

ZMIANY STRUKTURY CHEMICZNEJ WYSOKOCZĄSTECZKOWEGO POLIETYLENU (UHMWPE) W IMPLANTOWANYCH ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO

JANUSZ OTFINOWSKI*, JOANNA KOWAL**, BARBARA CZAJKOWSKA****, ANNA WIĘCEK**, ANDRZEJ PAWELEC***, BOGUSŁAW FRANČZUK*

* KLINIKA TRAUMATOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

**ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII

WYDZIAŁ CHEMII UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

*** KLINIKA ORTOPEDII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

**** ZAKŁAD IMMUNOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

Powierzchnie trące stosowanych obecnie endoprotez stawu biodrowego wykonane są z wysokocząsteczkowego polietylenu - UHMWPE - tworzącego panewki implantowanych stawów oraz stopu metalowego tworzącego główki endoprotez. Obie te powierzchnie poddawane są w trakcie eksploatacji endoprotez silnemu tarcu, w wyniku którego dochodzi do stopniowego ścierania się elementów trących połączonego z uwalnianiem do otaczających tkanek drobnych cząstek zużywanego materiału. Stwarza to duże wymagania wobec materiałów używanych do produkcji endoprotez, gdyż zbyt szybkie zużycie elementów implantowanej endoprotezy wiąże się z koniecznością jej wymiany, co wymaga przeprowadzenia trudnej i obciążającej chorego operacji rewizyjnej.

Z licznych już obserwacji wynika, że zużycie polietylenu nie zawsze przebiega w sposób identyczny. Znane są przypadki przedwczesnego zużycia panewek polietylenowych prowadzącego do rozległego wytarcia i płatowego odłuszczenia ich powierzchni nośnych, pęknięcia, a nawet całkowitego rozkawałkowania polietylenu [6]. Staje się to powodem poważnych komplikacji, które niweczą dobry wynik operacji i wymagają wymiany przedwcześnie zużytych implantów. Obserwowane różnice w szybkości zużywania się panewek polietylenowych są trudne do wyjaśnienia, zwłaszcza że są one niezależne, ani od czasu używania endoprotez, ani też od czynników mogących wpływać na wielkość obciążenia endoprotez, takich jak waga i aktywność fizyczna chorych [2].

Powstaje pytanie, czy w przypadkach przedwczesnego i nadmiernego zużywania się panewek polietylenowych, nieuzasadnionego działaniem wyłącznym czynników mechanicznych, nie dochodzi do zmian struktury chemicznej implantowanego materiału, który staje się w ten sposób bardziej podatny na zużycie mechaniczne.

Aby odpowiedzieć na to pytanie, przeprowadziliśmy badania spektrofotometryczne w podczerwieni próbek pochodzących z panewek używanych, usuniętych od chorych po kilkuletnim okresie ich implantacji w organizmie. Uzyskane wyniki porównaliśmy z wynikami badania próbek polietyle-

CHANGES IN CHEMICAL STRUCTURE OF ULTRA-HIGH MOLECULE POLYETHYLENE (UHMWPE) IN HIP IMPLANTS

...7...

JANUSZ OTFINOWSKI*, JOANNA KOWAL**, BARBARA CZAJKOWSKA****, ANNA WIĘCEK**, ANDRZEJ PAWELEC***, BOGUSŁAW FRANČZUK*

* DEPARTMENT OF TRAUMATOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

** DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

FACULTY OF CHEMISTRY, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

*** DEPARTMENT OF ORTHOPAEDICS

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

**** DEPARTMENT OF IMMUNOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

The friction surfaces of hip prostheses available today are produced of ultra-high molecule polyethylene - UHMWPE, forming the cup and alloy that makes the ball. In the working conditions both surfaces are exposed to intensive friction which leads to gradual abrasion and wear. As a result, small particles of foreign material are liberated to the periprosthetic tissues. The requirements set out for biomaterials used in the production of hip prostheses are very high as their premature wear would make it necessary to replace the endoprosthesis through another difficult surgery, with significant impact on the patient's condition.

Based on numerous observations, it has been stated that the polyethylene wear is not always identical. In some cases, the prematurely worn polyethylene cups show extensive cracks, delaminations, fractures or even total fragmentation [6]. This leads to serious complications, which thwart good results of the surgery and make necessary replacement of the prematurely worn implants. Differences observed in the polyethylene wear are not easy to explain, as they neither depend on the period of use nor on the factors that may affect the magnitude of load on hip prosthesis such as weight and physical mobility of patients [2].

