

特约专栏

超高分子量聚乙烯人工关节研究进展

徐 玲, 黄妍斐, 徐家壮, 何本祥, 李忠明

(四川大学高分子学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 人工关节是替代病变或损伤关节的植入性假体, 除了应满足生物相容性要求外, 必须具有足够的耐磨损性能、力学性能和抗氧化性能等。超高分子量聚乙烯因其自身优良的理化性能而被广泛应用于人工关节置换用材料。但随着超高分子量聚乙烯人工植入体使用时间的延长会导致其不同形式的失效, 如磨损引起的骨质溶解, 给骨科患者生活带来不便。综述了国内外提高超高分子量聚乙烯人工关节植入体综合性能而对材料进行改性处理的各种方法, 包括辐照交联、热处理、加入抗氧化剂等。最后总结了通过调控流动场诱导形成自增强结构, 来改善人工关节植入体力学性能的最新进展, 并展望了超高分子量聚乙烯人工关节高性能化的未来研究方向。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 人工关节; 耐磨性能; 抗氧化性能; 力学性能

中图分类号: TQ325.12; R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)04-0244-09

The Research Progress of Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Artificial Joint

XU Ling, HUANG Yanfei, XU Jiazhuan, HE Benxiang, LI Zhongming
(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Artificial joints acting as implants to replace diseased or injured human joints should possess good wear resistance, mechanical properties and oxidative stability besides biocompatibility. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) has been widely used for artificial implants because of its excellent chemical and physical properties. However, different forms of failure of UHMWPE artificial joints would happen during long time using, such as peri-prosthetic osteolysis secondary to wear of UHMWPE components, leading to inconvenience for orthopaedic patients. This review summarized methods for improving the comprehensive properties of UHMWPE implant, including radiation cross-linking, thermal treatment, adding antioxidants. The review also summarized latest progress on improving mechanical properties of the implant through induced formation of self-reinforced structure in flow field, and also prospected the research direction of high performance artificial joint in the future.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene; artificial joint; wear resistance; oxidation resistance; mechanical properties

1 前 言

人工关节技术的开发与应用, 是20世纪骨科研究领域内取得的最重要成就之一, 为众多骨关节病(骨关

节炎、风湿性关节炎等)患者解除了病痛。人工全关节置换术是目前临床治疗严重关节损伤和关节坏死的最佳治疗方案, 主要包括全髋关节置换和全膝关节置换。据报道, 在欧洲, 每年有80万例患者需要进行全髋关节置换^[1], 在美国, 每年约有55万人接受人工关节置换, 而实际需要置换人工关节的病例数量远远超过该数字, 并以每年7%~8%的趋势递增。在我国, 需要进行人工关节置换的约有3000万人^[2-3]。由于人体关节功能复杂, 特别是具有多个方向的活动能力, 且承受一定的压、拉、折、屈等负荷, 因此, 对人工关节材料的性能

收稿日期: 2014-02-24

基金项目: 高等学校学科创新引智计划资助(B13040); 国家自然科学基金资助项目(51273028)

第一作者: 徐 玲, 女, 1987年生, 硕士研究生

通讯作者: 李忠明, 男, 1969年生, 教授, 博士生导师,

Email: zmli@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.04.07

要求很高,如物理机械性能良好、化学稳定性高、生物相容性好等。超高分子量聚乙烯(Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE)是一种相对分子质量超过150万的工程塑料,拥有一种复合结构,高度有序的片晶镶嵌在无规的无定形区中,其高的分子链缠结密度、适度的结晶度、极高的分子量及复合结构赋予超高分子量聚乙烯独特性能^[4],如具有其它工程塑料无可比拟的抗冲击性(是聚碳酸酯的2倍、ABS的5倍、聚甲醛的15倍)、耐磨损性(是钢铁的8~9倍)、低摩擦系数(和聚四氟乙烯相当)、耐化学腐蚀性、耐低温性、耐应力开裂、低吸水性、生物相容性及自身润滑性等性能,被认为是“令人惊异的塑料”,它成功被用于全关节替换材料已有超过50年的历史,是目前最重要的人工关节用高分子材料。临床研究表明,基于UHMWPE的人工关节植入体有效工作年限为10~15年^[1]。

决定UHMWPE关节植入体使用寿命的主要性能因素包括耐磨性、氧化稳定性和力学性能等。经过国内外学者多年的潜心研究,在提高UHMWPE人工关节的耐磨性、氧化稳定性及力学性能方面取得了很大进展。为了改善UHMWPE关节植入体的耐磨性,研究人员进行了各种探索与尝试,其中最具代表性的是美国麻省理工大学和哈佛医学院附属麻省总医院的研究人员,将UHMWPE关节进行辐照交联,大幅度提高其耐磨性^[5],如磨损速率从未经辐照交联的 $9.8 \pm 0.7 \text{ mg/m}^3$ 降低到交联后的 $0.1 \pm 0.1 \text{ mg/m}^3$ 。随后,热处理及抗氧化剂的添加,显著提高了UHMWPE关节植入体的抗氧化性能。同时,通过施加剪切流动场诱导自增强结构的生成,能很大程度上增强UHMWPE关节植入体的力学性能。本文主要综述了国内外关于UHMWPE人工关节植入体改进性的研究进展。

