

文章编号:1004-7220(2010)05-0369-06

仿生 UHMWPE 关节软骨材料的静态黏弹性研究

刘庆华, 王庆良, 沈 涵, 玄加申
(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: 目的 通过蠕变、应力松弛和蠕变回复等实验评价多孔梯度 UHMWPE 仿生软骨材料的静态黏弹性能。方法 采用模板-滤取(T-L)法制备多孔梯度 UHMWPE 仿生软骨材料,扫描电镜观察多孔组织结构,压汞仪测量多孔层的孔隙率和孔径分布特征,平头压痕实验测定多孔梯度 UHMWPE 材料的蠕变、应力松弛和蠕变回复性能。结果 T-L 法制备的 UHMWPE 梯度多孔层与基体的结合良好,随 NaCl 含量的增加,孔隙率增大,孔径尺寸分布范围扩大。蠕变变形和模量随时间呈非线性增加,应力松弛应力和模量非线性降低,对冲击载荷的缓冲能力明显高于致密 UHMWPE。实验表明,具有合理孔隙率的 U50 和 U60 样品与致密 UHMWPE 材料回复性能相近,但过高的孔隙率造成蠕变回复的塑性变形增加。结论 多孔梯度结构 UHMWPE 材料的弹性增加,应变响应速度提高,有利于改善摩擦副的接触润滑状态,减轻材料的磨损。

关键词: 多孔性; 蠕变测试; 应力松弛; 变形; 黏弹性; 仿生

中图分类号: R318.01 文献标志码: A

Static viscoelastic properties of bionic UHMWPE articular cartilage material

LIU Qing-hua, WANG Qing-liang, Shen Han, XUAN Jia-shen(*College of Material Science and Engineering, China University of Mine and Technology, Xuzhou 221116, China*)

Abstract: Objective To evaluate the static viscoelastic properties of the porous gradient UHMWPE material by the creep, stress relaxation and creep recovery tests. **Method** The porous gradient UHMWPE material was prepared by the template leaching (T-L) method. The porous structure was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the porosity and pore distribution of porous layer were measured by a pressure mercury analyzer. The creep, stress relaxation and creep recovery properties were tested by the experimental determination of flat indentation. **Results** The porous layer of T-L UHMWPE was well bonded with the substrate material. With the increase of NaCl content, the porosity and pore size distribution scope improved clearly. Creep deformation and modulus presented a nonlinear increase with time and the stress and modulus of stress relaxation showed a nonlinear decrease with time. The buffering capacity for impact loads of porous gradient UHMWPE was significantly higher than the compact UHMWPE. Experimental results showed that the creep recovery properties of the reasonable porosity of U50 and U60 samples were almost similar to the compact UHMWPE material. But the higher porosity caused the increase of the plastic deformation. **Conclusions** The porous structure of UHMWPE effectively increased the elastic property and strain response sensitivity, which may be beneficial to improve the lubrication of frictional contact surfaces and reduce the wear of artificial joints.

Key words : Porosity; Creep testing; Stress relaxation; Deformation; Viscoelasticity; Bionics

收稿日期:2010-08-05; 修回日期:2010-08-28

基金项目:清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTKF08A01),江苏省自然科学基金(BK2008005)。

