

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61L 27/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97192232.2

[45] 授权公告日 2007年2月21日

[11] 授权公告号 CN 1301136C

[22] 申请日 1997.2.11 [21] 申请号 97192232.2

[30] 优先权

[32] 1996.2.13 [33] US [31] 08/600,744

[32] 1996.10.2 [33] US [31] 08/726,313

[86] 国际申请 PCT/US1997/002220 1997.2.11

[87] 国际公布 WO1997/029793 英 1997.8.21

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.13

[73] 专利权人 麻省理工学院

地址 美国马萨诸塞州

共同专利权人 通用医疗公司

[72] 发明人 爱德华·W·梅里尔

威廉·H·哈里斯 缪拉里·贾斯蒂

欧昂·马拉特罗

查尔斯·R·布拉格丹

丹尼尔·O·欧科勒

普瑞姆拉斯·温勒哥帕兰

[56] 参考文献

EPO373800A 1990.6.20

CN8620978V 1987.11.18

审查员 孙俊荣

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

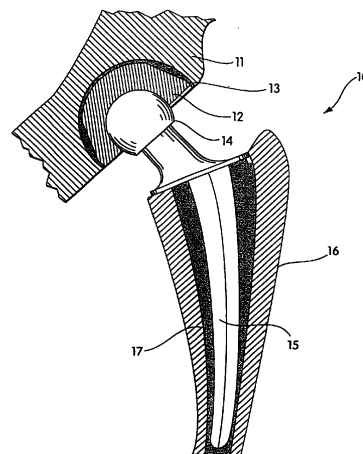
权利要求书9页 说明书56页 附图5页

[54] 发明名称

由经过辐射和熔融处理的超高分子量聚乙烯制成的假体零部件

[57] 摘要

这项发明介绍一种适合体内使用的医用假体，该假体是用经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的超高分子量聚乙烯制成的。该假体减少了在假体磨损期间由假体形成的颗粒，而且从本质上说该假体是抗氧化的。这项发明还提供了这种零部件以及所用材料的制作方法。



1. 一种适合体内使用的医用假体,该假体是用经过辐照处理的具有交联和多个熔融峰的超高分子量聚乙烯制成的,其中,该多个熔融峰是由辐射产生的热的结果。
2. 根据权利要求1所述的假体,其中所述超高分子量的聚乙烯具有三个熔融峰。
3. 根据权利要求1所述的假体,其中所述超高分子量的聚乙烯具有两个熔融峰。
4. 根据权利要求1所述的假体,其中所述超高分子量的聚乙烯经由辐射被加热。
5. 根据权利要求1所述的假体,其中所述聚合物结构彻底交联,以致所述聚合物结构的主体部分在130℃的二甲苯或在150℃的萘烷中放24小时也不溶解。
6. 根据权利要求1所述的假体,其中所述超高分子量的聚乙烯的初始平均分子量超过大约1百万。
7. 根据权利要求1所述的假体,其中所述假体零件呈杯形或盘形,并且有承载表面。

8. 根据权利要求1所述的假体，其中所述承载表面与所述假体的第二零件相接触，所述的第二零件具有配对的金属或陶瓷材料的承载表面。
9. 根据权利要求1所述的假体，其中所述假体的结构设计适合代替从包括髋关节、膝关节、肘关节、肩关节、踝关节和指关节的一组关节中选定的关节。
10. 根据权利要求1所述的假体，其中为了在所述假体磨损过程中减少由所述假体形成的细小颗粒，所述超高分子量聚乙烯具有某种的聚合物结构，该聚合物结构的结晶度小于50%、包含厚度小于290埃的晶片，且具有小于940MPa的抗张弹性模量。
11. 根据权利要求1所述的假体，其中所述超高分子量的聚乙烯的肖氏D级硬度小于65。
12. 根据权利要求1所述的假体，其中所述经过辐照处理的超高分子量聚乙烯是高度缠结的。
13. 根据权利要求1所述的假体，其中所述的超高分子量的聚乙烯具有结晶度在40%到50%之间的聚合物结构。
14. 具有多个熔融峰和交联的经过辐照处理的超高分子量聚乙烯，其中，该多个熔融峰是辐射产生的热的结果。

-
15. 根据权利要求 14 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯本质上是抗氧化的。
 16. 根据权利要求 14 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯具有三个熔融峰。
 17. 根据权利要求 14 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯具有两个熔融峰。
 18. 根据权利要求 14 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯经由辐射被加热。
 19. 根据权利要求 14 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯具有独特的聚合物结构,该聚合物结构的结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片,且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。
 20. 根据权利要求 14 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯对光线具有高透明度。
 21. 根据权利要求 20 所述的超高分子量聚乙烯,其中所述超高分子量的聚乙烯是薄膜或薄片,所述薄膜或薄片是透明的而且耐磨。

-
22. 一种由根据权利要求 14-21 之一的经过辐照处理的超高分子量聚乙烯制成的制品。
23. 根据权利要求 22 所述的制品，其中所述制品是棒状原料，借助机械加工能够形成第二制品的形状。
24. 根据权利要求 22 所述的制品，其中所述制品有承载表面。
25. 一种制作交联的具有多个熔融峰的超高分子量聚乙烯的方法，该方法包括下述步骤：提供有聚合物主链的超高分子量聚乙烯；辐照所述的超高分子量聚乙烯，以使所述主链交联；以及冷却所述的经过加热的超高分子量聚乙烯，其中该多个熔融峰是辐射产生的热的结果，其中，所述的超高分子量聚乙烯具有独特的聚合物结构，该结构的特征在于结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。
26. 根据权利要求 25 所述的方法，其中在所述的提供步骤中所述超高分子量聚乙烯被加热到高于室温但低于所述超高分子量聚乙烯的熔融温度的温度。
27. 一种制作交联的超高分子量聚乙烯的方法，该方法包括下述步骤：提供其温度处在室温或低于室温的有聚合物主链的超高分子量聚乙烯；辐照所述的超高分子量聚乙烯，以

使(1)所述主链交联并且(2)产生足够的热使得该超高分子量聚乙烯至少部分熔融；以及冷却所述的经过加热的超高分子量聚乙烯，其中，所述的超高分子量聚乙烯具有独特的聚合物结构，该结构的特征在于结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。

28. 一种制作交联的超高分子量聚乙烯的方法，该方法包括下述步骤：提供其温度处于不高于 90℃ 的超高分子量聚乙烯；辐照所述的超高分子量聚乙烯，以使所述超高分子量聚乙烯交联，并且，产生足够的热使得该超高分子量聚乙烯至少部分熔融；以及冷却所述的超高分子量聚乙烯，其中，所述的超高分子量聚乙烯具有独特的聚合物结构，该结构的特征在于结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。

29. 一种制作交联的超高分子量聚乙烯的方法，该方法包括下述步骤：提供其温度处于 90℃ 或更高温度的超高分子量聚乙烯；辐照所述的超高分子量聚乙烯，以使所述超高分子量聚乙烯交联，并且，产生足够的热使得该超高分子量聚乙烯至少部分熔融；以及冷却所述的被辐射和加热的超高分子量聚乙烯，其中，所述的超高分子量聚乙烯具有独特的聚合物结构，该结构的特征在于结晶度小于 50%、包含

厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。

30. 一种制作基本没有可检测的自由基的交联的超高分子量聚乙烯的方法，该方法包括下述步骤：提供具有高分子主链的超高分子量聚乙烯，其中，该超高分子量聚乙烯处于低于其熔点的温度；用高于 5Mrad 的辐射能辐照所述的超高分子量聚乙烯，以使所述的高分子主链交联；以及冷却所述被加热的超高分子量聚乙烯，其中，所述的超高分子量聚乙烯具有独特的聚合物结构，该结构的特征在于结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。
31. 根据权利要求 27 所述的方法，其中在所述辐照步骤后所述超高分子量聚乙烯的最终温度在所述超高分子量聚乙烯的熔融温度以上。
32. 根据权利要求 25-31 之一所述的方法，进一步包括对所述经过辐照的超高分子量聚乙烯进行加热的步骤，以便在所述补充加热之后使所述超高分子量聚乙烯的最终温度在所述超高分子量聚乙烯的熔融温度以上。
33. 一种用具有多个熔融峰的经过辐照处理的超高分子量聚乙烯制作医用假体的方法，所述假体将减少在所述假体磨损

过程中由所述假体产生的颗粒，该方法包括下述步骤：提供具有多个熔融峰的经过辐照处理的超高分子量聚乙烯，其中，该多个熔融峰是由辐射产生的热的结果；以及，用所述的超高分子量聚乙烯制成医用假体，以便减少在所述假体磨损过程中由所述假体产生的颗粒，所述的超高分子量聚乙烯形成所述假体的承载表面。

- 34.** 一种用经过辐照处理的超高分子量聚乙烯制作医用假体的方法，所述假体将减少在所述假体磨损过程中由所述假体产生的颗粒，该方法包括下述步骤：提供经过在高于室温的温度下以至少 0.05 Mrad/分钟的剂量率进行过辐照处理的超高分子量聚乙烯；以及，用所述的超高分子量聚乙烯制成医用假体，以便减少在所述假体磨损过程中由所述假体产生的颗粒，所述的超高分子量聚乙烯形成所述假体的承载表面。
- 35.** 根据权利要求 33 或 34 所述的方法，其中所述超高分子量聚乙烯具有某种聚合物结构，该聚合物结构的结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。
- 36.** 一种用经过辐照处理的超高分子量聚乙烯制作医用假体的方法，所述假体将减少在所述假体磨损过程中由所述假体

产生的颗粒，该方法包括下述步骤：提供经过在高于室温的温度下以至少 0.05 Mrad/分钟的剂量率进行过辐照处理的超高分子量聚乙烯；以及，用所述的超高分子量聚乙烯制成医用假体，以便减少在所述假体磨损过程中由所述假体产生的颗粒，所述的超高分子量聚乙烯形成所述假体的承载表面。

37. 具有多个熔融峰的经过辐照处理的超高分子量聚乙烯在制作医用假体中的应用，包括：提供由经过在高于室温的温度下以至少 2 Mrad/小时的剂量率辐照处理的超高分子量聚乙烯；以及，将所述的具有多个熔融峰的经过辐照处理的超高分子量聚乙烯制成的所述的假体，其中，该多个熔融峰是由辐射产生的热的结果。
38. 根据权利要求 37 的应用，其中所述经过辐照处理的超高分子量聚乙烯的聚合物结构的结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量。
39. 一种用于体内的医用假体，其中所述的假体包括交联的超高分子量聚乙烯，该超高分子量聚乙烯的聚合物结构的结晶度小于 50%、包含厚度小于 290 埃的晶片，且具有小于 940MPa 的抗张弹性模量，以便减少在所述假体磨损过程中由所述假体产生的颗粒。

40. 一种制作制品的方法，该制品包含基本没有可检测的自由基的交联的超高分子量聚乙烯，所述的方法包括下述步骤：提供具有聚合物主链的超高分子量聚乙烯，其中，该超高分子量聚乙烯处于等于或高于其熔点的温度；辐照所述的超高分子量聚乙烯，以使所述聚合物主链交联并具有多个熔融峰，其中，该多个熔融峰是由辐射产生的热的结果；冷却所述的被加热的超高分子量聚乙烯；以及，加工所述被冷却的超高分子量聚乙烯。
41. 根据权利要求 40 的方法，其中所述的制品是医用假体。
42. 一种制作交联的超高分子量聚乙烯的方法，该方法包括下述步骤：提供其温度低于其熔点的超高分子量聚乙烯；辐照该超高分子量聚乙烯，以使(1)所述的聚合物主链交联，(2)具有多个熔融峰，其中，该多个熔融峰是由辐射产生的热的结果，以及(3)产生足够的热使得该超高分子量聚乙烯至少部分熔融；以及冷却所述的被加热的超高分子量聚乙烯。
43. 根据权利要求 42 的方法，其中该辐射熔融该超高分子量聚乙烯。
44. 根据权利要求 43 的方法，其中除辐照之外的一个热源熔融该超高分子量聚乙烯。

由经过辐射和熔融处理的 超高分子量聚乙烯制成的假体零部件

这项申请是 08/726,313 号申请的部分继续申请,该申请题为“由经过辐射和熔融处理的超高分子量聚乙烯制成的假体”,申请日期为 1996 年 10 月 2 日,后者又是 08/600,744 号申请的部分继续申请,该申请题为“由经熔体辐照处理的超高分子量聚乙烯制成的假体”,申请日期为 1996 年 2 月 13 日。这两份专利申请的全部内容通过引述并入本文。

本发明所属技术领域

本发明涉及整形外科领域、提供诸如髌和膝移植之类的假体以及这种假体和所用材料的制造方法。

与本发明相关的背景技术

采用合成聚合物(如超高分子量聚乙烯)与金属合金已经在假体移植领域掀起一场革命,例如它们在取代整个髌或膝关节中的应用。但是,在关节中合成聚合物与金属之间的磨损可能导致严重的不利影响,这种影响在几年之后才会明显地表现出来。各种研究已经得出结论,即这种磨损可能导致超细颗粒释放到假体周围的组织中。这意味着摩擦使折叠结晶的链伸展,在关节表面形成各向异性的微纤结构。而后,伸展的微纤可能断裂,最终形成亚微米级的颗粒。随着这些聚乙烯颗粒逐渐在假体与骨组织之间累积,假体周围的骨组织开始由巨噬细胞诱发的再吸收。巨噬细胞往往不能消化这

些聚乙烯颗粒，于是巨噬细胞大量地合成并释放细胞分裂因子和生长因子，这些因子最终可以导致骨组织借助破骨细胞和单核细胞的再吸收。这种骨质溶解作用对于机械地松散这些假体成分有作用，但是由此带来的问题有时需要靠矫正外科来解决。

本发明目的

本发明的目的是提供一种可移植的假体零部件，该零部件至少部分地由经过辐照处理的没有可检测的自由基的超高分子量聚乙烯制成，以便减少在假体磨损期间由该假体产生的细小颗粒。

本发明第二个目的是减少由假体移植引起的骨质溶解和炎症。

本发明第三个目的是提供一种可以移植到人体内并延长保留期的假体。

本发明第四个目的是提供一种改进的超高分子量聚乙烯，它可以用于上述目的和（或）制造其它制品。

本发明第五个目的是提供一种改进的超高分子量聚乙烯，它的交联密度高而且没有可检测的自由基。

本发明第六个目的是提供一种改进的超高分子量聚乙烯，它具有改进的耐磨性能。

本发明概述

依据本发明，提供了一种用于人体内的医用假体，该假体是由经过辐照处理的基本上没有可检测的自由基的超高分子量聚乙烯制成的。例如，辐射可以是 γ -辐射或电子辐射。该超高分子量聚乙烯（UHMWPE）具有交联结构。优选的是 UHMWPE 本质上不会