2 UHMWPE人工关节的成形与性能

1962年Charnley首次将UHMWPE应用于人工关节,目前UHMWPE主要应用于髋关节中的髋臼部件及膝关节等的衬垫材料,并通常与钴铬合金组成关节配副应用于人体。图1为全髋关节置换的基本组件、组装好的全髋关节示意图及置换后在人体内的X光图片。髋关节由关节头和关节窝组成,用于连接股骨头和骨盆的关节窝。全髋关节置换术包括3个部分:①用UHMWPE关节窝置换髋关节窝(髋臼);②用金属关节头置换碎裂的股骨头;③用金属杆插入股骨干来增加人工关节的稳定性。通常连接股骨的金属杆为钴铬合金或钛合金材料制成,插入髋关节窝(髋臼)的股骨顶端的球状

物则由钴铬合金或是精制氧化铝陶瓷材料制成,髋关节窝(髋臼)本身通常为UHMWPE半球构成,可直接植入骨盆。UHMWPE作为髋关节窝(髋臼)材料已超过30年历史,但任何一种材料均有使用寿命,UHMWPE关节植入人体后也面临着失效危险。股骨球形头和髋关节窝之间的固定应力可能导致塑料材料发生磨损或撕裂,严重的情况可能导致10~20年之后进行髋关节修复手术。

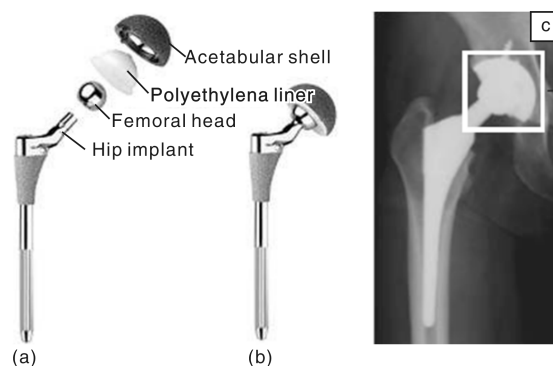


图1 全髋关节置换的基本组件(a)及组装好的全髋关节示意图(b),人工全髋关节置换后的X光照片(c)

Fig. 1 Schematic diagrams of components of total hip arthroplasty (a) and assembled total hip (b), X-ray picture of artificial total hip arthroplasty (c)

图2为人工膝关节置换示意图。人工全膝关节包括股骨假体、胫骨假体和髌骨假体,由金属制成的股骨髁、胫骨托及UHMWPE制成的胫骨垫和髌骨假体几部分组成。对于UHMWPE人工膝关节而言,它同样面临着髋关节的磨损问题,随着在人体内使用时间的延长,胫骨和股骨元件可能磨穿,导致关节松脱。此外,磨损的UHMWPE颗粒还可能在关节部位引起炎症,最后引起骨头磨损,同样造成关节松开。类似UHMWPE人工髋关节,UHMWPE人工膝关节也必须能够承受日常来自运动和运动负荷所带来的应力作用,对UHMWPE植入体强度要求非常高。UHMWPE人工关节植入体,在全关节置换中充当着举足轻重的角色,植入人体后在使用过程中也面临着各种失效的风险,为了延长UHMWPE人工关节的使用寿命,迫切需要提高UHMWPE人工关节的性能。

UHMWPE关节植入体的使用性能与其成形方式密切相关。众所周知,UHMWPE由于其相对分子质量极高,分子链长且呈线性乱缠型分布,熔体特性与普通PE等一般热塑性塑料截然不同,其熔体流动性极差、熔体临界剪切速率低易破裂、加工过程中不易进料,成



图2 人工膝关节置换示意图

Fig. 2 Schematic diagram of artificial knee joint fabricated by UHMWPE

形温度范围窄、易氧化降解,给成形加工带来极大困难。目前 UHMWPE 人工关节植入体主要采用压制烧结成形。此成形过程面临一些问题,首先,压制烧结成形使得 UHMWPE 在高温下停留时间过长^[5]而氧化降解,发生断链反应,形成含双键、自由基等对人体有潜在危害的物质,并导致制品力学性能下降^[6-7];其次,由于 UHMWPE 颗粒的扩散系数极小,因此,在压制成形过程中颗粒间的界面不能完全消除,这种界面间的不完全熔融引起的结构缺陷将导致关节植入体在剧烈的运动下断裂等^[8]。表 1 为普通压制烧结成形 UHMWPE (GUR 1050) 的物理性能,可以看到对 UHMWPE 压制烧结成形并没有将 UHMWPE 的优异性能充分发挥出来,其拉伸强度还有很大的提升空间。因此,对 UHMWPE 材料开展研究,提高 UHMWPE 关节植入体综合性能,对于延长关节使用寿命,减轻患者痛苦具有非常现实的意义。

表 1 常规 GUR 1050 的物理性能

Table 1 Physical properties of conventional GUR 1050

Property	Values
Molecular weight/ $\text{Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$	3 ~ 6
Crystallinity/%	45 ~ 50
Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.93 ~ 0.935
Ultimate tensile strength/MPa (21 °C)	42 ~ 44
Ultimate tensile strength/MPa (37 °C)	36
Yield strength/MPa (21 °C)	20 ~ 23
Yield strength/MPa (37 °C)	21
Elastic modulus/GPa (21 °C)	1.0 ~ 1.39
Elastic modulus/GPa (37 °C)	0.67
Elongation at break/% (21 °C)	330
Elongation at break/% (37 °C)	375
Shore D hardness (21 °C)	60 ~ 65

Note: Mechanical properties are taken from engineering stress-strain plots. Adapted from [4].

