

文章编号: 1674 - 2869(2018)02 - 0165 - 04

新型人工关节材料 UHMWPE 中添加剂结构的研究

傅晶^{1,2}, 左波¹, 吴莉^{*1}

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430062

摘要: 合成了乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物、1,6-己二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物、1,2-环己二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物、邻苯二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物和纳米级乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物共5种二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物作为改性超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的添加剂。通过傅里叶变换红外光谱仪和扫描电镜对产物的结构、形貌和粒径进行了表征。采用往复摩擦磨损试验机研究了改性UHMWPE/钛合金的摩擦系数,并测定磨损表面三维形貌。结果表明:烷基越小改性活性越高,烷基最小的乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物的摩擦学改性活性最高;在改性添加剂低用量(5%)情况下,对于减少改性UHMWPE的磨损,纳米级乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物粉体比微米级添加剂效果更加显著。

关键词: 西佛碱铜配合物; 超高分子量聚乙烯; 结构; 纳米添加剂; 人工关节

中图分类号: TH117.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.009

Structure of Additives in Ultra-High Molecular Weight Polyethylene as New Artificial Joints Materials

FU Jing^{1,2}, ZUO Bo¹, WU Li^{*1}

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China

Abstract: Five kinds of diamine Schiff base Cu(II) complexes as additives for modifying ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) were synthesized, namely, Cu(II) complex with ethylenediamion-*N, N'*-bis(salicylidene), Cu(II) complex with 1,6-hexanediamine-*N, N'*-bis(salicylidene), Cu(II) complex with 1,2-cyclohexanediamion-*N, N'*-bis(salicylidene), Cu(II) complex with 1,2-phenylenediamion-*N, N'*-bis(salicylidene) and nano-Cu(II) complex with ethylenediamion-*N, N'*-bis(salicylidene). The structures, morphologies and particle sizes of the products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Friction coefficient of the modified UHMWPE/titanium alloy was tested by a reciprocating friction and wear tester, 3D topographies of the worn surfaces were also investigated. Results showed that the smaller alkyl showed higher modifying activity, the Cu(II) complex with ethylenediamion-*N, N'*-bis(salicylidene) displayed the highest tribological modifying activity with the smallest alkyl. When the additive amount was low (5%), the nano-powder of ethylenediamion-*N, N'*-bis(salicylidene) Cu(II) complex was more effective to improve anti-wear property of the modified UHMWPE than that of micro size.

Keywords: Schiff base copper complexes; ultra-high molecular weight polyethylene; structure; nano-additives; artificial joints

收稿日期: 2017-11-08

基金项目: 湖北省卫生和计划生育委员会科研项目(WJ2017F010)

作者简介: 傅晶, 硕士, 讲师。E-mail: fujingzyh@163.com

*通讯作者: 吴莉, 博士, 教授。E-mail: wu8888li@163.com

引文格式: 傅晶, 左波, 吴莉. 新型人工关节材料 UHMWPE 中添加剂结构的研究 [J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 165-168.

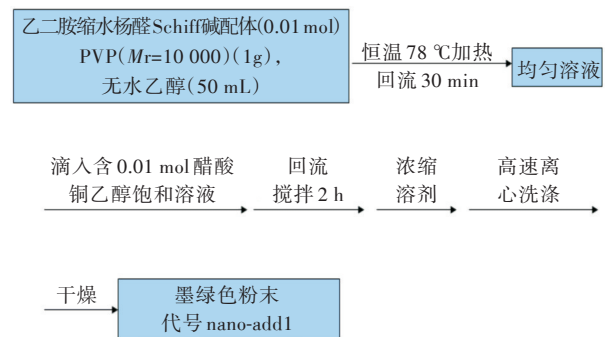
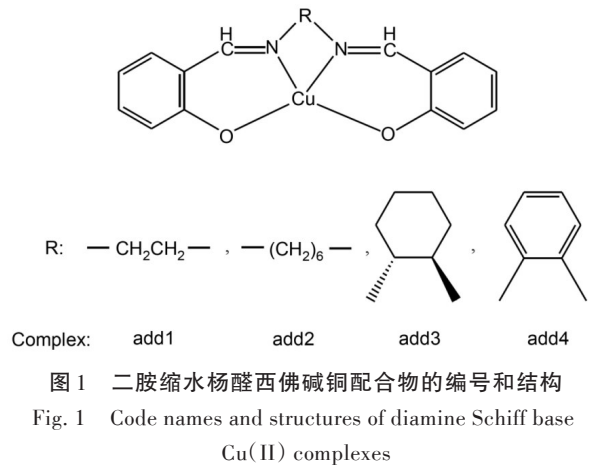
超高分子量聚乙烯 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE) 是广泛用于机械轴承、食品包装、人工关节等领域的热塑性高分子材料^[1-5], 但也存在表面强度低、耐热性低等缺陷, 因此人们纷纷开展改性 UHMWPE 的研究以改善其各项性能, 尤其是提高人工关节耐磨性、延长其使用寿命^[6-8]。传统方法采用的改性粒子主要是微米级粒子, 它们对 UHMWPE 性能的改善程度有限, 为了进一步提高其改性效果, 需要不断研制出更细的填充粒子, 并不断改进各种已有的改性方法, 发展新的方法, 以期得到性能更优异的 UHMWPE 基复合材料。纳米粒子是粒径 1 nm~100 nm 的粒子, 它是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡性亚稳态物质, 具有表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应, 表现出奇异的力学、电学、磁学、热学和化学活性等特性。纳米粒子的出现在材料的改性中掀起了一场划时代的革命, 有证据表明, 纳米粒子添加剂改性 UHMWPE 复合材料, 使 UHMWPE 的性能得到显著的改善^[9-11]。西佛碱及其金属配合物具有良好热稳定性和生物相容性^[12-14], 近年来已被应用于 UHMWPE 的改性添加剂研制新型人工关节材料^[15-17], 然而添加剂分子结构和颗粒尺寸对改性材料性能的影响尚未系统研究。本文深入研究在小牛血清边界润滑条件下西佛碱铜配合物改性 UHMWPE 与钛合金 (titanium alloy, Ti6Al4V) 配副的往复摩擦磨损行为; 以摩擦学性能为判据对作为 UHMWPE 改性添加剂的西佛碱铜配合物类型进行优选, 并探讨采用西佛碱铜配合物纳米粉体为添加剂进一步优化改性 UHMWPE 摩擦学性能的新途径。