被氧化、是抗氧化的。它们的变型包括诸如有三个、两个或一个熔融峰的 UHMWPE。在某些实施方案中，UHMWPE 具有以结晶度低于大约 50%、晶片厚度小于 290 埃、抗张弹性模量小于 940 MPa 为特征的聚合物结构，以便减少在假体磨损期间由假体产生的细小颗粒。例如，假体零件可以是由这种 UHMWPE 形成承载表面的杯形或盘形的制品。这个承载表面可以与另一个有与之配对的金属或陶瓷材料承载面的假体零件接触。

本发明的另一方面是经辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE。这种超高分子量聚乙烯具有交联结构。优选的是，这种 UHMWPE 本质上不被氧化、是抗氧化的。其变型包括诸如有三个、两个或一个熔融峰的 UHMWPE。

本发明的第三方面是用这种 UHMWPE 制成的制品（例如有 UHMWPE 承载面的制品）和耐磨涂料。实施方案之一是能借助常规方法（如机械加工）加工成型的棒状原料。

本发明的第四方面包括制作这种基本没有可检测的自由基的交联的 UHMWPE 的方法。提供常规的有聚合物链的 UHMWPE。让这种 UHMWPE 经受辐照使所述聚合物链交联。然后，将 UHMWPE 加热到 UHMWPE 熔融温度以上，以使 UHMWPE 中基本没有可检测的自由基。接下来将经过处理的 UHMWPE 冷却到室温。在某些实施方案中，冷却后的 UHMWPE 还可以进行机械加工和消毒处理。

这种方法的一个优选的实施方案被称为 CIR-SM，即冷辐射加后续熔融。提供的 UHMWPE 处于室温或室温以下。

这种方法的第二个优选的实施方案被称为 WIR-SM，即暖辐射加后续熔融。提供的 UHMWPE 被预热到低于 UHMWPE 熔融温度的温度。

这种方法的第三个优选的实施方案被称为 WIR-AM，即暖辐射加绝热熔融。在这个实施方案中，提供的 UHMWPE 被预热到低于 UHMWPE 熔融温度的温度，优选将 UHMWPE 预热到介于大约 100 °C 至 UHMWPE 熔融温度之间的某个温度。优选使 UHMWPE 处在绝热材料之中，以减少处理期间 UHMWPE 的热损失。经过预热的 UHMWPE 接受辐照，辐照的总剂量和剂量率都足够高，足以在聚合物中产生足够的热量，使材料内的晶体全部熔融，从而消除全部可检测的自由基，例如在辐照步骤中产生的自由基。辐照步骤优选采用电子辐射，以便产生这种绝热增温。

本发明的第五方面是按照上述方法制作的产品。

本发明的第六方面被称为 MIR，即熔体辐照，它是一种使 UHMWPE 交联的方法。提供常规的 UHMWPE。优选使 UHMWPE 处于基本无氧的惰性物质环境中。将 UHMWPE 加热到 UHMWPE 熔融温度以上使所有的结晶结构完全熔融。然后，让经过加热的 UHMWPE 接受辐照，再将经过辐照的 UHMWPE 冷却到大约 25 °C。

用 MIR 的实施方案制造出了高度缠结并交联的 UHMWPE。提供常规的 UHMWPE。优选使 UHMWPE 处于基本无氧的惰性物质环境中。将 UHMWPE 加热到 UHMWPE 熔融温度以上，并维持充足的时间，以便在 UHMWPE 中形成缠结的聚合物链。接下来 UHMWPE 熔体接受辐照，以便固定处于缠结状态的聚合物链，辐照后使 UHMWPE 冷却到大约 25 °C。

本发明另一个特征是用经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE 制作医用假体的方法，这种假体将减少假体磨损期间由假体产生的颗粒。提供经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE。用这种 UHMWPE 制成医用假体，由 UHMWPE

形成承载面，以便减少假体磨损期间由假体产生的颗粒。这种假体的制作可以借助技术上众所周知的方法（如机械加工）来完成。

本发明还提供一种在需要医用假体时对身体进行处理的方法。提供由经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE 制成的成型假体。在需要该假体时将假体安装到身体里。该假体将减少假体磨损期间由假体产生的颗粒。在优选的实施方案中，UHMWPE 形成假体的承载面。

结合附图阅读本说明书将能更好地理解本发明的上述目的和其它目的、更好地理解本发明的特点和优点。

附图的简要说明

图 1 是通过依据本发明的髋关节医用假体中心的剖面图。

图 2 是图 1 所示的碟形杯衬的侧视图。

图 3 是沿图 2 的 3 - 3 线的剖视图。

图 4 表示在不同的辐照剂量下经受熔体辐照的 UHMWPE 的结晶度和熔点。

图 5 是常规 UHMWPE 的磨蚀表面的扫描电镜照片，以此说明其结晶结构。

图 6 是经熔体辐照处理的 UHMWPE 的磨蚀表面的扫描电镜照片，以此说明其结晶结构，该照片的放大倍率与图 5 近似。

图 7 表示经熔体辐照的 UHMWPE 杯在不同深度的结晶度和熔点。

图 8 表示利用暖辐照和局部绝热熔融 (WIR-AM) 处理的 Hoechst-Celanese GUR 4050 UHMWPE 的 DSC 熔融吸热曲线, 图中分别给出有后续加热和没有后续加热处理的材料的吸热曲线。

图 9 表示利用暖辐照和局部绝热熔融 (WIR-AM) 处理的 Hoechst-Celanese GUR 1050 UHMWPE 的 DSC 熔融吸热曲线, 图中分别给出有后续加热和没有后续加热处理的材料的吸热曲线。

图 10 表示在进行 WIR-AM 处理 (预热温度为 130 °C) 时 UHMWPE 的绝热增温曲线。

图 11 分别给出未经辐照处理的 UHMWPE、经 CIR-SM 处理的 UHMWPE 和经 WIR-AM 处理的 UHMWPE 的拉伸变形特性曲线。

本发明的详细说明

本发明提供一种适合体内使用的医用假体, 该假体由经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的超高分子量聚乙烯制成。

在图 1 中, 以代号 10 表示医用的髋关节假体。所示假体有一球头 14, 该球头通过颈部与借助常规胶合剂 17 粘接在股骨 16 上的芯柱 15 相连。球头可以采用常规设计, 并且可以用技术上已知的不锈钢或其它合金制成。球头的半径与通过胶合剂 13 直接粘接在骨盆 11 上的碟形杯 12 的内半径精确一致。另一种办法可以是将金属的碟形壳胶合到骨盆 11 上, 而碟形杯 12 被做成涂层或衬层, 并用技术上已知的方法与金属碟形壳粘接。

假体的具体形态在技术上已知的就有各种各样的变化。已知的髋关节结构就有许多种, 而已知的其它假体包括诸如膝关节、肩关节、踝关节、肘关节和指关节之类假体。所有这些采用现有技术的

假体都可以依据本发明通过采用高分子量聚乙烯材料制作这类假体的至少一个承载面而得到改进。该承载面可以是涂层、衬层或者图 1 所示的整体零部件。在任何情况下，优选使该承载面与假体的金属或陶瓷零件中与之配对的承载面结合起来，以便在两者之间形成滑合面。现有技术聚乙烯在这个滑合面容易发生破损。采用本发明的材料将可以大大减少这种破损。

图 2 用半个空心球形的零件来表示碟形杯 12，在图 3 的剖面中看得更清楚。正象前面介绍的那样，碟形杯的外表面不需要是圆的或半球形的，它可以是方的或任何其它形状，只要能直接粘接到骨盆上或通过金属壳粘接到骨盆上。在优选的实施方案中，图 3 中用 21 表示的碟形杯的半径在大约 20 mm 至大约 35 mm 范围内。碟形杯的厚度（从半个空心球部分到它的外表面）优选为约 8 mm。外半径的数量级优选在大约 20 mm 至大约 35 mm 范围内。

在某些情况下，尽管优选用本发明的 UHMWPE 做碟形杯或金属球头的衬层，但是也可以只用本发明的 UHMWPE 制作球形接合面，而用金属材料制作碟形杯。正象在技术上已知的那样，将假体的零件装到人体的骨组织上的具体方法是千变万化的。

本发明的医用假体意味着包括完整的假体或假体的一部分，例如零件、膜层或衬层。医用假体包括骨关节和骨组织的替代零件，如髌、膝、肩、肘、踝或指的替代物。假体可以是有承载面的杯形或碟形制品。本领域技术人员所知道的其它形式也包括在本发明之内。医用假体还意味着包括假体的磨损表面，如在用不同于本发明的 UHMWPE 材料制作的假体表面上的涂层。

本发明的假体适合与包含金属（如钴铬合金、不锈钢、钛合金、或镍钴合金）或陶瓷的零件接触。例如，为了与杯形制品精确地配合，让内半径为 25 mm 的杯形制品与外半径 25mm 的金属球接触，

这样构成一个髌关节。在这个实例中，杯形制品的承载面由本发明的 UHMWPE 制成，且优选具有至少约 1 mm 的厚度、更优选具有至少约 2 mm 的厚度、更优选具有至少约 1/4 英寸的厚度、更优选具有至少约 1/3 英寸的厚度。

这些假体可以具有任何已知的标准形式、形状或构型，或者是依实际需要的设计，但是至少有一个承载面由本发明的 UHMWPE 制成。

本发明的假体对人体是无毒的。它们不易受到人体成分（如血液或体液）的破坏。可以采用任何标准方法对这些假体进行消毒，包括采用加热或环氧乙烷。

UHMWPE 指的是无分支的线形乙烯链，其分子量超过大约 500,000，优选超过大约 1,000,000，更优选超过 2,000,000。通常该分子量可以高达 8,000,000。初始平均分子量指的是在任何辐照之前 UHMWPE 原料的平均分子量。

常规的 UHMWPE 是借助 Ziegler-Natta 催化剂采用标准方法生产的，当聚合物链从表面催化部位生成时，聚合物链结晶并互锁成链折叠的晶体。已知的 UHMWPE 粉末的实例包括 Hifax Grade 1900 聚乙烯（购自 Montell, Wilmington, Delaware），分子量大约 2×10^6 g/mol，不含任何硬脂酸钙；GUR 4150，也被称为 GUR 415，（购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, TX），分子量大约 4×10^6 至 5×10^6 g/mol，包含 500ppm 的硬脂酸钙；GUR 4050（购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, TX），分子量大约 4×10^6 至 5×10^6 g/mol，不含任何硬脂酸钙；GUR 4120（购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, TX），分子量大约 2×10^6 g/mol，包含 500ppm 的硬脂酸钙；GUR 4020（购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, TX），分子量大约 2×10^6 g/mol，不含任何硬脂酸钙；GUR 1050（购自

Hoescht Celanese Corp., Houston, Germany) , 分子量大约 4×10^6 至 5×10^6 g/mol , 不含任何硬脂酸钙; GUR 1150 (购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, Germany) , 分子量大约 4×10^6 至 5×10^6 g/mol , 包含 500ppm 的硬脂酸钙; GUR 1020 (购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, Germany) , 分子量大约 2×10^6 g/mol , 不含任何硬脂酸钙; 以及 GUR 1120 (购自 Hoescht Celanese Corp., Houston, Germany) , 分子量大约 2×10^6 g/mol , 包含 500ppm 的硬脂酸钙。对于医学应用优选选择的 UHMWPE 是 GUR4150、GUR 1050 和 GUR1020。树脂指的是粉末树脂。

可以采用各种不同的技术 (如柱塞式挤塑、压缩模塑或直接压缩模塑) 使 UHMWPE 粉末固结成一体。采用柱塞式挤塑时, 通过热机筒挤压 UHMWPE 粉末, 使之固结成棒状原料 (可以从例如 Westlake Plastics, Ienni, PA 获得)。采用压缩模塑时, UHMWPE 粉末在高压下被挤入模具固结成型 (可以从 Poly-Hi Solidur, Fort Wayne, IN 或 Perplas, Stanmore, U.K. 获得)。例如, 模具形状是厚片。直接挤压模塑优选用于制造网状产品, 例如髌白元件或膝关节中胫骨镶嵌物 (例如, 可以从 Zimmer, Inc., Warsaw, IN 获得)。采用这种技术时, UHMWPE 粉末被直接压制成最终的形状。 “ Hockey pucks ” (即 “冰球” 状的圆饼, 下文直接称之为 “冰球” ... 译者注) 通常是用柱塞挤塑的棒料或压缩模塑成型的片料机械加工成型的。

经过辐照处理的 UHMWPE 指的是已经用辐射 (如 γ -辐射或电子辐射) 处理过并引起聚合物链交联的 UHMWPE。

基本没有可检测的自由基指的是象 Jahan 等人在 J. Biomedical Materials Research , vol.25, p1005 (1990) 中介绍的那样借助电子顺磁共振测量基本没有可检测的自由基。自由基包括诸如不饱和的反式

亚乙烯基之类的自由基。UHMWPE 在它的熔点以下经离子化辐射照射之后将包含交联键以及长寿命的残存自由基。这些自由基长期与氧反应并通过氧化降解导致 UHMWPE 变脆。本发明提供的 UHMWPE 和医用假体的优点在于所用的经辐照处理的 UHMWPE 基本没有可检测的自由基。可以采用任何导致这种结果的方法来消除自由基，例如借助加热使 UHMWPE 的温度达到它的熔点以上，致使 UHMWPE 中全然没有残留的结晶结构。借助消除结晶结构，自由基可以重新组合，从而达到消除自由基的目的。

本发明所用的 UHMWPE 具有交联结构。具有交联结构的优点在于它将减少假体磨损期间由假体产生的颗粒。

优选的是 UHMWPE 基本上是不氧化的。基本不氧化指的是在交联样品的 FTIR 谱图中峰值在 1740cm^{-1} 的羰基峰下的面积与峰值在 1460cm^{-1} 的峰下的面积之比值与该样品交联前的比值在同一数量级。

优选的是 UHMWPE 基本上是抗氧化的。基本上抗氧化指的是至少大约 10 年基本不氧化。优选的是至少大约 20 年基本不氧化，更优选的是至少大约 30 年，更优选的是至少大约 40 年，最优选的是在患者的全部存活时间内不氧化。

在某些实施方案中，UHMWPE 具有三个熔融峰。第一个熔融峰优选介于大约 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至大约 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，更优选的是介于大约 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至大约 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，最优选的是大约 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。第二个熔融峰优选介于大约 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至大约 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，更优选的是介于大约 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至大约 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，更优选的是大约 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最优选的是大约 $137\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。第三个熔融峰优选介于大约 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至大约 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，更优选的是介于大约 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至大约 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，最优选的是大约 $144\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在某些实施方案中，UHMWPE 有两个熔融峰。第一个熔

融峰优选介于大约 105 °C 至大约 120 °C 之间，更优选的是介于大约 110 °C 至大约 120 °C 之间，最优选的是大约 118 °C。第二个熔融峰优选介于大约 125 °C 至大约 140 °C 之间，更优选的是介于大约 130 °C 至 140 °C 之间，更优选的是大约 135 °C，最优选的是大约 137 °C。在某些实施方案中，UHMWPE 只有一个熔融峰。这个熔融峰优选介于大约 125 °C 至大约 140 °C 之间，更优选的是介于大约 130 °C 至大约 140 °C 之间，更优选的是大约 135 °C，最优选的是大约 137 °C。UHMWPE 具有两个熔融峰是优选的。熔融峰的个数是在升温速度为 10 °C/min 的条件下由示差扫描量热计 (DSC) 确定的。