3 UHMWPE 人工关节的辐照交联

被广泛用来缓解关节疼痛和改善关节功能的全关节置换术,虽然是最为有效和成熟的手术之一,但由于 UHMWPE 人工关节在长期使用过程中,承受较大载荷以及与不锈钢、钛合金、陶瓷等硬质材料相对往复运动,容易因磨损而引起诸多问题:①UHMWPE 的硬度和耐磨损性能相对较低,长期使用过程中发生蠕变而使置换关节产生较大磨损,进而影响置换关节的装配性^[9-11];②磨损产生的磨屑聚积并诱发软组织产生一系列不良的生物学反应,导致假体周围发生骨溶解,使固定良好的假体松动^[12-13],大大缩短了人工关节植入体的使用寿命。临床研究表明,植入人体中的人工关节使用 10 ~ 15 年后会因磨损而逐渐失效,近 30% 的患者 10 年内需要进行翻修手术。因此,延长人工关节植入体的使用寿命,避免患者二次手术的风险和费用,迫切需要解决人工关节材料耐磨方面存在的问题。为了有效提高关节植入体的耐磨性,许多研究者经过不断探索发现,利用辐照交联方法效果显著^[5,14-16]。

对 UHMWPE 的辐照交联,是将 UHMWPE 暴露在高剂量的 γ 射线或电子束辐射中,辐射会引起 UHMWPE 分子链分解形成 C 和 H 自由基,然后通过不同分子链上的自由基再结合形成交联点,这些交联点会减弱分子链的运动从而提高 UHMWPE 植入体的耐磨性能。众多学者对辐照交联后 UHMWPE 植入体的耐磨性能进行了深入研究,交联的 UHMWPE 植入体早在 1998 年已投入临床使用,且显示出优异的耐磨性能。Muratoglu 和 McKellop 等通过盘-销实验 (POD) 对电子束交联 UHMWPE 植入体的耐磨性能进行了研究,发现 UHMWPE 关节植入体的磨损速率随着辐照剂量的提高而迅速下降,在辐照剂量为 100 kGy 时达到平稳值,如图 3 所示^[5,15]。

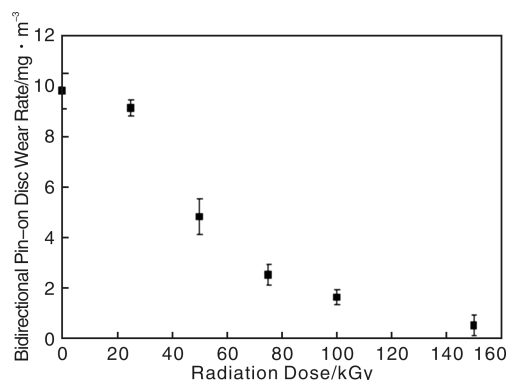


图3 电子束辐照交联并熔融处理 UHMWPE 的 POD 磨损率随着辐照剂量的变化

Fig. 3 POD wear rate of e-beam cross-linked and subsequently melted UHMWPE as a function of radiation dose

Muratoglu 等^[17]随后研究了 γ 射线辐照交联 UHMWPE 植入体的耐磨性能,通过在关节试验机上将辐照交联 UHMWPE 试样与直接烧结成形而未经任何处理的试样进行对比,发现辐照交联试样的耐磨性能,要远远优于未经任何处理的对比样。

4 UHMWPE 人工关节的抗氧化

辐照交联虽然大幅度提高了 UHMWPE 关节植入体的耐磨性能,然而,一些辐照产生的自由基会被困于 UHMWPE 的晶区之中,因为晶区的分子链是规整的排入晶格,几乎不具有运动性,随着时间的推移,被困在晶区的自由基将会与氧发生一系列的氧化降解反应^[18-19],引起关节植人体力学性能恶化并最终导致其氧化脆裂。图4所示为 UHMWPE 胫关节部件的氧化降解脆断情况^[20-21]。前述由于 UHMWPE 流动性不好,通常采用压制烧结成形。压制烧结成形使得 UHMWPE 在高温下停留时间过长^[5],而可能发生氧化降解,断链反应,生成双键、自由基等。因此,消除辐照交联后残留的及加工成形中产生的自由基,成为继提高关节植人体耐磨性能的另一关键任务。研究发现,有效消除自由基的方法主要有两种,分别是热处理和加入抗氧化剂。

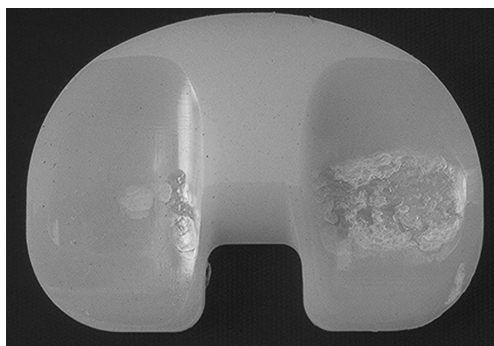


图4 UHMWPE 胫骨部件随着氧化变脆而发生剥离

Fig. 4 Delamination of a UHMWPE tibial component associated with oxidative embrittlement

4.1 热处理

基于辐照交联残余自由基及 UHMWPE 熔体加工成形过程中可能产生的氧化问题,研究发现,对辐照交联 UHMWPE 进行热处理,能在有效提高 UHMWPE 关节植人体耐磨性能的基础上,显著减少或消除残留自由基^[5,15,17]。热处理又分为两种实施方式:一种是熔点以上熔融热处理。是将温度升高到交联 UHMWPE 的熔点以上,将晶区熔融,使得残留自由基有机会进行再结