A question arises whether in the cases of premature and excessive wear of the polyethylene cups, which cannot be explained by exclusively mechanical factors, the chemical structure of implanted material undergoes changes making the material more susceptible to mechanical destruction.

To answer the question the authors carried out IR spectrophotometric studies of samples collected from the used polyethylene cups removed from patients after several years of use. The results of spectrophotometric studies on the used polyethylene samples were compared with those on new polyethylene cups.

Material and methods

Material was collected from the hip-prosthesis cups made of ultra-high molecule weight polyethylene (UHMWPE) DIN 58834. Two sets of samples were examined. One set of 8 samples was collected from brand new, unused polyethylene cups ready for implantation.

nu pochodzących z nowych, nieużywanych dotąd panewek polietylenowych.

Materiał i metodyka

Materiał do badań pochodził z polietylenowych panewek endoprotez stawu biodrowego wykonanych z polietylenu o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym - UHMWPE- oznaczonego symbolem DIN 58834.

Badaniu poddano dwie serie próbek.

Jedna seria, licząca 8 próbek, pochodziła z nowych, nie używanych jeszcze panewek polietylenowych, przeznaczonych do implantacji.

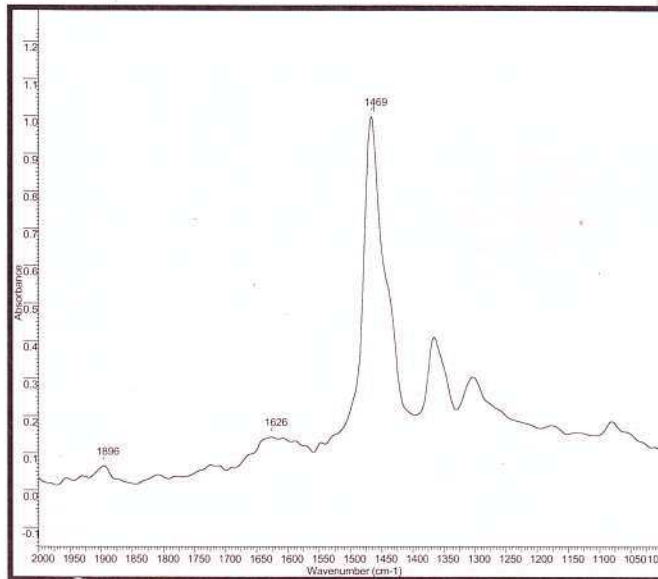
Druga seria, licząca również 8 próbek, pochodziła z panewek przedwcześnie zużytych - wytartych, pękniętych lub złamanych - usuniętych od chorych podczas operacji rewidzających stawu biodrowego.

Próbki, każda o wadze 70 mg, dostarczone do badań w postaci skrawków, ścinków i stróżków były mieszane w moździerzu z wyprażonym bromkiem potasu i prasowane pod ciśnieniem ok. 200 atmosfer dla uzyskania pastylki. Następnie, próbki w postaci pastylek badano za pomocą spektrofotometru IFS 48 firmy Bruker, uzyskując ich widma w podczerwieni.

Wyniki

Wyniki badań spektrofotometrycznych przedstawiono na załączonych rycinach.

Widoczna jest różnica w strukturze chemicznej obydwu rodzajów panewek polietylenowych w postaci występowania dodatkowego pasma karbonylowego z maksimum przy liczbie falowej 1714 cm^{-1} w widmie materiału używanego.



RYS. 1. Fragment widma nie implantowanego UHMWPE.

FIG. 1. IR spectrum of UHMWPE before implantation

Pasma takie nie istnieje w widmie materiału nowego, pochodzącego z panewek nie używanych (RYS.1,2)

Omówienie

Wprowadzony do organizmu ludzkiego polietylen, jest jako element sztucznego stawu poddawany działaniu okre-

The second set of 8 samples was collected from prematurely worn, fractured or broken cups, which had been removed from the patients upon re-operation on the hip joint.

Samples, each weighing 70-mg, supplied for examinations as cuttings, chips or abatements, were mixed with dried potassium bromide and compacted into pellets under the pressure of about 200 atm.

The samples were then examined with an IFS 48 Bruker spectrophotometer to obtain the infrared spectrum.

