

文章编号:1674-2869(2012)06-0042-07

电子束辐照交联超高分子量聚乙烯等温结晶动力学

吴江渝¹, 钟翔^{1,2}, 付俊^{2*}, 高国荣²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要:研究了电子束辐照交联超高分子量聚乙烯的等温结晶行为与辐照剂量、交联度和结晶温度的关系。首先,用差示扫描量热技术(DSC)研究了以0,50,100 kGy电子束辐照的超高分子量聚乙烯分别在不同的温度下等温结晶过程,发现半结晶时间($t_{1/2}$)和Avrami指数(n 值)与结晶温度有关。与未交联超高分子量聚乙烯相比,交联聚乙烯等温结晶动力学的 $t_{1/2}$ 和 n 值较小,证明交联网络可加速聚乙烯成核,且抑制晶体生长。在此基础上,采用阶梯式温度“跃变”方法,诱导交联聚乙烯分子链在不同温度下分别结晶,得到具有多个熔融温度的交联聚乙烯结晶,而未交联的超高分子量聚乙烯则只显示单一熔融温度,证实了在交联聚乙烯中存在的不均匀交联网络结构导致分子链结晶能力不同。

关键词:超高分子量聚乙烯;交联网络;等温结晶动力学

中图分类号:TQ325.12

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.011

0 引言

由于其独特和优异的力学性能、耐磨性、化学稳定性和生物相容性等,超高分子量聚乙烯(UHMWPE)被广泛应用于制作人工关节摩擦面^[1]。由于其长期承受冲击、摩擦、剪切等复杂的应力作用,聚乙烯元件成为人工假体中的薄弱环节。超高分子量聚乙烯在人体中长期磨损导致假体松动脱位,发生骨溶解,是人工关节失效和翻修的主要原因^[2-3]。

电子束或 γ -射线辐照技术被用于交联超高分子量聚乙烯,显著提高了其耐摩擦磨损性能^[4]。高能射线辐照使聚乙烯中产生大量自由基,在无序相中的自由基易相遇复合,形成交联结构,大大提高材料的耐磨性^[5]。辐照交联导致聚乙烯降解,会降低材料的力学性能,比如疲劳韧性和抗冲击性能等^[6]。另一方面,在结晶相中,自由基不易相遇复合,较稳定地存在于晶格中,是导致材料氧化降解的主要原因,常导致材料失效。辐照后热处理——熔融再结晶或退火——可以消除或显著减少聚乙烯中的残留自由基,从而提高材料的氧化稳定性^[4]。但辐照后热处理(特别是熔融再结晶)导致结晶度和片晶厚度下降,进一步导致聚乙烯疲劳韧性和抗冲击性能下降^[7-8],这些性能的下

降可能导致材料的脆裂和人工假体过早的失效^[9]。

超高分子量聚乙烯是典型的半结晶聚合物,其结晶度与晶体结构对材料力学性能和摩擦磨损性能有着重要的影响^[10]。Andjelic和Richard^[11]运用多种表征手段研究了 γ -辐照交联对超高分子量聚乙烯结晶行为的影响,发现辐照交联形成的网络结构降低了超高分子量聚乙烯的结晶能力,导致聚乙烯形成一种有序的晶粒,晶粒大小与辐照剂量有关,这些晶粒即便在多次高温熔融之后也不会熔融消失,在较低温度下,晶体会沿着这些晶粒边缘成核生长。

本工作研究了电子束辐照交联对超高分子量聚乙烯等温结晶动力学的影响,试图揭示交联网络结构对聚乙烯分子链和链段折叠结晶能力的影响;使用阶梯式等温结晶方法,诱导交联聚乙烯中各类分子链和链段分别在不同的温度下等温结晶,发现交联聚乙烯形成具有不同熔点的结晶,表明交联聚乙烯中不均匀的网络结构可能是导致分子链结晶能力差异化的原因。

1 实验部分

1.1 样品的制备

用平板硫化机将医用级超高分子量聚乙烯粉

收稿日期:2012-05-21

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21004074)