合,当晶区重结晶时,残留自由基将会被消除^[17];另一种是在交联 UHMWPE 熔点以下进行热处理。这在某种程度上也能有效减少交联后残留自由基的含量,但不能像熔融处理一样消除自由基,关节植人体在长期的使用过程中依然面临着氧化降解的危险。据报道,辐照交联并退火处理的 UHMWPE 关节植人体,使用一段时间后将会被氧化,仍面临着手术修复^[22-24]。

Wannomae 等^[22]分别对比研究了辐照交联退火处理 UHMWPE 试样、辐照交联熔融处理 UHMWPE 试样及对比样的抗氧化性能,3 种试样在相同条件下经过实时氧化处理 128 周,对距试样表面不同距离的氧化指数进行了测试,辐照交联熔融处理 UHMWPE 试样,每个区域的氧化指数几乎接近于 0,即基本没被氧化,而其他两种试样的氧化指数要远远高于辐照交联熔融处理试样,如图5所示。随后对 3 种氧化处理后的试样进行 SEM 观察(见图6)。

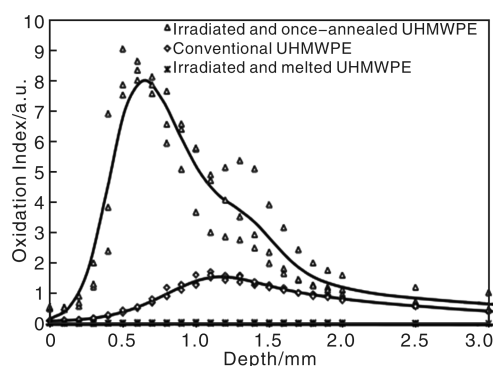


图5 常规 UHMWPE, 辐照并退火处理 UHMWPE, 辐照并熔融处理 UHMWPE, 经过 128 周实时氧化处理后,离表面不同厚度处的氧化指数

Fig. 5 The oxidation index profiles of conventional UHMWPE, irradiated and once-annealed UHMWPE, and irradiated and melted UHMWPE after real-time aqueous aging for 128 weeks from one representative liner

可以看出,常规 UHMWPE(见 6a)和辐射照并退火处理的 UHMWPE(图 6b)出现白色带状物,这是由于高的氧化指数引起的脆性区域。辐照并熔融处理的 UHMWPE(图 6c)没有出现白色带状物,这是因为其试样具有较低氧化指数。研究均表明熔融热处理有利于提高 UHMWPE 关节植入体的抗氧化性能。

4.2 加入抗氧化剂

进一步研究发现,在辐照交联的 UHMWPE 关节植人体中加入抗氧化剂,如维生素 E(VE)、受阻胺光稳定剂(HALS)、没食子酸等,能有效捕捉加工中形成及辐

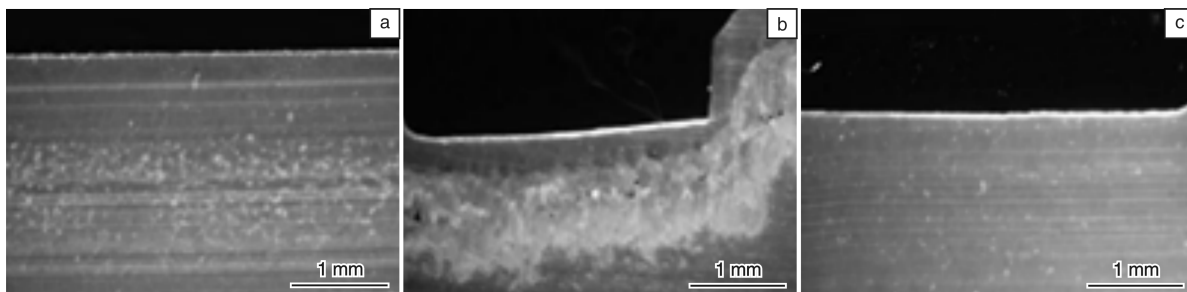


图 6 有代表性的关节衬垫的 SEM 照片: (a) 常规 UHMWPE, (b) 辐照并退火处理的 UHMWPE, (c) 辐照并熔融处理的 UHMWPE

Fig. 6 SEM micrographs of representative liners from each test group after real-time aqueous aging for 128 weeks: (a) conventional UHMWPE, (b) irradiated and once-annealed UHMWPE, and (c) irradiated and melted UHMWPE

照交联后残留的自由基, 显著地改善 UHMWPE 关节植入体的抗氧化性能。Lerf 等^[25]研究了辐照交联 UHMWPE 关节植入体中, 加入不同含量 VE 的抗氧化性能, 将对比如和不同 VE 含量的试样于 50 °C 在过氧化氢水溶液中进行加速老化实验, 并计算了试样表面的最大氧化指数, 发现随着 VE 含量增加, 最大氧化指数的值最小, 即 VE 的加入能显著改善 UHMWPE 关节植入体的抗氧化性能, 如图 7 所示。Gijsman 等^[26]研究了 HALS 对辐照交联 UHMWPE 关节植入体抗氧化性能的作用, 分别制备了不同含量抗氧剂的试样, 并与对比样一起在常温下经过为时 6 周的氧化, 测试了各个试样的羰基指数, 发现加入了 HALS 的试样其羰基含量最低, 低于加入了 VE 的试样及对比样(图 8)。这充分说明 HALS 也能明显提高 UHMWPE 人工关节植入体的抗氧化性能。其他抗氧剂对 UHMWPE 关节植入体氧化性能的影响也在进一步研究中。

