

Adrian BARYLSKI*, Joanna MASZYBROCKA*

**WPLYW WZROSTU GĘSTOŚCI USIECIOWANIA
NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE
I TRIBOLOGICZNE POLIMERU GUR 1050
DLA ENDOPROTEZOPLASTYKI
KSZTAŁTOWANEGO PRZEZ
NAPROMIENIOWANIE I ODKSZTAŁCENIE
PLASTYCZNE**

**EVALUATION OF INCREASE CROSSLINKING DENSITY ON
MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES
OF GUR 1050 POLYETHYLENE USED FOR
ENDOPROSTHESIS CUPS SHAPED BY ELECTRON BEAM
IRRADIATION AND PLASTIC DEFORMATION**

Słowa kluczowe:

polietylen UHMW, modyfikacja radiacyjna, gęstość usieciowania, twardość, intensywność zużycia masowego i liniowego

Key words:

UHMW polyethylene, radiation modification, crosslink density, hardness, intensity of mass wear, intensity of linear wear

* Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, Polska, e-mail: adrian.barylski@us.edu.pl.

Streszczenie

W celu zwiększenia odporności polietylenu GUR 1050 na odkształcenie plastyczne i zużycie ścierne przeprowadzono modyfikację radiacyjną z późniejszym odkształceniem plastycznym. Stosowano napromieniowanie elektronami o dawce 26-156 kGy i odkształcenie plastyczne o wartości $e_f = 0,2$.

Ze wzrostem dawki napromieniowania odnotowano znaczne zwiększenie gęstości usieciowania polimeru. Stwierdzono równocześnie, że występuje ścisły związek pomiędzy gęstością usieciowania a właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi badanego polimeru. Potwierdzenie stanowi mniejsza wartość zużycia tribologicznego GUR 1050.

Testy tribologiczne przeprowadzone na testerach T-05 i T-01 dowodzą, że wzrost gęstości usieciowania po napromieniowaniu strumieniem elektronów i po odkształceniu plastycznym polimeru powoduje 13-krotne obniżenie intensywności zużycia liniowego i 6-krotne obniżenie intensywności zużycia masowego w stosunku do polietylenów niemodyfikowanych.

Uzyskane wyniki dowodzą skuteczności stosowanej technologii kształtowania polimeru, która rokuje możliwość wydłużenia czasu użytkowania panewek endoprotez.

WPROWADZENIE I METODYKA BADAŃ

Polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) jest materiałem o korzystnym połączeniu wielu właściwości, w tym takich, jak obojętność chemiczna, właściwości ślizgowe, odporność na uderzenia i ścieranie.

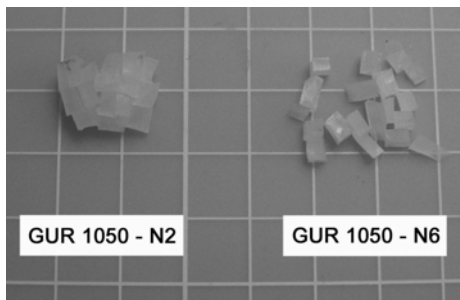
Przez ostatnich 50 lat UHMWPE jest również stosowany w ortopedii jako materiał elementów w sztucznych stawach. Każdego roku wykonuje się blisko 2 mln operacji wszczepiania sztucznych implantów, a około 90% tych endoprotez zawiera elementy wykonane z UHMWPE. Zapalenie stawów oraz ich uszkodzenia mechaniczne są główną przyczyną inwalidztwa. Całkowita endoprotezoplastyka stawu kolanowego (TKA) i stawu biodrowego (THA) stała się głównym zabiegiem umożliwiającym powrót pacjentów do niezależnego życia.

W ciągu ostatniej dekady zanotowano gwałtowny wzrost liczby pierwotnych i rewizyjnych operacji. Przewiduje się, że do 2030 r. ilość operacji wszczepienia sztucznego stawu biodrowego wzrośnie do 572 tysięcy, a stawu kolanowego do 3,5 miliona. Według organizacji NIS i National Hospital Discharge Survey (NHDS) odsetek operacji rewizyjnych wynosi obecnie minimum 15%. Przewiduje się, że w następnej dekadzie pojawi się jeszcze więcej reoperacji, co spowodowane jest wydłużeniem życia pacjentów oraz zwiększeniem dostępności endoprotezoplastyki. Operacje te stanowią ogromne obciążenie dla pacjentów, a także dla systemów opieki zdrowotnej. Rozwiązanie tego problemu jest praktycznie jedno: wydłużenie trwałości wszczepów. Wprowa-