1 实验部分

1.1 二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物及其纳米粉体的制备与表征方法

参考文献^[18]方法制备二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物: 灰蓝色乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物 (编号 add1)、绿色 1,6-己二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物 (编号 add2)、紫红色 1,2-环己二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物 (编号 add3)、棕色邻苯二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物 (编号 add4)。分别用 DSC、UV、IR、¹HNMR 表征其结构, 如图 1 所示。参考文献^[19]中方法制备纳米级乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物 (代号: nano-add1), 量取 50 mL 无水乙醇为溶剂, 称取 2.68 g (0.01 mol) 乙二胺缩水杨醛 Schiff 碱配体和 1 g PVP (分子量: 10 000), 其反应

流程如图 2 所示。采用美国 Nicolet 公司 Impact 420 型傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 和日本 JEOL 公司 JSM5510LV 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 进行 nano-add1 的结构和粒径分析。



1.2 添加剂改性 UHMWPE 的往复摩擦磨损试验及表征方法

采用自行研制的往复摩擦磨损试验机评价二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物改性 UHMWPE/Ti6Al4V 摩擦副的摩擦磨损性能, 参考文献^[20]进行参数设置和试验操作。上试样分别采用纯 UHMWPE ($M_r=200$ 万, 粒径为 30 μm ~39 μm) 粉末、含 15% (质量分数) add1、含 15% add2、含 15% add3、含 15% add4、含 5% add1 和 5% nano-add1 改性 UHMWPE 粉末, 经模压成型、机械加工成被测样品; 下试样材料为钛合金 (Ti6Al4V), 试验以小牛血清去离子水溶液 (已消毒, 体积分数为 25%) 作为上、下试样对磨的润滑液。采用法国 Stil 公司 Micromesure2 型白光共焦三维轮廓仪 (confocal white light microscope, CWLM) 测定磨损表面三维形貌。

2 结果与讨论

2.1 添加剂分子烃基结构对改性 UHMWPE 摩擦磨损性能的影响

纯 UHMWPE 与含 15% 添加剂改性 UHMWPE 摩擦系数随时间的变化如图 3 所示,所有含 15% 二胺类缩水杨醛西佛碱铜配合物的改性 UHMWPE 与钛合金配副的摩擦系数均呈降低的趋势,其中以 15% add1 的加入最能使改性 UHMWPE/Ti6Al4V 摩擦副的摩擦系数最小值大幅下降,它较之纯 UHMWPE/Ti6Al4V 摩擦副降低 27%,减摩效果最好。

分析了二胺类缩水杨醛西佛碱铜配合物中 R 基团的结构,结果表明 R 基团结构因素对摩擦学改性活性的影响规律是,基团越小改性活性越高,同碳原子数的开链烃基优于环烃基,而芳环最无优势;即在 4 种二胺类缩水杨醛西佛碱铜配合物中,R 基团最小的乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物的摩擦学改性活性最高。

