

Adrian BARYLSKI*, **Jerzy CYBO***,
Joanna MASZYBROCKA*, **Piotr CZAJA***

**WPLYW MODYFIKACJI RADIACYJNEJ
ELEKTRONAMI NA DEFORMACJĘ PLASTYCZNĄ,
WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE
ORAZ ZUŻYCIE POLIETYLENU GUR 1050,
STOSOWANEGO NA PANEWKI ENDOPROTEZ**

**THE INFLUENCE OF E-BEAM RADIATION
ON PLASTIC DEFORMATION, MECHANICAL PROPERTIES
AND WEAR OF THE POLYETHYLENE GUR 1050 FOR
ACETABULAR CUPS**

Słowa kluczowe:

polietylen UHMWPE, modyfikacja radiacyjna; obciążenie eksploatacyjne; odkształcenie polimeru; twardość; moduł Younga; zużycie masowe; zużycie liniowe

Key words:

UHMW polyethylene, radiation modification; operational load; polymer deformation; hardness; Young's modulus; mass wear; linear wear

* Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, fax. +48323689572, e-mail: adrian.barylski@us.edu.pl

Streszczenie

Odporność polietylenu na zużycie i deformację trwałą wpływa na trwałość polimerowo-metalowych układów kinematycznych. Z myślą o zwiększeniu trwałości zabiegów alloplastyki został wprowadzony polimer GUR 1050 o ciężarze cząsteczkowym $9,2 \cdot 10^6$ g/mol, który przeznaczony jest zwłaszcza na implanty medyczne. Uzasadnia to celowość oceny odporności tego materiału na zużycie i odkształcenie, a także stwierdzenie, czy jego właściwości użytkowe można podwyższyć poprzez modyfikację radiacyjną. Próbki polimeru wyjściowego (bazowego) napromieniowano elektronami, stosując krotność napromieniowania $i = 1-6$ dawką 26 kGy. Analiza zmian wartości odkształcenia pod wpływem obciążeń eksploatacyjnych wykazała wzrost odporności polietylenu na deformację trwałą w wyniku zastosowanego napromieniowania.

Poprawa właściwości mechanicznych została potwierdzona badaniami mikroindentacyjnymi. Stwierdzono wzrost twardości i modułu Younga. Efekt ten jest zachowany mimo przeciwnego trendu, który wywołuje rosnący stopień deformacji plastycznej polimeru pod wpływem obciążenia.

Badania tribologiczne wykazały znaczący wzrost (ok. 4 razy) odporności na zużycie ścierne polietylenu modyfikowanego radiacyjnie. Znaczne ograniczenie zużycia rokuje dłuższy okres współpracy wężła tarcia, co wydłuży czas użytkowania panewki w ludzkim organizmie.

Przedstawione w pracy wyniki dowodzą skuteczności modyfikacji radiacyjnej, która podwyższa badane właściwości funkcjonalne proporcjonalnie do zastosowanej dawki napromieniowania elektronami.

WPROWADZENIE I METODYKA BADAŃ

Trwałość eksploatacyjna polimerowo-metalowych układów kinematycznych (np. endoprotez stawów ludzkich) jest zależna w głównej mierze od odporności polietylenu na zużycie ścierne i deformację plastyczną. W ostatnim czasie wprowadzono polimer GUR 1050 stosowany do produkcji implantów medycznych. Zasadnym jest sprawdzenie podatności tego materiału do odkształceń oraz możliwości poprawy jego właściwości poprzez napromieniowanie wiązką elektronów [L. 1-6].

Analizie poddano polimer GUR 1050, który oznaczono w stanie wyjściowym (bazowym) BZ50. Badania prowadzono na odkształconych próbkach materiałów wyjściowych (BZO50) oraz napromieniowanych wiązką elektronów przed odkształceniem (NO50.i). Indeks 50 oznacza