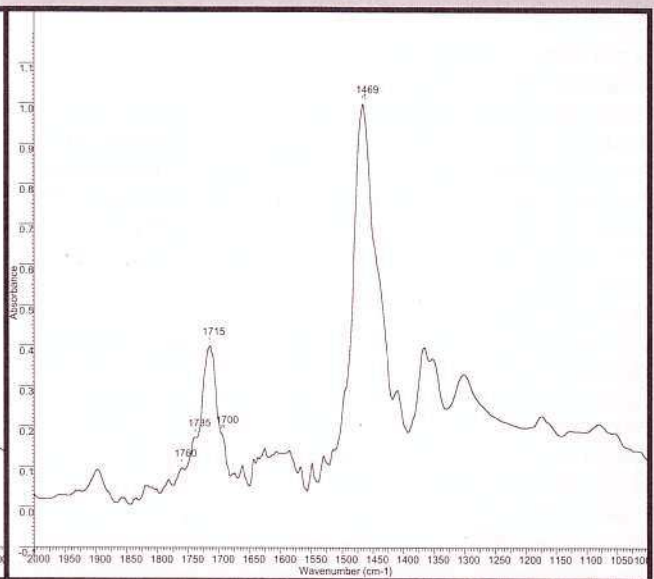
Results

The results of spectrophotometric studies are shown in FIGS. 1 and 2. The difference in chemical structure of both polyethylene cups is noticeable as an additional carbonyl band with the maximum wave number of 1714 cm^{-1} in the spectrum of the used material. Such a band is not present in the spectrum of new material collected from unused cups.

Discussion

Polyethylene introduced into the human body, as the element of an artificial joint, is influenced by certain mechanical factors, and at the same time by biological factors, which are not yet fully understood [1,2,3,8]. Examination of the implanted polyethylene cups indicates visible macroscopic changes, possibly resulting from some chemical changes within the material [6,7]. This has been confirmed by the authors of the present study.

The analysis of infrared spectra reveals a distinct difference in chemical structure of the investigated polyethylene cups. In the spectrum of the used material the occurrence of additional, complex carbonyl band ranging from 1800 to



RYS. 2. Fragment widma UHMWPE po 6 latach eksploatacji endoprotezy stawu biodrowego.

FIG. 2. IR spectrum of UHMWPE after 6 years from implantation of HIP prosthesis

1600 cm^{-1} is observed, corresponding to the stretching vibrations of the $>\text{C}=\text{O}$ groups, which does not occur in the spectrum of the unused material.

Based on the literature data [5], selected components of the carbonyl band have been assigned the following functional groups: $1692\text{--}1702\text{ cm}^{-1}$ -carboxylic acid ($-\text{COOH}$), $1715\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ - ketone ($>\text{C}=\text{O}$), $1735\text{--}1741\text{ cm}^{-1}$ - aldehyde ($-\text{CHO}$), $1760\text{--}1767\text{ cm}^{-1}$ - ester ($-\text{CO}-\text{O}$), 1780 - g-

ślonych czynników mechanicznych, a równocześnie narażony na działanie nie do końca poznanych czynników biologicznych [1,2,3,8]. Obserwacje implantowanych panewek polietylenowych wykazują, że ulegają one z czasem widocznym zmianom makroskopowym, których przyczyną mogą być zachodzące w materiale zmiany chemiczne [6,7]. Znajduje to potwierdzenie w przeprowadzonych przez nas badaniach.

Analiza uzyskanych widm IR ukazuje bowiem wyraźną różnicę w strukturze chemicznej obydwu rodzajów panewek polietylenowych. W widmie używanego materiału obserwuje się mianowicie występowanie dodatkowego, złożonego pasma karbonylowego w zakresie od 1800 do 1600, odpowiadającego drganiom rozciągającym grup $>C=O$. Pasma takie nie występuje w widmie panewki nie używanej. Na podstawie danych literaturowych [5] poszczególne składowe pasma karbonylowego można przypisać następującym grupom funkcyjnym: 1692-1702 cm^{-1} - grupa -COOH (karboksylowa), 1715 - 1718 cm^{-1} - $>C=O$ (ketonowa), 1735-1741 cm^{-1} - CHO (aldehadowa) 1760 - 1767 cm^{-1} -CO-O- (estrowa), 1780 -g-laktonowa.

Wprawdzie czysty polietylen jest materiałem niezwykle odpornym na degradację, jednak ten który jest używany do celów medycznych może posiadać w swym składzie substancje sieciujące lub inne dodatki, powodujące obniżenie jego stabilności chemicznej. Dokładny skład i preparatyka materiału panewek nie jest niestety powszechnie znana, gdyż stanowi tajemnicę producenta. Fakt ten jest poważną przeszkodą dla prowadzonych badań i utrudnia interpretację uzyskanych wyników. Niemniej jednak, zmiany w strukturze chemicznej implantowanego do organizmu ludzkiego polietylenu są wyraźne.