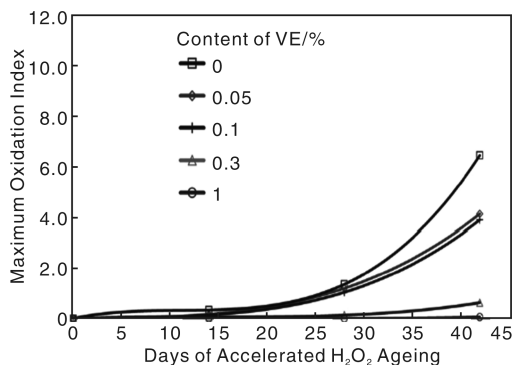


图 7 不同 VE 含量的 UHMWPE 在 50 °C 过氧化氢水溶液中加速老化, 其表面最大氧化指数与氧化时间的关系

Fig. 7 Maximum oxidation index (OI) at the surface of bulk samples with various content of Vitamin E after accelerated ageing in hydrogen peroxide solution at 50 °C versus days of accelerated ageing

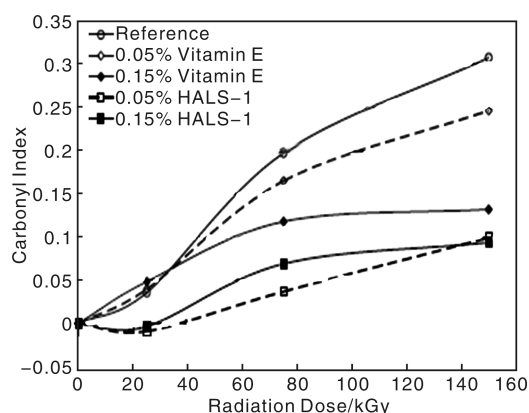


图 8 不同辐照剂量对 UHMWPE 在常温氧化 6 周后羰基指数的影响

Fig. 8 Influence of radiation dose on carbonyl index in UHMWPE after six weeks ageing at room temperature

5 UHMWPE 人工关节的自增强

如前所述, 辐照交联是通过在分子链上形成交联点实现的, 它改变了分子链结构, 也影响了 UHMWPE 植入体的宏观性能。许多学者对辐照交联 UHMWPE 进行了系统研究, 结果表明, 高剂量的辐照会对 UHMWPE 植入体的力学性能(强度、模量、韧性)有不利影响^[27-37]。人们注意到, 随着青年骨科患者日益增多, 对 UHMWPE 关节植入体的力学性能要求更加严格, 因此, 提高 UHMWPE 关节植入体的力学性能是一项非常迫切而重要的研究课题。

基于生物相容性以及 UHMWPE 界面相容性的考虑, 本研究小组提出采用自增强的方法, 提高关节植入体的力学性能。研究发现, 利用流动性较好的 LMWPE 改善 UHMWPE 的加工性, 然后, 在具有良好加工性的 UHMWPE/LMWPE 共混体系中, 施加剪切流动场(通过一种改进的注塑机——振动注塑成形), 诱

导自增强结构形成。通过在共混体系的 LMWPE 相区中, 调控互锁 shish-kebab 结构, 从而达到增强人工关节植入体力学性能的目的。值得一提的是, 在 UHMWPE 与 LMWPE 熔体共混之前, 我们通过溶液共混的方法, 在 LMWPE 中加入了极少量(质量分数 2%)长链 UHMWPE 分子, 它可以作为 shish 结构形成的前驱体, 有助于形成更多的互锁 shish-kebab 自增强结构, 从而能更有效提高关节植入体综合性能。自增强 UHMWPE 人工关节材料的成形过程如图 9 所示^[38]。该

方法中, UHMWPE 的最大含量可达 40% (质量分数, 下同), 获得的自增强注塑制品的拉伸强度为 78.4 MPa, 远高于对比样压缩模塑成形(CM) UHMWPE 制品(27.6 MPa); 冲击强度和杨氏模量也大幅度提高, 并且, 耐磨性和抗疲劳性达到很大程度保持。通过结构研究发现, 振动注塑制品(Oscillation Injection Molding, OSIM)中的 LMWPE 相形成了大量互锁 shish-kebab 自增强结构, 而压缩模塑制品中只有 UHMWPE 无规排列的片晶存在(图 10)^[39-40]。