badany gatunek polimeru, litery N, O wskazują napromieniowanie i odkształcenie próbek, 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). Założono, że odkształcenia wywołane podczas eksploatacji układu mogą być symulowane przez skutki ściskania polimerowych próbek na prasie. Jednoosiowe ściskanie (w płaskim stanie odkształceń) cylindrycznych próbek wykonano na urządzeniu Instron 1195 przy prędkości odkształcenia 5 mm/min i temperaturze pokojowej. Stosowano deformację całkowitą $Z_{tot} = 40-80\%$ (po 3 próbki dla każdej wartości). Z_{tot} jest wynikiem zmiany Δh początkowej wysokości próbek h_0 . W chwili osiągnięcia Δh odciążono układ (bez wytrzymywania pod obciążeniem) i określano naprężenie $\sigma_{tot} (= P_{tot}/A_0, P_{tot}$ – siła, przy której nastąpiła zmiana Δh wysokości próbek, A_0 – początkowy przekrój poprzeczny próbki), które odpowiada uzyskanej deformacji Z_{tot} :

$$Z_{tot} = \frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

Wartość deformacji plastycznej determinuje końcowa wysokość próbek h_f (po powrocie sprężystym), której pomiar wykonywano 10 dni po próbie ściskania:

$$Z_{ef} = \frac{h_0 - h_f}{h_0} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

W przypadku polimerów częściej korzysta się z pojęcia rzeczywistego odkształcenia plastycznego e_f :

$$e_f = \ln \frac{h_0}{h_f} [-] \quad (3)$$

Pomiędzy zależnościami (2) i (3) zachodzi związek:

$$e_f = \ln \frac{100}{100 - Z_{ef}} [-] \quad (4)$$

Deformację sprężystą Z_{el} określano jako różnicę deformacji całkowitej Z_{tot} i deformacji plastycznej Z_{ef} . Występujący w badaniach zakres zmienności parametrów określanych na podstawie próby ściskania ujęto w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Zakres zmienności badanych parametrów

Table 1. The stress and strain range in compression experiments performed

σ_{tot} [MPa]	Z_{tot} [%]	Z_{ef} [%]	e_f
50–287	40–80	13–49	0,14–0,66

Dla analizowanego zbioru aproksymowano współzależność naprężenia σ_{tot} i parametrów Z_{tot} , Z_{el} , e_f za pomocą równań regresji (5) – (7), które wykazują współczynnik korelacji $R \geq 0,99$:

$$\sigma_{tot} = \pi \frac{R_e}{2} + w \left(e^{Z_{tot}} \right)^{0.06} \quad [\text{MPa}] \quad (5)$$

$$\sigma_{tot} = \pi \frac{R_e}{2} \left(e^{e_f} \right)^n \quad [\text{MPa}] \quad (6)$$

$$\sigma_{tot} = 5 \frac{R_e}{2} + w_{el} \left(e^{Z_{el}} \right)^{0.7} \quad [\text{MPa}] \quad (7)$$

gdzie: R_e (= 21 MPa) – granica plastyczności polietylenu GUR 1050 (atest producenta), w (= $w_0 + w_i$) – intensywność wzrostu naprężenia przy jednostkowej deformacji całkowitej: materiału wyjściowego ($w_0 = 1,78 \text{ MPa} / \%$ dla BZO₅₀) oraz napromieniowanego elektronami ($w_i = 0,16i^{(1+0,11i)/2}$ dla NO_{50,i}), i (= 1–6) – krotność dawki ($d = 26 \text{ kGy}$) napromieniowania strumieniem elektronów, n (= $n_0 + n_i$) – wskaźnik wzrostu oporu, jaki stawia materiał przy zwiększeniu rzeczywistego odkształcenia plastycznego: polimeru wyjściowego ($n_0 = 3,36$ dla BZO₅₀) oraz napromieniowanego elektronami ($n_i = 0,13i^{0,1i}$ dla NO_{50,i}), $w_{el} \cdot 10^7$ – intensywność wzrostu naprężenia przy jednostkowej deformacji sprężystej: (= 1,5 i 2,5 MPa / % dla polimeru wyjściowego BZO₅₀ i napromieniowanego NO_{50,i}).

Właściwości mechaniczne polimerów określano na urządzeniu Micron-Gamma. Obciążenie siłą normalną było zgodne z kierunkiem LD

osi odkształcanego walca, którą to próbę ściskania uznano za symulację nacisku głowy endoprotezy na powierzchnię roboczą panewki. Testom mikroindentacyjnym poddano bezpośrednio 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. Krzywą odciążenia aproksymowano i objęto analizą 70% jej zakresu. Wyniki pomiarów uśredniano dla 7 odcisków.