作者简介:刘庆华(1978-),女,研究方向:生物材料。

通讯作者:王庆良,Tel:(0516) 83591916, 13685109211; E-mail: wql889@cumt.edu.cn。

“多孔渗透”和“梯度功能”是天然关节软骨仿生模型中两个重要仿生特征。天然关节软骨的多孔表层强度较低,但能储存并释放关节滑液,起到优良的润滑减磨作用;梯度层的中间层具有一定的强韧性,能承受冲击和载荷和吸收震动能量;底层的钙化层,能与人体骨骼形成牢固的生物链接,这种多层结构优化了关节软骨整体生物力学性能^[14]。正常关节软骨是一种具有良好弹性和瞬时抗压特性的黏弹性材料,良好的蠕变性能可阻止因软骨内液体过度溢出而发生的变形;而良好的应力松弛性能使人体软骨在承受持续低应变作用一段时间后产生缓慢应力衰减现象,避免了在软骨表面产生过高应力集中,对缓冲和维持骨与关节的稳定起重要作用。即使在很高的接触压力情况下,天然关节接触面也能保持其优异的摩擦和润滑特性^[5-6]。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有其他聚合物材料所不可比拟的耐磨、耐腐蚀、自润滑以及生理适应等性能,是目前医学界首选的人工关节材料^[7-8]。相对于金属和陶瓷关节材料,软质UHMWPE人工关节部件的磨损问题一直是临床上难以解决的瓶颈问题。人工关节置换术的长期追踪研究表明,磨损颗粒特别是UHMWPE磨损颗粒引起的局部界面骨溶解,导致假体无菌松动,是造成人工关节置换失败的主要原因^[9-11]。因为天然关节表面存在多孔梯度结构的软骨层,实际摩擦接触面为软/软接触,而人工关节组件的配副关节表面为硬/硬接触,所以引发的人工关节接触面之间的磨损问题难以避免。为解决人工关节的磨损问题,人们进行了大量的实验探索,其中针对天然关节仿生而进行的多孔梯度关节材料的研究,作为新型人工关节表面设计而受到人们的关注。前期的研究采用模板滤取法制备了多孔梯度UHMWPE仿生软骨材料,分析了结构特征、微孔机理,评价了摩擦磨损性能,而作为典型黏弹性材料的黏弹力学性能尚很缺乏^[11-15]。由于医用UHMWPE材料作为一种线性高分子材料,其摩擦接触区的黏流形变不可避免,本文的目的是结合梯度层多孔结构的特点,研究多孔梯度UHMWPE的静态黏弹性能,为进一步探讨其摩擦和润滑机理提供可靠的力学数据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料及制备

实验用超高分子量聚乙烯为市售医用反应粉

体,分子量 5.4×10^6 g/mol,平均颗粒度约为157.21 μm ,比表面积16.53 m^2/kg 。NaCl为分析纯,执行标准GB/T1266-2006。首先将NaCl颗粒研磨,致过177 μm 标准筛后,与UHMWPE粉末混合,分别配制成NaCl质量分数为50%,60%,70%,80%的粉料,分别用U0(致密UHMWPE),U50,U60,U70和U80表示,行星球磨机上球磨混合8 h后装袋备用。

多孔梯度板材采用真空热压成型工艺制备,先在模具底部铺平较厚层的纯UHMWPE粉末作为基体层,然后将混合粉料浇覆其上并铺平,根据具体要求控制多孔层厚度。真空热压成型实验的真空度保持0.11 Pa左右,先预压15 min,压力为5 MPa;加热到200 $^{\circ}\text{C}$ 后,升压至10 MPa并保温2 h,随后炉冷至室温,卸压并取出样品。将热压成型试样放入去离子水中,50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热震荡48 h,去离子水反复清洗后,放入恒温培养箱中干燥。实验所得圆板样品直径为68 mm,厚度为8 mm,上层为多孔、下层为致密UHMWPE的梯度材料,其中多孔层厚度控制为3 mm。多孔层结构及孔径分布特征分别用扫描电镜(日立,S-3000N)和压汞仪(Pore Master GT60,美国)观察并测定。

1.2 蠕变和应力松弛

在UMT-II型微摩擦磨损试验机上进行静态蠕变和应力松弛实验,测试示意图如图1所示。选用 $\varnothing 4$ mm的不锈钢钢销为上试样,下试样为 $\varnothing 68$ mm的多孔梯度UHMWPE样品,实验载荷为2.0 MPa(人体髌关节处在正常状态下的接触应力约在1.4~2.9 MPa,取其平均值),实验温度为室温25 $^{\circ}\text{C}$,实验前将待测试样在25%小牛血清中浸泡3 h备用。实验从加载至预定载荷后开始计时,合计保压时间9 235 s^[16]。由于实验采用平头压痕测量蠕变,必须保证试样半径与压头半径之比(i)足够大,以消除边界条件的影响,本实验 i 比值 $i = \frac{R}{r} = 17$ ^[17]。