作者简介:吴江渝(1977-),男,教授,博士,硕士生导师。研究方向:生物医用高分子。*通信作者

末(牌号 GUR 1050,重均分子量约 5×10^6 g/mol, Orthoplastics, UK)模压成型,得到厚度 3.3 mm 直径 100 mm 的圆板样品。模压前后没有添加任何抗氧化剂或添加剂,红外光谱检测未见显著的氧化。将样品真空包装,用 10 MeV 电子束装置(绍兴华能辐照技术有限公司)于室温下辐照,每次通过电子束辐照区域时获得的剂量为 25 kGy(以辐照剂量标准显色胶片标定),总辐照剂量分别为 50 和 100 kGy。样品分别标记为 1050-0, 1050-50 和 1050-100 中,1050 表示树脂牌号,0,50 和 100 表示辐照剂量,单位为 kGy。

1.2 实验方法

差示扫描量热仪(DSC,瑞士 Mettler Toledo 公司)用以研究超高分子量聚乙烯等温结晶动力学,自动记录结晶、熔融过程中的热效应随温度的变化曲线。实验前用钢对仪器进行校准,以空铝坩埚作参照。

超高分子量聚乙烯非等温结晶实验流程如下:称取 7 mg 左右的样品装入铝坩埚放入仪器,首先从 20 °C 以 10 °C/min 升温速率升温至 180 °C,在 180 °C 保持 3 min 消除热历史;然后以 10 °C/min 降温速率降温至 20 °C,并在 20 °C 保持 2 min;然后再以 10 °C/min 升温速率升温至 180 °C。

等温结晶实验流程为:7 mg 左右样品先从 20 °C 以 10 °C/min 升温速率升温至 180 °C,在 180 °C 保持 3 min 消除热历史;然后以 100 °C/min 降温速率从 180 °C 降温至选定的结晶温度,等温结晶 30 min,至放热曲线回到基线水平;然后以 10 °C/min 降温速率降温至 20 °C。等温结晶温度在 110 到 125 °C 范围选择。

阶梯式等温结晶实验过程如下:7 mg 左右样品先从 20 °C 以 10 °C/min 升温速率升温至 180 °C,在 180 °C 保持 3 min 消除热历史;然后以 100 °C/min 降温速率从 180 °C 降温至第一个结晶温度 T_{c1} (如 125 °C),等温结晶 30 min;然后以 100 °C/min 降温速率降至第二个结晶温度 T_{c2} (如 120 °C),等温结晶 30 min;再以 100 °C/min 降温至第三个结晶温度 T_{c3} (如 115 °C),等温结晶 30 min;然后以 10 °C/min 降温速率降温至 20 °C,并保持 2 min;最后从 20 °C 以 2 °C/min 升温速率升温至 180 °C。这里, $T_{c1} > T_{c2} > T_{c3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 交联超高分子量聚乙烯非等温结晶行为

典型的超高分子量聚乙烯(未交联和交联的)

非等温结晶 DSC 曲线如图 1 所示。辐照交联使聚乙烯的第一次熔融温度升高(图 1a),结晶峰(图 1b)和第二次熔融峰(图 1c)变宽。辐照过程中,部分分子链断裂,靠近晶体表面的分子链可能折叠结晶,使晶片变厚,另一方面,交联网络的形成可能约束了分子链运动,这两种效应导致结晶熔融峰略向高温方向移动。从熔体结晶时,交联点可能有成核作用,导致部分分子链在较高温度下开始结晶,二次熔融行为则表明非等温结晶时聚乙烯片晶尺寸分布变宽,特别是较薄的晶片数量随辐照剂量增加而显著增加。

