ 。另外,从图 2 看出,密度的变化还随样品所取的位置不同而不同。在与假体转子接触的内侧表面,其密度要比所对应的外侧表面高。而且内、外侧受人体动、静载荷作用较高的区域(B 区)的密度或结晶度增加不如低载荷区(A 区)高。从肉眼也可以观察到:在长期磨损过程中,高载区形成较光滑的表面。低载区由于受到组织液较强的侵袭,表面较粗糙且呈微黄色,在两个区域之间形成一道明显的边界线(如图 1 所示)。若将图 4 的密度值与植入时间进行对数作图,可以得到一条直线并满足下列关系式

$$d_t = d_0 + Kt^n \quad (1)$$

其中 d_t , d_0 分别表示植入时间为 t 和零时样品的密度值。 n 为指数, K 为常数值。不同区域样品的 n 、 K 值不同。如高载区内侧表面,当 $d_0 = 0.9399g/cm^3$ 时, $K = 1.175 \times 10^{-4}$, $n = 1.775$ 。

正是由于样品的密度或结晶度随植入时间增加,因此实数杨氏模量 E' 也随之增加。尽管图 2 所取样品的位置主要在高载区内侧表面,但低载区的模量同样也随时间而增加。

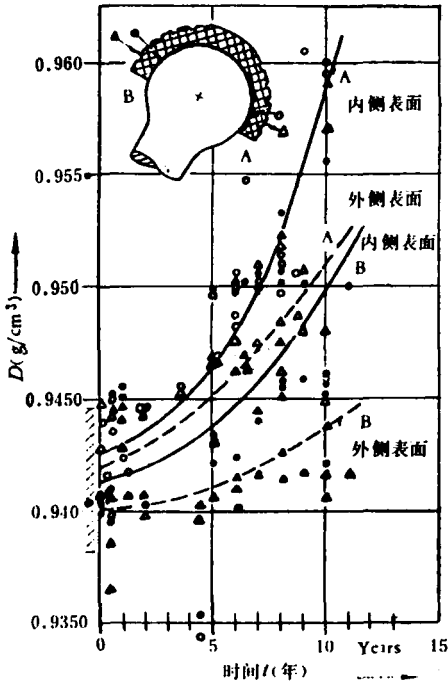


图 4a 髌关节臼样品不同部位的密度随植入时间的变化曲线
A 为低载荷区；B 为高载荷区(密度值是在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定)