鉴于生物固体材料应力-应变曲线具有明显滞后现象,必须对试样进行预调。实验前进行单向压缩破坏实验,以最大应力为破坏应力30%的载荷对试样反复加卸载5次,然后进行实验。应力松弛实验方法同蠕变,当样品加载至2.0 MPa,应变达标准值后,保持应变恒定,开始计时,应力松弛实验持续7 200 s^[18]。

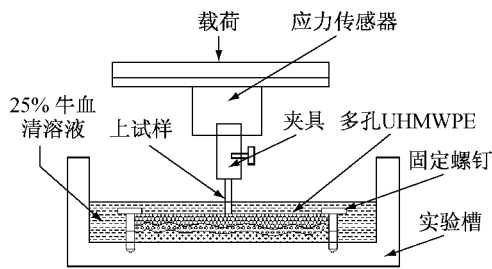


图1 静态黏弹性实验示意图
Fig. 1 Schematic diagram of visco-elasticity test

1.3 蠕变回复实验

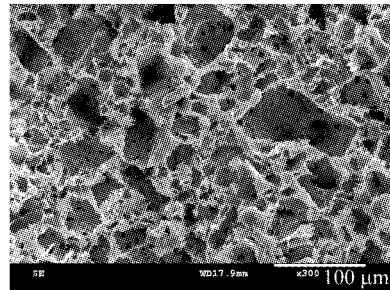
蠕变回复能力反映了材料内部结构抵抗滑移变形的能力。作为髌关节窝的替代材料,多孔梯度UHMWPE 不仅有良好的缓冲载荷能力,受载后的变形回复能力对保证构件的尺寸稳定性也极为重要^[19]。蠕变回复实验在 WDW 型生物疲劳试验机上进行,实验载荷为 2.0 MPa,样品尺寸为 40 mm × 20 mm 的块状试样,溶液为 25 % 小牛血清。采用 LK-G 系列 CCD 激光位移传感器记录位移随时间的变化曲线,为方便测量在待测试样中心位置放置 $\varnothing 40$ 的约 2 mm 的轻质硬金属片。实验开始时采用“载荷”加载方式,以 1 N/s 的速度加载至 5 N,找到接触零点。试验时加载至 2 MPa,保压 15 min,压头自动升起,开始回复实验测试。

2 实验结果

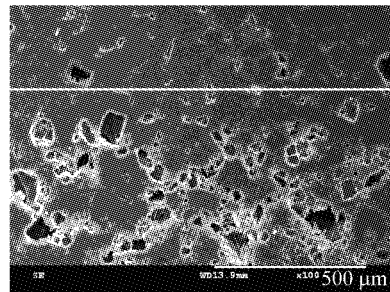
2.1 表面形貌

图 2 给出了 U80 样品的表面和横断面的扫描电镜图片。从图 2(a)可以看出,多孔 UHMWPE 试样表面孔的分布比较均匀,但表面孔的尺寸大小不一,几乎都在 100 μm 以下的尺寸范围内,这主要由 NaCl 颗粒粒度的不同所造成;另外混料过程中少量 NaCl 颗粒的团聚也是造成这种现象的一个因素。同样的原因也造成图中不同尺寸微孔相互嵌套的“网孔”现象,较深的孔隙和网孔利于改善 UHMWPE 的亲水性和储存润滑液的能力,并利于润滑液向更深处渗透,加载时更容易形成挤压薄膜润滑而降低摩擦并减少磨损。从图 2(b)的断面形貌(图中白线上部为多孔与致密 UHMWPE 的过渡层,下层为多孔层)可以看出,由多孔层向 UHMWPE 致密的过渡区域孔隙率逐渐降低,没有明显的分界线,表明

梯度层结合效果良好。



(a)



(b)

图2 U80 多孔 UHMWPE 梯度样品扫描图 (a)表面(b)横断面形貌
Fig.2 Microscopic photos of porous UHMWPE (a) Surface (b) Cross section