本发明的假体所用的 UHMWPE 的聚合物结构导致减少在假体磨损期间由假体生成的 UHMWPE 颗粒。由于脱落到人体中的颗粒数量有限，所以假体呈现较长的移植寿命。优选的是植入体内的假体至少可以维持 10 年，更优选的是至少可以维持 20 年，最优选的是患者的全部存活时间。

本发明还包括用经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE 制作的制品。制造这些制品的 UHMWPE 优选具有交联结构。这种 UHMWPE 优选是基本上抗氧化的。在某些实施方案中 UHMWPE 有三个熔融峰。在某些实施方案中 UHMWPE 有两个熔融峰。在某些实施方案中 UHMWPE 只有一个熔融峰。UHMWPE 优选具有两个熔融峰。制品包括成型制品和未成型制品，例如包括经过机械加工的物品，如盛器、齿轮、螺母、滑梯、螺栓、紧固件、电缆和管状物，以及棒状原料、薄膜、圆柱棒、片材、板材和纤维。成型的制品(如棒状原料)可以通过机械加工制成二次成型的制品。这些制品特别适合承载应用，例如高度耐磨的应用，如作为承载面(如关节的衔接表面)和作为金属制品的替代品。本发明提供的

UHMWPE 薄膜或片材还可以用胶粘到支撑表面上用作耐磨的承载面。

本发明还包括经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE。这种 UHMWPE 具有交联结构。这种 UHMWPE 优选是基本不氧化的而且基本上是抗氧化的。在某些实施方案中 UHMWPE 有三个熔融峰。在某些实施方案中 UHMWPE 有两个熔融峰。在某些实施方案中 UHMWPE 只有一个熔融峰。优选的是 UHMWPE 有两个熔融峰。根据制造 UHMWPE 的具体方法，在本发明的 UHMWPE 中可以有某些杂质，例如，硬脂酸钙、脱模剂、增量剂、抗氧化剂和/或其它用于聚乙烯聚合物的常规添加剂。

本发明还提供制作交联的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE 的方法。这种 UHMWPE 优选用作高度耐磨的承载制品。提供有聚合物链的常规 UHMWPE。这种常规 UHMWPE 可以是棒状原料、经过加工的棒料（如“冰球”）、涂料、或制品（如在医用假体中使用的杯形或碟形制品）。常规的 UHMWPE 指的是市售的高密度（线性）聚乙烯，其分子量高于大约 500,000。UHMWPE 原材料的初始平均分子量优选高于大约 2 百万。初始平均分子量指的是在辐照之前 UHMWPE 原材料的平均分子量。UHMWPE 接受辐照是为了使聚合物链交联。辐照可以在惰性环境中进行，也可以在不惰性环境中进行。辐照优选在不惰性环境（如空气）中进行。经过辐照处理的 UHMWPE 被加热到 UHMWPE 熔融温度以上，以使 UHMWPE 中基本没有可检测的自由基。然后将热的 UHMWPE 冷却到室温。优选的是冷却速度高于大约 0.1 °C/min。可以非必选地对冷却后的 UHMWPE 进行机械加工。例如，如果在辐照步骤中 UHMWPE 发生任何氧化现象，在需要时可以借助技术上众所周知的任何方法将氧化部分切除。经过冷却的 UHMWPE 或经过再加工

的 UHMWPE 可以非必选地借助技术上众所周知的任何方法进行消毒。

这种方法的一个优选的实施方案被称为 CIR-SM，即冷辐射加后续熔融。在这个实施方案中，提供的 UHMWPE 处于室温或室温以下。优选的温度是大约 20 °C。辐照可以采用 γ -辐射，也可以采用电子辐射。一般的说， γ -辐射穿透深度大，但是持续时间较长，可能导致更深层的氧化。电子辐射通常穿透深度受限制，但持续时间较短，因而深层氧化的可能性较小。进行辐照是为了使聚合物链交联。可以通过改变辐照剂量来控制 UHMWPE 终产品的交联程度和结晶度。优选的是辐射的总吸收剂量介于大约 0.5 Mrad 至大约 1,000 Mrad 之间，更优选的是介于大约 4 Mrad 至约 30Mrad 之间，更优选的是介于大约 1 Mrad 至 100 Mrad 之间，更优选的是介于大约 4 Mrad 至 30 Mrad 之间，更优选的是大约 20 Mrad，最优选的是大约 15 Mrad。优选选用的剂量率将不足以产生致使 UHMWPE 熔融的热量。如果选用 γ -辐射，优选的剂量率介于大约 0.05 Mrad/min 至大约 0.2 Mrad/min 之间。如果选用电子辐射，优选的剂量率介于大约 0.05 Mrad/min 至大约 3,000 Mrad/min 之间，更优选的是介于大约 0.05 Mrad/min 至大约 5 Mrad/min 之间，最优选的是介于大约 0.05 Mrad/min 至大约 0.2 Mrad/min 之间。电子辐射的剂量率是依据下述参数确定的：(I) 加速器的功率，单位 kw；(II) 传送带速度；(III) 受辐照的样品表面与扫描角之间的距离；和(IV) 扫描宽度。电子束设备的剂量率往往用在扫描电子束下每通过一次提供的 Mrad 数（即 Mrad/pass）来度量。在本文中以 Mrad/min 为单位表示剂量率，可以借助下式完成转换：

$$D_{\text{Mrad/min}} = D_{\text{Mrad/pass}} \times Vc \div L$$

其中 $D_{\text{mrad/min}}$ 是以 Mrad/min 为单位的剂量率, $D_{\text{Mrad/pass}}$ 是以 Mrad/pass 单位的剂量率, V_c 是传送带速度, L 是样品通过电子束扫描区的行程。在采用电子辐射时, 可以通过改变电子能量来改变电子的穿透深度。优选的是电子能量介于大约 0.5MeV 至大约 12 MeV 之间, 更优选的是介于大约 5MeV 至大约 12 MeV 之间。在辐照对象是变厚度或变深度的制品(如用于假体的碟形杯)时, 这种处理能力特别有用。

经过辐照处理的 UHMWPE 被加热到 UHMWPE 熔融温度以上, 以使 UHMWPE 中没有可检测的自由基。加热使分子有足够的迁移力, 以消除来源于 UHMWPE 晶体的束缚, 借此为所有残留的自由基重组创造条件。优选将 UHMWPE 加热到大约 137 °C 至大约 300 °C, 更优选将 UHMWPE 加热到大约 140 °C 至大约 300 °C, 更优选加热到大约 140 °C 至大约 190 °C, 更优选加热到大约 145 °C 至大约 190 °C, 更优选加热到大约 146 °C 至 190 °C, 最优选加热到大约 150 °C。在加热步骤中, 维持该温度的时间优选介于大约 0.5 分钟至大约 24 小时之间, 更优选在大约 1 小时至大约 3 小时之间, 最优选维持大约 2 小时。加热可以在空气中、在惰性气体(如氮气、氩气或氦气)中、在敏感气氛(如乙炔)中或真空中进行。对于较长时间的加热, 优选在惰性气体或真空中进行。

这种方法的另一个优选的实施方案被称为 WIR-SM, 即暖辐射加后续熔融。在这个实施方案中, 提供的 UHMWPE 被预热到 UHMWPE 熔融温度以下。预热可以在惰性的或非惰性的环境中进行。优选的是在空气中进行预热。优选将 UHMWPE 预热到大约 20 °C 至大约 135 °C, 更优选预热到大约 20 °C 以上至大约 135 °C, 最优选预热到大约 50 °C。其它参数与在 CIR-SM 实施方案中介绍的相同, 唯一的例外是辐照步骤的剂量率, 在利用电子辐射时, 该剂量率优选介于大约 0.05 Mrad/min 至大约 10 Mrad/min 之间, 更优选

介于大约 4 Mrad/min 至大约 5 Mrad/min 之间；在利用 γ -辐射时，该剂量率优选介于大约 0.05 Mrad/min 至大约 0.2 Mrad/min 之间，更优选的是大约 0.2 Mrad/min。

这种方法的另一个优选的实施方案被称为 WIR-AM，即暖辐射加绝热熔融。在这个实施方案中，提供的 UHMWPE 被预热到 UHMWPE 熔融温度以下。这种预热可以在惰性的或非惰性的环境中进行。优选的是在空气中进行预热。预热可以在烘箱中进行。优选将 UHMWPE 预热到在大约 100 °C 至 UHMWPE 熔融温度之间的某个温度。优选将 UHMWPE 预热到大约 100 °C 至大约 135 °C 之间，更优选预热到大约 130 °C，最优选预热到 120 °C 左右。优选使 UHMWPE 处在绝热材料之中，以减少处理期间 UHMWPE 的热损失。在这里所说的“热”指的是包括辐照前预热提供的热量和在辐照期间产生的热量。绝热材料指的是任何具有绝热性能的材料，例如玻璃纤维袋。

接下来，让经过预热的 UHMWPE 接受辐照，其中辐照的总剂量和剂量率都必须足够高，足以在聚合物中产生足够的热量，使材料内的晶体全部熔融，从而保证消除全部可检测的自由基，例如在辐照步骤中产生的自由基。优选的是辐照步骤采用电子辐射，以便产生这种绝热增温。绝热增温指的是在辐照期间没有热量损失到周围的环境中。如果温度达到熔点以上，绝热增温将致绝热熔融。绝热熔融的含义包括全部熔融和部分熔融。最小的总剂量是由下述因素决定的，即使聚合物从其初始温度（即前面讨论的预热温度）升高到它的熔融温度所必需的热量、使所有的晶体全部熔融所必需的热量以及将聚合物加热到高于它的熔点的预定温度所必需的热量。下式说明总剂量是怎样计算的：

$$\text{总剂量} = C_{Ps} (T_m - T_i) + \Delta H_m + C_{Pm} (T_f - T_m)$$

其中 C_{Ps} ($= 2\text{J/g/}^\circ\text{C}$) 和 C_{Pm} ($= 3\text{J/g/}^\circ\text{C}$) 分别是 UHMWPE 在固态和熔融态的热容; ΔH_m ($= 146\text{J/g}$) 是未经辐照的 Hoescht Celanece GUR 415 棒状原料的熔化热; T_i 是初始温度, T_f 是最后温度。最后温度应当高于 UHMWPE 的熔融温度 T_m 。

UHMWPE 的最后温度优选介于大约 140°C 至大约 200°C 之间, 更优选介于大约 145°C 至大约 190°C 之间, 更优选介于大约 146°C 至大约 190°C 之间, 最优选的是大约 150°C 。高于 160°C , 聚合物开始形成气泡和裂纹。电子辐照的剂量率优选介于大约 2 Mrad/min 至大约 $3,000\text{ Mrad/min}$ 之间, 更优选在大约 2 Mrad/min 至大约 30 Mrad/min 之间, 更优选在大约 7 Mrad/min 至大约 25 Mrad/min 之间, 更优选的是大约 20 Mrad/min , 最优选的是大约 7 Mrad/min 。总吸收剂量优选是大约 1 Mrad 至大约 100 Mrad 。利用上式, 可以针对初始温度 130°C 和最后温度 150°C 的情况算出该吸收剂量, 它大约是 22 Mrad 。

在这个实施方案中, 该方法的加热步骤是上述绝热增温的结果。

在某些实施方案中, 绝热增温使 UHMWPE 完全熔融。在另一些实施方案中, 绝热增温使 UHMWPE 部分熔融。优选的是继辐照引发的绝热增温之后对经过辐照的 UHMWPE 进行补充加热, 通过补充加热使 UHMWPE 的温度达到 UHMWPE 熔融温度以上, 以保证 UHMWPE 完全熔融。优选的是通过补充加热使 UHMWPE 的温度介于大约 140°C 至大约 200°C 之间, 更优选的是介于大约 145°C 至大约 190°C 之间, 更优选的是介于大约 146°C 至大约 190°C 之间, 最优选的是大约 150°C 。

本发明的另一个实施方案被称为 CIR-AM, 即冷辐射与绝热熔融。在这个实施方案中, 借助绝热增温使室温的或低于室温的

UHMWPE 熔融，随后可以有上述的补充加热、也可以没有这种补充加热。

本发明还包括按照上述的方法加工的产品。

在本发明中还提供了用基本没有可检测的自由基的 UHMWPE 制作医用假体的方法，这种假体将减少假体磨损期间由该假体产生的颗粒。提供经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE。用这种 UHMWPE 制成医用假体，并且由 UHMWPE 构成假体的承载面，以减少假体磨损期间由该假体产生的颗粒。假体的制作可以借助技术上众所周知的标准方法（如机械加工）来完成。

本发明还提供对需要医用假体的身体进行处理的方法。提供用经过辐照处理的基本没有可检测的自由基的 UHMWPE 制成的成型假体。将这个假体安装到需要该假体的身体上。这种假体将减少假体磨损期间由该假体产生的细小颗粒。在优选的实施方案中，这种超高分子量聚乙烯将形成假体的承载面。

在本发明的另一个实施方案中，提供适合体内使用的假体，为了减少假体磨损期间由该假体产生的细小颗粒，该假体由具有某种聚合物结构的 UHMWPE 制成，其中所述聚合物结构的结晶度小于大约 50%、晶片厚度小于大约 290 埃、抗张弹性模量小于大约 940MPa。

在这个实施方案中，UHMWPE 聚合物结构的结晶度小于大约 50%，优选小于大约 40%。结晶度指的是结晶聚合物在聚合物中的百分比。在已知样品的重量（ w ，单位 g）、样品熔融时吸收的热量（ E ，单位 cal.）和按 100%结晶计算的聚乙烯的熔化热（ $\Delta H^\circ = 69.2 \text{ cal/g}$ ）时，可利用下式计算结晶度：

$$\text{结晶度 (\%)} = E / (w \times \Delta H^\circ)$$

在这个实施方案中，UHMWPE 聚合物结构的晶片厚度小于大约 290 埃，优选小于大约 200 埃，最优选小于 100 埃。晶片厚度 (L) 指的是根据假定的聚合物晶片结构计算的厚度，它可以用下式计算：

$$L = 2\sigma_e \times T_m^\circ / (\Delta H^\circ \times (T_m^\circ - T_m) \times \rho)$$

其中： σ_e 是聚乙烯的末端自由表面能 (2.22×10^{-6} cal/cm²)， ΔH° 是按聚乙烯 100% 结晶计算的熔化热 ($\Delta H^\circ = 69.2$ cal/g)， ρ 是结晶区的密度 (1.005 g/cm³)， T_m° 是理想的聚乙烯晶体的熔点 (418.15K)， T_m 是样品的实测熔点。

在这个实施方案中，UHMWPE 的抗张弹性模量小于大约 940MPa，优选小于大约 600MPa，更优选小于大约 400MPa，最优选小于大约 200MPa。抗张弹性模量指的是采用标准试验 ASTM 638 M III 测定时在应变小于 0.5% 的条件下公称应力与相应的应变的比值。