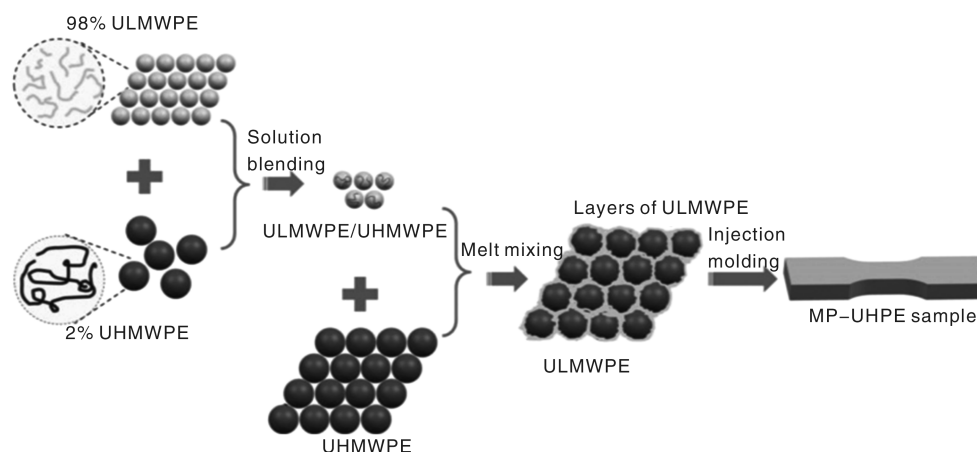


图 9 自增强 UHMWPE 的加工流程示意图

Fig. 9 Schematic diagram of processing procedure of self-reinforced UHMWPE

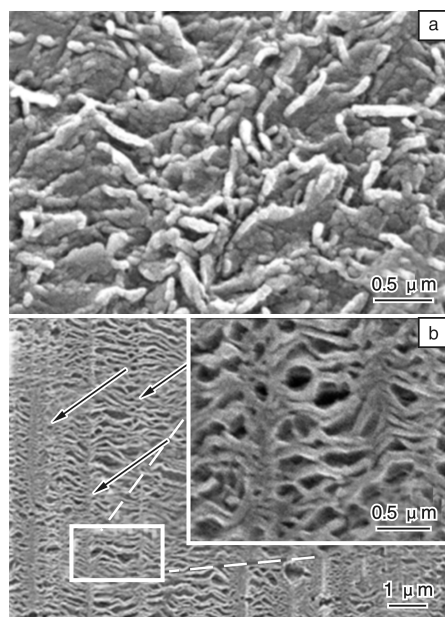


图 10 CM-UHMWPE(a) 和 OSIM 样品中 LMWPE 相(b) 刻蚀表面的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of etched surface of CM-UHMWPE(a) and LMWPE phase in OSIM sample(b)

为了进一步提高共混物中 UHMWPE 的含量, 最大限度保持 UHMWPE 优异的性能, 我们利用微交联的方法, 将共混体系中 UHMWPE 的相对含量提高到了 50%, 采用上述方法进行成形, 发现振动注塑成形的微交联制品(xUPE)的力学性能再次得到了增强。xUPE 的拉伸强度提高到 81.2 MPa, 增长幅度为 194.2%, 杨氏模量提高了 58.4%, 冲击性能、耐磨性能及抗疲劳性能也得到了相应提高^[41]。此方法使 UHMWPE 的优异性能得到了进一步保留, 有效改善了 UHMWPE 关节植入体的综合性能。

经过不断的探索, 本实验找到一种分子量极低的低分子量聚乙烯(ULMWPE), 它可以作为 UHMWPE 的流动改性剂。研究发现, 利用这种流动改性剂, 可以使共混体系中 UHMWPE 的相对含量达到 90%, 如此高的含量更有利于保持 UHMWPE 独特的优异性能。图 11 和图 12 分别为振动注塑制品(MP-UHPE)和压缩模塑成型制品(CM-UHPE)的力学性能和耐磨性能的比较图, 振动注塑制品(MP-UHPE)的冲击强度, 从 29.6 kJ/m² 提高到 90.6 kJ/m², 提高幅度为 206.1%; 拉伸强度和杨氏模

量分别从 30.8 MPa 和 421.2 MPa 提高到 65.5 MPa 和 1 248.7 MPa; 抗疲劳强度和耐磨强度也得到了一定提高^[38]。以上的工作在充分保留 UHMWPE 独特优异性能的基础上, 增强了 UHWMPE/ULMWPE 共混体系的综合性能, 可以有效延长关节植入体的寿命。

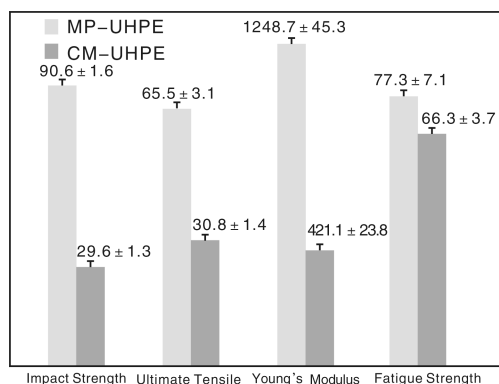


图 11 MP-UHPE 和 CM-UHPE 的缺口冲击强度、极限拉伸强度、杨氏模量和疲劳性能的比较

Fig. 11 Comparison of impact strength, ultimate tensile strength, Young's modulus and fatigue strength for MP-UHPE and CM-UHPE

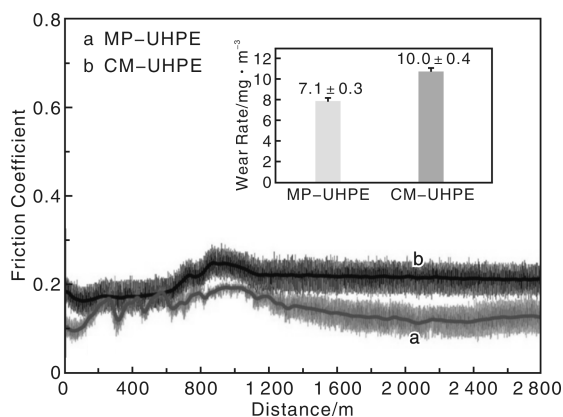


图 12 MP-UHPE(a) 和 CM-UHPE(b) 样品的摩擦系数随距离的变化, 插图是 MP-UHPE 和 CM-UHPE 的磨损速率

Fig. 12 Friction coefficient versus distance traveled during wear for MP-UHPE(a) and CM-UHPE samples(b). The inset presents the wear rate of MP-UHPE and CM-UHPE

6 结 语

通过辐照交联、热处理及抗氧剂的加入, 有效改善了 UHMWPE 的耐磨性能, 通过调控加工外场(流动场)诱导自增强结构的形成, 大幅度提高了植入体的力学强度。尽管 UHMWPE 人工关节植入体的综合性能已得到较为显著的提高, 但目前, 随世界人口的老龄化、高能

