电子束辐照超高分子量聚乙烯在加速老化过程中的自由基演变

王 静[1,2] 鲁曼丽[1] 沈蓉芳[1] 王谋华[1] 胡志杰[3] 张文礼[1]

[1]（中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800）

[2]（中国科学院大学 北京 100049）

[3]（北京安通忆泰医疗科技有限公司 北京 101300）

摘要 经过辐照处理的医用超高分子量聚乙烯（UHMWPE）必须通过加速老化试验的验证才能达到植入人体使用的要求，但在加速老化过程中，UHMWPE材料的自由基演化机制尚不明确。本研究从自由基角度出发，对现有加速老化方法的效果进行了系统分析。利用电子顺磁共振波谱研究了电子束辐照交联UHMWPE在加速老化过程中的自由基浓度和组成的变化，分析了自由基在该过程中的演变机理，对比分析了自由基在室温空气和70 ℃氮气中的演变机理。结果表明：加速老化评估方法有很大的局限性，辐照交联UHMWPE表层和内部的自由基在室温空气环境中的演变与在加速老化环境中的演变有显著区别，氧诱导自由基（OIR）的生成率在室温空气环境中约为2%，在加速老化环境中约为0.3%。OIR自由基在室温空气中会稳定存在，而在加速老化环境中会被快速氧化。

关键词 超高分子量聚乙烯，电子束辐照，自由基，氧化反应

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0097

引用该文：

王静, 鲁曼丽, 沈蓉芳, 等. 电子束辐照超高分子量聚乙烯在加速老化过程中的自由基演变[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0097.

WANG Jing, LU Manli, SHEN Rongfang, *et al*. Evolution of free radicals in ultra-high molecular weight polyethylene irradiated by an electron beam during accelerated aging process[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(2): 020201. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2023-0097.

Evolution of free radicals in ultra-high molecular weight polyethylene irradiated by an electron beam during accelerated aging process

WANG Jing[1,2] LU Manli[1] SHEN Rongfang[1] WANG Mouhua[1] HU Zhijie[3] ZHANG Wenli[1]

[1](*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

[2](*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

[3](*Beijing Antong Yitai Medical Technology Co., Ltd., Beijing 101300, China*)

基金资助：国家自然科学基金（12375357）资助

第一作者：王静，女，1998年4月出生，2020年于皖西学院获得学士学位，现为中国科学院大学上海应用物理研究所在读博士研究生，无机化学专业

通信作者：张文礼，E-mail: zhangwenli@sinap.ac.cn；胡志杰，E-mail: huzhijie1026@163.com

收稿日期：初稿 2023-10-02；修回 2023-11-04

Supported by National Natural Science Foundation of China (12375357)

First author: WANG Jing (female) was born in April 1998, and obtained her bachelor's degree from Wanxi University in 2020. Now she is a graduate student at University of Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, majoring in inorganic chemistry

Corresponding author: ZHANG Wenli, E-mail: zhangwenli@sinap.ac.cn; HU Zhijie, E-mail: huzhijie1026@163.com

Received 02 October 2023; accepted 04 November 2023

ABSTRACT Irradiated medical ultra-high molecular-weight polyethylene (UHMWPE) must be validated through accelerated aging tests to meet the requirements for implantation into the human body. However, the free radical evolution mechanism of UHMWPE during accelerated aging remains obscure. We systematically analyzed the effectiveness of existing accelerated aging methods from the perspective of free radicals. The changes in the concentration and composition of the free radicals present in electron-beam-irradiated crosslinked UHMWPE during accelerated aging were evaluated using electron paramagnetic resonance spectroscopy. The evolution mechanisms of the free radicals during this process were analyzed; in addition, the mechanisms occurring in room-temperature air and under a 70 ℃ nitrogen atmosphere were analyzed and compared. The results revealed that accelerated aging evaluation methods had significant limitations. The evolution mechanism of the free radicals present on the surface of irradiated crosslinked UHMWPE as well as inside it in room-temperature air were significantly different from that observed in the accelerated aging environment. In addition, the generation rate and oxidation degree of the oxygen-induced free radicals in the two environments are different.

KEYWORDS Ultra-high molecular-weight polyethylene (UHMWPE), Electron beam irradiation, Free radicals, Oxidation reaction