优选的是在这个实施方案中使用的 UHMWPE 具有这样的聚合物结构，即它的结晶度大约为 40%、晶片厚度大约为 100 埃、而抗张弹性模量大约为 200 Mpa。

在这个实施方案中使用的 UHMWPE 没有残存的自由基，即没有不饱和的反式亚乙烯基自由基。在这个实施方案中，UHMWPE 的硬度优选按肖氏 D 级小于大约 65，更优选按肖氏 D 级小于大约 55，最优选按肖氏 D 级小于大约 50。硬度指的是采用 ASTM D2240 推荐的硬度计按肖氏 D 级测量的瞬时压痕硬度。优选的是这个实施方案的 UHMWPE 基本不氧化。该聚合物结构已经广泛交联，以致聚

合物结构的主要部分在萘烷中不溶解。主要部分指的是至少占聚合物样品净重的 50%。在萘烷中不溶解指的是在 150 °C 的萘烷中保持 24 小时以上不溶解。这个实施方案的 UHMWPE 优选具有高缠结密度，以便形成不完全晶体并降低结晶度。缠结密度指的是单位体积中聚合物链缠结的点数；缠结密度是用聚合物样品与常规的 UHMWPE 相比不利于结晶的程度表示的，因此缠结密度越高，结晶度就越低。

本发明还包括用这个实施方案的 UHMWPE 制作的其它制品，其聚合物结构具有低于大约 50% 的结晶度、低于大约 290 埃的晶片厚度和低于大约 940MPa 的抗张弹性模量。这些制品包括成型制品和未成型制品，例如，包括经过机械加工的物品，如盛器、齿轮、螺母、滑橇、螺栓、紧固件、电缆和管状物等，以及棒状原料、薄膜、圆柱棒、片材、板材、和纤维。成型制品可以通过机械加工之类的方法制成。这些制品特别适合承载应用，例如作为承载面和作为金属制品的替代品。经过熔体辐照处理的 UHMWPE 薄膜或片材还可以用胶之类的材料粘到支撑表面上用作透明的耐磨承载面。

本发明还包括一种实施方案，在这种实施方案中 UHMWPE 具有独特的聚合物结构，该结构以结晶度低于大约 50%、晶片厚度低于大约 290 埃和抗张弹性模量低于大约 940MPa 为特征。依据制作 UHMWPE 的具体方法，在本发明使用的 UHMWPE 中可以存在某些杂质，如硬脂酸钙、脱模剂、增量剂、抗氧化剂、和/或在聚乙烯的聚合物中常用的其它添加剂。在某些实施方案中，UHMWPE 对光线具有高透明度，波长为 517 nm 的光线通过 1 mm 厚度样品的透过率优选高于 10%，更优选高于 30%，最优选高于 40%。这种 UHMWPE 特别适合做成可粘贴在制品支撑表面上的薄膜或片材，这种膜或片是透明的而且耐磨。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种制作交联的 UHMWPE 的方法。这种方法被称为熔体辐照（MIR）。提供常规的 UHMWPE。优选将提供的 UHMWPE 置于基本无氧的惰性物质环境中。将 UHMWPE 加热到 UHMWPE 的熔融温度以上，使所有的结晶结构全部熔融。经过加热的 UHMWPE 熔体接受辐照，并且在辐照后将 UHMWPE 冷却到 25 °C。

在这个实施方案中，UHMWPE 优选具有某种聚合物结构，结晶度低于大约 50%、晶片厚度低于大约 290 埃且抗张弹性模量低于大约 940MPa。提供常规的 UHMWPE，如棒状原料、成型的棒状原料、涂料、或制品。常规的 UHMWPE 指的是市售的高密度（线性）聚乙烯，其分子量高于大约 500,000。UHMWPE 原材料的平均分子量优选高于大约 2 百万。初始平均分子量指的是在接受辐照前 UHMWPE 原材料的平均分子量。优选的是将 UHMWPE 原材料置于基本无氧的惰性物质（如氮气、氩气或氦气）环境中。在某些实施方案中，可以使用非惰性环境。UHMWPE 被加热到它的熔融温度以上，并维持足够的时间，使所有的晶体全部熔融。这个温度优选在大约 145 °C 至大约 230 °C 之间，更优选在大约 175 °C 至大约 200 °C 之间。优选的是持续加热，使聚合物在优选的温度下维持大约 5 分钟至 3 小时，更优选的是维持大约 30 分钟至大约 2 小时。然后，让 UHMWPE 接受 γ -辐射或电子辐射的照射。一般的说， γ -辐射穿透深度大，但照射时间长，可能导致氧化。电子辐射通常穿透深度比较有限，但照射时间短，因此氧化的可能性较小。可以改变辐照剂量，以控制 UHMWPE 终产品的交联程度和结晶度。采用的剂量优选高于大约 1Mrad，更优选高于大约 20Mrad。在采用电子辐射时，可以变化电子的能量，以改变电子的穿透深度，借此控制 UHMWPE 终产品的交联程度和结晶度。电子能量优选从大约 0.5MeV 至大约 12MeV，更优选从大约 1MeV 至大约 10MeV，最优选为大约 10MeV。在受辐照物体是厚度或深度不同的制品（如

用于假体的碟形杯)时,这种处理能力特别有用。然后,将经过辐照处理的 UHMWPE 冷却到 25 °C。优选的冷却速度等于或大于大约 0.5 °C/min,更优选的冷却速度等于或大于大约 20 °C/min。在某些实施方案中,可以对冷却后的 UHMWPE 进行机械加工。在优选的实施方案中,经过辐照和冷却处理的 UHMWPE 基本没有可检测的自由基。实施例 1、3、6 介绍这种方法的某些实施方案。实施例 2、4、5 和图 4 至图 7 对常规的 UHMWPE 说明在这些优选的实施方案中获得的经过熔体辐照处理的 UHMWPE 的某些性质。

本发明还包括按照上述方法制造的产品。

在一个 MIR 实施方案中,制作高度缠结的交联 UHMWPE。提供常规的 UHMWPE。优选使 UHMWPE 处在基本无氧的惰性物质环境中。将 UHMWPE 加热到熔融温度以上,并维持足够的时间,以便在 UHMWPE 中能够形成缠结的聚合物链。让这种热的 UHMWPE 接受辐照,以便将聚合物链固定在缠结状态。辐照后将 UHMWPE 冷却到 25 °C。

本发明还包括按照上述方法制作的产品。

本发明还提供用 UHMWPE 制作假体的方法,以减少假体磨损期间由假体产生的细小颗粒。提供具有某种聚合物结构的 UHMWPE,该聚合物结构的结晶度小于大约 50%、晶片厚度小于大约 290 埃、抗张弹性模量小于大约 940MPa。假体是由这种 UHMWPE 形成的,UHMWPE 形成假体的承载面。制作假体的方法是技术上众所周知的标准方法。

本发明还提供对需要假体的身体进行处理的方法。提供由具有某种聚合物结构的超高分子量聚乙烯制成的假体,其中所述聚合物结构的结晶度小于大约 50%、晶片厚度小于大约 290 埃、抗张弹性

模量小于大约 940MPa。在需要假体时将这种假体安装到身体上。这种假体将减少假体磨损期间由假体产生的细小颗粒。在优选的实施方案中，超高分子量聚乙烯形成假体的承载面。

本发明的产品和方法还应用于其他的聚合物材料，如高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯和聚丙烯。

下面用非限制性实施例进一步说明本发明。

本发明的最佳实施例

实施例 1

经熔体辐照处理的 UHMWPE 的制作方法

这个实施例说明对熔融的 UHMWPE 实施电子辐照。

用常规的柱塞挤塑棒料（Hoescht Celanese GUR 415，从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）制成尺寸为 10 mm × 12 mm × 60 mm 的长方体样品，并将该样品放进舱室。舱内气氛由低氧含量的氮气（氧含量 < 0.5 ppm）（从 AIRCO, Murray Hill, NJ 获得）组成。舱内压力近似为 1atm。利用加热器、自耦变压器和热电偶数显装置（手调）或温度控制器（自动）控制样品和辐照舱的温度。用 270w 的加热外罩给舱室加热。借助自耦变压器控制舱室的加热速度，使样品的稳定温度在 175 °C 左右。在开始辐照前让样品在这个稳定温度下保持 30 分钟。

采用电子能量为 2.5 MeV、剂量率为 1.67 Mrad/min 的范德格拉夫加速器进行辐照。在电子束轰击样品的 60 mm × 12 mm 表面时，样品得到的剂量为 20 Mrad。辐照之后关闭加热器，并且让样品在舱内的惰性气氛（氮气）中以大约 0.5 °C/min 的速度冷却到 25 °C。

作为对照，采用未经加热和辐照的常规 UHMWPE 棒料制成类似的样品。

实施例 2

GUR 415 UHMWPE 棒料与经(20 Mrad)熔体辐照处理的 GUR 415 UHMWPE 棒料的性能比较

这个实施例说明从实施例 1 获得的经辐照处理的和未经辐照处理的 GUR 415 UHMWPE 棒料样品的各种性质。试验样品包括：试样和对照样品，前者是先熔融然后在熔融状态接受辐照处理的棒料，对照样品是未经加热、熔融和辐照处理的棒料。

(A) 示差扫描量热计 (DSC)

采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计，该量热计带冰水热汇和连续吹氮装置，它的升温速度和冷却速度均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。实施例 1 的样品的结晶度是根据样品重量和聚乙烯晶体的熔化热 (69.2 cal/g) 计算的。与吸热峰对应的温度被取作熔点。晶片厚度是根据片状结晶形态学假设和已知条件计算的，其中已知条件包括 100% 结晶的聚乙烯的熔化热 ΔH° (69.2 cal/g)、理想晶体的熔点 (418.15K)、结晶区的密度 (1.005 g/cm^3) 和聚乙烯的末端自由表面能 ($2.22 \times 10^{-6}\text{ cal/cm}^2$)。结果示于表 1 和图 4。

表 1

DSC (10 °C/min)

性 质	GUR 415 (未经辐照) 0 Mrad	GUR 415 (经熔体辐照) 20 Mrad
结晶度 (%)	50.2	37.8
熔点 (°C)	135.8	125.5
晶片厚度 (埃)	290	137

结果表明：正象结晶度、晶片厚度和熔点下降所证明的那样，经熔体辐照处理的样品与未经辐照的样品相比，前者具有缠结更充分且结晶更少的聚合物结构。

(B) 溶胀比

将样品切成 2 mm × 2 mm × 2 mm 大小的立方体，浸没在 150 °C 的萘烷中，保持 24 小时。在萘烷中添加抗氧化剂（1% 的 N-苯基-2-萘基胺），以防止样品降解。借助分别在实验之前、溶胀 24 小时之后以及经溶胀的样品真空干燥之后测量样品的重量来计算溶胀比和萃取率。结果示于表 2。

表 2

在含抗氧化剂的 150 °C 萘烷中溶胀 24 小时

性 质	GUR 415 (未经辐照) 0 Mrad	GUR 415 (经熔体辐照) 20 Mrad
溶胀比	溶解	2.5
萃取率 (%)	近似 100%	0.0

结果表明：经熔体辐照处理的 UHMWPE 样品是高度交联的，因此即使在 24 小时之后也不允许聚合物链溶解到热溶剂中，而未经辐照的样品在相同的时间内完全溶解在热溶剂之中。

(C) 抗张弹性模量

遵照 ASTM 638 M III 的样品标准。位移速度为 1 mm/min。实验在 MTS 材料试验机上完成。结果示于表 3。

表 3

弹性试验 (ASTM 638 M III , 1 mm/min)

性 质	GUR 415 (未经辐照) 0 Mrad	GUR 415 (经熔体辐照) 20 Mrad
抗张弹性模量 (MPa)	940.7	200.8
屈服应力	22.7	14.4
断裂应变 (%)	953.8	547.2
工程扯断强度 (MPa)	46.4	15.4

结果表明：经熔体辐照处理的 UHMWPE 样品具有比未经辐照的对照样品低得多的抗张弹性模量。经熔体辐照处理的 UHMWPE 样品的断裂应变较低也进一步证实在该样品中链的交联。

(D) 硬度

样品的硬度是按肖氏 D 级标准利用硬度计测量的。硬度是对瞬时压痕的记录。结果示于表 4。

结果表明：经熔体辐照处理的 UHMWPE 样品比未经辐照处理的对照样品软。

表 4

硬度 (肖氏 D 级)

性 质	GUR 415 (未经辐照) 0 Mrad	GUR 415 (经熔体辐照) 20 Mrad
硬度 (肖氏 D 级)	65.5	54.5

结果表明, 经熔体辐照的 UHMWPE 比对照样品更软。

(E) 光线透过率 (透明度)

测量样品透明度的方法如下: 让波长 517nm 的光线通过夹在两片载玻片之间的厚度 1 mm 的样品, 研究光线的透射。样品是借助 600 号砂纸抛光样品表面制备的。将硅油涂在样品表面, 然后将该样品夹在两片载玻片之间。使用硅油是为了减少由于聚合物样品表面粗糙造成的漫射光散射。用于这个目的的参照基准是两片被硅油薄膜隔开的类似的载玻片。透过率采用 Perkin Wlmer Lambda 3B 型紫外-可见光光谱仪进行测量。样品厚度精确地为 1mm, 它的吸收系数和透过率采用朗伯-比尔定律进行计算。结果示于表 5。

表 5

波长为 517nm 的光线的透过率

性 质	GUR 415 (未经辐照) 0 Mrad	GUR 415 (经熔体辐照) 20 Mrad
透过率 (%) (1 mm 样品)	8.59	39.9
吸收系数 (cm ⁻¹)	24.54	9.18

结果表明: 经熔体辐照处理的 UHMWPE 样品的透射光线比对照样品多得多, 因此透明度比对照样品高得多。

(F) 环境扫描电子显微镜 (ESEM)

用 ElectroScan 3 型 ESEM 在 10 kV (采用低电压是为了减少样品的辐射损伤) 下拍摄样品的电镜照片, 为了提高照片质量在样品表面有极薄的金镀层 (厚度大约为 20 埃)。通过在 ESEM 下研究有金镀层的和没有金镀层的聚合物表面, 证实了薄薄金镀层不产生任何相反的事实。

在 ESEM 下观察之前, 用高锰酸盐刻蚀液刻蚀样品, 该刻蚀液中硫酸与磷酸的比例为 1:1, 高锰酸钾浓度为 0.7 % (w/v)。

图 5 常规 UHMWPE (未经加热和辐照处理的 GUR 415) 的刻蚀表面的 ESEM 照片 (放大倍率为 10,000 倍)。图 6 经熔体辐照处理的 UHMWPE (经熔融并用 20 Mrad 剂量辐照处理的 GUR 415) 的刻蚀表面的 ESEM 照片 (放大倍率为 10,500 倍)。ESEM 照片表明与常规的 UHMWPE 相比在经过熔体辐照处理的 UHMWPE 中结晶尺寸减小而且有不完整晶体出现。