损伤的增多以及饮食、环境等因素对机体的影响, 人工关节的需求量与日俱增, 潜在市场巨大。与西方国家相比, 我国是一个人口大国, 且患者年龄分布呈年轻化趋势, 患者活动强度更大, 对人工关节植入体材料的力学性能提出了更高的要求。近年大量临床研究表明, 人工关节置换术后假体无菌性的松动、力学强度不足等, 仍是人工关节置换术亟待解决的问题, 需要更多的学者投入到此项工作中来。以上这些改性措施, 都是基于 UH-MWPE 材料本身进行的, 虽然取得的成果较为显著, 但在此领域仍有很大的探究与进步的空间, 如对 UHM-WPE 表面进行改性等也值得去进一步尝试。此外, 由于人工关节市场需求快速发展, 正推动着新型材料的不断开发, 对于新材料的探索也是材料科学发展的一个重要方面。因此, 研究并开发出兼备良好生物相容性、抗疲劳、抗磨损以及高强度的新型材料, 是人工关节材料发展的新方向, 有助于减轻人工关节置换术后的各种临床不良症状, 对于提高人工关节置换的成功率、减轻患者二次手术的手术风险和费用, 以及提高患者生活质量有着十分深远的意义。

参考文献 References

- [1] Geringer J, Witold T, Rouchouse G. Wear Behavior of PAEK, Poly(aryl-ether-ketone), under Physiological Conditions, Outlooks for Performing These Materials in the Field of Hip Prosthesis [J]. *Wear*, 2011(271): 2 793 - 2 803.
- [2] Kurtz S M, Ong K L, Schmier J, et al. Future Clinical and Economic Impact of Revision Total Hip and Knee Arthroplasty [C]//*The 53rd Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*. San Diego: CA, 2007: 144 - 151.
- [3] Kurtz S M, Ong K L, Lau E, et al. Projections of Primary and Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States from 2005 to 2030[J]. *J Bone Joint Surg Am*, 2007(89): 780 - 785.
- [4] Li S, Burstein A H. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. The Material and Its Use in Total Joint Implants[J]. *J Bone Joint Surg Am*, 1994(76): 1 080 - 1 090.
- [5] Muratoglu O K, Bragdon C R, O'Connor D O, et al. Unified Wear Model for Highly Crosslinked Ultra-high Molecular Weight Polyethylenes (UHMWPE) [J]. *Biomaterials*, 1999 (20): 1 463 - 1 470.
- [6] Wittmann J C, Lotz B. Polymer Decoration: The Orientation of Polymer Folds as Revealed by The Crystallization of Polymer Vapors[J]. *Polym Sci Polym Phys Ed*, 1985(23): 205 - 226.
- [7] Oral E, Rowell S L, Muratoglu O K. The Effect of α-tocopherol on The Oxidation and Free Radical Decay in Irradiated UHMWPE

