

WPŁYW STOPNIA KRYSTALICZNOŚCI NA STABILNOŚĆ RADIACYJNĄ UHMWPE

E. M. KORNACKA*, G. PRZYBYTNIK*, W. ŚWIĘSZKOWSKI**

*INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
03-195 WARSZAWA, DORODNA 16

** POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
02-507 WARSZAWA, WOŁOSKA 141
EWAMARIA@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Wpływ promieniowania jonizującego na polietylen oceniano za pomocą spektrometrii EPR. Stwierdzono, że duża zawartość fazy krystalicznej w UHMWPE powoduje wzrost trwałości rodników alkilowych, zmniejszenie wydajności procesów utleniania, hamuje powstawanie rodników typu alilowego oraz sprzyja pękaniu łańcucha głównego w wyniku β -fragmentacji.

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),146-149]

Wstęp

Wpływ promieniowania jonizującego na UHMWPE należy rozpatrywać z dwóch punktów widzenia - jako wynik sterylizacji radiacyjnej oraz jako źródło modyfikacji polimeru pozwalające na poprawę jego właściwości mechanicznych [np.1,2]. W obu przypadkach ważny jest stan wyjściowy polimeru. Oprócz warunków napromieniowania, jednym z najważniejszych czynników determinujących końcowy efekt jest morfologia UHMWPE. Zmiany stopnia krystaliczności, wielkości krystalitów i ich dystrybucja pociągają za sobą różny wpływ dawki promieniowania i jej mocy [3]. Ogólnie wiadomo, że UHMWPE występuje w formie semikrystalicznej, i że uporządkowane krystality lamelli otacza amorficzna faza polimeru. Właściwości mechaniczne i zmęczeniuowe zależą od zawartości fazy krystalicznej. Zmiany właściwości makroskopowych inicjowane promieniowaniem jonizującym są wynikiem różnorodnych procesów wolnorodnikowych. Pomimo, że we wszystkich rodzajach PE drugorzędowy rodnik alkilowy jest głównym pierwotnym produktem generowanym podczas radiolizy, jego reakcje następcze zależą ściśle od bezpośredniego otoczenia. Powszechnie sądzi się, że radiacyjne sieciowanie zachodzi głównie w fazie amorficznej, a wydajność tworzenia wiązań węgiel-węgiel w krystalitach jest znacznie mniejsza.

Materiały i metody

Zbadano dwie próbki wysokocząsteczkowego polietyleno. UHMWPE1 (Hifax 1900) otrzymano z Basell Polyolefines i użyto jako polimer wyjściowy. Stopień krystaliczności tej próbki wynosił 90%. Druga próbka, UHMWPE2, została przygotowana z oryginalnego UHMWPE1 poprzez ogrzewanie pod ciśnieniem w temperaturze 170°C przez kilka godzin aż do całkowitego stopienia polimeru. Następnie próbkę natychmiast schłodzono ciekłym azotem. Stopień krystaliczności tak przygotowanej próbki wynosił 53%. Przed badaniami próbki umieszczono w próżni pod ciśnieniem (10^{-5} mbar) przez 9 godz., a następnie napromieniowano w temperaturze pokojowej strumieniem elektronów akcelera-

THE INFLUENCE OF CRYSTALLINITY ON RADIATION STABILITY OF UHMWPE

E. M. KORNACKA*, G. PRZYBYTNIK*, W. ŚWIĘSZKOWSKI**

*INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,
03-195 WARSZAWA, DORODNA 16, POLAND

**FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
02-507 WARSZAWA, WOŁOSKA 141, POLAND
E-MAIL: EWAMARIA@ICHTJ.WAW.PL

Abstract

The influence of ionising radiation on polyethylene was investigated by EPR spectroscopy. It was found that high content of crystalline phase in UHMWPE induces: increase in stability of alkyl radicals, decrease in yield of oxidation processes, inhibition of the formation of allyl type radicals, and simultaneously facilitates scissions of the main chain as a result of β -fragmentation.