CLC TL13

超高分子量聚乙烯（UHMWPE）的分子量在150万以上[1-2]，是一种综合性能优异的工程塑料，具有优良的耐磨损、抗化学腐蚀、自润滑性和生物相容性[3-4]，广泛应用于医疗、化工、运输和航空等领域[5-7]。目前，UHMWPE是唯一在用的人工关节软材料[8-10]，经电子束或γ射线进行交联处理的UHMWPE耐磨性能获得进一步提高[11-12]，医用级高交联UHMWPE在国际上已经得到广泛应用[13-14]，在国内正处于推广应用的关键阶段[15-16]。目前，医用高交联UHMWPE原材料被外国厂家垄断，国产化技术亟待突破，研究UHMWPE材料的辐照效应对开发国产医用高交联UHMWPE具有重大现实意义[17]。辐射交联加工时UHMWPE中产生的陷落自由基会引发持续数年的氧化反应[18-19]，使交联UHMWPE脆化[20-21]，极大影响人工关节的使用寿命[22-23]。在常温常压下，UHMWPE的辐射氧化遵循自由基氧化机理：首先，辐射引发产生碳中心自由基R•（烷基自由基和烯丙基自由基），它们与氧气反应生成过氧自由基R−OO•，过氧自由基从临近分子链中抽氢，形成氢过氧化物（ROOH）和新的R•，新产生的R•则又引发下一个氧化循环；氢过氧化物不稳定，通过热分解或光分解产生稳定的氧化产物，如酮、羧酸和酯类等。此外，氧化过程中还产生长寿命氧诱导自由基OIR（Oxygen induced radical）[20]，该自由基的归属尚不十分清楚。

UHMWPE的辐射氧化过程主要与材料中陷落自由基和氧气浓度有关，前者与吸收剂量成正比，后者则受其在基体中的扩散影响呈现梯度分布。大量的研究表明[24-26]，交联UHMWPE的表层容易发生长期缓慢氧化，氧化层厚度约几毫米，内部则因为缺氧而氧化程度较低，甚至很难发生。为了评估医用高交联UHMWPE的长期使用性能，通常将辐射交联UHMWPE置于一定温度和富氧气条件下进行加速老化评价，现行ASTM[23]和国内相关标准YYT 0772.4－2022[27]均采用70 ℃、0.50 MPa O_2作为老化条件。提高温度利于−OOH的分解和氧气向本体的扩散，增加氧气压力为氧化反应提供充足的氧气作为反应物。根据上述标准的要求，UHMWPE部件样品在空气气氛中辐照后，需要在(23±2) ℃空气中放置28 d再进行加速老化试验。样品在(23±2) ℃空气中存放20 d氧化层厚度小于0.5 mm，而经过14 d的加速老化处理，氧化层厚度会超过10 mm[24]。因此，受温度和氧分压的影响，样品表层和内部的自由基的组成以及演变会有显著区别。人工关节在实际应用中，交联UHMWPE衬垫氧化程度最高的区域是在距离表层2 mm的内部[27]，这也是影响人工关节使用寿命的关键部位。因此需要进一步明确交联UHMWPE表层和内部自由基的演变机理，分析加速老化的评估效果。此外在以往的加速老化研究中，侧重分析样品的氧化程度，而对自由基在加速老化环境中的演变机理缺乏相关研究。相关标准中也提出，热氧化老化和长期储存老化的区别仍不明确，需要进一步研究。

我们前期利用傅里叶变换红外光谱（FTIR）和

电子顺磁自旋共振谱(EPR)研究了诱导自由基的快速氧化，发现氧化产物与自由基衰减并不完全匹配[28-29]。在此基础上，从自由基角度出发，使用EPR研究辐射交联UHMWPE在加速老化环境中的演变过程，为深入认识UHMWPE加速老化过程和机理提供帮助。

1 材料与方法

1.1 样品与设备

试验样品：UHMWPE板材(购自北京安通忆泰医疗有限公司)，牌号为GUR1020。使用切片机在板材上切下0.1 mm×10 mm×20 mm左右薄片作为试验样品。准备8组样品，每组5片，其中6组放入密封袋中并充入氮气，2组暴露于空气中。

电子加速器：1.5 MeV电子加速器(中国科学院上海应用物理研究所)，辐照条件：加速电压为1.5 MeV，束流为2 mA。

电子顺磁共振波谱仪：日本电子JES-FA200，测试条件：微波功率1 mW，磁场调制频率100 kHz，扫描时间1 min。

1.2 方法

1.2.1 试验流程

为了分析辐射交联UHMWPE表层和内部(0.5~10 mm)在存储和加速老化过程中自由基的演变。本研究使用在空气中辐照和储存的UHMWPE薄片(0.1 mm)模拟UHMWPE表层；使用在氮气中辐照和储存的UHMWPE薄片(0.1 mm)模拟UHMWPE内部(无氧状态)。

图1为试验流程。图中样品编号A/N *T*~*X*字母和数字的含义分别为：A表示室温空气，N表示室温氮气，*T*表示储存时间，*X*表示加速老化时间。例如A28~14表示样品在室温空气中储存28 d后，再进行加速老化处理14 d。

1.2.2 辐照处理

使用电子加速器于室温下对样品进行辐照，单次辐照时长1 s，吸收剂量为5 kGy，多次辐照累加总吸收剂量为50 kGy。将辐照后的样品存放于25 ℃恒温箱中，待测试和加速老化处理。