(G) 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

用己烷淋洗样品以除去表面的杂质, 利用微型采样器在样品上完成样品的傅里叶变换红外光谱分析。在 1740 cm^{-1} 至 1700 cm^{-1} 附近观测到的峰是与含氧基有关的键。因此, 羰基峰 (1740 cm^{-1}) 下的面积与亚甲基峰 (1460 cm^{-1}) 下的面积之比是氧化程度的度量。

FTIR 分析结果表明经过熔体辐照处理的 UHMWPE 样品比未经辐照处理的常规 UHMWPE 氧化严重, 但比在室温下采用与该熔体辐照试样相同的辐照剂量在空气中经受辐照的 UHMWPE 样品的氧化程度轻得多。

(H) 电子顺磁共振 (EPR)

将样品放在隔绝空气的石英管中，在室温下在氮气气氛中完成样品的电子顺磁共振试验。所用的仪器是 Bruker ESP300 型电子顺磁共振光谱仪，所用的石英管是 Taperlok 电子顺磁共振试样管，从 Wilmad Glass Company, Buena, NJ 获得。

在未经辐照处理的样品中没有任何自由基，因为辐照是在聚合物中产生自由基的过程。在辐照时形成的自由基在适当的条件下可以持续几年。

电子顺磁共振结果表明：在辐照后立即进行 EPR 研究时，在经过熔体辐照处理的样品中没有发现任何自由基，反之，在氮气气氛中在室温下经受辐照的样品即使在室温下存放 266 天之后仍然有反式亚乙烯基自由基。在经过熔体辐照处理的 UHMWPE 样品中没有自由基意味着任何进一步的氧化降解都是不可能的。

(I) 磨损

样品的耐磨性是利用双轴销盘对磨试验器 (bi-axial pin-on-disk wear tester) 进行测量的。磨损试验需要 UHMWPE 销 (直径 9mm , 高度 13mm) 在钴铬合金盘上磨的动作。每次试验总计磨 2 百万个周期。未经辐照处理的 UHMWPE 样品的磨损率为 8 mg /million-cycles , 而经过辐照处理的样品的磨损率为 0.5 mg /million-cycles 。结果表明：经过熔体辐照处理的 UHMWPE 的耐磨性远远高于未经辐照处理的 UHMWPE 。

实施例 3

用经受熔体辐照处理的 UHMWPE 制备常规关节杯的方法

这个实施例说明怎样进行常规的 UHMWPE 碟形杯的熔体电子辐照处理。

用柱塞挤塑的棒料 GUR 415 制作的内径为 26 mm 的常规碟形杯（未经消毒的完全相同的 UHMWPE 杯，由 Zimmer, Inc., Warsaw, IN 制造）在控制气氛和温度的条件下在隔绝空气的舱室中经受辐照处理，该舱室有位于底部的钛杯座和位于顶部的不锈钢薄片（厚度 0.001 英寸）。舱室内的气氛由含氧量低的氮气组成，氮气中氧含量小于 0.5 ppm，氮气由 AIRCO，Murray Hill, NH 提供。舱内压力近似为 1 atm.。利用位于舱室底部的 270 w 加热外罩给舱室加热，并利用温度控制器和自耦变压器控制加热。舱室加热致使碟形杯的上表面温度以大约 1.5 °C/min 至 2.0 °C/min 的速度上升，最终渐进地达到稳定温度，大约是 175 °C。由于样品杯的厚度和所用设备的特殊设计，杯上的稳定温度是变化的，变化范围从底部的 200 °C 至顶部的 175 °C。在辐照前让样品杯在这个温度下保持 30 分钟。

用电子能量 2.5MeV、剂量率 1.67 Mrad/min 的范德格拉夫加速器进行辐照。电子束穿过顶部的薄片进入舱室并轰击样品杯的凹面。样品杯接受的剂量致使在样品杯受轰击表面以下近似 5 mm 的地方收到的最大剂量为 20 Mrad。在辐照后停止加热，让样品杯冷却到室温，但仍然使样品杯保持在舱内的氮气气氛中。冷却速度近似为 0.5 °C/min。在舱室和样品都达到室温后将样品从舱室中取出。

经过上述辐照处理的碟形杯体积增大（由于经熔体辐照后结晶度下降，密度降低），可以再次机械加工到适当的尺寸。

实施例 4

经熔体辐照处理的 UHMWPE 碟形杯在不同深度上的溶胀比和萃取率

这个实施例说明经过熔体辐照处理的 UHMWPE 碟形杯的不同深度上的溶胀比和萃取率。沿着杯的轴线从杯上切下不同深度的试样，试样尺寸为 2 mm × 2 mm × 2 mm。将这些试样浸泡在 150 °C 的萘烷中，并保持 24 小时。为了防止试样降解，将抗氧化剂（1% 的 N-苯基-2-萘基胺）加到萘烷中。借助在实验前、溶胀 24 小时之后和已溶胀的样品经过真空干燥后测出的样品重量计算溶胀比和萃取率。结果示于表 6。

表 6

经熔体辐照处理的 UHMWPE 碟形杯在不同深度的溶胀比和萃取率

深 度	溶胀比 (萘烷, 150 °C, 1 天)	萃取率 (%)
0 - 2	2.43	0.0
2 - 4	2.52	0.0
4 - 6	2.51	0.0
6 - 8	2.64	0.0
8 - 10	2.49	0.0
10 - 12	3.68	0.0
> 12	6.19	35.8
未经辐照处理的	溶解	近似 100%

结果表明：杯中的 UHMWPE 交联深度达到 12mm，因为在这个深度上熔体辐照处理已达到使聚合物链在热萘烷中保持 24 小时以上不溶解的程度。

实施例 5

经熔体辐照处理的 UHMWPE 碟形杯在不同深度上的结晶度和熔点

这个实施例说明从实施例 3 获得的经熔体辐照处理的 UHMWPE 碟形杯在不同深度上的结晶度和熔点。

沿着杯的轴线从杯的不同深度上取下样品。结晶度是聚合物中结晶成分的百分比。结晶度是借助已知的样品重量（ w ，单位 g ）、熔融时样品吸收的热量（ E ，单位 $cal.$ ，该数据是利用 DSC 以 $10\text{ }^{\circ}C/min$ 的升温速度实测的结果）以及 100%结晶的聚乙烯的熔化热（ $\Delta H^{\circ} = 69.2\text{ }cal./g$ ），利用下式计算的：

$$\text{结晶度}(\%) = E / (w \times \Delta H^{\circ})$$

熔点是与 DSC 吸热曲线的峰值对应的温度。结果示于图 7。

结果表明：从实施例 3 获得的碟形杯中经熔体辐照处理的 UHMWPE 的结晶度和熔点与常规 UHMWPE 的对应值相比要低得多，即使在 1 cm 深度上也是如此，（杯的厚度是 1.2 cm）。

实施例 6

制作经过熔体辐照处理的 UHMWPE 碟形杯的第二种方法

这个实施例说明用经过熔体辐照处理的 UHMWPE 制作碟形杯的方法。

用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料（GUR 415 棒料，从 West Lake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成高度为 4 cm、直径为 5.2 cm 的圆柱形状。然后在该圆柱的一个端面精加工一个直径为 2.6 cm 的半球孔，使半球孔与圆柱的轴线重合。将这个样品用顶部

的不锈钢薄片（厚度 0.001 英寸）封闭在与空气隔绝的舱室中。圆柱形样品的放置方式使半球孔对着不锈钢薄片。然后，用低氧含量的氮气（氧含量 < 0.5 ppm，从 AIRCO, Murray Hill, NJ 获得）冲洗该舱室并给舱室充气。在冲洗和充气之后，继续维持缓慢而连续的氮气流，以保持舱内压力近似为 1atm。用位于舱室底部的 270w 加热外罩给舱室加热，并且利用温度控制器和自耦变压器控制舱室加热。通过给舱室加热使圆柱样品的顶面温度以大约 1.5 °C/min 至 2 °C/min 的速度上升，最终渐进地达到稳定温度，该温度在 175 °C 左右。然后，在开始辐照前让样品在这个温度下保持 30 分钟。

采用电子能量为 2.5 MeV、剂量率为 1.67 Mrad/min 的范德格拉夫加速器进行辐照。电子束穿过顶部的薄片进入该舱室，并且轰击半球形表面。样品接受的剂量致使在聚合物受电子轰击表面以下大约 5 mm 处收到的最大剂量为 20 Mrad。在辐照后停止加热，让样品冷却到室温（大约 25 °C），但仍然保持在舱内的氮气气氛中。冷却速度近似为 0.5 °C/min。在舱室和样品都达到室温后将样品从舱室中取出。

然后，将这个圆柱形样品加工成尺寸与 Zimmer, Inc., Warsaw, IN 制造的内径为 26 mm 的常规 UHMWPE 碟形杯完全一致的碟形杯，半球形孔的凹表面经再加工形成碟形表面。这种方法允许在熔体辐照期间尺寸发生较大的变化。

实施例 7

在 UHMWPE ““冰球”” 中的电子辐射

这个实施例说明电子辐射在 UHMWPE ““冰球”” 中呈不均匀的吸收剂量分布。

采用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料 (Hoescht Celanese GUR 415 棒料, 从 West Lake Plastics, Lenni, PA 获得)。制造棒料的 GUR 树脂具有 5,000,000 g/mol 的分子量, 并且包含 500ppm 硬脂酸钙。将棒料加工成冰球形圆柱, 高度 4cm, 直径 8.5cm。

这些“冰球”在室温下接受辐照, 电子束入射到“冰球”的一个圆形底面上, 电子直线加速器 (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada) 的工作条件为 10MeV 和 1kw, 扫描宽度 30cm, 传送带速度 0.08cm/sec。由于叶栅效应(cascade effect), 电子束辐照导致吸收剂量分布不均匀。表 7 说明在经受 10MeV 电子辐照的聚乙烯样品中在不同深度的吸收剂量计算值。吸收剂量是在顶表面 (电子束入射表面) 的测量值。

表 7

吸收剂量作为深度的函数在聚乙烯中的变化

深度 (mm)	吸收剂量 (Mrad)
0	20
0.5	22
1.0	23
1.5	24
2.0	25
2.5	27
3.0	26
3.5	23
4.0	20
4.5	8
5.0	3
5.5	1
6.0	0

实施例 8

采用冷辐射加后续加热（CIR-SM）加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明借助冷辐射和后续熔融使 UHMWPE 具有交联结构并且基本没有可检测的自由基的方法。

采用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料（Hoescht Celanese GUR 415 棒料，从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）。制造棒料的 GUR 415 树脂具有 5,000,000 g/mol 的分子量，并且包含 500ppm 硬脂酸钙。将棒料加工成冰球形圆柱，高度 4cm，直径 8.5cm。

这些“冰球”在室温下按 2.5mrad/pass 的剂量率接受辐照，使顶表面（电子束入射面）实测的总吸收剂量达到 2.5、5、7.5、10、12.5、15、17.5、20、30 和 50Mrad（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）。“冰球”是裸露的，辐照在空气中进行。继辐照之后，在真空中将“冰球”加热到 150℃并保持 2 小时，以使聚合物熔融，借此导致自由基重组，从而消除可检测的自由基。然后，让“冰球”以 5℃/min 的速度冷却到室温。

象 Jahan 等人在 J. Biomedical Materials Research, vol.25, p1005 (1990)中介绍的那样，借助电子顺磁共振测量残留的自由基。

实施例 9

采用暖辐射加后续加热（WIR-SM）加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构并且基本没有可检测的自由基，这种方法包括将 UHMWPE 加热到熔融温度以下，接下来对热的 UHMWPE 实施辐照，辐照后再使 UHMWPE 熔融。

采用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料（Hoescht Celanese GUR 415 棒料，从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）。制造棒料的 GUR 415 树脂具有 5,000,000 g/mol 的分子量，并且包含 500ppm 硬脂酸钙。将棒料加工成冰球形的圆柱，高度 4cm，直径 8.5cm。

用烘箱在空气中将“冰球”加热到 100 °C。然后，让热“冰球”接受电子束辐照，辐照条件是：剂量率为 2.5 Mrad/pass、总剂量达 20 Mrad、扫描宽度 30cm、传送带速度 0.08cm/sec。继辐照之后，在真空中将“冰球”加热到 150 °C 并保持 2 小时，借此为自由基重组创造条件，致使基本没有可检测的自由基。然后，让“冰球”以 5 °C/min 的速度冷却到室温。

实施例 10

利用暖辐射和绝热增温（WIR-AM）加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构并且基本没有可检测的自由基，这种方法包括将 UHMWPE 预热到熔点以下，接下来借助辐照使 UHMWPE 产生绝热熔融。

采用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料（Hoescht Celanese GUR 415 棒料，从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）。制造棒料的 GUR 415 树脂具有 5,000,000 g/mol 的分子量，并且包含 500ppm 硬脂酸钙。将棒料加工成冰球形的圆柱，高度 4cm，直径 8.5cm。

用玻璃纤维袋（从 Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA 获得）将两个“冰球”包起来，以便在后续的处理步骤中使热损失最小。首先，将包好的“冰球”放在保持 120 °C 的鼓风烘箱中彻夜加热。一旦将“冰球”从烘箱中取出，就将它们放到来自电子直线加速器（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）的电子束下，立即接受在“冰球”圆形底面之一入射的电子束的照射，使总剂量分别达到 21 Mrad

和 22.5Mrad，其中电子直线加速器是在 10Mev 和 1kw 的条件下工作的。剂量率是 2.5 Mrad/pass。所以，就达到 21 Mrad 而言，需要辐照 7.8 分钟，就达到 22.5Mrad 而言，需要辐照 8.3 分钟。继辐照之后，以 5 °C/min 的速度将“冰球”冷却到室温，此刻可以将玻璃纤维袋除去，将样品送去分析。

实施例 11

比较 GUR 415 UHMWPE 棒料和经过 CIR-SM 或 WIR-AM 处理的棒料的性能

这个实施例说明从实施例 8 和 10 获得的经辐照处理的和未经辐照处理的 GUR 415 UHMWPE 棒料样品的各种性能。试验样品包括：(I) 经过室温下辐照、随后加热到 150 °C 使聚乙烯晶体完全熔融、再冷却到室温（即 CIR-SM）处理的棒料试样（“冰球”）；(II) 曾在玻璃纤维袋中经过加热到 120 °C、随后又立即接受辐照并导致聚乙烯晶体的绝热熔融（即 WIR-AM）处理的棒料试样（“冰球”），其中在玻璃纤维袋中处理是为了将“冰球”的热损失降低到最小程度；(III) 对照棒料（未经加热、熔融和辐照处理的棒料）。