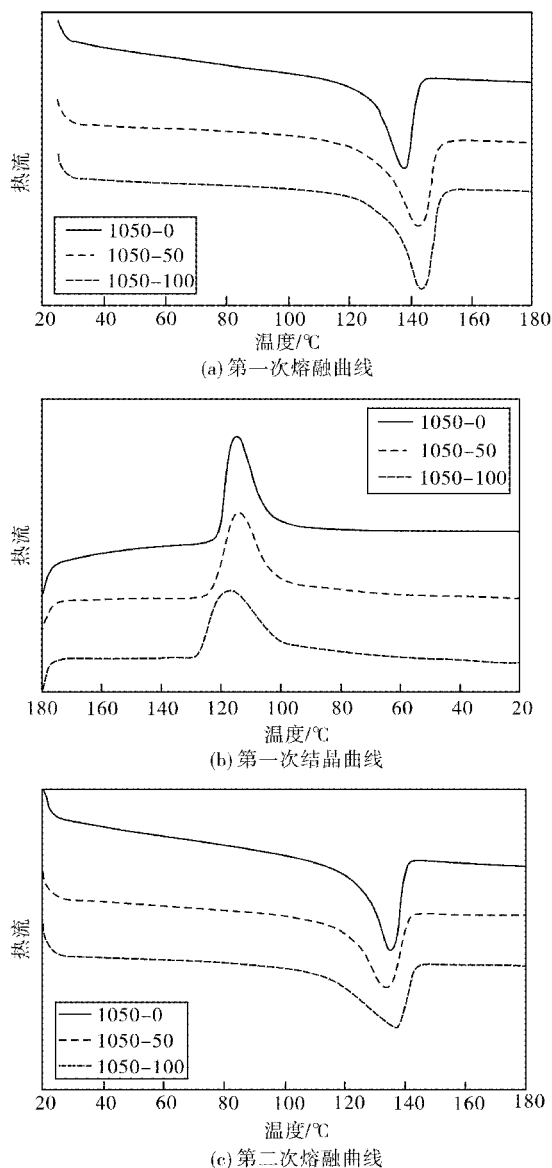


图1 0,50 和 100 kGy 辐照交联 UHMWPE 非等温结晶 DSC 曲线

Fig.1 Representative DSC thermograms of UHMWPE exposed to 0, 50, and 100 kGy irradiation

表 1 列出了超高分子量聚乙烯(0,50 和 100 kGy 辐照交联)非等温结晶的起始、终了结晶/熔融温度、熔点以及结晶温度。辐照交联提高了聚乙

烯第一次升温熔融的熔点(0,50 和 100 kGy 辐照样品熔点分别为 138.2,142.1 和 143.4 °C),同时也将其结晶温度从 117.8 °C (未辐照) 提高到 125.4 °C (100 kGy 辐照),第二次升温熔融熔点从

133.3 °C (未辐照) 提高到 136.6 °C (100 kGy 辐照). 同时,辐照交联提高了聚乙烯起始结晶温度,却降低了其终了结晶温度,导致结晶峰变宽;同样的,辐照交联也导致第二次升温熔融峰变宽.

表 1 不同剂量辐照交联 UHMWPE 非等温结晶起始、终了熔融/结晶温度和熔点、结晶温度

Table 1 Onset, peak, and end melting/crystallization temperatures of irradiated UHMWPE at different dose

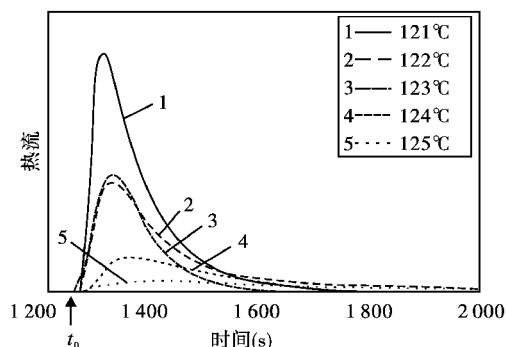
样品	第一次熔融			$T_{\text{on}}/^{\circ}\text{C}$	结晶	$T_{\text{c}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$	第二次熔融		
	$T_{\text{on}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{m}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$					$T_{\text{on}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{m}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$
1050-0	127.2	138.1	143.1	121.5	117.8	112.5	124.2	133.3	137.4	
1050-50	129.8	142.8	148.9	124.5	118.0	110.4	121.2	131.3	136.5	
1050-100	131.9	143.9	149.6	131	125.4	110.2	115.1	136.6	141.2	

注:1050;GUR 1050 UHMWPE 树脂;0,50,100;辐照剂量; T_{on} :起始熔融/结晶温度; T_m :熔点; T_{end} : 始终末熔融/结晶温度; T_c :结晶温度.