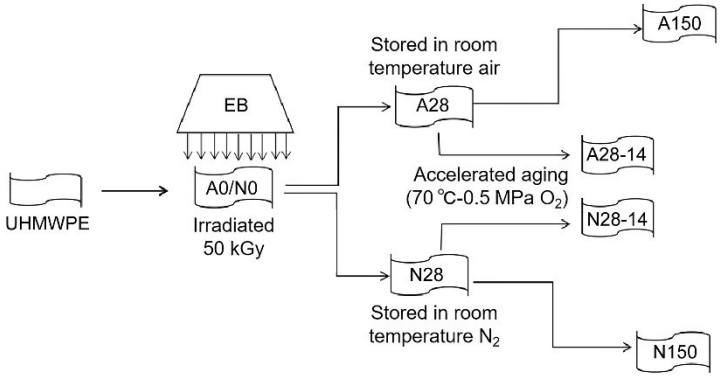

图1 超高分子量聚乙烯加速老化过程试验流程

Fig.1 Experimental process for accelerated aging process of UHMWPE

1.2.3 加速氧化老化

加速老化试验在250 mL老化釜中进行。将老化釜放置在(70±1) ℃烘箱中预热2 h，将待老化样品放入后抽真空，然后快速充入0.50 MPa氧气，老化时间从氧气压力达到0.50 MPa后开始计算，待样品老化一定时间后，取出测量。

2 结果与讨论

2.1 辐射UHMWPE在氧化过程中的自由基种类

聚乙烯经过辐照处理后会产生烷基自由基($-CH_2-\bullet CH-CH_2-$)和烯丙基自由基($-\bullet CH-CH=CH-$)，烷基自由基的稳定性差，会快速转变为烯丙基自由基。烷基自由基的EPR谱图由九重谱线组成并呈现出超精细裂分结构，烯丙基自由基的EPR谱图为7重峰，如图2所示，其谱线归属与文献中报道的一致[30-31]。在惰性气氛中，烯丙基自由基会逐渐转变为具有双键共轭作用的聚多烯自由基，聚多烯自由基稳定性高，在常温常压下可以存在数年甚至数十年时间[32]。在有氧环境中，自由基会被逐渐氧化并生成OIR自由基。

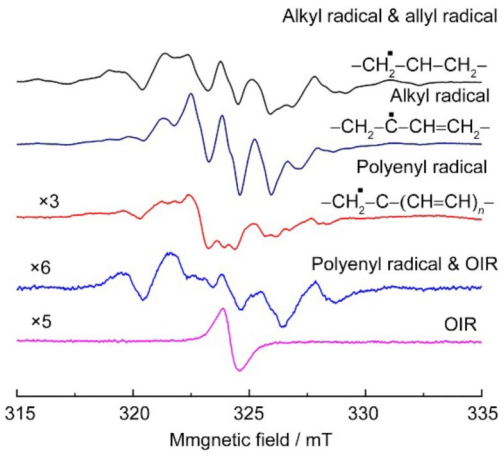

图2 几种自由基的典型谱图[30-31]；×3/5/6表示放大3/5/6倍
Fig.2 Typical spectra of several free radicals[30-31]; ×3/5/6 means magnifying by 3/5/6 times

2.2 UHMWPE自由基在长期储存过程中的演变

样品在25 ℃空气和氮气中存放时，自由基演变趋势如图3所示。样品在25 ℃空气中储存的前20 d，自由基浓度下降速度很快，半衰期在30 h左右。存放20 ~150 d自由基浓度保持稳定甚至略有增加。自由基的种类也发生了转变，如图3(b)所示，烷基自由基和烯丙基自由基在前4 d快速减少并逐渐转变为聚多烯自由基，之后聚多烯自由基经过氧化转变为OIR自由基。因此UHMWPE自由基在25 ℃空气中有两个演变阶段，第一阶段主要发生是烯丙基自由基和烷基自由基的复合以及氧化反应，同时生成大量OIR自由基；第二阶段是OIR自由基长期稳定存在的时期。25 ℃空气中经过28 d的储存，样品中只有OIR自由基

为了分析影响OIR自由基的影响因素，本研究以y_{OIR}表示OIR自由基的生成率，由式(1)计算。

$$y_{OIR}=R_{OIR}/R_a \tag{1}$$

式中：R_{OIR}表示OIR的自由基浓度，spins/g；R_a表示交联样品的初始自由基浓度，spins/g。y_{OIR}约为2%。

样品自由基在氮气中缓慢衰减，半衰期约为10 d。通过图3(c)的EPR曲线可以看出，在储存的前4 d烷基自由基先转变为烯丙基自由基，之后烯丙基自由基衰减消失，并生成了聚多烯自由基。存放150 d后，自由基全部转变为聚多烯自由基。在氮气中存放的样品的自由基浓度会持续降低，当储存时间超过50 d，氮气中样品的自由基浓度开始低于空气中样品的自由基浓度，这是由于烯丙基自由基和聚多烯自由基在惰性气氛中也会缓慢发生复合而衰减。