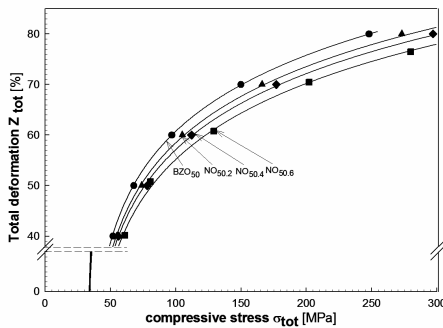
Do badań tribologicznych wykorzystano stanowiska trzpień–tarcza T-01 i rolka–kłosek T-05 (produkcji ITEE – PIB). Jako przeciwpróbkę dla polietylenowych elementów wybrano stop Vitalium (stosowany do wykonania głów endoprotez). Powierzchnie przygotowano zgodnie z wytycznymi normy ISO 7206-2, polerowano ją przed każdym testem [L. 7]. 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 $21 \pm 1^\circ\text{C}$, a wilgotność $50 \pm 5\%$. Jako medium smarujące użyto wody destylowanej; w każdym eksperymencie dozowano taką samą ilość cieczy (0,6 ml/min) o temperaturze $36 \pm 2^\circ\text{C}$ w układzie zamkniętym. Zużycie liniowe Z_l na testerze T-01 określano jako różnicę przemieszczenia czujnika po teście (oraz etapie chłodzenia) i przed biegiem. Zużycie masowe Z_m określano na testerze T-05 jako ubytek masy próbki zważonej przed testem (po etapie nasączenia) i po teście. Zużycie masowe określano było w ruchu wahadłowym, pełniej odwzorowującym kierunek współpracy stawu biodrowego.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

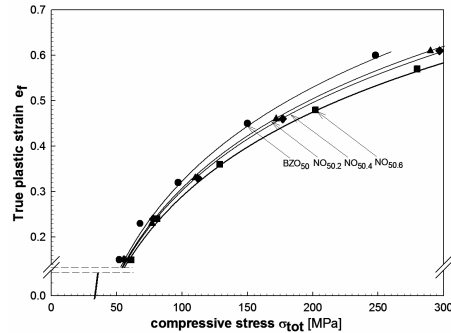
Analizę zmian parametrów Z_{tot} , e_f , Z_{el} wywołanych przez naprężenie σ_{tot} , oparto na przekształceniu wzorów (5)–(7), uzyskując relacje (8)–(10) (Rys. 1–3):

$$Z_{tot} = \frac{1}{0.06} \ln \left[\frac{1}{w} \left(\sigma_{tot} - \frac{\pi R_c}{2} \right) \right] [\%] \quad (8)$$

$$e_f = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{2}{\pi R_c} \sigma_{tot} \right) [-] \quad (9)$$

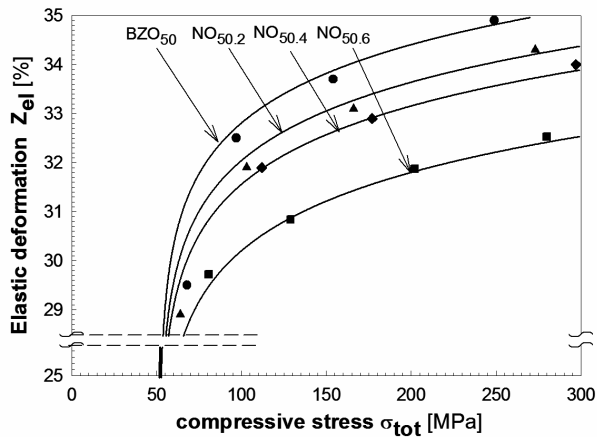


Rys. 1. Zmiany deformacji całkowitej
Fig. 1. Changes in total deformation



Rys. 2. Zmiany rzeczywistego odkształcenia plastycznego
Fig. 2. True plastic strain changes

$$Z_{el} = \frac{1}{0.7} \ln \left[\frac{1}{w_{el}} \left(\sigma_{tot} - 5 \frac{R_e}{2} \right) \right] \quad [\%] \quad (10)$$



Rys. 3. Zmiany deformacji elastycznej
Fig. 3. Elastic deformation changes

Mniejsze wartości całkowitej deformacji Z_{tot} i rzeczywistego odkształcenia plastycznego e_f w próbie ściskania są widoczne w materiale napromieniowanym, zwłaszcza w przypadku naprężeń przekraczających 50 MPa (**Rys. 1 i 2**). Niepożądanym skutkiem napromieniowania jest nieznaczne zmniejszenie odkształcenia sprężystego Z_{el} , które przy naprężeniach $\sigma_{tot} \geq 100$ MPa spada o około 1–2 punkty procentowe (**Rys. 3**).