(A) 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

利用 BioRad UMA 500 型红外显微镜在来自实施例 8 和 10 的样品的薄切片上完成样品的红外光谱分析。薄切片(50 μm)是用铲式超薄切片机制备的。在“冰球”受辐照表面以下 20 μm 、100 μm 和 3mm 处用 10 \times 50 μm^2 的窗口采集红外光谱。在 1740 cm^{-1} 至 1700 cm^{-1} 区段附近观测到的峰与含氧基有关。因此，羰基峰(1740 cm^{-1})下的面积与亚甲基峰(1460 cm^{-1})下的面积之比做过相应的基线校正后可作为氧化程度的度量。表 8 和表 9 总结列出实施例 8 和实施例 10 介绍的样品的氧化程度。

这些数据表明继交联步骤之后在大约 100 μm 厚的薄层内还有一些氧化。在削去这层后终产品将具有与未经辐照处理的对照样品相同的氧化程度。

表 8

来自实施例 8 的样品的氧化程度(CIR-SM, 辐照后真空熔融)

试 样	不同深度的氧化程度		
	20 μm	100 μm	3mm
未经辐照的对照样品	0.01	0.01	0.02
吸收剂量达 2.5Mrad	0.04	0.03	0.03
吸收剂量达 5Mrad	0.04	0.03	0.01
吸收剂量达 7.5Mrad	0.05	0.02	0.02
吸收剂量达 10Mrad	0.02	0.03	0.01
吸收剂量达 12.5Mrad	0.04	0.03	0.01
吸收剂量达 15Mrad	0.03	0.01	0.02
吸收剂量达 17.5Mrad	0.07	0.05	0.02
吸收剂量达 20Mrad	0.03	0.02	0.01

表 9

来自实施例 10 的样品的氧化程度 (WIR-AM)

试 样	不同深度的氧化程度		
	20 μm	100 μm	3mm
未经辐照的对照样品	0.01	0.01	0.02
吸收剂量达 21Mrad	0.02	0.01	0.03
吸收剂量达 22.5Mrad	0.02	0.02	0.01

(B) 示差扫描量热计 (DSC)

采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计, 该量热计带冰水热汇和连续吹氮装置, 它的升温速度和冷却速度均为 10 °C/min。从实施例 8 和 10 获得的样品的结晶度是根据样品重量和在第一个加热周期中实测的聚乙烯晶体的熔化热计算的。结晶度 (%) 按下式计算:

$$\text{结晶度 (\%)} = E / (w \times \Delta H^\circ)$$

其中 E 和 w 分别是试样的熔化热 (J 或 cal.) 和重量 (g), ΔH° 是 100% 结晶的聚乙烯的熔化热, 单位是焦耳/克 (J/g) ($\Delta H^\circ = 291 \text{ J/g}$, 即 69.2 cal/g)。与吸热峰对应的温度被取作熔点。在某些有多个吸收峰的情况下, 报告与这些吸收峰对应的多个熔点。在实施例 8 和 10 中介绍的样品的结晶度和熔点分别列于表 10 和表 11。

表 10

实施例 8(CIR-SM)的样品的 DSC 分析结果(升温速度 10 °C/min)

试 样	结晶度 (%)	熔点 (°C)
未经辐照的对照样品	59	137
吸收剂量达 2.5Mrad	54	137
吸收剂量达 5Mrad	53	137
吸收剂量达 10Mrad	54	137
吸收剂量达 20Mrad	51	137
吸收剂量达 30Mrad	37	137

表 11

实施例 10(WIR-AM)的样品的 DSC 分析结果(升温速度 10 °C/min)

试 样	结晶度 (%)	熔点 (°C)
未经辐照的对照样品	59	137
吸收剂量达 21Mrad	54	120-135-145
吸收剂量达 22.5Mrad	48	120-135-145

这些数据表明：当吸收剂量未达到 20Mrad 时结晶度不变。所以，交联材料的弹性在交联时应当基本保持不变。另一方面，采用较高的剂量改变结晶度，借此可以调整弹性。这些数据还表明采用 WIR-AM 方法处理的材料呈现三个熔融峰。

(C) 测量磨损率的销盘对磨试验

销盘对磨试验是以 2Hz 的频率在销盘对磨试验机 (bi-axial pin-on-disk tester) 上进行的，在该试验中借助聚合物销在高级抛光的钴铬合金盘上摩擦来对聚合物销进行试验。在制备圆柱销 (直径 9 mm 、高度 13 mm) 之前，从“冰球”表面切削掉 1mm，以除去在辐照、后处理和预处理期间已经氧化的外层。然后用“冰球”芯加工成销，并在对磨试验机上进行试验，试验时电子束入射表面对着钴铬盘。磨损试验在牛血清中进行，每次试验进行 2,000,000 个循环。每 500,000 个循环称一次销的重量并报告重量损失的平均值 (磨损率)。在表 12 和表 13 中分别报告了从实施例 8 和 10 获得的样品的磨损率。

表 12

用实施例 8(CIR-SM)的样品获得的销盘对磨试验结果

试 样	磨损率(mg/million cycle)
未经辐照的对照样品	9.78
吸收剂量达 2.5Mrad	9.07
吸收剂量达 5Mrad	4.80
吸收剂量达 7.5Mrad	2.53
吸收剂量达 10Mrad	1.54
吸收剂量达 15Mrad	0.51
吸收剂量达 20Mrad	0.05
吸收剂量达 30Mrad	0.11

表 13

用实施例 10(WIR-AM)的样品获得的销盘对磨试验结果

试 样	磨损率 (mg/million cycle)
未经辐照的对照样品	9.78
吸收剂量达 21Mrad	1.15

结果表明交联的 UHMWPE 的耐磨性远远高于未经辐照处理的 UHMWPE。

(D) 凝胶含量和溶胀比

将样品切成 2 mm × 2 mm × 2 mm 大小的立方体, 浸没在 130 °C 的二甲苯中, 保持 24 小时。将抗氧剂 (1% 的 N-苯基-2-萘基胺) 添加到二甲苯中, 以防止样品降解。借助分别在实验之前、溶

胀 24 小时之后以及溶胀样品真空干燥之后测出的样品重量来计算溶胀比和凝胶含量。从实施例 8 和 10 获得的样品的试验结果分别示于表 14 和表 15。

表 14

来自实施例 8 (CIR-SM) 的试样的凝胶含量和溶胀比

试 样	凝胶含量 (%)	溶胀比
未经辐照的对照样品	89.7	12.25
吸收剂量达 5Mrad	99.2	4.64
吸收剂量达 10Mrad	99.9	2.48
吸收剂量达 20Mrad	99.0	2.12
吸收剂量达 30Mrad	99.9	2.06

表 15

来自实施例 10 (WIR-AM) 的试样的凝胶含量和溶胀比

试 样	凝胶含量 (%)	溶胀比
未经辐照的对照样品	89.7	12.25
吸收剂量达 21Mrad	99.9	2.84
吸收剂量达 22.5Mrad	100	2.36

结果表明：随着吸收剂量的增加溶胀比下降，这表明交联密度增加。凝胶含量增加表明形成交联结构。

实施例 12

借助带或不带后续熔融的冷辐照处理的 UHMWPE 中的自由基浓度

这个实施例说明继 UHMWPE 冷辐照处理之后的熔融对自由基浓度的影响。将样品放进隔绝空气的石英管中，在室温下在氮气气氛中完成样品的电子顺磁共振（EPR）试验。所用的仪器是 Bruker ESP300 型电子顺磁共振光谱仪，所用的石英管是 Taperlok 电子顺磁共振试样管，从 Wilmad Glass Company, Buena, NJ 获得。

在未经辐照处理的样品中没有任何自由基。在辐照处理期间，生成自由基，这些自由基在适当的条件下可以持续几年。

在用 DPR 技术做试验时，经冷辐照处理的 UHMWPE 样品呈现自由基的强信号。在熔融周期之后再用 EPR 考核同样的样品时，发现该 DPR 信号降低到检测不出的水平。在经过冷辐照处理后又经过熔融的 UHMWPE 样品中没有自由基意味着借助消除残存的自由基进一步的氧化降解不可能发生。

实施例 13

借助冷辐射和后续的熔融处理（CIR-SM）制备的 UHMWPE 在不同深度的结晶度和熔点

这个实施例说明从实施例 8 以 20Mrad 总辐照剂量获得的交联的 UHMWPE 样品在不同深度的结晶度和熔点。从交联样品的不同深度上采样。利用在实施例 10（B）中介绍的 Perkin Elmer 示差扫描量热计确定结晶度和熔点。结果示于表 16。

表 16

实施例 8(CIR-SM)中总辐照剂量为 20Mrad 的样品的 DSC 分析结果

(升温速度 10 °C/min)		
深度 (mm)	结晶度 (%)	熔点 (°C)
0-2	53	137
6-8	54	137
9-11	54	137
14-16	34	137
20-22	52	137
26-28	56	137
29-31	52	137
37-40	54	137
未经辐照的对照样品	59	137

结果表明：结晶度作为离开表面的深度的函数变化。在 16mm 处骤然下降是叶栅效应 (cascade effect) 的结果。吸收剂量的峰值在 16mm 附近，在这个位置剂量可能高达 27Mrad。

实施例 14

比较在空气中和在真空中后续熔融对借助
CIR-SM 制备的 UHMWPE 的影响

这个实施例说明在借助 CIR-SM 制备 UHMWPE “冰球”时无论是空气中熔融还是在真空中熔融在“冰球”表面下 3mm 的深度上的氧化程度都与未经辐照的“冰球”一样。

采用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料 (Hoescht Celanese GUR 415 棒料, 从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得)。制造棒料的 GUR

415 树脂具有 5,000,000 g/mol 的分子量，并且包含 500ppm 硬脂酸钙。将棒料加工成冰球形的圆柱，高度 4cm，直径 8.5cm。

两个“冰球”在室温下接受剂量率为 2.5Mrad/pass 的辐照，直至吸收剂量达到 17.5Mrad，该吸收剂量是在顶表面(电子束入射面)测量的，电子束扫描宽度为 30cm，传送带速度 0.07cm/sec。“冰球”是裸露的，辐照在空气中进行。辐照后，将一个“冰球”在真空下加热到 150℃并维持 2 小时，将另一个“冰球”在空气中加热到 150℃并维持 2 小时，以便达到既没有可检测的残留结晶成分也没有可检测的自由基的状态。然后，让“冰球”以 5℃/min 的速度冷却到室温。然后象在实施例 11 (A) 中介绍的那样分析“冰球”的氧化程度。表 17 总结列出获得的关于氧化程度的结果。

表 17

在空气中熔融和在真空中熔融的样品的氧化程度

试 样	后期熔融的环境	不同深度的氧化程度		
		20 μm	100 μm	3mm
未经辐照的对照样品	N/A	0.01	0.01	0.02
吸收剂量达 17.5Mrad	真空	0.07	0.05	0.02
吸收剂量达 17.5Mrad	空气	0.15	0.10	0.01

这些结果表明在自由表面下 3mm 范围内经辐照处理的 UHMWPE 样品的氧化程度跌落到在未经辐照处理的对照 UHMWPE 的氧化程度。这种情况与辐照后的熔融气氛(空气或真空)无关。所以辐照后的熔融可以在鼓风烘箱中进行，不会氧化经辐照处理的“冰球”芯。

实施例 15

利用 γ 射线冷辐射加后续熔融 (CIR-SM) 加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法, 该方法使 UHMWPE 具有交联结构, 而且基本没有可检测的自由基, 这种方法是借助 γ 射线冷辐射和后续熔融处理 UHMWPE。

采用柱塞挤塑的常规 UHMWPE 棒料 (Hoescht Celanese GUR 415 棒料, 从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得)。制造棒料的 GUR 415 树脂具有 5,000,000 g/mol 的分子量, 并且包含 500ppm 硬脂酸钙。将棒料加工成冰球形的圆柱, 高度 4cm, 直径 8.5cm。

这些“冰球”在室温下接受剂量率为 0.05Mrad/pass 的辐照, 直至总吸收剂量达到 4Mrad, 该总吸收剂量是在顶表面 (γ 射线入射面) (Isomedix, Northboro, MA) 测量的。这些“冰球”是裸露的, 辐照在空气中进行。辐照后, 将这些“冰球”在真空下加热到 150℃ 并维持 2 小时, 以使聚合物熔融, 借此导致自由基重组, 从而消除可检测的自由基。

实施例 16

I. 采用暖辐射和局部绝热增温以及后继的完全熔融加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法, 该方法使 UHMWPE 具有交联结构、在用示差扫描量热计测量时呈现两个不同的吸收峰、并且基本没有可检测的自由基, 这种方法是将 UHMWPE 加热到它的熔点以下再辐照以产生局部绝热熔融, 接下来再通过加热使 UHMWPE 完全熔融。

将 GUR 4050 棒料（由 Hoescht Celanese GUR 4050 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成直径 8.5cm，厚度 4cm 的厚“冰球”。将 25 个“冰球”、25 个铝座和 25 个 20cm × 20cm 的玻璃纤套放在鼓风烘箱中预热到 125 °C 并维持过夜。将经过预热的“冰球”一一放进被预热过的玻璃纤维套覆盖的预热过的铝座，以便将损失到环境中的热量降低到最小。然后，利用扫描宽度为 30cm 的 10MeV、1kw 的电子束辐照“冰球”（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）。传送带速度 0.07cm/sec，这个传送带速度给定的剂量率为 70kGy/pass。“冰球”在电子束下通过两次，所接受的辐照剂量为 140kGy。为了完成第二次通过，“冰球”一离开电子束光栅区，传送带的运动就立即调转方向，以避免“冰球”损失热量。在辐照处理之后，将 15 个“冰球”加热到 150 °C 并维持 2 小时，以达到使晶体完全熔融和基本消除自由基的目的。

A. 在实施例 16 中制备的样品的热性质（DSC）

采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计，该量热计带冰水热汇和连续吹氮装置，它的升温速度和冷却速度均为 10 °C/min。从实施例 16 获得的样品的结晶度是根据样品重量和聚乙烯晶体的熔化热（69.2 cal/g）计算的。与吸热峰对应的温度被取作熔点。在多个吸热峰的情况下，报告多个熔点。

表 18 说明作为离开电子束入射表面的深度的函数聚合物的熔融性质和结晶度的变化。图 8 说明在电子束入射表面下 2cm 处在后续熔融前和后续熔融后获得的有代表性的 DSC 熔融峰。

这些结果表明：在这个 WIR-AM 实施方案中后续熔融之后 UHMWPE 的熔融特性发生急剧变化。在后续熔融前，聚合物呈现三个熔融峰，而在后续熔融后只呈现两个熔融峰。

B. 在实施例 16 中制备的试样的电子顺磁共振 (EPR)

将样品放在隔绝空气的石英管中，然后，在室温下在氮气气氛中完成样品的电子顺磁共振试验。所用的仪器是 Bruker ESP300 型电子顺磁共振光谱仪，所用的石英管是 Taperlok 电子顺磁共振试样管，从 Wilmad Glass Company, Buena, NJ 获得。

未经辐照的样品中没有任何可检测的自由基。在辐照处理期间，产生自由基，该自由基在适当的条件下可以持续几年。

在后续熔融之前，电子顺磁共振结果表明复杂的自由基峰由两部分组成，过氧自由基和初级自由基 (peroxy and primary free radicals)。在后续熔融之后，电子顺磁共振的自由基信号降低到不可检测的程度。这些结果表明由辐照处理引起的自由基在后续熔融步骤之后基本被消除。因此，这种 UHMWPE 是高度抗氧化的。