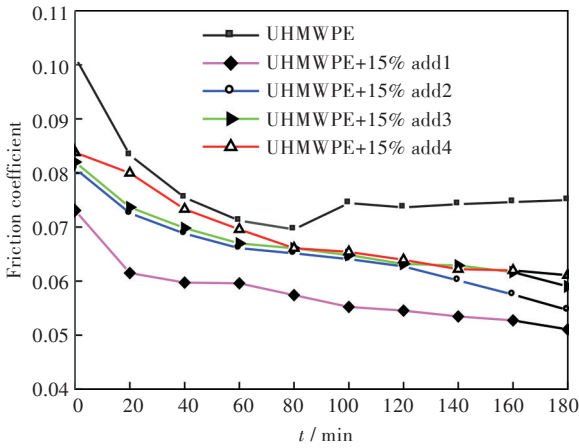


图 3 纯 UHMWPE 与含 15% 添加剂改性 UHMWPE 摩擦系数随时间的变化

Fig. 3 Variations of friction coefficient of pure UHMWPE and UHMWPE modified by 15% additives with time

2.2 添加剂颗粒尺寸对改性 UHMWPE 摩擦磨损性能的影响

由图 4(a)可见普通 add1 为 10 μm 直径的不规则片状结晶,由图 4(b)可见制备的 nano-add1 为粒径小于 100 nm 的规则菱形片晶。普通 5% add1 改性 UHMWPE 试样的磨痕表面形貌三维图像如图 5 (a)所示,表面因磨损形成无数不规则形状、深浅不一的坑洞;5% nano-add1 改性 UHMWPE 试样的磨痕表面形貌三维图像如图 5(b)所示,添加纳米添加剂后其表面磨损较轻,仍然保持规律的机械加工纹路。

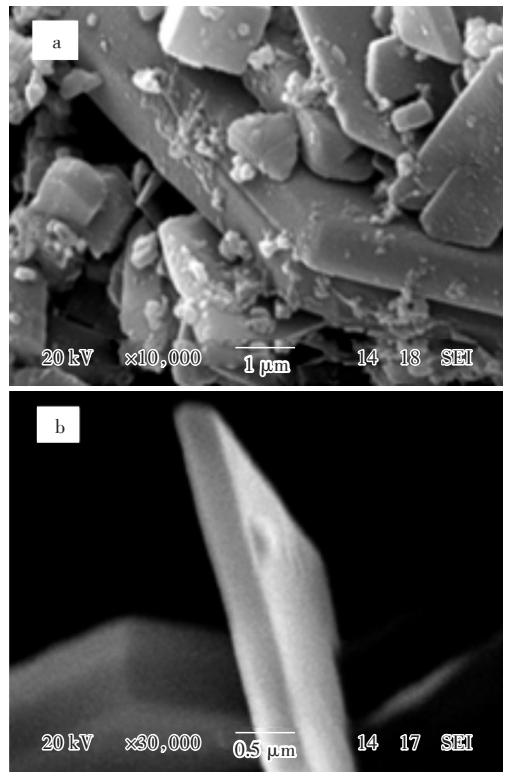


图 4 (a)微米和(b)纳米乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of (a) micro and (b) nano-ethylenediamine-*N,N'*-bis (salicylidene copper complexes)

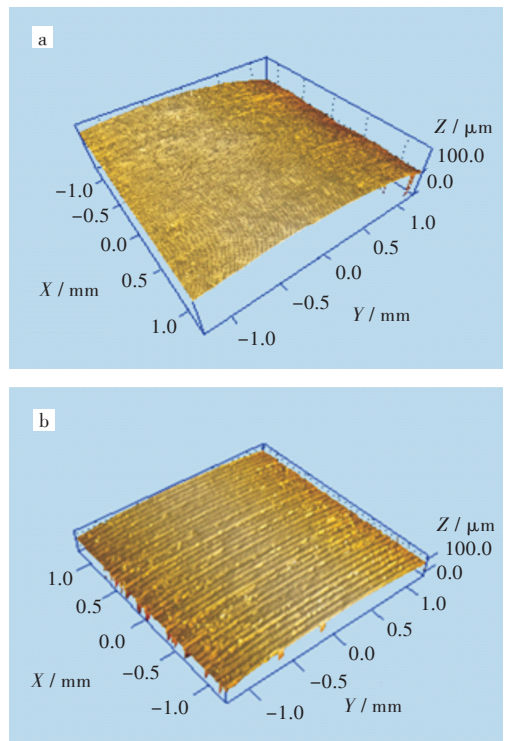


图 5 (a) 5%micro-add1 和(b)5% nano-add1 改性 UHMWPE 的磨痕表面的 3 维 CWLM 图

Fig. 5 Three-dimensional CWLM images of worn surface of (a) UHMWPE modified by 5% add1 and (b) UHMWPE modified by 5% nano-add1

3 结 语

以发展新型人工关节材料为背景,深入研究在小牛血清边界润滑条件下西佛碱铜配合物改性UHMWPE与钛合金配副的往复摩擦磨损行为,得出如下结论:

1)二胺类缩水杨醛西佛碱铜配合物中R基团的结构对摩擦学改性活性的影响规律是,基团越小改性活性越高,R基团最小的乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物的摩擦学改性活性最高。

2)成功制备出稳定分散的乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物纳米粉体,在改性添加剂低用量(5%)情况下,对于减少改性UHMWPE的磨损,纳米级乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物粉体比微米级添加剂效果更加显著。

3)添加剂的分子结构和颗粒尺寸会综合影响改性材料的性能,含5%纳米乙二胺缩水杨醛西佛碱铜配合物的改性UHMWPE有望成为新型人工关节材料。

参考文献:

- [1] UNAL H, MIMAROGLU A. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics [J]. *Materials and Design*, 2003, 24(3): 183-187.
- [2] DIAZ C, FUENTES G. Tribological studies comparison between UHMWPE and PEEK for prosthesis application [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 325: 656-660.
- [3] GGEZMIL M, BENSALAH W, MEZLINI S. Effect of bio-lubrication on the tribological behavior of UHMWPE against M30NW stainless steel [J]. *Tribology International*, 2016, 94: 550-559.
- [4] JACOBS O, MENTZ N, POEPEL A, et al. Sliding wear performance of HD-PE reinforced by continuous UHMWPE fibres [J]. *Wear*, 2000, 244(1/2): 20-28.
- [5] WIMMERMA, BIRKEN L, SELLENSCHLOH K, et al. Damage due to rolling in total knee replacement—The influence of tractive force [J]. *Friction*, 2013, 1(2): 178-185.
- [6] DESJARDINS J D, BURNIKEL B, LABERGE M. UHMWPE wear against roughened oxidized zirconium and CoCr femoral knee components during force-controlled simulation [J]. *Wear*, 2008, 264(3/4): 245-256.
- [7] LIU C Z, REN L Q, AMELL R D, et al. Abrasive wear behavior of particle reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites [J]. *Wear*, 1999, 225/226/227/228/229(Part 1): 199-204.
- [8] MANNING D W, CHIANG P P, MARTELL J M, et al. In vivo comparative wear study of traditional and highly cross-linked polyethylene in total hip arthroplasty [J]. *The Journal of Arthroplasty*, 2005, 20(7): 880-886.
- [9] WEN J P, YIN P, ZHEN M H. Friction and wear properties of UHMWPE/nano-MMT composites under oilfield sewage condition [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(25): 4161-4163.
- [10] XIONG L, XIONG D S, JIN J B. Study on tribological properties of irradiated crosslinking UHMWPE nano-composite [J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2009, 6(1): 7-13.
- [11] SUI G, ZHONG W H, REN X, et al. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(1): 404-412.
- [12] KAMAL Z I. Synthesis, spectroscopic, magnetic and biological activity studies of copper (II) complexes of an antipyrine Schiff base [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2000, 25(5): 522-528.
- [13] SAMANTA B, CHAKRABORTY J. New Cu(II) complexes with polydentate chelating Schiff base ligands: synthesis, structures, characterisations and biochemical activity studies [J]. *Structural Chemistry*, 2007, 18(1): 33-41.
- [14] NILESH H P, HITESH M P, MOHAN N P. Synthesis, characterization and biological evaluation of manganese (II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), and cadmium (II) complexes with monobasic (NO) and neutral (NN) Schiff bases [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2005, 30(1): 13-17.
- [15] GAO X L, HUA M, LI J, et al. Study of the tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene modified with a Schiff base complex [J]. *Materials and Design*, 2010, 31(1): 254-259.
- [16] GAO X L, HUA M, LI J, et al. Elementary study of modifying UHMWPE with Schiff base copper complex for the use as an artificial hip joint material [J]. *Journal of Dispersion Science & Technology*, 2009, 30(7): 1059-1066.
- [17] GAO X L, HUA M, GAO W Z, et al. Design to modify UHMWPE with Schiff base copper complex for use as tribological material [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, 30(1): 7-19.
- [18] DESAI S B, DESAI P B, DESAI K R. Synthesis of some Schiff bases thiazolidinones and azetidinones from 2, 6-di-aminobenzol [1, 2-d: 4, 5-d'] bithiazole and their anticancer activities [J]. *Heterocyclic Communications*, 2001, 7(1): 83-90.
- [19] 吴莉, 高新蕾, 高万振. Schiff碱铜(II)配合物微纳米粉体改性UHMWPE初探 [J]. *润滑与密封*, 2012, 37(4): 29-33, 38.
- [20] WU L, GAO X L, WANG D, et al. An in vitro investigation of UHMWPE modified with Cu (II) chelate of bisalicylaldehyde-ethylenediamine [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2011, 32(5): 680-685.