Zmianę odporności na plastyczne odkształcenie wykazano za pomocą badań twardości i modułu Younga. Wartość H wzrasta wraz z krotnością i dawki napromieniowania. Natomiast ze zwiększeniem stopnia deformacji plastycznej e_f podczas ściskania (symulującego odkształcenie eksploatacyjne) odnotowuje się liniowy spadek twardości (**Rys. 4**). Zmiany H aproksymowano (z uwzględnieniem pomiaru dla próbek BZi) metodą regresji ($R \geq 0,95$), (11):

$$H = H_{BZi} - I_H \cdot e_f \quad [MPa] \tag{11}$$

gdzie:

H_{BZi} – twardość materiału wyjściowego (bazowego) po i -krotnym napromieniowaniu elektronami (**Tab. 2**),

I_H – intensywność oddziaływania efektywnej deformacji plastycznej e_f na twardość (zmiana twardości przy jednostkowym wzroście odkształcenia plastycznego polimeru).

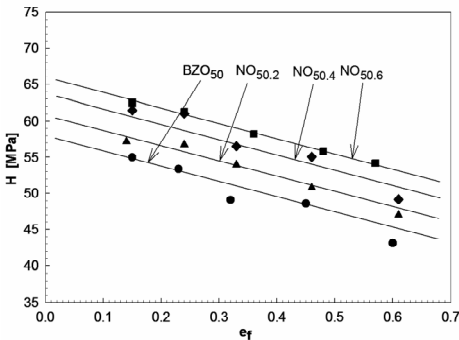


Tabela 3. Wartości parametrów równania (11)

Table 3. Parameters of the equation (11)

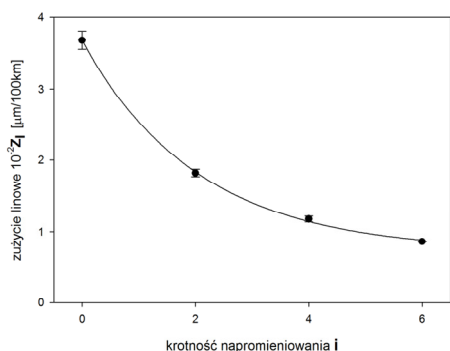
i	0	2	4	6
H_{BZi} [MPa]	58	61	64	66
I_H [MPa]	21			

Rys. 4. Zmiany twardości polimeru GUR 1050

Fig. 4. Hardness changes of GUR 1050

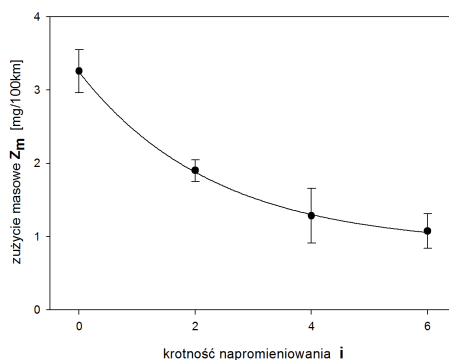
Podobną współzależność można sformułować dla modułu sprężystości E . Wskazuje na to liniowy związek modułu Younga z twardością (12) o współczynniku korelacji $R = 0,96$:

$$E = 25H - 350 \quad [MPa] \tag{12}$$



Rys. 5. Zmiany zużycia liniowego polietylenu

Fig. 5. Linear wear changes of polyethylene



Rys. 6. Zmiany zużycia masowego polietylenu

Fig. 6. Mass wear changes of polyethylene

Znaczącą poprawę właściwości tribologicznych modyfikowanego radiacyjnie polietylenu sygnalizuje analiza zużycia masowego i liniowego. Ze wzrostem zastosowanej dawki napromieniowania i odnotowuje się duży spadek zużycia. Zużycie liniowe Z_l (tester T-01) dla polimeru niemodyfikowanego BZ wynosiło $365 \mu\text{m}/100 \text{ km}$, podczas gdy napromienowanego dawką $6i$ – $86,27 \mu\text{m}/100 \text{ km}$; co stanowi ponad 4-krotne ograniczenie zużycia liniowego (**Rys. 5**).

