

**Piotr CZAJA^{*}, Jerzy CYBO^{*}, Joanna MASZYBROCKA^{*},
Adrian BARYLSKI^{*}, Jacek MICHNIOWSKI^{**}**

**BADANIE METODĄ EPR WOLNYCH
RODNIKÓW W POLIMERZE UHMWPE
STOSOWANYM W BIOMEDYCZNYCH
WĘZŁACH TARCIA**

**THE EPR METHOD INVESTIGATION OF FREE
RADICALS IN POLYMER UHMWPE APPLIED
IN THE BIOMEDICAL KNOTS OF THE FRICTION**

Słowa kluczowe:

polietylen UHMWPE, napromieniowanie strumieniem elektronów, wolne rodniki, EPR

Key words:

polyethylene UHMWPE, electron beam radiation, free radicals, EPR method

^{*} Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, e-mail: piotr.czaja@us.edu.pl.

^{**} Politechnika Częstochowska, Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa.

Streszczenie

W artykule zostały przedstawione wyniki badań EPR wolnych rodników dla dwu gatunków polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej: GUR 1020 i GUR 1050, poddanych napromieniowaniu wiązką elektronów o energii 10 MeV i o krotności napromieniowania $i = 1, 2, 3, 4, 6$, dawką o mocy 26 kGy. Wraz ze wzrostem dawki promieniowania zwiększa się ilość wolnych rodników w badanym materiale. Zarówno w przypadku polietylenu GUR 1020, jak i GUR 1050 nie obserwuje się stanu nasycenia przy maksymalnej dawce promieniowania równej 156 kGy. Świadczyć to może o zbliżonej odporności radiacyjnej badanych materiałów.

WPROWADZENIE

Napromieniowanie polimerów strumieniem elektronów wywołuje wiele przemian fizykochemicznych skutkujących zmianą własności materiału. Opanowanie seryjnej produkcji przemysłowych akceleratorów o energiach rzędu kilkudziesięciu keV stwarza duże możliwości zastosowania obróbki radiacyjnej w procesach przemysłowych [L. 1]. Strumień elektronów jest także jedną z metod sterylizacji materiałów polimerowych wykorzystywanych w medycynie [L. 2].

Główne kierunki badań związanych z procesem napromieniowania koncentrują się wokół takich zagadnień, jak [L. 3]:

- absorpcja energii promieniowania przez polimer,
- wzbudzenie makrocząstek polimeru i ich jonizację,
- powstawanie rodników, makrorodników i rodnikojonów skutkujące przemianami chemicznymi w polimerze,
- zmiany struktury morfologicznej polimeru,
- zmiany różnorodnych własności materiału.

Reakcje wywołane w polimerze na skutek promieniowania elektronowego dzielone są zwykle na pierwotne i wtórne. W wyniku reakcji pierwotnych powstają produkty radiolizy, czyli cząstki wzbudzone lub para: jon dodatni – elektron. Pierwotne produkty radiolizy uczestniczą następnie w wielu reakcjach wtórnych zmieniających strukturę chemiczną polimeru.

Zależnie od budowy wewnętrznej i własności materiału podczas napromieniowania wiązką wysokoenergetycznych elektronów zachodzą w nim różnorodne procesy, takie jak [L. 1]:

- sieciowanie polegające na tworzeniu wiązań typu C-C pomiędzy różnymi cząstkami. W efekcie polimer przekształca się w postać nierozpuszczalną i nietopliwą,
- degradacja polegająca na rozrywaniu wiązań w łańcuchu głównym co prowadzi do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru, niekiedy towarzyszy temu procesowi wydzielanie wodoru i lekkich węglowodorów,
- tworzenie dodatkowych wiązań podwójnych prowadzące do wzrostu stopnia nienasylenia,
- utlenianie.