dzenie do alloplastyki polimeru GUR 1050 o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (ISO 5834, ASTM F648) czyni zasadnym sprawdzenie trwałości materiału oraz możliwości jego kształtowania poprzez napromieniowanie strumieniem elektronów i odkształcenie plastyczne [L. 1–6]. Analizie poddano polimer GUR 1050, który oznaczono w stanie wyjściowym (bazowym) BZ₅₀, a próbki poddane odkształceniu – BZO₅₀. Badania prowadzono na próbkach materiałów wyjściowych oraz napromieniowanych wiązką elektronów (N_{50,i}) oraz próbkach napromieniowanych i poddanych odkształceniu (NO_{50,i}). Indeks (50) oznacza badany gatunek polimeru, natomiast $i = 1–6$ oznacza krotność napromieniowania dawką 26 kGy. Modyfikację radiacyjną wykonano na liniowym akceleratorze Elektronika 10/10 (energia elektronów 10 MeV, moc wiązki 10 kW). Jednoosiowe ściskanie (w płaskim stanie odkształceń) napromieniowanych próbek przeprowadzono na urządzeniu Instron 1195 w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia 5 mm/min, uzyskując stopień trwałej deformacji $e_f = 0,2$.

Właściwości mechaniczne polimerów określano na urządzeniu Micron-Gamma. Obciążenie siłą normalną było zgodne z kierunkiem LD odkształcenia walca, którą to próbę ściskania uznano za symulację nacisku głowy endoprotezy na powierzchnię roboczą panewki. Testom mikroindentacyjnym poddano polerowaną powierzchnię czołową odkształconego walca. W badaniach stosowano penetrator Berkovicha, obciążenie 1 N, czas wytrzymywania pod maksymalnym naciskiem 15 s. Dla wyznaczenia twardości H i modułu sprężystości E wykorzystano ideę metody Olivera-Phare [L. 7]. Krzywą odciążenia aproksymowano i objęto analizą 70% jej zakresu. Wyniki pomiarów uśredniano dla 7 odcisków.

Gęstość usieciowania wyznaczono na podstawie pomiarów spęczniania. Zawartość żelu w próbkach z polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej określono na podstawie ekstrakcji frakcji rozpuszczalnej we wrzącym p-ksylenie ($T = 138^\circ\text{C}$) zgodnie z normą ASTM D2765 (odpowiednik europejski PN-EN 579:2001). Próbki o masie 0,3–0,4 g zamykano w kopercie wykonanej z gęstej siatki ze stali nierdzewnej (100 mesh) i zanurzano we wrzącym p-ksylenie (1 dm³). Czas ekstrakcji wynosił 16 h. W celu uniknięcia degradacji bądź dodatkowego sieciowania polimeru do ksylenu dodany był 1% wag. przeciwutleniacza (Irganox 1010, Ciba-Geigy). Nierozpuszczony żel pozostały po ekstrakcji był suszony na powietrzu, a następnie w próżni przez 5 godzin w temperaturze 80°C i następnie ważony. Po wykonaniu ekstrakcji frakcji rozpuszczalnej (Rys. 1) wysuszony żel, wciąż w kopercie z siatki stalowej używanej podczas określania zawartości żelu w próbce, zanurzano na minimum 4 godziny we wrzącym p-ksylenie ($T = 138^\circ\text{C}$) w celu jego spęcznienia.



Rys. 1. GUR 1050 po ekstrakcji w ksylenie i wysuszeniu

Fig. 1. GUR 1050 after extraction in xylene and drying

Taki czas jest wystarczający dla osiągnięcia przez spęczniony żel stanu równowagowego. Koperta ze spęcznionym żelem była następnie wyjmowana z rozpuszczalnika i umieszczana w zważonym wcześniej naczynku wagowym ze szczelną pokrywką. Po zważeniu całości obliczana była waga rozpuszczalnika wchłoniętego przez żel. Uwzględniono przy tym poprawkę na wagę rozpuszczalnika zatrzymanego przez siatkę (niezależny pomiar). Żel był następnie suszony ponownie w próżni w temperaturze 80°C przez 5 h w celu określenia jego wagi w stanie suchym. Gęstość usieciowania obliczana była na podstawie masy M_c za pomocą następującego równania (1):

$$N_x = \frac{\rho_p N_A}{M_c} \quad [1/m^3] \quad (1)$$

gdzie:

N_A – liczba Avogadro,

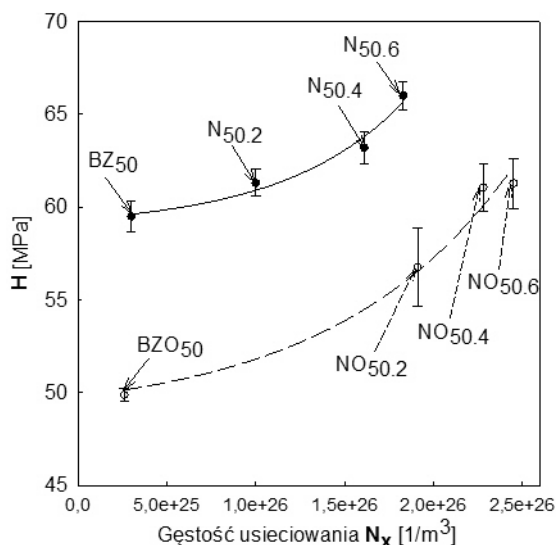
M_c – skorygowana średnia masa cząsteczkowa pomiędzy węzłami sieci, wartości ρ_p zaczerpnięto z pracy [L. 8].

Do badań tribologicznych wykorzystano stanowiska trzpień–tarcza T-01 i rolka–klocek T-05 (produkcji ITeE – PIB). Jako przeciwpróbkę dla polietylenowych elementów wybrano stop Vitalium (stosowany do wykonania głów endoprotez). Powierzchnię przygotowano zgodnie z wytycznymi normy ISO 7206-2, polerowano ją przed każdym testem [L. 9]. Badania przeprowadzono na drodze tarcia 166 km dla testera T-05 i 68 km dla testera T-01, przy takiej samej prędkości poślizgu 0,1374 m/s. Zastosowano obciążenie węzła tarcia o wartości 7 MPa (T-05) i 2 MPa (T-01). Temperaturę otoczenia utrzymywano w zakresie 21±1°C, a wilgotność 50±5%. Jako medium smarujące użyto wody destylowanej; w każdym eksperymencie dozowano taką samą ilość cieczy (0,6 ml/min) o temperaturze 36±2°C w układzie zamkniętym. Intensywność zużycia liniowego Z_l na testerze T-01 określano jako różnicę przemieszczenia

czujnika po teście (oraz etapie chłodzenia) i przed biegiem. Intensywność zużycia masowego Z_m okraślano na testerze T-05 jako ubytek masy próbki zważonej przed testem (po etapie nasączenia) i po współpracy. Podczas testu zachowano ruch wahadłowy, który wierniej odwzorowuje współpracę elementów stawu biodrowego.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Struktura topologiczna polimeru, w tym splątanie łańcuchów, ma silny wpływ na jego właściwości. Uwięzione pomiędzy splątaniem segmenty łańcucha tworzą sieć cząsteczkową, w której pełnią funkcję fizycznych wiązań poprzecznych. Taka struktura określa przebieg wielu procesów oraz determinuje właściwości polimeru, np.: proces krystalizacji, odporność na odkształcenia, właściwości mechaniczne czy odporność na zużycie. Napromieniowanie strumieniem elektronów powoduje sieciowanie fazy amorficznej UHMWPE, natomiast gęsta i uporządkowana faza krystaliczna pozostaje praktycznie bez zmian. Miarą zmian zachodzących w UHMWPE po napromieniowaniu strumieniem elektronów jest gęstość usieciowania N_x . Natomiast odkształcenie plastyczne zastosowane po napromieniowaniu strumieniem elektronów pozwala na uzyskanie dużej orientacji struktury lamelarniej przy zachowaniu semikrystalicznej postaci polimeru [L. 10]. Synergizm obu oddziaływań pozwala na znaczne obniżenie intensywności zużycia.



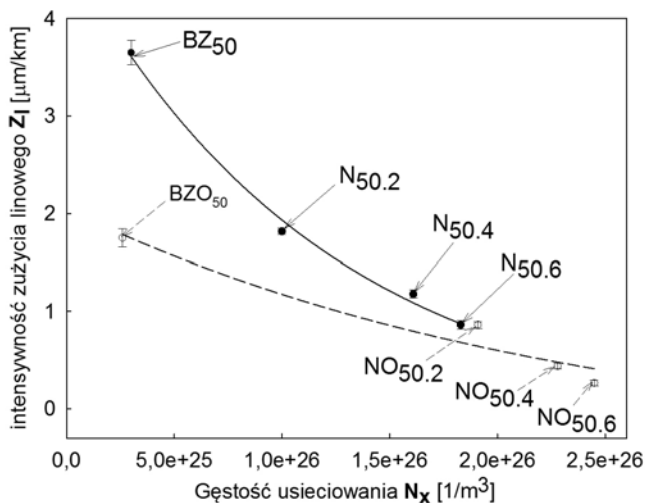
Rys. 2. Zmiany twardości polimeru GUR 1050 w funkcji gęstości usieciowania