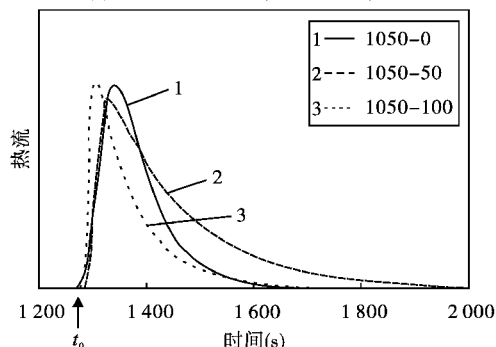
2.2 交联超高分子量聚乙烯等温结晶动力学

本部分研究了 0,50 和 100 kGy 辐照的超高分子量聚乙烯在 110 到 125 °C 温度区间的等温结晶动力学.

图 2 给出了典型的(交联)聚乙烯等温结晶曲线. 在 121 到 125 °C 温度区间,未交联聚乙烯的等温结晶曲线结晶温度升高而变宽,峰值热流变小(图 2a),说明在一定范围内提高结晶温度(或降低过冷度),会降低聚乙烯等温结晶速率,延长等温结晶时间. 图 2b 比较了不同交联度的聚乙烯在同一结晶温度下(122 °C)的等温结晶曲线,可见辐照交联导致聚乙烯速率变快.



(a)未交联UHMWPE(121~125 °C)



(b)0,50和100 kGy辐照交联(122 °C)

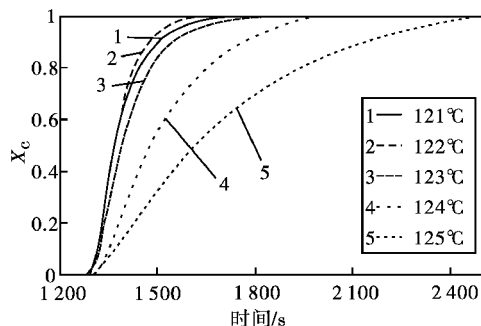
图 2 典型的(交联)UHMWPE 等温结晶曲线

Fig. 2 Typical Isothermal melt crystallization

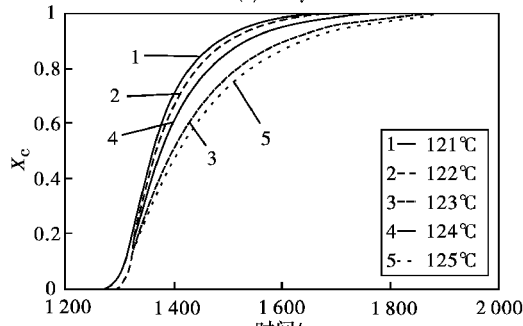
DSC curves of UHMWPE

将这样的热焓-时间曲线积分,并归一化,得

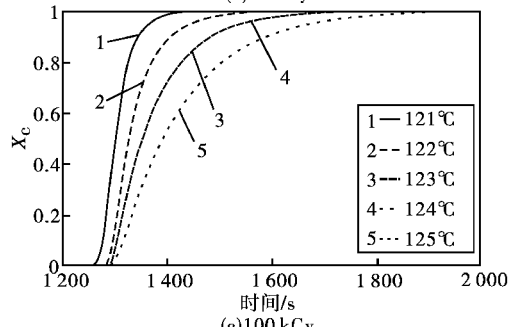
到(交联)聚乙烯相对结晶程度(X_c)随时间的演变曲线. 图 3 为 0,50 和 100 kGy 辐照交联聚乙烯在 121 到 125 °C 温度区间等温结晶过程中相对结晶程度 X_c 随时间变化曲线. 未交联聚乙烯结晶速



(a)0 kGy



(b)50 kGy



(c)100 kGy

图 3 不同剂量辐照交联 UHMWPE

在不同结晶温度下的等温结晶 $X_c \sim \text{time}$ 曲线

Fig. 3 Extent of crystallization(X_c) ~time curves of

irradiated UHMWPE during isothermal crystallization

at different crystal temperatures

度相对最慢,随结晶温度升高而逐渐变慢;交联聚乙烯的结晶速度较快,交联度越高,结晶速度越快,而且成核后晶体生长时间极短(图3c)。

Avrami 方程是经典的描述结晶动力学行为的模型.图4a给出了三个典型的 Avrami 方程拟合曲线,可见辐照剂量对 Avrami 指数 n 值有显著的影响, n 值随剂量增加而降低.图4b和4c分别给出了0,50和100 kGy 辐照交联聚乙烯的半结晶时间和 Avrami 指数随等温结晶温度的变化。