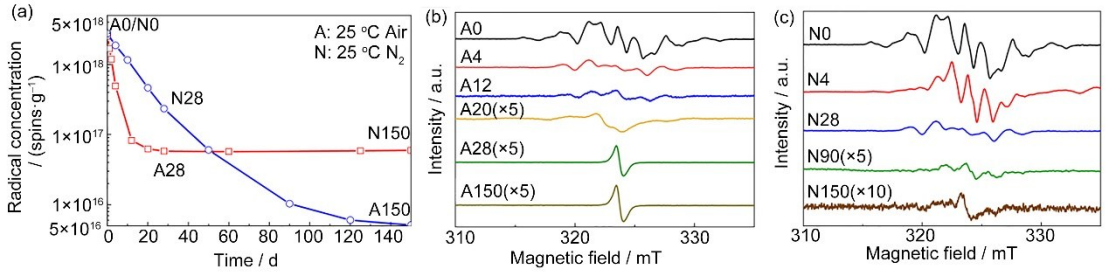

图3 辐射诱导UHMWPE自由基在25 ℃空气中随时间的演变
(a)自由基浓度随时间的变化；(b)空气中样品的EPR曲线变化；(c)氮气中样品的EPR曲线变化；×5/10表示放大5/10倍
Fig.3 Evolution of radiation-induced UHMWPE radicals in air at 25 °C over time: (a) radical concentration as a function of time; (b) EPR curves of the sample in air; (c) EPR curves of the sample in nitrogen; ×5/10 means magnifying by 5/10 times

2.3 加速老化过程中自由基的演变

图4是A28和N28在加速老化过程中自由基浓度演变曲线和EPR谱图。从图4可以看出，辐射交联UHMWPE样品在28 d的储存过程中，表层(A28)的自由基会转变为OIR自由基，内部(N28)的自由基会转变为聚多烯自由基。在加速老化过程中，表层主要发生OIR自由基的氧化反应，内部(距离表层0.5~10 mm)主要发生聚多烯自由基的氧化反应。

图4显示了样品A28和N28在加速老化过程中自由基的变化。A28经过12 d的加速老化，其自由基浓度下降到了1×10^{14} spins/g左右，难以检测出信号，视为完全氧化。而N28经过4 d左右的加速老化，OIR自由基浓度就下降至1×10^{14} spins/g以下。图4(b)是样品A28自由基EPR曲线的变化，曲线只有峰高的变化，没有峰形的变化，因此A28的加速老化过程是OIR自由基的氧化过程。图4(c)

是样品N28自由基EPR曲线的变化，可以看出，N28在加速老化环境中的氧化反应分为两个阶段：第一阶段为前4 h左右，在该阶段样品中的自由基浓度快速下降，聚多烯自由基和烯丙基自由基被快速氧化，并产生少量OIR自由基，y_{OIR}约为0.3%；之后是第二阶段，主要发生OIR自由基的缓慢氧化。

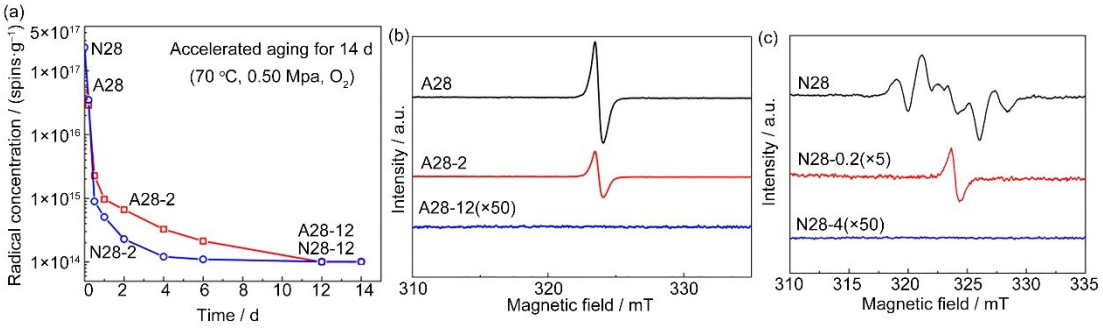

图4 样品A28和N28在加速老化过程中自由基浓度、EPR谱图的变化
（a）自由基浓度随时间的变化；（b）A28的EPR曲线变化；（c）N28的EPR曲线变化；×5/50表示放大5/50倍
Fig.4 Changes in free radical concentration, EPR spectra of samples A28 and N28 during accelerated aging process:(a) radical concentration as a function of time; (b) EPR curves for A28; (c) EPR curves for N28; ×5/50 means magnifying by 5/50 times

A28反映表层样品的氧化，N28则代表内部样品的氧化。由图4可推测，对于大块样品而言，样品表层和内部在加速老化过程中自由基的演变有明显区别。在加速老化前，表层自由基主要是OIR自由基，内部主要是聚多烯自由基，内部自由基的浓度远大于表层。在加速老化过程初始，内部自由基浓度下降速度更快。加速老化4 h后，内部自由基转变的OIR自由基浓度远小于表层残存OIR自由基的浓度。继续加速老化，内部OIR自由基在更短的时间内被完全氧化。