Fig. 2. Hardness changes of GUR 1050 as a function of crosslink density

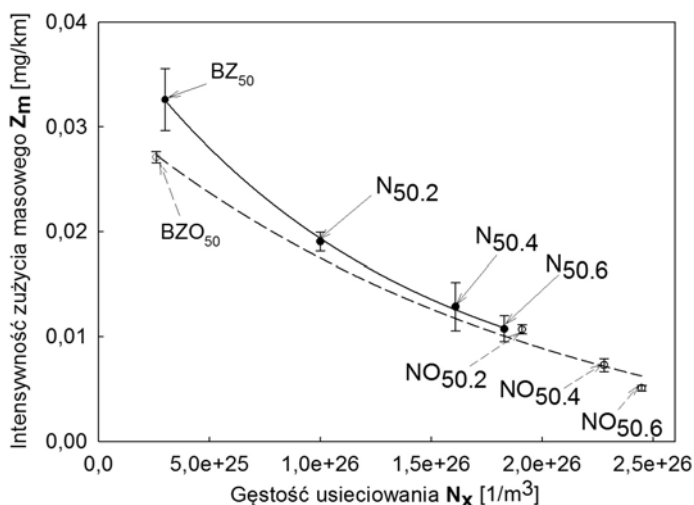
Analiza wpływu zmian gęstości usieciowania na właściwości mechaniczne została przeprowadzona za pomocą badań mikroindentacyjnych, które wykazały, że twardość H polietylenu GUR 1050 wzrasta wraz z gęstością usieciowania N_x . Zastosowanie odkształcenia plastycznego o wartości $e_f = 0,2$ po napromieniowaniu strumieniem elektronów (technologia NO) wpływa na znaczny wzrost gęstości usieciowania 34–59% w porównaniu z materiałem poddanym tylko napromieniowaniu strumieniem elektronów oraz ponad 8-krotny ($NO_{50.6}$) w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym BZ_{50} przy nieznacznym obniżeniu twardości polimeru (**Rys. 2**).

Podobną współzależność można sformułować dla intensywności zużycia liniowego Z_l i masowego Z_m . Ze wzrostem gęstości usieciowania N_x polimeru wywołanej przez napromieniowanie strumieniem elektronów odnotowuje się duży spadek zużycia. Z_l (tester T-01) dla polimeru niemodyfikowanego BZ_{50} wynosiło $3,65 \mu\text{m}/\text{km}$, podczas gdy napromieniowanego dawką $6i - 0,86 \mu\text{m}/\text{km}$; co stanowi ponad 4-krotne ograniczenie intensywności zużycia liniowego, dla technologii NO odnotowuje się natomiast ponad 13-krotne obniżenie zużycia ($NO_{50.6} - 0,27 \mu\text{m}/\text{km}$) (**Rys. 3**).

Intensywność zużycia masowego Z_m dla materiału BZ_{50} było równe $0,033 \text{ mg}/\text{km}$. Ze wzrostem dawki napromieniowania stwierdzono ponad 3-krotny spadek zużycia (do wartości $0,011 \text{ mg}/\text{km}$) dla przypadku $N_{50.6}$. Wprowadzenie odkształcenia plastycznego po sieciowaniu radiacyjnym znacznie zwiększa gęstość usieciowania N_x , skutkuje to dalszym obniżaniem zużycia. Technologia NO charakteryzuje się 6-krotnym spadkiem Z_m dla GUR 1050 ($NO_{50.6} - 0,0051 \text{ mg}/\text{km}$) w porównaniu z materiałem bazowym.



Rys. 3. Intensywność zużycia liniowego w funkcji gęstości usieciowania polimeru
 Fig. 3. Intensity of linear wear as a function of crosslink density of polymer



Rys. 4. Intensywność zużycia masowego w funkcji gęstości usieciowania polimeru

Fig. 4. Intensity of mass wear as a function of crosslink density of polymer

Zmiany intensywności zużycia liniowego i masowego polimeru GUR 1050 w funkcji gęstości usieciowania opisano zależnościami (2)–(5), o współczynnikach korelacji R dla Z_l (0,99; 0,97) oraz (0,99; 0,99) dla Z_m :

$$Z_{l_N} = -0,19 - 4,88e^{(-8,32 \cdot 10^{-27} N_x)} \quad [\mu\text{m}/\text{km}] \quad (2)$$

$$Z_{l_{NO}} = -0,49 - 2,54e^{(-4,23 \cdot 10^{-27} N_x)} \quad [\mu\text{m}/\text{km}] \quad (3)$$

$$Z_{m_N} = 0,0019 + 0,039e^{(-8,01 \cdot 10^{-27} N_x)} \quad [\text{mg}/\text{km}] \quad (4)$$

$$Z_{m_{NO}} = -0,0041 - 0,036e^{(-5,07 \cdot 10^{-27} N_x)} \quad [\text{mg}/\text{km}] \quad (5)$$

gdzie: N_x – gęstość usieciowania polimeru.