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),146-149]

Introduction

The influence of ionising radiation on UHMWPE is usually considered from two points of view – as a consequence of radiation sterilization and as the effect of modification performed in order to improve some mechanical properties [e.g. 1, 2]. In both cases character of the initial material is crucial. Except radiation conditions, one of the most important factors determining final effect is morphology of UHMWPE. Changes in a degree of crystallinity, crystal thickness and its distribution involve various effects of integral radiation doses and dose rate [3]. UHMWPE occurs in semicrystalline form, therefore ordered crystalline lamellae are randomly embedded in the amorphous phase of polymer. Mechanical properties and fatigue strength depend on the content of crystalline regions. The alternations in physical properties upon irradiation result from different mechanisms of free radical processes. Although for all kinds of PE second ordered alkyl radical is the primary product generated upon irradiation, its fate depends strongly on the local surrounding. It is generally accepted that crosslinking predominantly occurs in amorphous domains and that the yield of production of carbon-carbon bonds in crystals is relatively low.

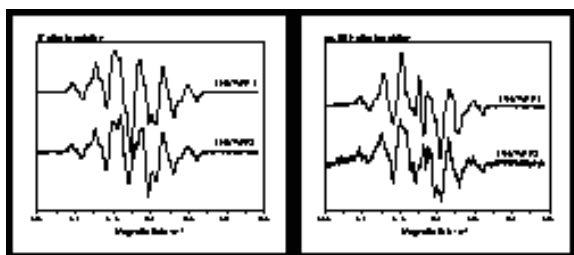
Experimental

Two samples of ultra high molecular weight polyethylene were studied. UHMWPE1 (Hifax 1900) was obtained from Basell Polyolefines and used as received. Degree of crystallinity of this sample was 90%. Second sample, UHMWPE2, was prepared from original UHMWPE1 by its heating for several hours under vacuum at 170 °C, until the polymer was completely melted. Then it was cooled immediately in liquid nitrogen. Degree of crystallinity of the sample obtained in this way was 53%. Before testing, each sample was kept under vacuum (10^{-5} mbar) for 9 h. Samples were irradiated in an electron beam accelerator Elektronika 10/10 to a dose of 25 kGy at room temperature. EPR measurements were performed on an X band Bruker ESP 300 spectrometer. Spectra of the samples were recorded upon irradiation as

tora Elektronika 10/10 do dawki 25 kGy. Badania EPR wykonano w paśmie X w spektrometrze Bruker ESP 300. Pomiar przeprowadzono bezpośrednio po napromieniowaniu oraz w ciągu następujących trzech dni. Zastosowano następujące parametry pomiarów: szerokość pola magnetycznego 30,0 mT, moc mikrofalowa 1 mW, modulacja amplitudy 0,019 mT, stała czasowa 10 ms. Liczba skanów była dostosowana do intensywności eksperymentalnego widma, które analizowano za pomocą programu APOLLO [4].

Wyniki i ich dyskusja

Widma wolnych rodników rejestrowano przez trzy dni przy tych samych parametrach. Przykłady wybranych widm zarejestrowanych po napromieniowaniu przedstawiono na RYS.1.



RYS.1. Lewa strona: Widma EPR napromienowanego UHMWPE1 i UHMWPE2 zmierzone bezpośrednio po napromieniowaniu. Prawa strona: Widma EPR napromienowanego UHMWPE1 i UHMWPE2 zmierzone po ok. 50 h od napromieniowania.

FIG.1 Left: EPR spectra of irradiated UHMWPE1 and UHMWPE2 at RT immediately after exposure. Right: EPR spectra of irradiated UHMWPE1 and UHMWPE2 ca. 50 h after exposure.