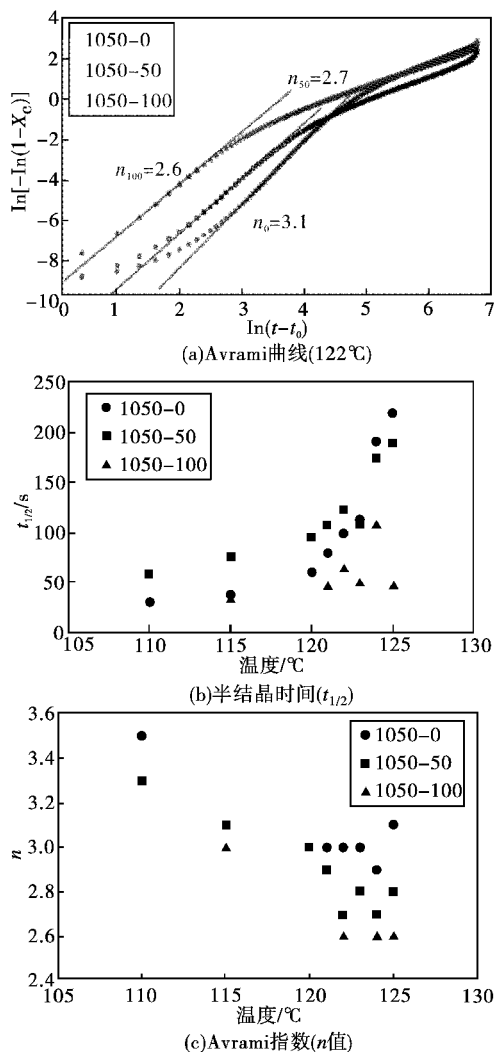


图4 交联 UHMWPE 的 Avrami 方程、半结晶时间和 Avrami 指数与辐照剂量的关系

Fig.4 Avrami plots, half crystallization time and Avrami index of cross-linked UHMWPE as a function of irradiation dose

首先,50 kGy 辐照对半结晶时间($t_{1/2}$)影响不显著,与未交联聚乙烯的半结晶时间相当,在较低温度下,甚至高于后者;100 kGy 交联聚乙烯的半结晶时间则低于辐照和 50 kGy 辐照聚乙烯,这种差异在较高温度下更为明显(图4b)。

其次,交联结构和结晶温度对 Avrami 指数 n 值有较大的影响(图4c)。未交联聚乙烯的 n 值大

于或等于 3.0,在较高温度区域基本不随温度的变化而变化.在较高温度下(120 ~ 125 °C),交联聚乙烯的 n 值都小于 3.0,意味着成核过程可能是制约交联聚乙烯结晶动力学的主要因素。

2.3 交联超高分子量聚乙烯阶梯式等温结晶动力学

阶梯式等温结晶变温方法如图5a所示,使不同剂量辐照交联聚乙烯分别在 T_{c1} 、 T_{c2} 和 T_{c3} 等温结晶,得到如图5b所示的放热—时间曲线.对这些等温结晶行为进行 Avrami 分析,得出在各个温度下的 Avrami 指数.表2比较了100 kGy 交联聚乙烯在两种不同的阶梯式等温结晶过程中的 Avrami 指数.总的来看,100 kGy 交联聚乙烯在各温度下的 n 值都小于 3,而且随着温度的降低而减小。