Można więc przypuszczać, że przyczyną przedwczesnego zużywania się panewek polietylenowych jest utlenianie i związana z nim degradacja polimeru. Inicjowanie tego procesu może nastąpić w trakcie wytwarzania lub sterylizacji panewki polietylenowej, kiedy tworzyć się mogą pierwotne makroradniki polimerowe reagujące łatwo z tlenem. W wyniku kolejnych reakcji z udziałem rodników nadtlennych, nadtlenków i alkoksyrodników następuje utlenienie cząsteczki polimeru z wytworzeniem makroradników lub aldehydów i struktur winylowych. Ta ostatnia reakcja związana z pękaniem głównego łańcucha polimerowego i degradacją oksydacyjną, może być też wynikiem odczynowych reakcji biologicznych ustroju wokół implantowanej endoprotezy. Degradacja chemiczna materiału może prowadzić do obniżenia jego wytrzymałości mechanicznej i przyspieszać proces zużywania się panewek polietylenowych.

Wnioski

1. W implantowanych do organizmu ludzkiego panewkach polietylenowych zachodzą zmiany w strukturze chemicznej materiału.
2. W implantowanym polietylenie tworzą się połączenia karbonylowe, których obecność potwierdzają widma IR używanych panewek polietylenowych
3. Zmiany struktury chemicznej implantowanego polietylenu mogą być przyczyną przedwczesnego zużycia panewek w endoprotezach stawu biodrowego.

lactone. Although pure polyethylene is extremely resistant to degradation, the type used in orthopaedic surgery may contain some cross-linking substances or other additives causing a decrease in its chemical stability. Unfortunately the detailed composition and preparation procedure of the material used for the cups are not available. These missing data make the interpretation of results difficult. Nevertheless the changes found in the chemical structure of polyethylene implanted into the human body are very distinct and it may be assumed that the cause of premature wear of the polyethylene cups is oxidation and accompanying polymer degradation. These processes may be initiated upon production or sterilization of the polyethylene cups when the primary polymer macroradicals are probably formed which afterwards easily react with oxygen. As a result of subsequent reactions with the participation of peroxy radicals, peroxides and alkoxy radicals, oxidation of the polymer molecule occurs with the formation of macroradicals or aldehydes and vinyl structures. This process related to the break-up of the main polymer chain and oxidative degradation, may also be a result of periprosthetic tissue reactions. Chemical degradation of the material may lower its mechanical strength and accelerate the wear of polyethylene cup.

Conclusions

1. Polyethylene cups implanted in human body change their chemical structure.
2. IR spectrophotometric studies of used polyethylene have revealed additional complex carbonyl band.
3. Changes in the chemical structure of implanted polyethylene may be the cause of premature wear of the polyethylene cups in hip prostheses.

Piśmiennictwo

References

- [1] Bankston AB, Faris PM, Keating MA, : Polyethylene wear in total hip arthroplasty in patient-matched groups; a comparison of stainless steel, cobalt chrome and titanium-bearing surfaces. *J Arthroplasty*, 8, (1993), 315-22
- [2] Charnley J., Halley D.K., : Rate of wear in total hip replacement. *Clin Orthop.*, 112, (1975), 170-9
- [3] Cooper J.R., Dowson D., Fisher J.: Macroscopic and microscopic wear mechanism in ultra -high molecular weight polyethylene. *Wear*, (1993), 162-164: 378-384
- [4] Howie D.W., Haynes D.R., Rogers S.D., McGee M.A., Pearsy M.J.: The response to particulate debris. *Orthopedic Clinics of North America*, 24, 4, (1993) 571-581.
- [5] Hummel D., Scholl F. : Atlas der Polymer - und Kunststoffe Analyse, Carl Hanser Verlag, München, 1978, 124-126.
- [6] Otfinowski J., Dudka J.: Złamanie panewki polietylenowej jako wczesne powikłanie całkowitej alloplastyki stawu biodrowego. *Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol.*, 56 (1991), 150-4
- [7] Otfinowski J., Pawelec A.: Changing crystallinity of polyethylene in the acetabular cups of Weller hip prosthesis. *J. Bone Joint Surg.*, 77-B, (1995) 802-805
- [8] Willert H.G., Semlitsch M.: Reaction of the articular capsule to wear products of artificial joint prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.*, 11, (1997) 157-164