Kształt otrzymanych widm zmieniał się w czasie; początkowo sygnał rodnika alkilowego był dominujący. Jednak już pierwsze widma wskazują na obecność niewielkich ilości produktów utlenienia widocznych jako zmiana proporcji pomiędzy dwoma centralnymi liniami w porównaniu z typowym sygnałem rodnika alkilowego $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$, RYS. 2a. Po odjęciu widma otrzymanego bezpośrednio po napromieniowaniu i zmierzonego po ok. 1 godz. uzyskano sygnał, którego symulację przedstawiono na RYS. 2c. Szerokość widma i wartość jego czynnika $g = 2,013$ wskazuje na obecność rodnika, którego centrum zlokalizowane jest na atomie tlenu. Sygnał ten maleje, a po kilku godzinach znika całkowicie. Szybki zanik i charakterystyczny szeroki asymetryczny singlet wskazują, że sygnał ten nie należy do nadtlenkowego rodnika alkilowego, lecz allilowego. Taką interpretację zaproponowali Durant i Janah, którzy próbki UHMWPE poddawali cyklicznie działaniu atmosfery powietrza i obojętnego gazu, przez co różnicowali rodniki z centrum paramagnetycznym zlokalizowanym na atomie tlenu [5].

Wydaje się, że w napromienowanym UHMWPE występują rodniki o widmach, których symulację przedstawiono na RYS.2.

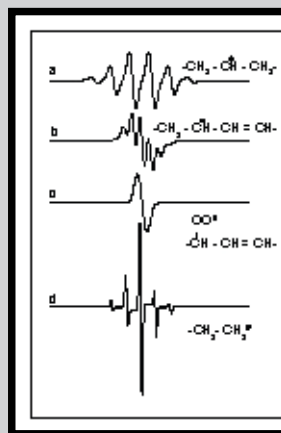
Drugiego i trzeciego dnia po napromieniowaniu w próbce UHMWPE1 pojawił się nowy sygnał złożony z pięciu wąskich linii oddalonych od siebie o 2,28 mT, tj. o rozszczepieniu charakterystycznym dla rodników alkilowych. Wydaje się, że wyizolowany sygnał należy do jednego produktu przejściowego, gdyż podobne widmo uzyskano przy mocy

soon as possible and during next 3 days. The typical EPR parameters for spectra acquisition were as follow: sweep width 30.0 mT, microwave power 1 mW, modulation amplitude 0.019 mT, time constant 10 ms. Number of scans was adjusted to intensity of the experimental spectra. All signals were detected at ambient temperature. EPR tube with the sample was inserted into resonant cavity and kept at the same position for the whole period of measurement. The signals were analyzed using Apollo software [4]. Radical concentration was determined by comparison of the spectral areas obtained by double integration.

Results and discussion

Free radical spectra were detected for three days at fixed parameters. Examples of the selected experimental spectra obtained after irradiation of UHMWPE are shown in FIG.1.

In the beginning signal of alkyl radical significantly dominates over other components. However already first scans reveal the presence of oxidation products as the proportion between two central lines is disturbed in comparison with typical $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ signal, FIG.2a. Subtraction of the spectra recorded directly following irradiation and after 1 h leads to the singlet that simulation is presented in FIG.2c. The shape of the spectrum and its $g=2.013$ indicates that this is oxygen-centered radical. The signal quickly diminishes and after a few hours disappears completely. Fast decay and characteristic shape of asymmetric singlet suggest that the signal is not supposed to be attributed to alkyl peroxy radical but to allyl peroxy radical. Such interpretation was proposed by Durant and Janah who exposed the sample of UHMWPE cyclically to air and inert gas and differentiated oxygen-centered radicals [5].



RYS.2. Symulowane widma rodników zidentyfikowanych w napromienowanym UHMWPE. a) sektet rodnika alkilowego, b) septyt rodnika allilowego, c) singlet utlenionego rodnika allilowego, d) kwintet rodnika alkilowego.
FIG.2. Simulated spectra of radicals found in irradiated UHMWPE. a) sextet of alkyl radical, b) septet of allyl radical, c) singlet of oxidized allyl radical,

We suggest that in irradiated UHMWPE four radicals can be produced. Simulated spectra of the intermediates are presented on FIG.2.