2.2 孔径分布特征

图 3 为压汞法测试的不同多孔 UHMWPE 试样的孔径分布曲线。分析可知,不同多孔试样的孔径分布范围不同,随 NaCl 添加比例的增加呈增大趋势,而且大孔径的比例也有所增加。U50 和 U60 样品的孔径尺寸主要分布在 6 ~ 20 μm ,U70 为 10 ~ 40 μm ,U80 为 20 ~ 100 μm 。孔隙率的测试结果与孔径分布规律相似,U50 和 U60 样品比较接近,分别为 33.1 % 和 36.1 %,U70 为 50.5 %,U80 则增加到 65 %。这主要是因为随 NaCl 添加比例增大,其团聚的几率和程度均不可避免地提高,导致其在去离子水中溶出后原位留下的孔体积变大,且大孔径的比例也有所增大。

2.3 蠕变性能

图 4(a) 为多孔梯度 UHMWPE 的蠕变应变曲线。由图可知,随孔隙率的增加,蠕变相对平衡位置时的蠕变应变量明显增大,表明多孔梯度 UHMWPE 的抗蠕变应变能力降低。虽然致密 UHMWPE 的蠕变应变最小,但并不代表其性能优良,良好的蠕变性

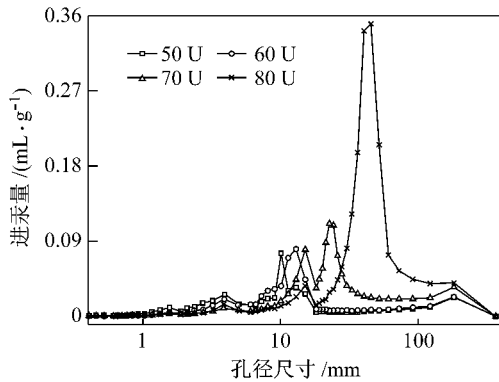
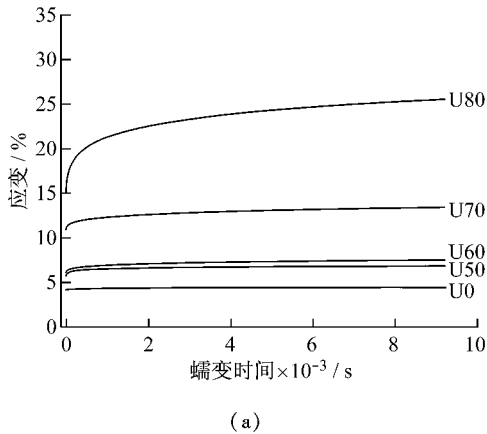
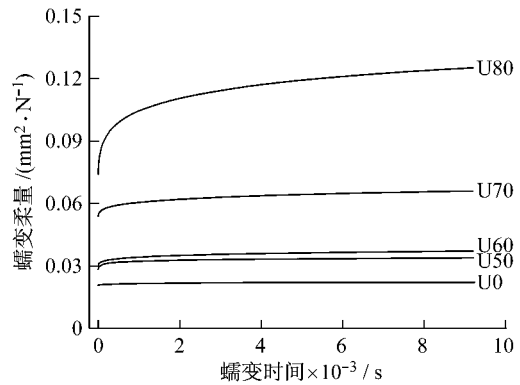


图3 多孔试样的孔径分布曲线

Fig.3 Pore-size distribution of the porous gradient UHMWPE



(a)



(b)

图4 多孔梯度 UHMWPE 的蠕变曲线 (a) 蠕变应变 (b) 蠕变柔量

Fig.4 Creep curves of porous gradient UHMWPE (a) Creep strain (b) Creep compliance

2.4 应力松弛性能

图5(a)为多孔梯度 UHMWPE 的应力松弛曲线。致密和多孔梯度样品的应力随时间变化曲线均由快速和慢速松弛两个阶段组成。在初始外力作用的瞬间,由于材料抗形变能力及内部膨胀压均小于外载荷,高分子链长和键角迅速改变产生普弹形变,高分子的链段运动产生高弹形变,同时孔内润滑液快速溢出,应力下降速度较快。在随后的加载阶段,材料形变所产生的普弹形变迅速恢复,但由于内部黏滞阻力作用,内部仍处于应力不平衡状态,由高分子链段运动产生的松弛所需时间较长,应变曲线呈逐渐放缓趋势。随加载时间的延长,高分子内部卷曲并相互缠结的分子链在应力作用下逐渐发生变形,大分子间产生相对位移,链段由卷曲构象至伸展构象转变,应力得以释放。同时多孔梯度试样中孔隙度