因此，样品自由基在加速老化环境中的演变机理与在25 ℃空气中有明显区别：（1）烷基自由、烯丙基自由基和聚多烯自由基在25 ℃空气中会缓慢氧化并生成大量OIR自由基（y_{OIR}≈2%）；而在加速老化环境中，这些自由基大部分衰减，仅有部分余量残留，加速老化0.5 h时内，残留的自由基全部转化为OIR自由基，y_{OIR}≈0.3%；（2）OIR自由基在25 ℃空气中长期稳定存在，而在加速老化环境中会被氧化。

为了验证上述结论，本文将样品在25 ℃空气中保存0 d、7 d、14 d和28 d后进行加速老化，样品的自由基浓度变化如图5所示。从图5可以看出，在空气中存放时间越长，样品中自由基浓度的衰减程度越小。样品经过6 h的加速老化处理，在空气中存放时间越长，残留的OIR自由基浓度越高。未经过储存的样品OIR自由基浓度最低，这充分说明了在加速老化环境中活泼的自由基会快速湮灭，同时也限制了OIR自由基的产生。

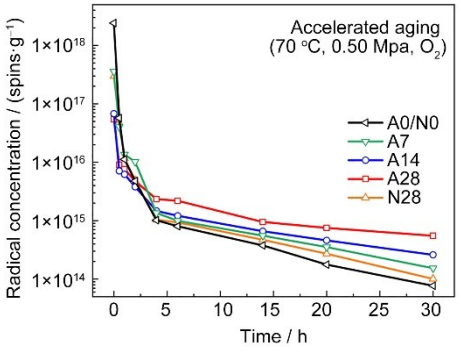

图5 吸收剂量为50 kGy的UHMWPE在空气中存放一定时间后在加速老化过程中自由基浓度和EPR谱图的变化
Fig.5 Changes in free radical concentration and EPR spectra of UHMWPE with absorbed dose of 50 kGy during accelerated aging after storage in air for a certain time

2.4 70 ℃无氧时自由基的演变

自由基的氧化反应和复合反应是引起烷基自由基浓度在加速老化环境中快速下降的主要因素。为了分析加速老化过程中自由基复合反应的影响，将A0/N0、A28和N28置于70 ℃的氮气中，分析自由基的演变，在此环境中，自由基主要是通过复合反应衰减。图6是样品自由基浓度随时间的变化。在前2 h内，A0/N0自由基浓度快速下降，同时烷基自由基会向烯丙基自由基转变，在之后的30 h，烯丙基自由基浓度缓慢降低，N28的自由基主要是烯丙基自由基，自由基浓度缓慢下降，A28

的自由基主要是OIR自由基，自由基浓度几乎没变化。说明在70 ℃惰性气氛中，自由基发生复合反应的速度很慢，OIR自由基不会发生反应。样品热处理2 h后，A0/N0自由基浓度从3.02×10^{18} spins/g降低至1.68×10^{18} spins/g，与图5对比，加速老化处理2 h后，A0自由基浓度则降至3.11×10^{16} spins/g左右。因此，在加速老化环境中，自由基主要发生氧化反应，复合反应的影响因素很小。我们之前的实验证明需要在140 ℃以上温度，UHMWPE经过高温熔化后，才能彻底消除自由基[25]。

