



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105837896 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610247210.X

(22)申请日 2016.04.20

(71)申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道1800号

(72)发明人 倪自丰 李广飞 陈国美 段为朋

(74)专利代理机构 无锡市大为专利商标事务所
(普通合伙) 32104

代理人 殷红梅 张仕婷

(51) Int. Cl.

C08L 23/06(2006.01)

C08K 5/1545(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08J 3/28(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,属于高分子材料技术领域。其通过选用医药级超高分子量聚乙烯UHMWPE粉末为基础材料,并对其复合添加天然维生素-E和单层氧化石墨烯GO,制成混合粉末,将混合粉末加入模具中,通过热压成型方法制备出UHMWPE/GO-VE复合材料;随后对其进行 γ -射线辐照交联处理,最终得到抗氧化超低磨损超高分子量聚乙烯复合材料。本发明制备的 γ -射线辐照交联UHMWPE/GO-VE复合材料具优良的耐磨性能;而GO的二维结构和优异的力学性能与生物相容性能不仅降低了磨损,减少了磨屑数量,而且降低了由磨屑而引起的细胞不良反应程度;还具有优异的抗氧化和抗老化性能。

1. 一种超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,其特征是按重量份计步骤为:

(1)混合粉末的制备:将单层氧化石墨烯G0和维生素-E加入到溶剂中充分搅拌分散后经超声处理,再加入超高分子量聚乙烯UHMWPE粉末磁力搅拌分散,再次超声处理,经超声剥离得到粉末,然后进行球磨混合,形成均匀的三体混合粉末;

(2)成型:将步骤(1)所得混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在预压,然后在保温箱中保温,再采用平板硫化机在压模处理得到板材,冷却至室温;

(3)辐照:将步骤(3)所得的复合材料0.5-0.9MPa真空密封,然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为 5kGyh^{-1} , γ -射线原材用 ^{60}Co ,最终得到超高分子量聚乙烯复合材料。

2. 如权利要求1所述超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述维生素E的纯度为 $\text{VE} > 98\%$,粒径小于 $100\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述超高分子量聚乙烯UHMWPE粉末的粒径范围为 $4.3-200\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1所述超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,其特征是具体步骤如下:

(1)混合粉末的制备:将0.3-0.7份的单层氧化石墨烯G0和0.1-0.3份的维生素-E粉末加入到500份溶剂中充分搅拌分散,然后再以200-400W超声处理0.5-2h;将99-99.6份的超高分子量聚乙烯粉末UHMWPE加入到上述溶液中,将混合物经磁力搅拌30-90min后再次200-400W超声剥离0.5-2h;将所得混合物置于球磨机中研磨混合2-4h;

将研磨后的混合物置于 $60-80^\circ\text{C}$ 水浴中干燥,在 $60-80^\circ\text{C}$ 下保温至其完全干燥;再次置于球磨机中研磨粉碎,以 $300-600\text{r/min}$ 的转速粉碎2-4h;

(2)成型:将100g的步骤(1)所得混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在10-15MPa压力下预压10-15min,然后在保温箱中 $180-200^\circ\text{C}$ 保温2-3h,再采用平板硫化机在15-20MPa压强下压模处理15-20min得到复合材料板材,冷却至室温;

(3)辐照:将步骤(3)所得的复合材料真空密封;然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照时间为9-12天,最终得到产品超高分子量聚乙烯复合材料。

5. 如权利要求2所述超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,其特征是:步骤(1)所述溶剂为无水乙醇或丙酮。

6. 如权利要求2所述超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,其特征是:采用 γ -射线进行辐照交联处理时,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为 5kGyh^{-1} , γ -射线原材用 ^{60}Co 。

一种超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,属于高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 医用超高分子量聚乙烯(英文名称缩写:UHMWPE)是目前广泛采用的髋关节白材料。目前,应用于临床的超高分子量聚乙烯复合材料主要是辐照交联VE/UHMWPE复合材料,然而,VE的加入降低了复合材料的交联度,从而降低了复合材料的耐磨粒磨损的性能。此外复合材料的力学性能相较于纯UHMWPE有待进一步提高,因此进一步提高其在力学与耐磨方面的性能,对医疗应用有重大的意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服上述不足之处,提供一种具有优良的力学性能、抗氧化超低磨损超高分子量聚乙烯复合材料。

[0004] 按照本发明提供的技术方案,一种超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,按重量份计步骤为:

(1)混合粉末的制备:将单层氧化石墨烯GO和维生素-E加入到溶剂中充分搅拌分散后经超声处理,再加入超高分子量聚乙烯UHMWPE粉末磁力搅拌分散,再次超声处理,经超声剥离得到粉末,然后进行球磨混合,形成均匀的三体混合粉末;

(2)成型:将步骤(1)所得混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在预压,然后在保温箱中保温,再采用平板硫化机在压模处理得到板材,冷却至室温;

(3)辐照:将步骤(3)所得的复合材料0.5-0.9MPa真空密封,然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为 5kGyh^{-1} , γ -射线原材用 ^{60}Co ,最终得到超高分子量聚乙烯复合材料。

[0005] 所述维生素E的纯度为 $\text{VE} > 98\%$,粒径小于 $100\mu\text{m}$ 。

[0006] 所述超高分子量聚乙烯UHMWPE粉末的粒径范围为 $4.3-200\mu\text{m}$ 。

[0007] 所述超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法,具体步骤如下:

(1)混合粉末的制备:将0.3-0.7份的单层氧化石墨烯GO和0.1-0.3份的维生素-E粉末加入到500份溶剂中充分搅拌分散,然后再以200-400W超声处理0.5-2h;将99-99.6份的超高分子量聚乙烯粉末UHMWPE加入到上述溶液中,将混合物经磁力搅拌30-90min后再次200-400W超声剥离0.5-2h;将所得混合物置于球磨机中研磨混合2-4h;

将研磨后的混合物置于 $60-80^\circ\text{C}$ 水浴中干燥,在 $60-80^\circ\text{C}$ 下保温至其完全干燥;再次置于球磨机中研磨粉碎,以 $300-600\text{r/min}$ 的转速粉碎2-4h;

(2)成型:将100g的步骤(1)所得混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在10-15MPa压力下预压10-15min,然后在保温箱中 $180-200^\circ\text{C}$ 保温2-3h,再采用平板硫化机在15-20MPa压强下压模处理15-20min得到复合材料板材,冷却至室温;

(3)辐照:将步骤(3)所得的复合材料真空密封;然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照时间为9-12天,最终得到产品超高分子量聚乙烯复合材料。

[0008] 步骤(1)所述溶剂为无水乙醇或丙酮。

[0009] 采用 γ -射线进行辐照交联处理时,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为 5kGyh^{-1} , γ -射线原材用 ^{60}Co 。

[0010] 本发明的有益效果:本发明选用医用超高分子量聚乙烯UHMWPE粉末为基础材料,并对其复合添加维生素 V_E 和氧化石墨烯,充分利用了维生素-E和氧化石墨烯的优良品质,既增加了UHMWPE的抗氧化性和生物相容性,又增加了UHMWPE的耐磨性等力学性能,最终得到具有优良力学性能、抗氧化超低磨损超高分子量聚乙烯复合材料;维生素-E分子结构中的氧杂萘满端可以吸取和稳定自由基,形成苯氧基自由基;苯氧基自由基会遭受位阻,使本身稳定并保留在聚合物内,阻止氧化过程。

具体实施方式

[0011] 以下对本发明作进一步详细说明。

[0012] 医用超高分子量聚乙烯粉末UHMWPE,其为常规的市购产品,粒度范围为 $4.3\text{-}200\mu\text{m}$ 。

[0013] 维生素为常规的市购产品,纯度大于98%,对其进行研磨处理,粒度小于 $100\mu\text{m}$ 。

[0014] 单层氧化石墨烯(GO),是通过氧化还原反应制备出石墨烯的一种衍生物,它是在单层石墨烯二维结构上连接大量含氧官能团,如竣基、醚基、羟基等,具有较高的弹性模量、抗拉强度等力学性能;可市购或自行制备。

[0015] 本发明下述实施例所涉及的单层氧化石墨烯GO的制备方法如下:

(1)在 40°C 温度下,向46g质量浓度为98%的浓硫酸中加入5g细鳞片石墨和0.75g高锰酸钾,连续搅拌90min后,反应产物用去离子水洗至中性,真空干燥后,在 900°C 下保温50秒,得到膨胀石墨其中浓硫酸的密度按 1.84g/mL 计算,对应25mL浓硫酸;