表 18

WIR-AM GUR 4050 棒料，总剂量 = 140kGy，75kGy/pass

深度 (mm)	辐照后第一个 温度峰(°C)	辐照后第二个 温度峰(°C)	辐照后第三个 温度峰(°C)	后续熔融后第 一个温度峰 (°C)	后续熔融后第 二个温度峰 (°C)	辐照后结 晶度(%)	后续熔融后 结晶度(%)
1.77	109.70	NP	145.10	116.35	139.45	53.11	45.26
5.61	118.00	NP	147.80	117.10	141.60	52.61	45.46
9.31	113.00	NP	146.40	117.30	141.10	50.13	44.42
13.11	113.47	138.07	145.23	116.03	139.83	47.29	43.33
16.89	113.40	137.40	144.80	115.90	139.30	47.68	43.05
20.95	113.70	138.33	145.17	115.17	139.63	44.99	43.41
24.60	112.40	134.20	143.90	114.90	138.70	49.05	44.40
28.57	112.30	NP	145.70	115.90	139.90	50.84	44.40

表 18 (续表)

31.89	111.20	NP	144.50	114.90	138.80	51.88	45.28
34.95	NP	NP	143.90	112.00	138.45	50.09	45.36
39.02	NP	NP	139.65	114.95	138.30	49.13	46.03

*NP: 该温度峰不存在

实施例 17

II. 利用包括后续完全熔融的暖辐射加局部绝热熔融加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构、在 DSC 上呈现两个不同的熔融吸热峰、而且基本没有可检测的自由基，这种方法包括将 UHMWPE 加热到它的熔点以下、借助辐照使 UHMWPE 产生局部绝热熔融、以及后续的 UHMWPE 完全熔融。

将 GUR 4020 棒料（由 Hoescht Celanese GUR 4020 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成直径 8.5cm，厚度 4cm 的厚“冰球”。将 25 个“冰球”、25 个铝座和 25 个 20cm × 20cm 的玻璃纤维套放在鼓风烘箱中预热到 125 °C 并维持过夜。将经过预热的“冰球”一一放进被预热过的玻璃纤维套覆盖的预热过的铝座，以便将损失到环境中的热量降低到最小。然后，在空气中利用扫描宽度为 30cm 的 10MeV、1kw 的电子束辐照这些“冰球”（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）。传送带速度为 0.07cm/sec，这个传送带速度给定的剂量率为 70kGy/pass。“冰球”在电子束下通过两次接受辐照，使总吸收剂量达到 140kGy。为了第二次通过，“冰球”一离开电子束光栅区，传送带的运动就立即调转方向，以避免“冰球”损失热量。在暖辐

照处理之后，将 15 个“冰球”加热到 150 °C 并维持 2 小时，以达到晶体完全熔融和清除自由基的目的。

实施例 18

III. 利用包括后续完全熔融的暖辐射加局部绝热熔融加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构，在 DSC 上呈现两个不同的熔融吸热峰，而且基本没有可检测的自由基，这种方法包括将 UHMWPE 加热到它的熔点以下，然后借助辐照使 UHMWPE 产生局部绝热熔融，以及接下来的使 UHMWPE 完全熔融。

将 GUR 1050 棒料（由 Hoescht Celanese GUR 1050 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成直径 8.5cm，厚度 4cm 的厚“冰球”。将 18 个“冰球”、18 个铝座和 18 个 20cm × 20cm 的玻璃纤维套放在鼓风烘箱中预热到 125 °C、90 °C 或 70 °C 并维持过夜。将经过预热的“冰球”一一放进被预热过的玻璃纤维套覆盖的预热过的铝座，以便将损失到环境中的热量降低到最小。然后，在空气中利用扫描宽度为 30cm 的 10MeV、1kw 的电子束（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）辐照这些“冰球”。传送带速度为 0.06cm/sec，这个传送带速度给定的剂量率为 75kGy/pass。“冰球”在电子束下通过两次接受辐照，使总吸收剂量达到 150kGy。为了完成第二次通过，“冰球”一离开电子束光栅区，传送带的运动就立即调转方向，以避免“冰球”损失热量。在暖辐照处理之后，将半数“冰球”加热到 150 °C 并维持 2 小时，以达到晶体完全熔融和清除自由基的目的。

A. 在实施例 18 中制备的试样的热性质

采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计，该量热计带冰水热汇和连续吹氮装置，它的升温速度和冷却速度均为 10 °C/min。从实施例 18 获得的样品的结晶度是根据样品重量和聚乙烯晶体的融化热（69.2 cal/g）计算的。与吸热峰对应的温度被取作熔点。在多个吸热峰的情况下，报告多个熔点。

表 19 说明预热温度对聚合物的熔融性质和结晶度的影响。图 9 说明在 125 °C 的预热温度下采用 WIR-AM 方法处理的“冰球”在后续熔融前和后续熔融后的 DSC 曲线。

这些结果表明：在这个 WIR-AM 处理的实施方案中在后续熔融步骤后 UHMWPE 的熔融特性发生急剧变化。在后续熔融前，聚合物呈现三个熔融峰，而在后续熔融后只呈现两个熔融峰。

表 19

WIR-AM GUR 1050 棒料，总剂量 = 140kGy，75kGy/pass

预热温度 (°C)	辐照后第一 个温度峰(°C)	辐照后第二 个温度峰(°C)	辐照后第三 个温度峰(°C)	后续熔融后 第一个温度 峰(°C)	后续熔融后 第二个温度 峰(°C)	辐照后结 晶度(%)	后续熔融后 结晶度(%)
125	114.6	135.70	143.5	114.85	135.60	42.81	40.85
90	NP	142.85	NP	116.75	136.95	52.39	44.31
70	NP	141.85	NP	NP	136.80	51.59	44.62

*NP：该温度峰不存在

实施例 19

IV. 利用包括后续完全熔融的暖辐射加局部绝热熔融加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构，在 DSC 上呈现两个不同的熔融吸热峰，而且基本没有可检测的自由基，这种方法包括将 UHMWPE 加热到它的熔点以下，然后借助辐照使 UHMWPE 产生局部绝热熔融，以及接下来的使 UHMWPE 完全熔融。

将 GUR 1020 棒料（由 Hoescht Celanese GUR 1020 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成直径 7.5cm，厚度 4cm 的厚“冰球”。将 10 个“冰球”、10 个铝座和 10 个 20cm × 20cm 的玻璃纤维套放在在鼓风烘箱中预热到 125 °C 并维持过夜。将经过预热的“冰球”一一放进被预热过的玻璃纤维套覆盖的预热过的铝座，以便将损失到环境中的热量降低到最小。然后，在空气中利用 10MeV、1kw 的电子束直线加速器（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）辐照这些“冰球”。调整扫描宽度和传送带速度以便达到需要的每通过一次的剂量率。然后，使“冰球”经过辐照获得的总吸收剂量达到 61、70、80、100、140 和 160kGy。就 61、70、80kGy 而言，辐照在一次通过中完成，而对于 100、140 和 160kGy，需要在两次通过中完成。对于每种吸收剂量，辐照 6 个“冰球”。在通过两次的实验中，为了完成第二次通过，“冰球”一离开电子束光栅区传送带的运动就立即调转方向，以避免“冰球”损失热量。在辐照之后，将半数“冰球”加热到 150 °C 并维持 2 小时，以达到晶体完全熔融和清除自由基的目的。

实施例 20

V. 利用包括后续完全熔融的暖辐射和局部绝热熔融加工 UHMWPE 的方法

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构，在 DSC 上呈现两个不同的熔融吸热峰，而且基本没有可检测的自由基，这种方法包括将 UHMWPE 加热到它的熔点以下，然后借助辐照使 UHMWPE 产生局部绝热熔融，以及接下来的使聚合物完全熔融。

将 GUR 4150 棒料（由 Hoescht Celanese GUR 4150 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成直径 7.5cm，厚度 4cm 的厚“冰球”。将 10 个“冰球”、10 个铝座和 10 个 20cm × 20cm 的玻璃纤维套放在鼓风烘箱中预热到 125 °C 并维持过夜。将经过预热的“冰球”一一放进被预热过的玻璃纤维套覆盖的预热过的铝座，以便将损失到环境中的热量降低到最小。然后，在空气中利用 10MeV、1kw 的电子束直线加速器（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）辐照这些“冰球”。调整扫描宽度和传送带速度以便达到需要的每通过一次的剂量率。使“冰球”经过辐照获得的总吸收剂量达到 61、70、80、100、140 和 160kGy。就 61、70、80kGy 而言，辐照在一次通过中完成，而对于 100、140 和 160kGy，需要在两次通过中完成。在辐照之后，将 3 个“冰球”加热到 150 °C 并维持 2 小时，以使晶体完全熔融和将自由基的浓度降到不可检测的程度。

A. 在实施例 20 中制备的样品的性质

采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计，该量热计带冰水热汇和连续吹氮装置，它的升温速度和冷却速度均为 10 °C/min。从实

施例 20 获得的样品的结晶度是根据样品重量和聚乙烯晶体的熔化热 (69.2 cal/g) 计算的。与吸热峰对应的温度被取作熔点。在有多个吸热峰的情况下, 报告多个熔点。

获得的结果作为总吸收剂量的函数示于表 20。这些结果表明随着总剂量增加结晶度下降。就研究过的各种吸收剂量而言, 聚合物在后续熔融步骤之后呈现两个熔融峰 ($T_1 = -118\text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = -137\text{ }^\circ\text{C}$)。

表 20
WIR-AM GUR 4150 棒料

辐照剂量 (kGy)	辐照后第 一个温度 峰(°C)	辐照后第二 个温度峰 (°C)	辐照后第三 个温度峰 (°C)	后续熔融后 第一个温度 峰(°C)	后续熔融后 第二个温度 峰(°C)	辐照后结晶 度(%)	后续熔融后 结晶度(%)
160	113.4	135.10	143.20	114	135.90	41.97	39.58
140	114.6	135.10	143.60	116.2	138.60	45.25	41.51
100	118.7	125.10	143.50	118.2	138.20	47.18	42.58
80	115.7	NP	142.00	119.1	137.60	50.61	44.52
70	114.8	NP	141.40	118.9	137.00	52.36	44.95
61	114.8	NP	140.20	119.1	136.00	53.01	45.04

*NP: 该温度峰不存在

实施例 21

在 WIR-AM 处理期间的温度变化 (上升)

这个实施例说明在导致 UHMWPE 局部或完全绝热熔融的暖辐照期间的温度变化。

将 GUR 4150 棒料 (由 Hoescht Celanese GUR 4150 树脂经柱塞式挤塑制成, 该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得) 机械加工成直径 8.5cm, 厚度 4cm 的厚“冰球”。钻一个孔直达“冰球”体

中心。在这个孔中放一个 K 型热电偶。将这个“冰球”放在鼓风烘箱中预热到 130 °C。然后，利用 10MeV、1kw 的电子束（AECL, Pinawa, Manitoba, Canada）辐照这个“冰球”。辐照在空气中进行，扫描宽度为 30cm。剂量率是 27kGy/min.，而且“冰球”在电子束下保持不动。在辐照期间经常测量“冰球”的温度。

图 10 表示在辐照处理期间在“冰球”内的温度上升情况。开始时，温度为预热温度（130 °C）。一接通电子束，温度就开始上升，在此期间 UHMWPE 晶体熔融。从 130 °C 开始就有较小的晶体熔融，这表明在加热期间发生局部熔融。在 145 °C 左右，升温特性有急剧变化，达到完全熔融。在这个点之后，熔融物质中温度持续上升。

这个实施例证明在 WIR-AM 处理期间吸收剂量水平（辐照的持续时间）可以被调整到使聚合物局部熔融或完全熔融。在前一种情况，为了消除自由基可以通过在烘箱中的补充熔融步骤使聚合物完全融化。

实施例 22

利用包括后续完全熔融的冷辐射和绝热增温加工
UHMWPE 的方法（CIR-AM）

这个实施例说明一种加工 UHMWPE 的方法，该方法使 UHMWPE 具有交联结构，而且基本没有可检测的自由基，这种方法包括以足够高的剂量率辐照 UHMWPE，以便在 UHMWPE 中产生绝热增温，以及随后使聚合物熔融。

将 GUR 4150 棒料（由 Hoescht Celanese GUR 4150 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成直径 8.5cm，厚度 4cm 的厚“冰球”。利用 10MeV、30kw 的电子（E-Beam Services, Cranbury, NJ）以 60kGy/min 的剂量率在空气

中辐照 12 个固定不动的“冰球”。其中 6 个“冰球”经过辐照，总吸收剂量达到 170kGY，另外 6 个“冰球”经过辐照，总吸收剂量达到 200kGY。在结束辐照时，“冰球”的温度高于 100℃。

辐照之后，将每组“冰球”中的一个加热到 150℃并维持 2 小时，以便使晶体全部熔融并将自由基浓度降到不可检测的程度。

A. 在实施例 22 中制备的样品的热性质

采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热计，该量热计带冰水热汇和连续吹氮装置，它的升温速度和冷却速度均为 10℃/min。从实施例 22 获得的样品的结晶度是根据样品重量和聚乙烯晶体的熔化热（69.2 cal/g）计算的。与吸热峰对应的温度被取作熔点。

表 21 扼要地说明总吸收剂量对经 CIR-AM 处理的 UHMWPE 在后续熔融处理前和在后续熔融处理后的热性质的影响。获得的结果表明不论在后续熔融步骤之前还是之后都只有一个熔融峰。

表 21

CIR-AM GUR 4150 棒料

辐照剂量 (kGy)	辐照后的温度峰 (℃)	后续熔融后的温 度峰(℃)	辐照后的结晶度 (%)	后续熔融后的结 晶度(%)
170	143.67	137.07	58.25	45.27
200	143.83	136.73	54.74	43.28

实施例 23

未经辐照的 UHMWPE、冷辐照加后续熔融处理的 UHMWPE 和经过暖辐照、绝热熔融和后续熔融处理的 UHMWPE 的拉伸变形特性之比较

这个实施例比较各种 UHMWPE 的拉伸变形特性，其中包括未经辐照的 UHMWPE、借助 CIR-SM 方法处理的 UHMWPE 和借助 WIR-AM 方法处理的 UHMWPE。

按照 ASTM D638 Type V 标准制备用于拉伸试验的哑铃形试样。拉伸试验在 Instron 4120 型通用材料试验机上进行，十字头移动速度为 10mm/min。遵照 ASTM D638 标准依据载荷-位移数据计算应力-应变特性。

将 GUR 4150 “冰球”（由 Hoescht Celanese GUR 4150 树脂经柱塞式挤塑制成，该树脂从 Westlake Plastics, Lenni, PA 获得）机械加工成哑铃形试样，其中“冰球”曾借助 CIR-SM 方法或 WIR-AM 方法处理过。就 CIR-SM 而言，遵照实施例 8 介绍的方法，而就 WIR-AM 而言，遵照实施例 17 介绍的方法。在两种情况下，给予的总剂量都是 150kGy。