WNIOSKI

- Napromieniowanie polietylenu dawką 156 kGy spowodowało 5,5-krotny wzrost gęstości usieciowania N_x , wprowadzenie odkształcenia plastycznego po napromieniowaniu skutkuje dalszym 8-krotnym wzrostem gęstości usieciowania (dla dawki 156 kGy i odkształcenia $e_f = 0,2$) w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym.
- Wartość i kolejność stosowania oddziaływań kształtujących w realizowanych odmianach technologii modyfikacji polimerów determinuje poziom analizowanych właściwości mechanicznych poprzez zmiany parametrów

morfologii materiału. Stwierdzono wzrost twardości proporcjonalny do wzrostu gęstości usieciowania.

- Badania tribologiczne wykazały ok. 13-krotne ograniczenie intensywności zużycia liniowego oraz około 6-krotny spadek intensywności zużycia masowego po sześciokrotnym napromieniowaniu dawką 26 kGy dla materiału GUR 1050 kształtowanego w technologii NO oraz 4-krotne ograniczenie Z_l i 3-krotne Z_m dla technologii N.
- Przedstawiony w pracy, dla każdej z odmian kształtowania polimerów, ilościowy opis trendu zużycia tribologicznego pozwala na zastosowanie parametru gęstości usieciowania do prognozowania wartości zużycia tribologicznego.

LITERATURA

1. Kurtz S.M.: The UHMWPE Biomaterials Handbook. Elsevier 2009.
2. Kurtz S.M., Mowat F., Ong K., Chan N., Lau E., Halpern M.: Prevalence of Primary and Revision Total Hip and Knee Arthroplasty in the United States From 1990 Through 2002. *J. Bone Jt. Surg* 87, 2005, 1487–1497.
3. Bozic K.J., Kurtz S.M., Lau E., Ong K., Vail T.P., Berry D.J.: The Epidemiology of Revision Total Hip Arthroplasty in the United States. *J. Bone Jt. Surg.* 91, 2009, 128–133.
4. Kurtz S.M., Muratoglu O.K., Evans M., Eddin A.A.: Advances in the processing, sterilization and crosslinking of ultra high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. *Biomaterials* 20, 1999, 1559–1682.
5. Eddin A.A., Kurtz S.M.: The evolution of paradigms for wear in total joint arthroplasty. *The Role of Design. Material and Mechanics*, 2000, 1–14.
6. Ohta M., Hyon S.H., Tsutsumi S.: Control of crystalline orientation to enhance the wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene crystallization cups for artificial joints. *Wear* 255, 2003, 1045–1050.
7. Oliver W.C., Pharr G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7, 1992, 1564–1583.
8. Hendra P.J., Peacock A.J., Willis H.A.: The morphology of linear polyethylenes crosslinked in their melts. The structure of melt crystallized polymers in general. *Polymer* 28, 1987, 705–709.
9. ISO 7206 (1996): Implants for surgery – Partial and total hip joint prostheses.
10. Maszybrocka J., Barylski A., Cybo J.: The influence of plastic deformation performed before and after electron beam irradiation on the morphology and structural properties of UHMWPE. *Solid State Phenomena*, 2014 (in print).

Summary

Radiation modification with subsequent plastic deformation was conducted in order to increase the resistance of GUR 1050 polymer to plastic deformation and wear. Electron irradiation of 26-156 kGy dose and plastic deformation of the value of $e_f = 0.2$ was applied.

It was determined that the crosslink density increase along with the increase of the dose of radiation. It was also found that there is a close relationship between the crosslink density and the mechanical and tribological properties.

Tribological tests conducted on the T-05 and T-01 testers have shown that the increase of crosslink density after electron beam irradiation and subsequent plastic deformation result in a 13-fold reduction in linear wear and a 6-fold reduction mass wear as compared to unmodified polyethylenes.

The obtained results demonstrate the effectiveness of the technology used for the modification the polymer, which promises the possibility of extending the lifetime of endoprosthesis cups.