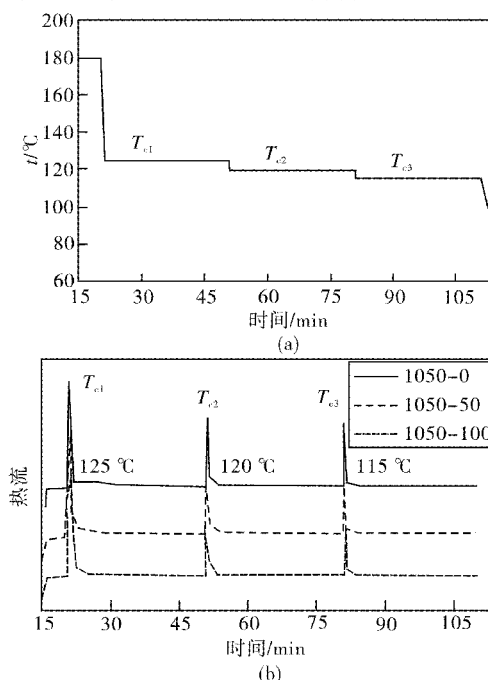


图5 (a) UHMWPE 在不同温度阶梯式等温结晶示意图, (b) 交联 UHMWPE 阶梯式等温结晶 DSC 曲线

Fig.5 (a) Sequential stepped - isothermal crystallization of UHMWPE at different temperatures, and (b) the corresponding DSC thermograms of UHMWPE with 0, 50, and 100 kGy irradiation

表2 100 kGy 辐照交联 UHMWPE 在不同温度区间阶梯式等温结晶的 Avrami 指数

结晶温度/°C	控温程序 1			控温程序 2		
	T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}	T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}
128	123	118	122	117	112	
Avrami 指数 n	2.97	2.75	2.52	2.94	2.95	2.33

在阶梯式等温结晶过程中,具有不同结晶能力的分子链依次折叠结晶,在较高温度 T_{c1} (如

128℃)下,晶体的成核慢,温度突降到 T_{c2} 和 T_{c3} 时,已形成的晶体作为晶核利于新的微晶的成核.在 T_{c2} 和 T_{c3} 温度下,可折叠结晶的分子链数量越来越少,已经形成的结晶对分子运动有较强的限制作用,因此,等温结晶放热越来越弱.这样,就有可能分别诱导交联聚乙烯网络中的分子链(链段)形成不同尺寸和厚度的晶体(晶粒).

对于不交联的或者弱交联的聚乙烯而言,分子链折叠结晶能力相当,因此其结晶结构分布状况基本上不随等温结晶方法的变化而改变.

为了验证上述猜想,将阶梯式等温结晶处理过的(交联)聚乙烯中慢速升温(2℃/min)至熔点以上,用 DSC 技术跟踪(交联)聚乙烯的熔融行为.图 6 分别比较了在慢速升温熔融过程中,不同剂量交联聚乙烯分别在(a)非等温结晶后的熔融曲线,(b)122℃等温结晶后的熔融曲线,以及(c)阶梯式等温结晶后的熔融曲线.

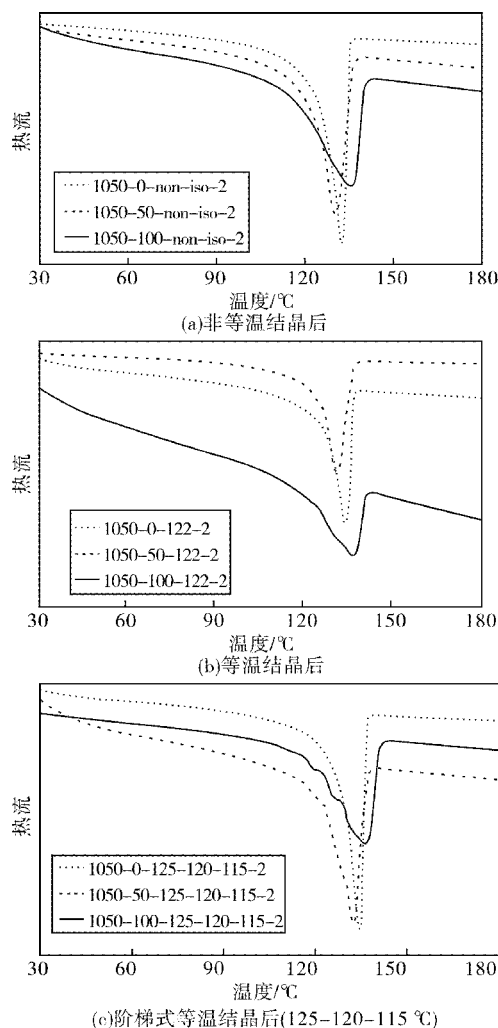


图 6 交联 UHMWPE 结晶后慢速升温(2℃/min) DSC 熔融曲线

Fig. 6 DSC melt curve of cross-linked UHMWPE heated at 2℃/min after crystallization