On the second and third day upon exposure of UHMWPE1 to ionising radiation, a new signal consisting of five sharp lines separated by a distance 2.28 mT, typical for alkyl radicals, becomes distinct. It seems that the isolated spectrum belongs to one intermediate as a signal, measured at 50 mW, preserve also character of the quintet (taking into account increase of all line widths and that $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ spectrum is partly saturated). We believe that the five-line pattern might be assigned to radical $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$ formed after main chain scission. Such interpretation of the signal d in FIG.2, is consistent with following observations: (i) proportion among lines is characteristic for four equivalent protons, (ii) the same unchanged pattern of growing intensity was found in all measured spectra of UHMWPE1,

mikrofalowej 50 mW (biorąc pod uwagę wzrost szerokości wszystkich linii oraz to, że widmo $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ jest częściowo nasycone). Wydaje się, że kwintet należy przypisać rodnikowi $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$ utworzonego w wyniku pęknięcia łańcucha głównego. Taka interpretacja widma d na rys. 2 jest zgodna z następującymi obserwacjami: (i) proporcje pomiędzy liniami wskazują na obecność 4 równocennych atomów wodoru, (ii) to samo, niezmiennione widmo o rosnącej intensywności zostało zidentyfikowane we wszystkich otrzymanych widmach, (iii) sygnał otrzymany przy wyższej mocy mikrofalowej jest porównywalny z wyizolowanym kwintetem. We wszystkich otrzymanych widmach, nie znaleziono sygnału zawierającego 7 linii o rozszczepieniu nadsubtelnym ok. 1,3 mT, charakterystycznym dla rodników typu alilowego. Pośrednio wyniki wskazują, że zawartość wiązań nienasyconych w UHMWPE1 jest ograniczona i że wszystkie rodniki alilowe konwertują do rodników nadtlenkowych, a następnie do produktów trwałych.

Na podstawie zmniejszającej się ilości rodnika alkilowego $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ i równoczesnego narastania $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$ można przyjąć, że pierwszy rodnik jest bezpośrednim prekursorem drugiego, a oba procesy wydają się być komplementarne. Mechanizm reakcji jest jednak ciągle nieznan. Przeniesienie atomu wodoru z końcowej grupy łańcucha do rodnika drugorzędowego jest energetycznie nieprawdopodobne. Innym argumentem świadczącym przeciwko takiej interpretacji jest mała zawartość grup $-\text{CH}_3$ w UHMWPE. To oznacza, że dostępność końcowych grup łańcucha musi być znikoma. Wydaje się więc, że reakcja zachodzi raczej w wewnętrznych segmentach łańcucha, poprzez mechanizm β -eliminacji, czego wynikiem jest pęknięcie wiązań C-C. Podkreślić zatem należy, że nawet nieutlenione rodniki alkilowe mogą być odpowiedzialne za pęknięcie łańcucha polimeru, co pociąga za sobą poważne konsekwencje dla zastosowań praktycznych. Wzrastająca ilość nienasyconych wiązań powstających w wyniku β -eliminacji nie inicjuje przejścia centrum paramagnetycznego w kierunku C=C, gdyż w otrzymanych widmach nie pojawiają się sygnały pochodzące od rodników alilowych bądź enyloowych.

W widmie UHMWPE2 zawierającym prawie 50% fazy amorficznej rodnik $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ jest również dominującym składnikiem. Dodatkowo zidentyfikowano małą ilość rodników nadtlenkowych oraz widmo w formie septetu o odległościach pomiędzy liniami 1,3 mT, typowymi dla rodników alilowych.

Nieoczekiwanie w widmie drugiej próbki nie znaleziono sygnału w postaci kwintetu, który stwierdzono w widmach polietylenu wysokokrystalicznego. Ilość fazy krystalicznej w UHMWPE2 jest prawie, dwukrotnie mniejsza niż w UHMWPE1 więc można było oczekiwać proporcjonalnego zmniejszenia stężenia rodnika $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$. Brak tego induwium ujawnia, że względny udział fazy krystalicznej do amorficznej wpływa nie tylko na wydajności reakcji konkurencyjnych, lecz także na charakter produktów.

Sumaryczny zanik rodników w funkcji czasu wskazuje, że po trzech dniach całkowite stężenie produktów paramagnetycznych zmniejsza się prawie do 25% ich początkowej ilości, rys. 3. Stężenie rodników oznaczono w wyniku podwójnego całkowania pierwszej pochodnej absorpcji. Zmniejszenie ilości produktów przejściowych w polietylenie o mniejszym stopniu krystaliczności następuje szybciej niż w wysokokrystalicznym UHMWPE.