能是人体软骨发挥其机械负反馈调节机制的前提,多孔梯度试样 U50 和 U60 的应变量的增加在一定程度上有利于材料在受到冲击载荷时通过形变、润滑液的外溢起到缓冲作用,进而提高其抗冲击性能和自润滑性能。由于 U70 和 U80 的孔隙率高,应变量大,致使材料的承载能力过低。图4(b)给出了蠕变柔量的变化曲线,可以看出,不同多孔梯度试样的蠕变柔量基本随时间呈非线性增大,表明随孔隙率的增加,多孔梯度试样承受单位应力所产生的应变增加。由于蠕变柔量反映了应变对应力阶跃变化的响应,因此,可以推断多孔梯度材料对载荷的变化响应比致密 UHMWPE 灵敏,缓冲效果更加明显。

的提高,在一定程度上促进了材料在结构内部产生相对位移,使应力释放速度和松弛水平均明显提高,由致密 UHMWPE 的 44.22 % 提高至 80U 梯度试样的 83.34 %。反映聚合物应力松弛能力的应力松弛模量随时间的变化曲线见图5(b)。由图可知,随孔隙率的增加,多孔 UHMWPE 材料的应力松弛模量呈单调降低趋势,表明材料的黏性性能逐渐降低,弹性性能越加明显。

2.5 蠕变回复性能

图6为不同多孔梯度 UHMWPE 材料的蠕变回复曲线,虽然曲线中的蠕变部分保压时间较短,但仍与图4(a)的标准蠕变曲线规律一致,即随孔隙率的增加,相同载荷作用下的蠕变应变呈增加趋势。UHMWPE 材料是一种线性高分子聚物,在蠕变过程中伴随黏性流动,其回复曲线主要分图 5 中所标的 3

个区域:a 区为弹性回复区,主要是受载过程中,高分子的键长键角改变造成的普通弹性形变,卸载后可完全回复。另外是因分子链段的运动造成的部分高弹形变,高弹形变在理论上也可完全恢复,随时间的延长,部分卷曲链段会逐渐沿轴线方向伸展,产生 b 区的蠕变回复。但依然存在部分变形造成分子链之间的相对移动,以及多孔试样孔壁的“塌陷”而无法恢复,即为图中的 c 区。分析可知,多孔梯度 UH-

MWPE 试样的回复程度随孔隙率的增加而降低,从致密 UNMWPE 的 91.32% 降到 U80 的 71.31%,表明多孔梯度试样的塑性变形程度有所增加。其中 U50 和 U60 样品的蠕变回复程度平均仅降低 3%,说明其蠕变回复接近致密 UHMWPE 样品,但 U70 和 U80 两种试样的蠕变回复程度低,残余形变量大,不利于构件尺寸的稳定。