显然,非等温结晶使交联聚乙烯中形成连续的结晶结构分布,即使慢速升温,结晶熔融行为也表现为连续分布(图 6a).在 122℃等温结晶后,交联聚乙烯熔融曲线出现一个肩峰(仅 1050-100 样品,图 6b).将交联聚乙烯进行阶梯式等温结晶处理后,其熔融曲线上在较低温度区间出现多个肩峰,并且交联度较高时,肩峰的热效应更显著(图 6c),意味着经过阶梯式等温结晶,在交联聚乙烯中培养出了较不完善的或者较薄的晶片,这些晶片在较低温度下即可熔融,其形成与交联度有关.

图 7a 进一步研究了阶梯式等温结晶的变温程序对 100 kGy 交联聚乙烯结晶熔融行为的影响.经过三种不同的变温程序等温结晶后,缓慢升温熔融时,发现 T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} 的选择对于熔融行为——即肩峰的温度(T_{m1} , T_{m2} , T_{m3})和熔融峰温度 T_m 的影响不大(表 3).可见肩峰所代表的结晶结构特征主要是由交联网络分布特点所决定的.为了验证这一推测,将 100 kGy 交联聚乙烯分别在 T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} 温度下等温结晶,然后慢速升温熔融,在较低温区分别出现了相应的肩峰,峰位置与表 3 中相应的 T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} 值接近,进一步证明了肩峰位置和相应的结晶结构主要取决于交联聚乙烯中三维网络结构,是材料的固有特性.

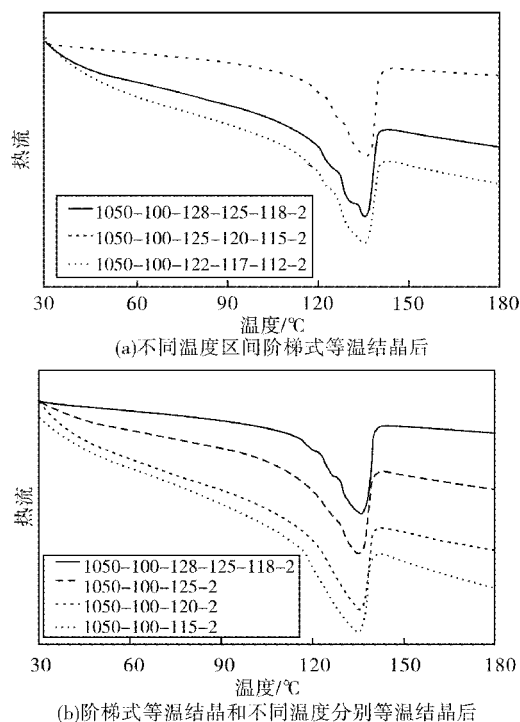


图 7 100 kGy 辐照交联 UHMWPE 等温结晶后慢速升温(2℃/min) DSC 熔融曲线

Fig. 7 DSC melt curves of 100 kGy irradiated cross-linked UHMWPE heated at 2℃/min after isothermal crystallization

表3 100 kGy 辐照交联 UHMWPE 阶梯式等温结晶后的

Table 3 Melting temperatures of 100 kGy irradiated UHMWPE after stepped isothermal crystallization with different protocols

阶梯式等温结晶控温程序	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m3}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
128 $^{\circ}\text{C}$ 30 min – 125 $^{\circ}\text{C}$ 30 min – 118 $^{\circ}\text{C}$ 30 min	118.8	123.4	129.7	135.4
125 $^{\circ}\text{C}$ 30 min – 120 $^{\circ}\text{C}$ 30 min – 115 $^{\circ}\text{C}$ 30 min	119.6	126.1	131.6	135.9
122 $^{\circ}\text{C}$ 30 min – 117 $^{\circ}\text{C}$ 30 min – 110 $^{\circ}\text{C}$ 30 min	117.3	122.9	130.7	135.2