图 11 表示对未经辐照处理的对照样品、经 CIR-SM 处理的试样和经 WIR-AM 处理的试样的拉伸特性曲线。它表明即使采用两种方法处理的 UHMWPE 都将辐照进行到 150kGy，经 CIR-SM 处理的 UHMWPE 与经 WIR-AM 处理的 UHMWPE 的拉伸变形特性也有所不同。这种差别是由 WIR-AM 方法处理产生的两相结构造成的。

熟悉这项技术的人利用不多的例行试验就能弄清在此介绍的本发明的具体实施方案有许多等价方案。这些等价方案和其它的等价方案将被包括在本发明的权利要求之中。

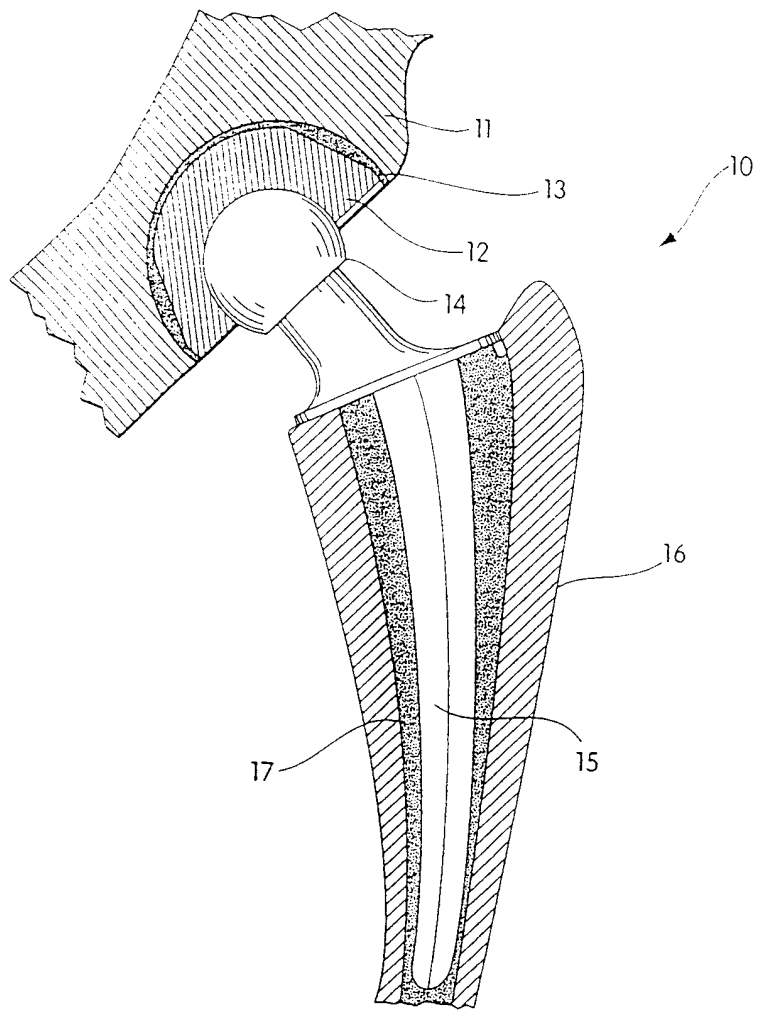


图 1

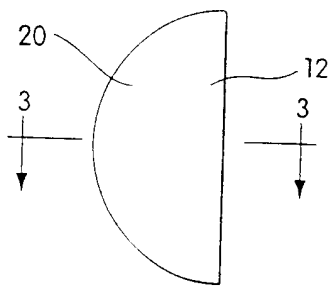


图 2

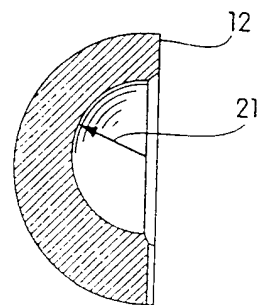


图 3

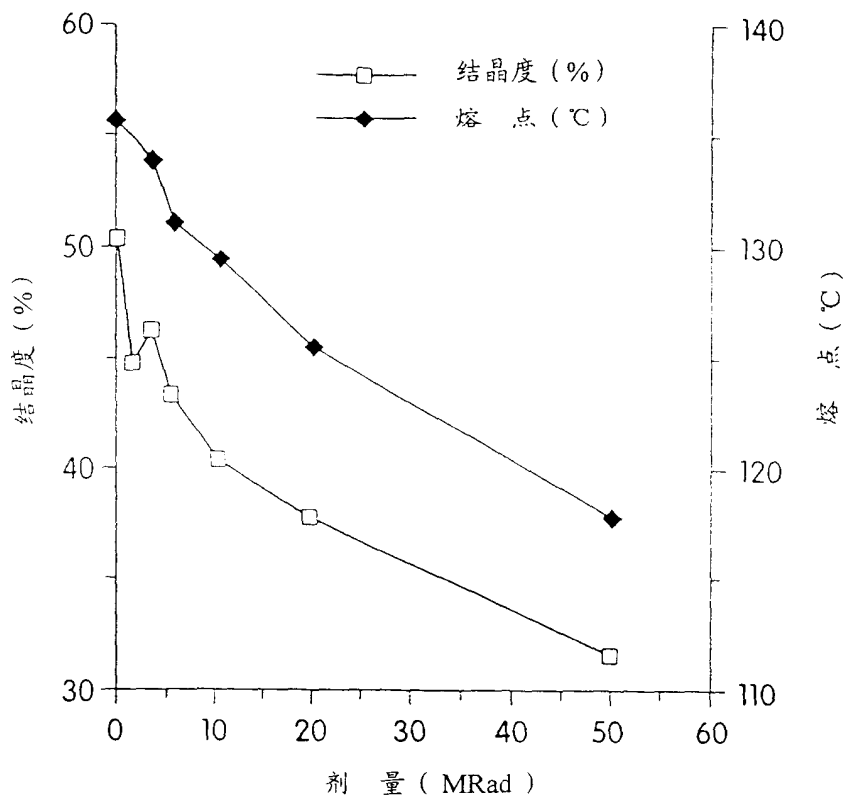


图 4



图 5



图 6

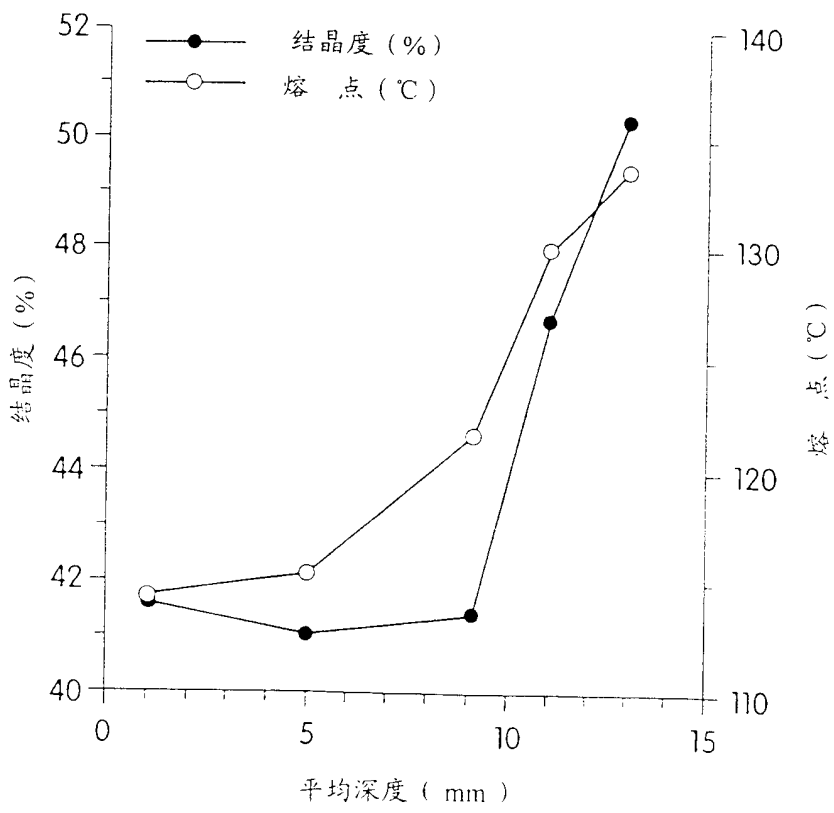


图 7

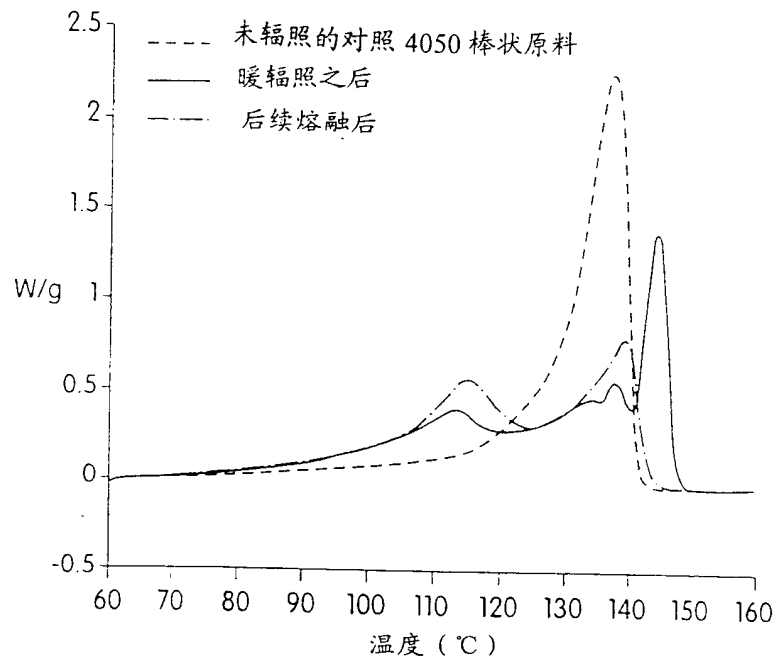


图 8

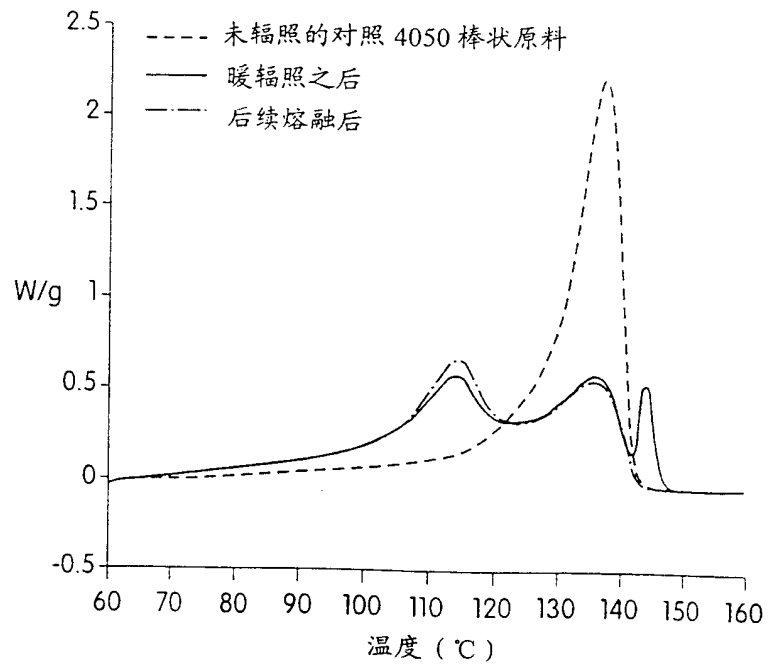


图 9

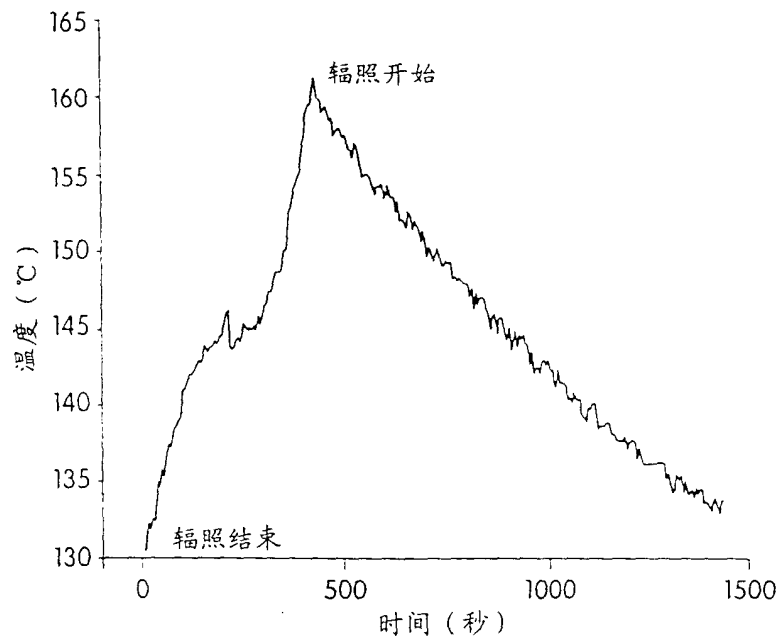


图 10

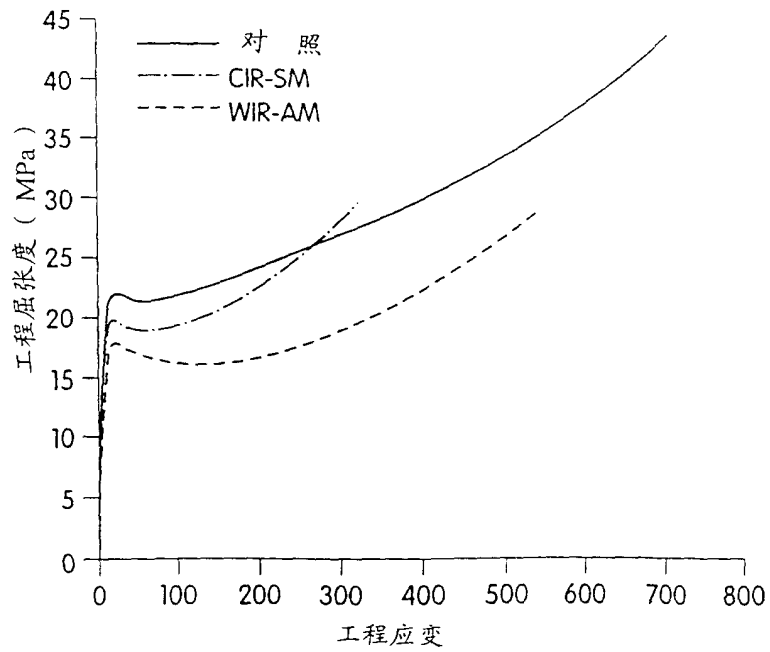


图 11