Wpływ promieniowania jonizującego na własności i strukturę PE jest badany już od lat pięćdziesiątych XX wieku [L. 4, s. 173]. Często przytaczane jest stwierdzenie, zgodnie z którym wiązka elektronów inicjuje sieciowanie PE, w wyniku którego polepszają się jego właściwości wytrzymałościowe [L. 5]. Negatywną konsekwencją przemian związanych z napromieniowaniem jest natomiast utlenianie materiału, którego nie można całkowicie wyeliminować nawet w nieobecności tlenu atmosferycznego [L. 6]. W procesie utleniania ma swój udział zarówno tlen znajdujący się w atmosferze napromieniowania i późniejszego przechowywania materiału napromieniowanego, jak również tlen, który jest zawarty w masie polimeru. Procesy radiacyjnego utleniania polimeru mogą przebiegać w dłuższych okresach czasu od momentu napromieniowania i noszą nazwę utleniania post-radiacyjnego [L. 7, 8]. Odnotować należy też fakt, że dyfuzja tlenu do obszarów krystalicznych jest znacznie mniejsza niż do obszarów amorficznych [L. 1].

CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU I METODYKA BADAŃ

Badaniu poddano dwa gatunki polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej GUR 1020 i GUR 1050 (Poly Hi Solidur Deutschland GmbH), o szerokim zastosowaniu w biomedycynie. Polimery te zostały napromieniowane wiązką elektronów o energii 10 MeV, przy krotności napromieniowania $i = 1, 2, 3, 4, 6$, dawką o mocy równą 26 kGy. Ekspozycja polietylenu na promieniowanie jonizujące prowadzi do wielu przemian fizykochemicznych skutkujących powstawaniem wolnych rodników, których widmo można zarejestrować za pomocą spektrometru EPR (Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego).

Badania EPR prowadzone były w temperaturze pokojowej na spektrometrze typu refleksowego pracującym w paśmie X (~ 9,4 GHz) z prostokątną wnęką rezonansową, gdzie źródłem mikrofal była dioda Gunna. Linie rezonansowe były rejestrowane w postaci pierwszej pochodnej krzywej absorpcji. Pomiar pól rezonansowych został przeprowadzony za pomocą magnetometru jądrowego typu JTM 147, który umożliwia pomiar indukcji magnetycznej z dokładnością 0,1% w zakresie 0,1÷1 [T].

Próbki do badań zostały wycięte z poddanego napromieniowaniu (NP) polietylenu bazowego (BZ) w postaci walca o wymiarach: wysokość – 13 mm i średnica – 8 mm. Pomiarzy były prowadzone z wykorzystaniem goniometru jednoosiowego wraz z głowicą pomiarową wykonaną z pleksiglasu do której była zamocowana cienkościenna rurka ze szkła kwarcowego o długości 50 cm i średnicy wewnętrznej 10 mm. Próbką była umieszczana centrycznie w komorze rezonansowej każdorazowo na tej samej wysokości i orientowana w stosunku do zewnętrznego pola magnetycznego w taki sam sposób jak poprzednia próbka. Taki sposób umożliwił uzyskanie stałych warunków zapisu. Parametry pomiaru były następujące:

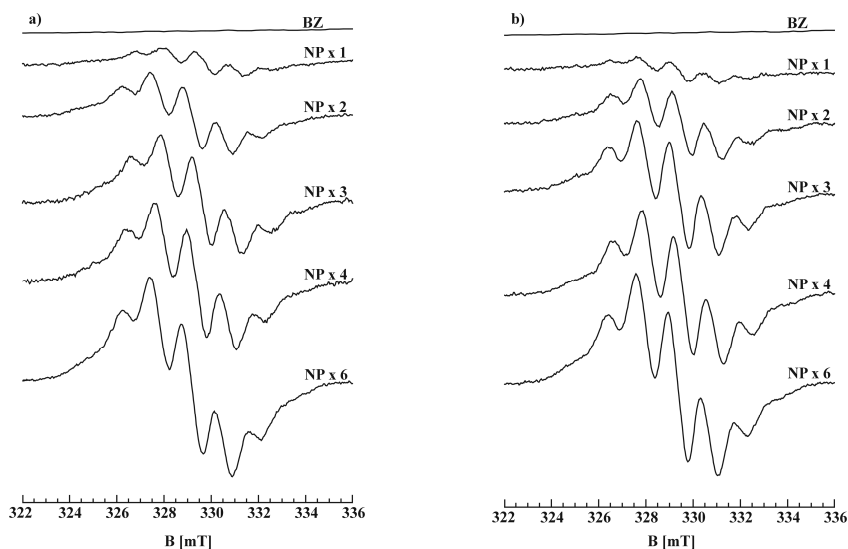
- indukcja pola magnetycznego dla punktu centralnego zakresu przemiatania: 330 mT,
- amplituda modulacji: 0,2 mT,
- szerokość przemiatania pola magnetycznego: 60,0 mT,
- wzmacnienie: $1 \cdot 10^3$,
- stała czasowa: 0,01 s,
- czas przemiatania: 32 s.