Podobne wyniki zaobserwowano na testerze T-05. Zużycie masowe Z_m dla materiału BZ było równe $3,26 \text{ mg}/100 \text{ km}$. Ze wzrostem dawki napromieniowania stwierdzono ponad 3-krotny spadek zużycia (do wartości $1,08 \text{ mg}/100 \text{ km}$) dla przypadku 6-krotnie napromienowanego polietylenu (**Rys. 6**). Zmiany zużycia liniowego i masowego dla polimeru GUR 1050 opisano zależnościami (13), (14) o współczynniku korelacji $R = 0,99$:

$$10^{-2} Z_l = 0.73 + 2.95e^{(-0.49i)} \quad [\mu\text{m}/100 \text{ km}] \quad (13)$$

$$Z_m = 0.88 + 2.37e^{(-0.43i)} \quad [\text{mg}/100 \text{ km}] \quad (14)$$

WNIOSKI

- Analiza zmian wartości odkształcenia pod wpływem obciążeń eksploatacyjnych wykazała wzrost odporności polietylenu na deformację trwałą w wyniku napromieniowania strumieniem elektronów przy nie-

znacznym zmniejszeniu (rzędu 1–2%) zdolności do odkształcenia sprężystego;

- Poprawa właściwości mechanicznych została potwierdzona wynikami mikrotestów. Stwierdzono wzrost twardości i modułu Younga;
- Badania tribologiczne polietylenu GUR 1050 wykazały ok. 4-krotne ograniczenie zużycia liniowego oraz około 3-krotny spadek zużycia masowego;
- Poprawa badanych właściwości UHMWPE 1050 jest proporcjonalna do zastosowanej dawki napromieniowania $i = 26–156 \text{ kGy}$;
- Otrzymane wyniki badań rokują dłuższy okres użytkowania tak zmodyfikowanej panewki w organizmie, co bezpośrednio ma wpływ na komfort i życie pacjenta.

LITERATURA

1. Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
2. Będziński R.: Biomechanika inżynierska. Ofic. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 1997.
3. Gierzyńska-Dolna M.: Biotribologia. Wyd. Pol. Częst., Częstochowa 2002.
4. Maszybrocka J., Cybo J., Frąckowiak J.: Change of micromechanical properties of polyethylene induced by a tribological process in polymer/metal system, Mater Sci Forum 513 (2006) 363–372.
5. Maszybrocka J., Cybo J.: Changes to the morphology, structure and properties as a consequence of polyethylene working in a polymer-metal kinematic pair. Materials Characterization 10 (2009) 1139–1144.
6. Duda P., Cybo J., Maszybrocka J., Barylski A.: The morphology, texture and structure orientation of polyethylene formed via work hardening and electron irradiation. Inż. Mater. 164 (2008) 198–203.
7. ISO 7206 (1996): Implants for surgery – Partial and total hip joint prostheses.

Recenzent:

Monika GIERZYŃSKA-DOLNA

Summary

The resistance of polyethylene to wear and permanent deformation influences the durability of polymer-metal kinematic systems. The

recently introduced polyethylene, GUR 1050, of a molecular weight of $9.2 \cdot 10^6$ g/mole is intended especially for medical implants. This justifies the need for evaluating the resistance of this material to wear and deformation and for determining if its functional properties can be improved by radiation modification. Samples of the initial (base) polymer were electron-irradiated with applying an irradiation multiplication factor $I = 1-6$ and a dose of 26 kGy. An analysis of changes in the deformation value under the influence of operational loads has shown an increase in the polyethylene resistance to permanent deformation as a result of the irradiation applied.

The improvement of mechanical properties has been confirmed in micro-indentation tests. An increase in the hardness and Young's modulus was identified. This effect has been preserved despite an opposite trend that causes a growing level of plastic deformation of the polymer under the influence of load.

Tribological tests have shown a significant increase (by ca. 4 times) in the resistance to abrasive wear of the polyethylene modified through irradiation. The significant wear reduction prognosticates a longer life of the friction couple, which will prolong the durability of acetabular cups in the human organism.

The test results presented in the paper prove the effectiveness of modification through irradiation that enhances the tested functional properties proportionally to the applied dose of electron irradiation.