(2)在冰浴环境下,向盛有42.3g质量浓度为98%的浓硫酸中加入0.5g硝酸钠、0.5g膨胀石墨及1.5g高锰酸钾,在 35°C 下搅拌30min,然后加热升温 98°C ,加入46g去离子水,搅拌15min,观察到混合物由黑色变为金黄色,用30mL浓度为30%的过氧化氢溶液中和剩余氧化剂,直至无气泡生成其中浓硫酸的密度按 1.84g/mL 计算,对应23mL浓硫酸;

(3)用质量浓度为5%的稀盐酸溶液和去离子水分别洗涤多次,去除上层溶液得到稳定的分散液,真空干燥后得到所述单层氧化石墨烯。

[0016] 实施例1

(1)混合粉末的制备工艺:

a、将0.5份的单层氧化石墨烯和0.1份的维生素-E粉末加入到500份溶剂中充分搅拌分散,然后再以200W超声处理1h;

b、将99.4份的UHMWPE加入到步骤a得到的溶液中,将混合物经磁力搅拌30min后再次200W超声剥离1h;

c、将步骤b得到的混合物置于转速为 400r/min 球磨机中研磨混合2h;

d、将步骤c得到的混合物置于 60°C 水浴中干燥,在 60°C 下保温至其完全干燥;

e、将步骤d处理后的干燥物置于球磨机中研磨粉碎,以 400r/min 的转速粉碎2h;

(2)成型工艺:将100g的上述混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在15MPa压力下预压10min,然后在保温箱中200℃保温2h,再采用平板硫化机在20MPa压强下压模处理15min得到板材,冷却至室温;

(3)辐照工艺:将复合材料0.9MPa真空密封然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为5kGyh⁻¹, γ -射线原材用60Co,辐照9天,最终得到具有优良力学性能、抗氧化超低磨损超高分子量聚乙烯复合材料。

[0017] 所述溶剂为无水乙醇。

[0018] 实施例2

(1)混合粉末的制备工艺:

a、将0.6份的单层氧化石墨烯和0.2份的维生素-E粉末加入到500份溶剂中充分搅拌分散,然后再以400W超声处理1.5h;

b、将99.2份的UHMWPE加入到经过步骤a得到的溶液中,将混合物经磁力搅拌60min后再次300W超声剥离1.5h;

c、将步骤b得到的混合物置于转速为400r/min球磨机中研磨混合2h;

d、将步骤c得到的混合物置于70℃水浴中干燥,在70℃下保温至其完全干燥;

e、将步骤d处理后的干燥物置于球磨机中研磨粉碎,以400r/min的转速粉碎3小时;

(2)成型工艺:将100g的上述混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在10MPa压力下预压15min,然后在保温箱中180℃保温3h,再采用平板硫化机在15MPa压强下压模处理20min得到板材,冷却至室温;

(3)辐照工艺:将复合材料0.9MPa真空密封然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为5kGyh⁻¹, γ -射线原材用60Co,辐照9天,最终得到具有优良力学性能、抗氧化超低磨损超高分子量聚乙烯复合材料。

[0019] 所述溶剂为丙酮。

[0020] 实施例3

(1)混合粉末的制备工艺:

a、将0.7份的单层氧化石墨烯和0.3份的维生素-E粉末加入到500份溶剂中充分搅拌分散,然后再以400W超声处理1h;

b、将99份的UHMWPE加入到经过步骤a得到的溶液中,将混合物经磁力搅拌90分钟后再次400W超声剥离2h;

c、将步骤b得到的混合物置于转速为400r/min球磨机中研磨混合4h;

d、将步骤c得到的混合物置于80℃水浴中干燥,在80℃下保温至其完全干燥;

e、将步骤d处理后的干燥物置于球磨机中研磨粉碎,以600r/min的转速粉碎3小时;

(2)成型工艺:将100g的上述混合粉末添加到模具中,采用平板硫化机在13MPa压力下预压12min,然后在保温箱中190℃保温2.5h,再采用平板硫化机在18MPa压强下压模处理18min得到板材,冷却至室温;

(3)辐照工艺:将复合材料0.9MPa真空密封然后在室温下,采用 γ -射线进行辐照交联处理,辐照量为100kGy,辐照的剂量率为5kGyh⁻¹, γ -射线原材用60Co,辐照9天,最终得到具有优良力学性能、抗氧化超低磨损超高分子量聚乙烯复合材料。

[0021] 所述溶剂为无水乙醇。