WYNIKI BADAŃ EPR WOLNYCH RODNIKÓW W POLIMERZE HMWPE

Na **Rysunku 1** przedstawiono widmo EPR polietylenu: GUR 1020 (a) i GUR 1050 (b) próbki bazowej (BZ) oraz próbki, która została poddana napromieniowaniu (NP) 90 dni wcześniej. Zgodnie z wielokrotnie opisywanymi efektami w literaturze przedmiotu autorzy badań postulują powstawanie w polietylenie rodników alkilowych i allilowych [L. 4, 9, 10]. Obecność tlenu w otoczeniu napromieniowanego materiału powoduje dalsze przemiany rodników alkilowych i allilowych, w wyniku których powstają rodniki nadtlennkowe.

Badane widmo EPR składa się z linii rezonansowej z widoczną strukturą nadsubtelną, której współczynnik rozszczepienia spektroskopowego $g = 2,003$. Wartość ta w literaturze przedmiotu pozwala scharakteryzować między innymi widma EPR takich dwu rodzajów wolnych rodników jak: alkilowy i allilowy [L. 10]. Widmo EPR struktury nadsubtelnej w polietylenie GUR 1020 i GUR 1050 składa się z siedmiu linii. Ze względów aparaturowych dwie najbliższe skrajne linie w widmie EPR polietyleny GUR 1020 i 1050 dla próbki poddanej napromieniowaniu ($i = 1, 2, 3, 4, 6$) nie są uwidocznione. Eksperymentalne widma EPR badanego polietyleny zostały odtworzone za pomocą pakietu Mathematica, przy założeniu amplitud obserwowanych linii rezonansowych w następującym stosunku 1:6:15:20:15:6:1. Linie te nie wykazują żadnej zmiany położenia podczas zmiany orientacji próbki w zewnętrznym polu magnetycznym.

Przeprowadzona analiza widm EPR dla dwóch gatunków polietyleny GUR 1020 i GUR 1050 pokazała, że wraz ze wzrostem krotności promieniowania następuje wzrost intensywności badanych linii rezonansowych, co jest wynikiem zwiększania ilości wolnych rodników w badanym materiale.



Rys. 1. Widmo EPR polietyleny GUR 1020 (a) i GUR 1050 (b) próbki bazowej (BZ) i 90 dni po napromieniowaniu (NP) odpowiednią krotnością $i = 1, 2, 3, 4, 6$

Fig. 1. The EPR spectrum of the polyethylene GUR 1020 (a) and GUR 1050 (b) of the base sample and 90 days after being radiated respectively $i = 1, 2, 3, 4$ and 6 times

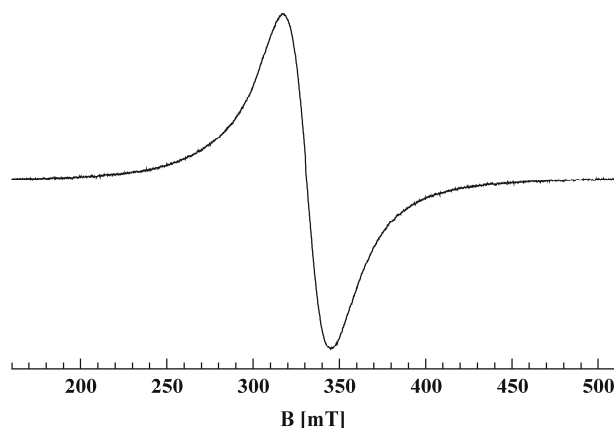
Porównanie intensywności linii rezonansowej pochodzącej od napromieniowanego materiału z intensywnością linii rezonansowej pochodzącej od wzorca zawierającego znaną ilość spinów pozwala wyznaczyć ilość wolnych rodników w badanym materiale [L. 11]. W tym celu jako wzorca użyto próbki siarczanu manganu $MnSO_4$ o znanej ilości spinów, którego wymiary odpowiadały badanym próbkom polietylenu. Wzorzec został umieszczony centrycznie w komorze rezonansowej na tej samej wysokości i zorientowany w stosunku do zewnętrznego pola magnetycznego w taki sam sposób, jak to miało miejsce w przypadku próbek polietylenu. Widmo EPR wzorca siarczanu manganu zostało przedstawione na **Rysunku 2**.