Wnioski

W pracy potwierdzono, że utlenianie rodnika jest w fazie amorficznej dominującym procesem z powodu łatwiejszego dostępu tlenu. Powstawanie w obszarach nieuporządkowanych rodników typu alilowego wynika ze zmniejszenia

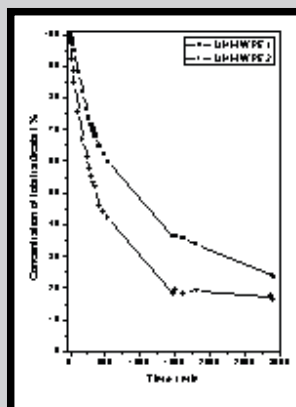
(iii) power saturation measurement reveals all five lines and the signal is comparable to isolated quintet. Furthermore, in all detected for UHMWPE1 spectra, there was no signal of hfs about 1.3 mT containing 7 lines, characteristic for allyl type radicals. Indirectly the results suggest that content of unsaturated bonds is limited and all allyl radicals convert to peroxy radicals, and subsequently to stable products.

On a basis of the decrease in $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ population and simultaneous growth of $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$ it could be concluded that previous radical is a direct precursor of the later one and that both processes seem to be complementary. A mechanism of the process is unknown. Transfer of hydrogen atom from the terminal group to the second ordered radicals is energetically improbable. The other argument against such a reaction is negligible population of $-\text{CH}_3$ groups in UHMWPE. Thus it seems that the contribution of terminal groups in the radical processes must be insignificant. We suggest that the reaction occurs in the inner segments of chain, probably via β -fragmentation, and results in the breakage of C-C bonds. Therefore, even unoxidized alkyl radicals might be responsible for the breakage of polymer chain and such a conclusion is of great practical importance. Production of the unsaturated bonds as a result of β -scission does not facilitate transfer of the radical centres to the vicinity of C=C since in detected spectra there is no allyl or enyl signals.

UHMWPE2 containing almost 50% of amorphous regions following irradiation shows spectra that comprise $-\text{CH}_2\text{CH}^*\text{CH}_2-$ signal as a dominant component. Additionally, small contribution of peroxy radical was identified together with the spectrum that reveals features of septet with separation between the lines of 1.3 mT, typical for allyl radical.

Unexpectedly, there is no signal in form of quintet in the spectra recorded for the second sample. The amount of crystalline phase in UHMWPE2 is about twice smaller than in UHMWPE1 and one might expect proportional reduction of the $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$ concentration. Lack of the radical reveals that the relative amounts of crystalline/amorphous phases determine not only yields of consecutive reactions but also character of products.

Overall decay of radicals as a function of time indicates that after three days total concentration of paramagnetic species decreases to almost 25% of the initial population, Fig. 3. The radical concentration was determined by double integration of the first derivative of absorption. Decrease of paramagnetic intermediates in the samples at low crystallinity is faster than in UHMWPE of high crystallinity.



RYS.3. Względne stężenie wszystkich rodników UHMWPE1 i UHMWPE2 w funkcji czasu.
FIG.3. Relative concentration of all radicals in UHMWPE1 and UHMWPE2 as a function of time.

Conclusions

In this study it was confirmed that oxidation predominantly occurs in disordered regions as a result of easier access of

sterycznych przeszkód dla swobodnego poruszania się centrów rodnikowych. Wydaje się, że wiązania nienasycone tworzą się również w fazie krystalicznej, ale według innego mechanizmu. Względnie duża ilość rodników kończących łańcuch, powstających w wyniku β -fragmentacji, świadczy o powstawaniu podwójnych wiązań. Z drugiej strony ograniczona ilość rodników typu alilowego w UHMWPE1 wskazuje na małe prawdopodobieństwo lokalizacji spinu na tym fragmencie głównego łańcucha. Brak $-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ w próbce UHMWPE2 jest spowodowany szybką rekombinacją centrów rodnikowych, czego wynikiem jest gwałtowne zmniejszanie się całkowitej ilości rodników w UHMWPE2 w porównaniu z UHMWPE1.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Decyzja No 134/E-365/SPB/COST/KG/DWM 68/2005-2008)