辐照时,交联主要发生在无定形相区,在结晶区,分子链“冻结”,难以形成交联点.这样,将交联聚乙烯熔融时,得到非均匀分布的三维网络,交联点间分子量具有一定分布,因此分子链折叠结晶能力有差异,在非等温结晶过程中表现为结晶峰较宽,交联点作为成核位点诱导部分分子链在较高温度下成核结晶(图1b).因此,在阶梯式等温结晶过程中,这部分分子链首先结晶,逐步降温并等温结晶时,使具有不同结晶能力的分子链分别折叠结晶.受不均匀交联网络的影响,这些结晶的尺寸和厚度不等,在慢速升温时,表现为出现多重熔融放热峰(肩峰).

3 结 语

等温结晶动力学研究表明,电子束辐照交联超高分子量聚乙烯的结晶能力与三维交联网络结构有关.首先,交联结构可能具有一定的成核作用,使分子链在较高温度下即开始结晶,交联聚乙烯在较高温度下的 Avrami 指数小于3,说明结晶过程以成核为主,结晶生长受限制.其次,通过阶梯式等温结晶,成功地使交联聚乙烯中具有不同折叠结晶能力的分子链(链段)分步结晶,这些结晶表现出不同的熔融温度,且这些熔融温度与等温结晶控温程序无关,暗示这些不同的结晶结构与不均匀的三维交联网络有关.这些研究结果表明,采用阶梯式等温结晶方法可以揭示交联聚乙烯中三维网络分布是否均匀.为了进一步验证这一设想,在后续工作中,将尽可能地构建含均匀交联网络结构的交联聚乙烯. Wang 等发明的反复辐照—退火方法以及类似的方法可能适用于构建相对均匀的交联网络^[12-13].另一方面,将结合 TEM, WAXD, SAXS 等多种研究手段,深入研究交联聚乙烯经过不同的等温结晶处理后,其中的结晶结构以及结晶尺寸与厚度分布等特征,并与 DSC 研究结果进行综合比较分析.有望建立一种可靠的研究三维交联网络结构的新方法,为从分子水平研究交联聚合物结构与性能的关系奠定基础.

参考文献:

- [1] Kurtz S M. UHMWPE Biomaterials Handbook [C]// Kurtz SM. Ultra – High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices. New York: Elsevier Inc, 2009.
- [2] Harris W H. The problem is osteolysis [J]. J Biomed Mater Res, 1996, 31: 19 – 26.
- [3] Dumbleton J H, Manley M T, Edidin A. Select a web-site below to get this article [J]. The Journal of Arthroplasty, 2002, 17(5): 649 – 661.
- [4] Harris W H, Muratoglu O K. A Review of Current Cross – linked Polyethylenes Used in Total Joint Arthroplasty [J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2005, 430: 46 – 52.
- [5] Muratoglu O K, Bragdon C R, Connor D O, et al. Unified wear model for highly crosslinked ultra – high molecular weight polyethylenes (UHMWPE) [J]. Biomaterials, 1999, 20: 1463 – 1470.
- [6] Pruitt L A. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross – linked ultra high molecular weight polyethylene [J]. Biomaterials, 2005, 26(8): 905 – 915.
- [7] Oral E, Malhi A S, Muratoglu O K. Mechanisms of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melted UHMWPE [J]. Biomaterials, 2006, 27(6): 917 – 925.
- [8] Atwood S A, Van Citters D W, Patten E W, et al. Tradeoffs amongst fatigue, wear, and oxidation resistance of cross – linked ultra – high molecular weight polyethylene [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2011, 4(7): 1033 – 1045.
- [9] Furmanski J, Kraay M J, Rimnac C M. Crack Initiation in Retrieved Cross – Linked Highly Cross – Linked Ultrahigh – Molecular – Weight Polyethylene Acetabular Liners: An Investigation of 9 Cases [J]. Journal of Arthroplasty, 2011, 26(5): 796 – 801.
- [10] Zhao Y, Luo Y X, Jiang B Z. Effect of irradiation on crystallinity and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50: 1797 – 1801.