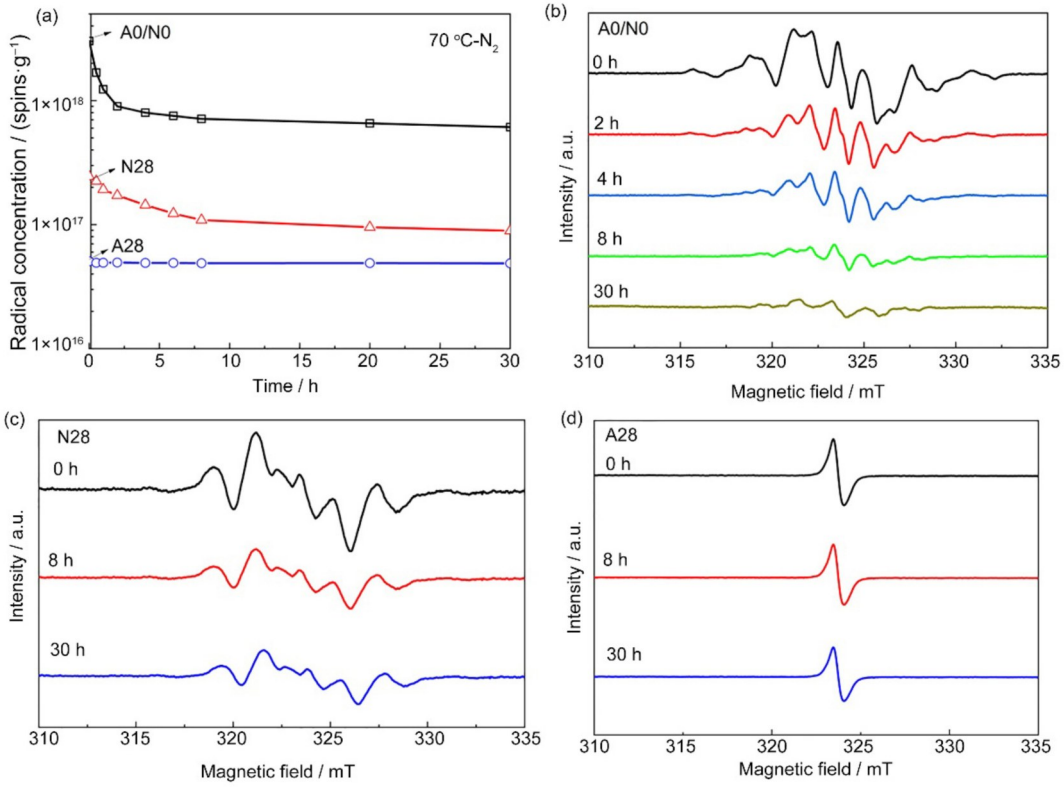

图6 A0/N0、N28、A28在70 ℃氮气气氛中自由基浓度和种类的变化
（a）自由基浓度的变化；（b）A0/N0的EPR曲线的变化；（c）N28的EPR曲线的变化；（d）A28的EPR曲线的变化
Fig.6 Evolution of 6 A0/N0, N28, A28 in nitrogen atmosphere at 70 °C
(a) evolution of free radical concentration; (b) evolution of EPR curves for A0/N0; (c) evolution of EPR curves for N28; (d) evolution of the EPR curves for A28

2.5 辐射交联UHMWPE自由基在储存及加速老化过程中的演变讨论

辐射交联UHMWPE的辐射后氧化是影响材料使用寿命的主要因素。加速老化是评估辐射交联UHMWPE耐氧化性能的主要方法。本文研究分析了UHMWPE自由基在加速老化环境和室温环境中的演变机理：（1）在25 ℃空气中储存28 d，样品表层（0~0.5 mm）的自由基大部分转变为OIR自由基；而样品内部（0.5~10 mm）的自由基则转变为聚多烯自由基，自由基浓度明显高于表层。在加速老化过程中，表层主要发生OIR自由基的氧化反应，内部先发生聚多烯自由基的氧化反应并生成少量OIR自由基，再发生OIR自由基的氧化反应。（2）在25 ℃空气中长期储存，样品表层烯丙基自由基和聚多烯自由基会被缓慢氧化并生成大量OIR自由基。在加速老化环境中，烯丙基自由基和聚多烯自由基则会快速氧化，并生成少量OIR自由基。OIR自由基在加速老化环境中的生成率比在室温空气中的生成率低一个数量级。（3）OIR自由基在25 ℃空气中能够长期稳定存在，不易氧化；该自由基在70 ℃氮气气氛中仍然具有良好热稳定性，但加速老化时，OIR自由基也会被快速氧化。

3 总结

本文使用EPR研究了辐照交联UHMWPE表层和内部自由基在室温空气和加速老化环境中的浓度及种类的变化。侧重分析了烯丙基自由基、聚多烯自由基和OIR自由基在加速老化过程中的演

变机理。研究发现，在25 ℃空气中储存，样品表层的自由基大部分转变为OIR自由基；而样品内部的自由基则转变为聚多烯自由基。在加速老化过程中，表层主要发生OIR自由基的氧化反应，内部先发生聚多烯自由基的氧化反应并生成少量OIR自由基，再发生OIR自由基的氧化反应；OIR自由基在加速老化环境中的生成率比在室温空气中的生成率低一个数量级；OIR自由基在25 ℃空气中能够长期稳定存在，不易氧化；该自由基在70 ℃时惰性气氛中仍然具有良好热稳定性，但加速老化时，OIR自由基也会被快速氧化。

作者贡献声明 王静、王谋华、张文礼设计实验方案并撰写初稿；王静、鲁曼丽、沈蓉芳进行了实验；王静、张文礼对实验数据进行了表征和分析；胡志杰、张文礼和王谋华对初稿进行了修改。所有作者均已阅读并同意稿件最终版本的内容。

参考文献

1 黄丽, 王琛, 李效玉. 医用超高分子量聚乙烯摩擦磨损性能的研究进展[J]. 高分子通报, 2006, **19**(12): 1-7. DOI: 10.3969/j.issn.1003-3726.2006.12.001.
HUANG Li, WANG Chen, LI Xiaoyu. Progress of friction and wear properties of ultra high molecular weight polyethylene composites[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006, **19**(12): 1-7. DOI: 10.3969/j. issn. 1003-3726.2006.12.001.