Piśmiennictwo

- [1] Rimnac C.M., Kurtz S.M.: Ionizing radiation and orthopaedic prostheses. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2005, 236, 30-37.
- [2] Oral E., Malhi A.S., Muratoglu O.K.: Mechanisms of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melted UHMWPE. Biomaterials 2006, 27, 917-925.
- [3] Stephens C.P., Benson R.S., Martinez-Pardo M.E., Barker E.D., Walker J.B., Stephens T.P.: The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2005, 236, 540-545.

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA PŁYT STOSOWANYCH W LECZENIU LEJKOWATEJ KLATKI PIERSIOWEJ

A. KRAUZE*, J. MARCINIAK*, J. DZIELICKI**

*INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCYNICH,
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE,

**AKADEMICKIE CENTRUM CHIRURGII MAŁOINWAZYJNEJ DLA DOROSŁYCH I DZIECI, 41-800 ZABRZE,
E-MAIL: ANITA.KRAUZE@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),149-152]

Wprowadzenie

Leczenie operacyjne zniekształcenia klatki piersiowej łączyło się z dość rozległym zabiegiem chirurgicznym przedniej ściany klatki piersiowej [1]. Występowanie tego typu wady w ogólnej populacji szacuje się na ok. 2%, z czego ok. 0,5% chorych wymaga chirurgicznego leczenia. Deformacja ta występuje prawie dwukrotnie częściej u chłopców, niż u dziewcząt [1+3]. W 1998 roku Donald Nuss przedstawił nową, minimalnie inwazyjną technikę operacji lejkowatej klatki piersiowej, uwzględniając korekcję znie-

oxygen and that formation of allyl type radicals in this phase is facilitated due to reduced restrictions for the mobility of radical centres. It seems that unsaturated bonds are produced also in crystalline regions but via different mechanism. Relatively large contribution of scission type radicals in UHMWPE1, resulting probably from β -fragmentation, shows that simultaneously some fraction of double bond must appear in the system. Limited amount of allyl type radicals in this sample confirms that the localisation of spin at this fragment of main chain hardly occurs. Remarkable is lack of $-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ radicals in the UHMWPE2 sample. The radical centres in this case faster combine what results in prompt decrease of total radical concentration in UHMWPE2 in comparison with UHMWPE1.

Acknowledgement

The authors would like to thank Prof. Luigi Costa for providing the materials for this study.

This work was partly financially supported by Polish Ministry of Science and Higher Education (Decision No 134/E-365/SPB/COST/KG/DWM 68/2005-2008)

References

- [4] Dusemund B. (1997) PhD Thesis, University of Saarlandes.
- [5] Durant J., Jahan M.S.: EPR power saturation techniques and spectral differentiation are used to isolate and simulate radical species in UHMWPE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2005, 236, 160-165.

CORROSION RESISTANCE OF PLATE USED IN PECTUS EXCAVATUM TREATMENT

A. KRAUZE*, J. MARCINIAK*, J. DZIELICKI**

*INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
44-100 GLIWICE, POLAND

**ACADEMIC CENTER OF MINIMALLY INVASIVE SURGERY OF ADULTS
AND CHILDREN, 41-800 ZABRZE, POLAND
E-MAIL: ANITA.KRAUZE@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),149-152]

Introduction

Surgical treatment of the pectus excavatum used to be an extensive surgical procedure of the anterior chest wall [1]. Occurrence of this defect is about 2% but surgical treatment is necessary for about 25% of patients. This type of deformation is almost 2 times frequent in boys than girls [1+3]. In 1998 Donald Nuss introduced a new, minimally invasive technique of funnel chest treatment without a need of ribs resection [4].

The aim of this work was evaluation of corrosion resistance of plates fixating funnel chest after various time of implantation with different surface roughness.