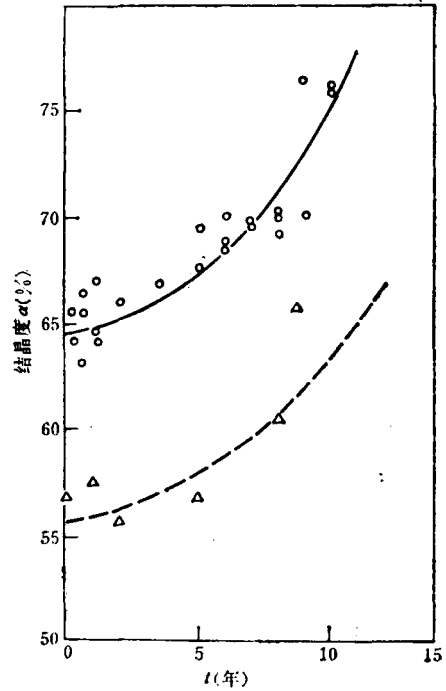


图 4b 髌关节臼样品内侧表面低载荷区结晶度随植入时间的变化曲线
(O) 密度法计算的结晶度；(Δ) DSC 法测定的结晶度

而且由于该区的结晶度增加比高载区快,因此,其实数模量也比高载区相对高些。如图 5 看出,低载区的 6 年样品,其模量接近于高载区的 9 年样品。

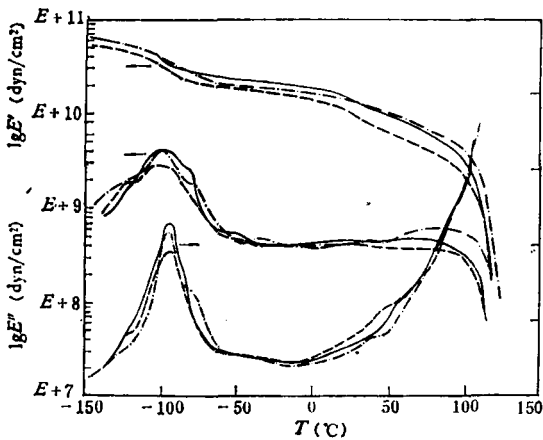


图 5 低载区内侧表面的 6 年样品与高载区内侧表面 5 年及 9 年样品的动力学谱——5 年；
--- 6 年；—— 9 年

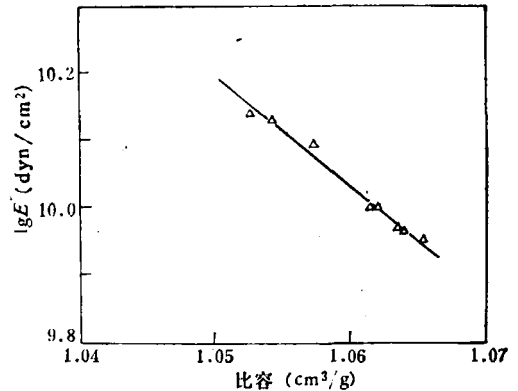


图 6 UHMW-PE 原材料样品髌关节臼(包括植入和未植入的)样品在 25°C 时的动态实数杨氏模量与密度倒数的关系
 $\lg E' = A - B/d$, $A = 27.169$, $B = 16.18$

但不论是原材料样品还是植入材料样品,也不论哪个区域取出的样品,在 25°C 测定的动态实数杨氏模量 E' 与密度的倒数存在一线性关系,如图 6。其经验关系为

$$\lg E' = A - B/d \tag{2}$$

其中经验常数 $A = 27.169$, $B = 16.18$. 这与一般聚乙烯模量与比容的关系一致. Nielsen^[9] 曾报道一般 PE 在 20℃ 至 T_m 温度的 A 值为 27.148, B 为 16.21. 这说明材料的模量与材料内部的结晶度有关, 尤其与材料的密度直接相关.

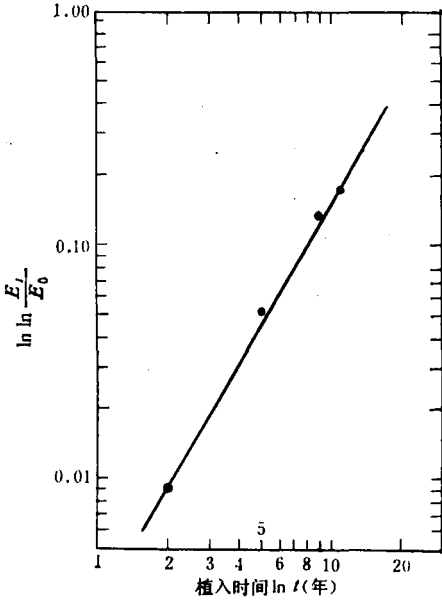


图7 UHMW-PE 髌关节白样品实数杨氏模量随植入时间的关系
 $D = 6.29 \times 10^{-3}$; $K = 1.492 \times 10^{-4}$;
 $n = 1.739$

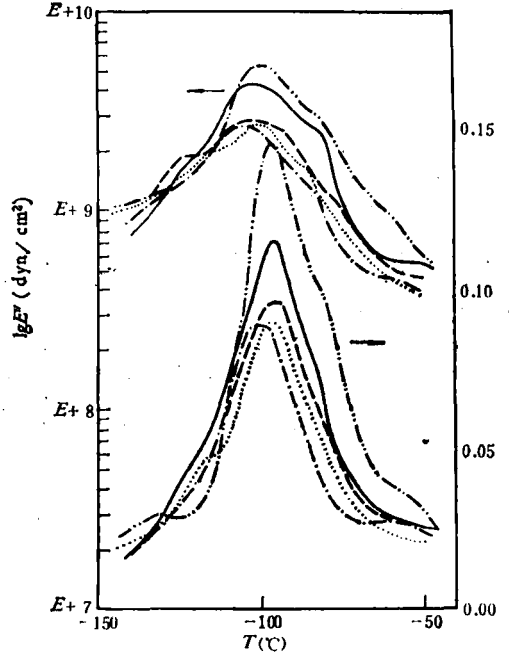


图8 不同植入时间 UHMW-PE 髌关节白样品 γ 内耗与虚数模量的温度谱
 --- 0年; ... 2年; --- 5年; — 9年; - - - 11年

若将(1)代入(2), 并进行展开(因 $K/d_0 \cdot t^n < 1$). 略去高次项, 得到下列关系式

$$E_t \approx E_0 \exp(Dt^n) \tag{3}$$

其中 $D = 2.303BK/d_0^n$. E_t 和 E_0 分别表示植入时间为 t 和零时样品的动态杨氏模量. $\ln E_0 = A - B/d_0$. (3)式也可改写成