- [J]. *Biomaterials*, 2006(27): 5 580 – 5 587.
- [8] Tower S S, Currier J H, Currier B H, *et al.* Rim Cracking of the Cross-linked Longevity Polyethylene Acetabular Liner after Total Hip Arthroplasty[J]. *J Bone Joint Surg Am*, 2007(89): 2 212 – 2 217.
- [9] Wang A, Sun D C, Stark C, *et al.* Wear Mechanisms of UHMWPE in Total Joint Replacement[J]. *Wear*, 1995(181): 241 – 249.
- [10] Fisher J, Downson D, Hamdaz H, *et al.* Effect of Sliding Velocity on the Friction and Wear of UHMWPE for Use in Total Artificial Joints[J]. *Wear*, 1994(175): 219 – 255.
- [11] Xiong D S, Ge S R. Friction and Wear Properties of UHMWPE/Al₂O₃ Ceramic under Different Lubricating Conditions [J]. *Wear*, 2001(250): 242 – 245.
- [12] Ge S, Huang C. Biotribological Behavior of UHMWPE Hip Joints[C]//*Editorial Committee of this Proceeding*. Proc of the 4th China IntSym on Tribolog. China, 2004: 68 – 74.
- [13] Wang A, Lin R, Stark C, *et al.* Suitability and Limitations of Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites as Bearing Surfaces for Total Joint Replacements[J]. *Wear*, 1999(225): 724 – 727.
- [14] Kurtz S M, Muratoglu O K, Evans M, *et al.* Advances in the Processing, Sterilization, and Crosslinking of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene for Total Joint Arthroplasty [J]. *Biomaterials*, 1999(20): 1 659 – 1 688.
- [15] McKellop H, Shen F W, Lu B, *et al.* Development of an Extremely Wear-Resistant Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Total Hip Replacements[J]. *J Orthop Res*, 1999(17): 157 – 167.
- [16] Jasty M, Bragdon C R, O'Connor D O, *et al.* Marked Improvement in the Wear Resistance of a New Form of UHMWPE in a Physiologic Hip Simulator[C]//*In: Transactions of 43rd Annual Meeting of the Orthopedic Research Society*. San Francisco, 1997: 785.
- [17] Muratoglu O K, Bragdon C R, O'Connor D O, *et al.* 1999 HAP Paul Award[J]. *J Arthroplasty*, 2001(16): 149.
- [18] Jahan M S, Thomas D E, Trieu H H, *et al.* Investigation of Free Radicals in Shelf-aged Polyethylene Tibial Components [R]. Amsterdam: Wright Medical, 1996.
- [19] Jahan M S, King M C, Haggard W O, *et al.* A Study of Long-lived Free Radical in Gamma-irradiated Medical Grade Polyethylene[J]. *Rad Phys Chem*, 2001(62): 141 – 144.
- [20] Sohma J, Kawashima T, Shimada S, *et al.* ESR Applications to Polymer Research [M]. Kinell P O, BRånby, and Runnström-Reio V, Eds., New York: Wiley, 1973: 225.
- [21] Scott G. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*[M]. Amsterdam: Elsevier Science Press, 1993: 45.
- [22] Wannomae K K, Christensen S D, Freiberg A A, *et al.* The Effect of Real-time Aging on The Oxidation and Wear of Highly Cross-linked UHMWPE Acetabular Liners [J]. *Biomaterials*, 2006(27): 1 980 – 1 987.
- [23] Wannomae K, Bhattacharyya S, Freiberg A, *et al.* In Vivo Oxidation of Retrieved Cross-linked Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Acetabular Components with Residual Free Radicals[J]. *Arthroplasty*, 2006(21): 1 005 – 1 011.
- [24] Currier B, Mayor M, Currier J, *et al.* Crossfire Retrievals—What Can We Learn[C]//*Transactions of the 51st Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*. Washington: Dartmouth College, 2005.
- [25] Lerf R. Use of Vitamin E to Protect Cross-linked UHMWPE from Oxidation [J]. *Biomaterials*, 2010(31): 3 643 – 3 648.
- [26] Gijsman P, Smelt H J, Schumann D. Hindered Amine Light Stabilizers: an Alternative for Radiation Cross-linked UHMWPE Implants[J]. *Biomaterials*, 2010(31): 6 685 – 6 691.
- [27] Kurtz S M, Pruitt L A, Jewett C W, *et al.* Radiation and Chemical Crosslinking Promote Strain Hardening Behavior and Molecular Alignment in Ultra High Molecular Weight Polyethylene during Multi-Axial Loading Conditions[J]. *Biomaterials*, 1999(20): 1 449 – 1 462.
- [28] Gencur S J, Rimnac C M, Kurtz S M. Failure Micromechanisms during Uniaxial Tensile Fracture of Conventional and Highly Crosslinked Ultra-high Molecular Weight Polyethylenes used in Total Joint Replacements [J]. *Biomaterials*, 2003(24): 3 947 – 3 954.
- [29] Gillis A M, Schmiegg J J, Bhattacharyya S, *et al.* An Independent Evaluation of the Mechanical, Chemical and Fracture Properties of UHMWPE Crosslinked by 34 Different Conditions [C]//*Proceedings of the 45th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*. Anaheim: CA, 1999(24): 908.
- [30] Gomoll A, Wanich T, Bellare A. J-Integral Fracture Toughness and Tearing Modulus Measurement of Radiation Cross-linked UHMWPE[J]. *J Orthop Res*, 2002(20): 1 152 – 1 156.
- [31] Greenwald A S, Bauer T W, Ries M D. New Polys for old: Contribution or Caveat[C]//*Transactions of 68th Annual Meeting of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*. San Francisco: The Editorial Committee of this Proceeding, 2001.
- [32] Baker D A, Hastings R S, Pruitt L. Study of Fatigue Resistance of Chemical and Radiation Crosslinked Medical Grade Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene [J]. *J Biomed Mater Res*, 1999(46): 573 – 581.
- [33] O'Connor D O, Muratoglu O K, Bragdon C R, *et al.* Wear

- and High Cycle Fatigue of Highly Crosslinked UHMWPE [C]// *Transactions of 44th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*. Anaheim: CA, 1999: 816.
- [34] Krzyrow D J, Bensusan J, Sevo K, *et al.* The Fatigue Crack Propagation Resistance of Gamma Radiation or Peroxide Crosslinked UHMW Polyethylene [C]// *Transactions of Sixth World Biomaterials Congress*. Hawaii: The Editorial Committee of this Proceeding, 2000: 382.
- [35] Baker D A, Hastings R S, Pruitt L. Compression and Tension Fatigue Resistance of Medical Grade Ultra High Molecular Weight Polyethylene: the Effect of Morphology, Sterilization, Aging and Temperature[J]. *Polymer*, 2000(41): 795 – 808.
- [36] Baker D A, Bellare A, Pruitt L. The Effects of Degree of Crosslinking on The Fatigue Crack Initiation and Propagation Resistance of Orthopedic Grade Polyethylene [J]. *J Biomed Mater Res*, 2003(66A): 146 – 154.
- [37] Duus L C, Walsh H A, Gillis A M, *et al.* The Effect of Resin Grade, Manufacturing Method, and Crosslinking on The Fracture Toughness of Commercially Available UHMWPE[J]. *Trans Orthop Res Soc*, 2000(25): 544.
- [38] Li Zhongming(李忠明), Huang Yanfei(黄妍斐), Xu Jiazhuang(徐家壮), *et al.* A Melt Processable Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composite for Artificial Joints. (一种人工关节用可熔体加工的超高分子量聚乙烯复合材料): China, ZL201310720156. 2[P].
- [39] Xu L, Chen C, Zhong G J, *et al.* Tuning the Superstructure of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Low-Molecular-Weight Polyethylene Blend for Artificial Joint Application[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012(4): 1 521 – 1 529.
- [40] Chen Chen(陈晨), Xu Ling(徐玲), Li Zhongming(李忠明). *The Method of Preparation of Reinforced Polyethylene Blend for Artificial Joints*(全关节植入用自增强聚乙烯共混物的制备方法): China, ZL201110052173. 4[P]. 2011 – 08 – 31.
- [41] Huang Y F, Xu J Z, Xu J Y, *et al.* Self-reinforced Polyethylene Blend for Artificial Joint Application[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014(2): 971 – 980.