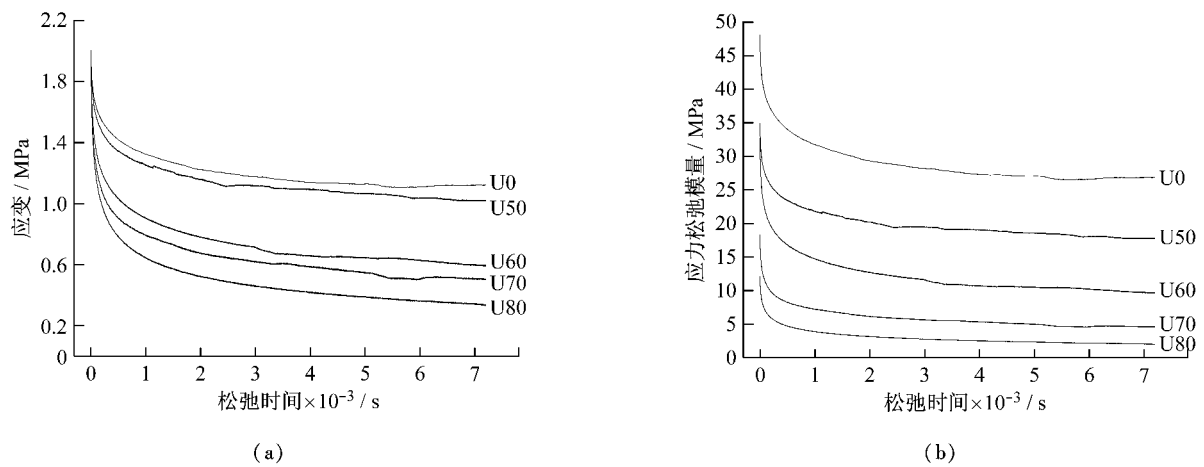


图 5 多孔梯度 UHMWPE 应力曲线 (a) 应力松弛; (b) 松弛模量
 Fig. 5 Stress relaxation curves of porous gradient UHMWPE (a) Stress relaxation; (b) Relaxation modulus

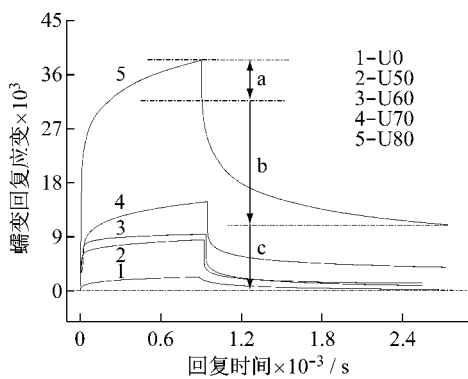


图 6 多孔梯度 UHMWPE 蠕变回复曲线
 Fig. 6 Creep recovery curve of porous gradient UHMWPE

3 讨论

超高分子量聚乙烯已广泛用于人工关节和脊柱植入假体的制造,但与皮质骨和金属关节组件相比,存在蠕变抗力和疲劳强度低的缺点,由此也导致了

其抗磨损性能低的临床问题^[20]。为提高该类植入假体组件的长期服务功能,特别是对年轻的患者,一般采取的方法是提高 UHMWPE 材料的抗磨损性能,如填充强化、表面改性等^[21-22]。虽然这在一定程度上提高了耐磨损性能,但也导致了骨-骨水泥-UHMWPE 界面的接触应力的再分配,也是人工关节松动的原因之一^[23]。多孔梯度 UHMWPE 材料仿生于天然关节软骨的结构特征,具有表层多孔并逐渐过渡到致密基体的特点,前期的研究已经证明其低磨损的性能^[12-13]。作为典型的黏弹性材料,致密 UHMWPE 材料在常规条件下的蠕变和回复性能研究已有报道^[24-25],但尚未涉及多孔梯度 UHMWPE 材料。从本文实验结果图 2 和图 3 可以看出,多孔层孔隙分布具有嵌套网孔特征,与基体没有明显分界线,梯度层结合效果良好,既避免了表面改性层容易脱落的弱点,又可实现天然软骨固液双相承载的低磨损特性。因此,作为关节软骨的替代材料,其良好的应力松弛性能使其在承受持续低应变作用一

段时间后产生缓慢应力衰减效应,避免关节接触表面产生过高应力集中,减轻摩擦和磨损,有利于维持人工关节工作的稳定性。

多孔梯度 UHMWPE 材料蠕变回复性能的降低主要与多孔材料的孔隙结构密切相关。虽然孔隙度的增加在一定程度上降低了材料的抗变形能力,但多孔结构的作用主要体现其对周期非线性载荷的缓冲力学性能。从摩擦的作用机理可知,表面微凸体对摩擦副表面的犁沟切削即表面的抗黏着及剪切性能,一定程度上控制着磨损的整个过程,多孔层对循环应力的缓冲及润滑液与多孔层的固液双相承载效应^[26],很大程度上减轻了摩擦接触副的犁沟切削,导致多孔结构 UHMWPE 抗磨损性能的提高。在这个过程中,接近于天然软骨的蠕变响应和回复效应,其作用效果应愈加明显。从本文的蠕变、应力松弛和恢复的实验结果可以看出,多孔梯度 UHMWPE 的蠕变抗力降低,但其应力松弛效应改善。合理控制多孔材料的制备工艺,将蠕变回复性能的塑性变形损失最小化,如 U50 和 U60 样品,可有效提高摩擦接触面的润滑效果,达到降低摩擦,减少磨损的设计目的。