$$\ln \ln E_t/E_0 = \ln D + n \ln t \tag{4}$$

做 $\ln \ln E_t/E_0 \sim \ln t$ 图, 可得到一条直线, 如图7. 其斜率 $n = 1.739$ 与式(1)所得 n 值近似. 从截距 $\ln D$, 并用 $B = 16.18$ 计算的 K 值为 1.492×10^{-4} 与(1)式的 K 值也近似. 说明UHMW-PE 髌关节白样品在人体内部, 实数杨氏模量随植入时间的增加应服从关系式(3).

图8表示 γ 峰的虚数模量和内耗随植入时间的温度谱. 由图看出, 在低温 -100°C 附近的 γ 峰随植入时间而增加, 峰温则几乎不变. 尽管密度或结晶度随植入时间而增加, 但由于化学腐蚀和机械磨损的联合作用, 交联网破坏, 一方面引起交联度下降. 另一方面小分子量可萃取组分的增加^[6], 又将引起环境应力开裂^[4]. 这种错综复杂的作用, 使超高分子量聚乙烯的晶区与非晶区内部出现大量的缺陷和某些微裂痕. 因而反映晶区、非晶区缺

陷分子链段运动的 γ 峰(包括虚数模量与内耗)将随植入时间而明显提高。这与扫描电镜观察到的结果一致(见另文)即随植入时间, UHMW-PE 粉末颗粒在烧结的已弥合的界面又重转出现,且颗粒间出现裂痕和缺陷。这也与文献[9]的报道一致。

致谢 本作者承蒙西德斯图加特大学塑料科学和测试研究所 Eyerer, P. 教授提供样品和对本工作给予支持表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Oppenheimer, B. S., Oppenheimer, E. T., Danishefsky, I., Stout, A. P. and Eirich, F. R., *Cancer Res.*, 1955, 15, 333.
- [2] Leininger, R. I., Mirkovitch, V., Peter, A., and Hawks, W. A., *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, 1964, 10, 320.
- [3] Jacobs, M. L. and Black, J., *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 1975, 6, 221.
- [4] Crugnola, A. M., Radin, E. L., Rose, R. M., Paul, I. L., Simon, S. R. and Berry, M. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 809.
- [5] Grood, E. S., Shastri, R. and Hopson, C. N., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1982, 16, 399.
- [6] Eyerer, P. and Yucai, Ke., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1984, 18, 1137.
- [7] 柯毓才、苏炳辉、吴人洁, 中国化学学会举办的“热分析第一次年会”宣读, 西安, 1980年。
- [8] Takayanagi, M., *Proceedings of the 4th Interscience Publishers*, New York, 1965, p. 161.
- [9] Nielsen, L. E., *J. Appl. Phys.*, 1954, 25, 1209.
- [10] Eyerer, P., *Biomed. Technik*, 1983, 28, 297.

THE EFFECT OF IMPLANTATION TIME ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF UHMW-PE HIP CUPS

KE Yucai, TIAN Xiulan, SU Binghui, MENG Xiangrong and WU Renjie

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

Implantation time dependence of dynamic mechanical properties of irradiated sterilized UHMW-PE hip cups, and a comparison of the properties between non-implanted hip cup sample and non-irradiated block raw sample have been studied. The results suggest that the real part of the young's modulus E' for non-implanted one is higher than that for block raw one, the magnitude of the γ relaxation peak decreases and the T_g shifts to higher temperature as a result of crosslinking by radiation. With increasing implantation time in vivo condition the modulus E' increases and a relationship, $E_t = E_0 \exp(Dt^n)$, holds, but the magnitude of both internal friction and imaginary part of modulus E'' in γ relaxation transition increase. The changes in viscoelastic data are interpreted by that the combined chemical and mechanical effects of the body cause a rupture of networks, which inturn causes increase in density or crystallinity and a creation of extensive defects within the crystalline and non-crystalline regions of the sample.