2 张帆, 季珎琰, 沈蓉芳, 等. 灭菌剂量下γ射线辐照对环烯烃共聚物的影响及机理研究[J]. 核技术, 2022, **45**(3): 030302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302.
ZHANG Fan, JI Zhenyan, SHEN Rongfang, *et al*. Effect and mechanism of γ-ray irradiation on cyclic olefin copolymer in the sterilization dose range[J]. Nuclear Techniques, 2022, **45**(3): 030302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302.

3 胡章润, 毛宏萍, 郑显才, 等. 减摩耐磨超高分子量聚乙烯改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2017, **45**(12): 121-125. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.025.
HU Zhangrun, MAO Hongping, ZHENG Xiancai, *et al*. Research progress on modification of anti-friction and wear-resistance PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2017, **45**(12): 121-125. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.025.

4 赵晗, 尚晴, 杨萌, 等. 邻苯二酚-四乙烯五胺改性超高分子量聚乙烯纤维[J]. 高分子学报, 2020, **51**(3): 287-294. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19172.
ZHAO Han, SHANG Qing, YANG Meng, *et al*. Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber by catechol-tetraethylenepentamine[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, **51**(3): 287-294. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19172.

5 刘颖, 吴大鸣, 陈卫红. 等. 化学交联超高分子量聚乙烯的结晶行为与力学性能分析[J]. 塑料, 2004, **33**(1): 1-4. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9456.2004.01.001.
LIU Ying, WU Daming, CHEN Weihong, *et al*. Crystallization behaviors and the mechanical properties of the chemical crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Plastics, 2004, **33**(1): 1-4. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9456.2004.01.001.

6 赵晗, 尚晴, 杨萌, 等. ZnO纳米棒改性超高分子量聚乙烯纤维及其性能研究[J]. 高分子学报, 2020, **51**(6): 649-655. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19208.
ZHAO Han, SHANG Qing, YANG Meng, *et al*. Surface modification and properties of UHMWPE fibers by ZnO nanorods[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, **51**(6): 649-655. DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19208.

7 魏寒, 邢哲, 王谋华, 等. 超高分子量聚乙烯纤维预辐照接枝丙烯酸甲酯[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2012, **30**(6): 328-332. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2012.30.120602.
WEI Han, XING Zhe, WANG Mouhua, *et al*. Preirradiation graft copolymerization of methyl acrylate onto ultra-high molecular weight polyethylene fiber induced by γ-rays[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2012, **30**(6): 328-332. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2012.30.120602.

8 熊党生. La_2O_3填充超高分子量聚乙烯的摩擦磨损性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, **20**(1): 129-131. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2004.01.033.
XIONG Dangsheng. Study on friction and wear properties of UHMWPE composites filled with La_2O_3[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, **20**(1): 129-131. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2004.01.033.

9 文鑫, 严坤, 李雪丽, 等. 辐射交联超高分子量聚乙烯热稳定性及蠕变性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(1): 010202. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2021-0104.
WEN Xin, YAN Kun, LI Xueli, *et al*. Thermal stability and creep properties of radiation crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(1): 010202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0104.

10 Fung M, Bowsher J G, Van Citters D W. Variation of mechanical properties and oxidation with radiation dose and source in highly crosslinked remelted UHMWPE[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, **82**: 112-119. DOI: 10.1016/j. jmbbm. 2018.03.005.

11 李建喜, 单永东, 顾佳. γ射线辐照对超高分子量聚乙烯片材机械性能和结晶度的影响[J]. 核技术, 2016, **39**(4): 040202. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.040202.
LI Jianxi, SHAN Yongdong, GU Jia. Effect of γ-ray irradiation on mechanical properties and crystallinity of ultra-high molecular weight polyethylene sheets[J]. Nuclear Techniques, 2016, **39**(4): 040202. DOI: 10. 11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.040202.

12 Ingham E, Fisher J. The role of macrophages in osteolysis of total joint replacement[J]. Biomaterials, 2005, **26**(11): 1271-1286. DOI: 10.1016/j. biomaterials. 2004.04.035.

13 Digas G, Kärrholm J, Thanner J, *et al*. 5-year experience of highly cross-linked polyethylene in cemented and uncemented sockets: two randomized studies using radiostereometric analysis[J]. Acta Orthopaedica, 2007, **78**(6): 746-754. DOI: 10.1080/17453670710014518.

14 Wen X, Li Z Y, Yang C G, *et al*. Electron beam irradiation assisted preparation of UHMWPE fiber with 3D cross-linked structure and outstanding creep resistance [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, **199**: 110370. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.110370.

15 高俊娜, 赵康, 崔国士, 等. 超高分子量聚乙烯微孔膜在不同温度下辐射交联及其性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2021, **39**(3): 030203. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2021.rrj.39.030203.
GAO Junna, ZHAO Kang, CUI Guoshi, *et al*. Radiation crosslinking and performance of ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane under different temperatures[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2021, **39**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rrj.39.030203.