4 结论

(1) 多孔梯度 UHMWPE 材料的多孔层与基体没有明显分界线,梯度层结合效果良好。随造孔剂添加比例的增加,孔径尺寸分布范围增大,孔隙率增加,二者与原料添加比例呈正相关趋势。

(2) 多孔梯度 UHMWPE 材料的蠕变变形和模量随时间呈非线性增加,应力松弛应力和模量非线性降低,对冲击载荷的缓冲能力比致密 UHMWPE 明显提高。

(3) 多孔梯度 UHMWPE 材料的弹性增加,具有合理孔隙率的 U50 和 U60 样品具有与致密 UHMWPE 材料相近的蠕变回复性能,但过高的孔隙率造成蠕变回复的塑性变形增加。

参考文献:

- [1] 葛世荣,王成焘. 人体生物摩擦学的研究现状与展望[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 186-191.
- [2] Kobayashi M, Toguchida J, Oka M. Development of an artificial meniscus using polyvinyl alcohol-hydrogel for early return to, and continuance of, athletic life in sportspersons with severe meniscus injury. I: mechanical evaluation [J]. The Knee, 2003, 10(1): 47-51.
- [3] Unsworth A. Recent developments in the tribology of artificial joints [J]. Tribology International, 1995, 28(7): 485-492.
- [4] Ateshian GA, Hung CT. The natural synovial joint: properties of cartilage [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2006, 220(8): 657-670.
- [5] Jim ZM, Pickard J, Forster H. Frictional behaviour of bovine articular cartilage [J]. Biorheology. 2000, 37: 57-63.
- [6] Coles JM, Blum J, Jay GD, et al. In situ friction measurement on murine cartilage by atomic force microscopy [J]. Journal of biomechanics, 2008, 41(3): 541-548.
- [7] Cooper JR, Dowson DF. Macroscopic and microscopic wear mechanisms in ultra-high molecular weight polyethylene [J]. J Bone Joint Surg Br, 1994, 76: 60-67.
- [8] Krzyppow DJ, Timnacc M. Cyclic steady state stress-strain behavior of UHMW polyethylene [J]. Biomaterials, 2000, 21: 2081-2087.
- [9] McGee MA, Howie DW. The role of polyethylene wear in joint failure [J]. Proc Instn Mech Engrs, Part H, 1997, 211: 65-72.
- [10] Kobayashi A, Bonfield W, Kadova Y, et al. Size and shape of particulate polyethylene wear debris in total joint replacements [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1997, 211: 11-15.
- [11] Goodman SB, Song Y, Yoo JY, et al. Local infusion of FGF-2 enhances bone ingrowth in rabbit chambers in the presence of polyethylene particles [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2003, 65: 454-461.
- [12] 吴刚,张文光,王成焘. 仿生 UHMWPE 软骨材料的制备和性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(10): 1694-1697.
- [13] 吴刚,王成焘,张文光. 仿生人工软骨材料的摩擦磨损性能及润滑机理研究[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(2): 157-162.
- [14] Jintawat S, Ratana R, Pitt S, et al. Porous polyethylene membranes by template-leaching technique [J]. Polymer Testing, 2004, 23: 91-99.
- [15] 赵忠华,薛平,何亚东,等. 用 TIPS 法成型高分子聚乙烯微孔材料的机理分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 24-28.
- [16] 王成学,高明,陈塑寰,等. 人颈椎 C3 段椎骨蠕变力学性质试验研究[J]. 北京生物医学工程, 2006, 25(4): 412-413.
- [17] 岳珠峰,万建松,吕震宇,等. 由压痕蠕变试验确定材料的蠕变性能参数[J]. 应用数学和力学, 2003, 24(3): 672-678.

(下转第 384 页)