16 徐玲, 黄妍斐, 徐家壮, 等. 超高分子量聚乙烯人工关节研究进展[J]. 中国材料进展, 2014, **33**(4): 244-254. DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.04.07.
XU Ling, HUANG Yanfei, XU Jiazhuang, *et al*. The research progress of ultra high molecular weight polyethylene for artificial joint[J]. Materials China, 2014, **33**(4): 244-254. DOI: 10.7502/j. issn. 1674-3962.2014. 04.07.

17 司庆宗, 安晓莉, 安应飞, 等. 医用超高分子量聚乙烯的改性及其摩擦学特点[J]. 中国组织工程研究, 2013, **17**(3): 496-500. DOI: 10.3969/j. issn. 2095-4344.2013. 03.019.
SI Qingzong, AN Xiaoli, AN Yingfei, *et al*. Medical ultra-high molecular weight polyethylene modification and tribological characteristics[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2013, **17**(3): 496-500. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4344.2013.03.019.

18 周磊, 翁习生, 李涛. 人工关节超高分子量聚乙烯磨损机制与研发现状[J]. 中国矫形外科杂志, 2014, **22**(16): 1471-1475. DOI: 10.3977/j.issn.1005-8478.2014. 16.07.
ZHOU Lei, WENG Xisheng, LI Tao. Wear mechanism and development status of artificial joint ultra high molecular weight polyethylene[J]. Orthopedic Journal of China, 2014, **22**(16): 1471-1475. DOI: 10.3977/j. issn.1005-8478.2014.16.07.

19 Ferroni D, Quaglini V. Thermal stabilization of highly crosslinked UHMWPE: a comparative study between annealed and remelted resins[J]. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2010, **8**(2): 82-88.

20 Jahan M S. ESR insights into macroradicals in UHMWPE [M]//Deans M. UHMWPE Biomaterials Handbook. Amsterdam: Elsevier, 2016: 668-692. DOI: 10.1016/ b978-0-323-35401-1.00035-1.

21 Bolland J L. Kinetics of olefin oxidation[J]. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1949, **3**(1): 1-21. DOI: 10. 1039/QR9490300001.

22 Oral E, Muratoglu O K. Vitamin E diffused, highly crosslinked UHMWPE: a review[J]. International Orthopaedics, 2011, **35**(2): 215-223. DOI: 10.1007/ s00264-010-1161-y.

23 American Society for Testing and Materials. Standard specification for ultra-high molecular weight polyethylene powder blended with alpha-tocopherol (vitamin E) and fabricated forms for surgical implant applications: ASTM F2695—2012[S]. West Conshohoken, PA: American Society for Testing and Materials, 2012.

24 Oral E, Neils A L, Doshi B N, *et al*. Effects of simulated oxidation on the in vitro wear and mechanical properties of irradiated and melted highly crosslinked UHMWPE[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2016, **104**(2): 316-322. DOI: 10. 1002/jbm.b.33368.

25 Bracco P, Bellare A, Bistolfi A, *et al*. Ultra-high

molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. a review[J]. Materials, 2017, **10**(7): 791. DOI: 10.3390/ma10070791.

26 Yeom B, Yu Y J, McKellop H A, *et al*. Profile of oxidation in irradiated polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998, **36**(2): 329-339. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19980130)36: 2329: aid-pola16>3.0.co;2-q.

27 国家药品监督管理局. 外科植入物 超高分子量聚乙烯 第4部分: 氧化指数测试方法: YY/T 0772.4—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
National Medical Products Administration. Implants for surgery—Ultra-high-molecular-weight polyethylene—Part 4: Oxidation index measurement method: YY/T 0772.4—2022[S]. Beijing: Standard Press of China, 2022.

28 刘思梅, 刘伟华, 鲁曼丽, 等. γ射线辐射医用级超高分子量聚乙烯自由基的演变[J]. 高等学校化学学报, 2021, **42**(8): 2602-2608. DOI: 10.7503/cjcu20210201.
LIU Simei, LIU Weihua, LU Manli, *et al*. Evolution of the radicals in gamma-rays irradiated medical grade ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, **42**(8): 2602-2608. DOI: 10.7503/cjcu20210201.

29 Liu S M, Li Q, Wang J, *et al*. Study on the post-irradiation oxidation of polyethylenes using EPR and FTIR technique[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, **196**: 109846. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab. 2022.109846.

30 Jahan M S, Stovall J C, King M C. Observation of a non-radical intermediate in the oxidation pathway of free radicals in gamma-irradiated medical grade polyethylene [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001, **185**(1/2/3/4): 323-327. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00810-2.

31 Bracco P, Costa L, Luda M P, *et al*. A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, **155**: 67-83. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab.2018.07.011.

32 Jahan M S, Durant J. Investigation of the oxygen-induced radicals in ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, **236**(1/2/3/4): 166-171. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.04.014.