Intensywność linii rezonansowej wzorca i badanych próbek obliczono ze wzoru (1):

$$I = A \cdot \Delta B^2 \quad (1)$$

gdzie: A – amplituda linii rezonansowej, ΔB – szerokość linii rezonansowej.

Oszacowaną ilość wolnych rodników w badanych próbkach polietylenu GUR 1020 i GUR 1050, które zostały napromieniowane z odpowiednią krotnością przedstawiono w **Tabeli 1**.



Rys. 2. Widmo EPR wzorca siarczanu manganu $MnSO_4$

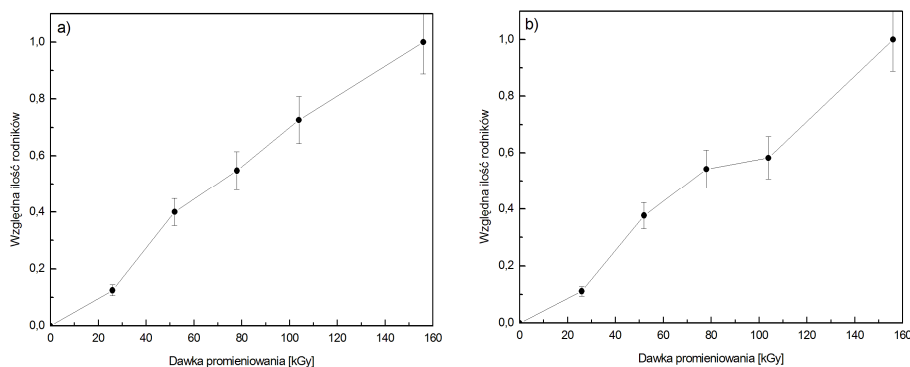
Fig. 2. The EPR spectrum of the $MnSO_4$ pattern

Tabela 1. Ilość wolnych rodników w badanych próbkach polietylenu GUR 1020 i GUR 1050

Table 1. The quantity of free radicals in the examined samples of polyethylene GUR 1020 and GUR 1050

Lp.	Polietylen GUR 1020		Polietylen GUR 1050	
	Dawka promieniowania [kGy]	Ilość wolnych rodników $\cdot 10^{15}$	Dawka promieniowania [kGy]	Ilość wolnych rodników $\cdot 10^{15}$
1	0	0	0	0
2	26	1,16	26	0,99
3	52	3,71	52	3,38
4	78	5,07	78	4,85
5	104	6,74	104	5,21
6	156	9,28	156	8,95

Obliczono również stosunki ilości wolnych rodników dla poszczególnych dawek promieniowania $i = 1, 2, 3, 4, 6$ względem największej ilości wolnych rodników, która została oszacowana dla 6-krotnej dawki promieniowania i przedstawiono je na **Rysunku 3**.



Rys. 3. Zależność wartości względnych ilości wolnych rodników od dawki napromieniowania dla polietylenu: a) GUR 1020, b) GUR 1050

Fig. 3. The dependence of the value of the relative quantities of free radicals from the dose of irradiating for polyethylene: a) GUR 1020, b) GUR 1050

Na podstawie przeprowadzonej analizy danych wynika, że wraz ze wzrostem krotności napromieniowania ilość wolnych rodników ulega stopniowemu zwiększeniu w badanym materiale. W świetle powyższych wyników można stwierdzić, że w przypadku polietylenu GUR 1020 obserwuje się praktycznie liniowy wzrost ilości wolnych rodników wraz ze

wzrostem dawki promieniowania. Drugi z badanych materiałów GUR 1050 wykazuje, w niewielkim stopniu, odstępstwo od liniowości dla dawki promieniowania równej 104 kGy. Jednakże dalszy wzrost dawki promieniowania do wartości 156 kGy nie powoduje stanu nasycenia, a jedynie wzrost ilości wolnych rodników na poziomie porównywalnym z polietylenem GUR 1020. Wyniki te sugerują, że zarówno polietylen GUR 1020, jak i GUR 1050 wykazują zbliżoną odporność radiacyjną.

WNIOSKI

Zaprezentowane wyniki badań dla dwóch rodzajów polietylenu GUR 1020 oraz GUR 1050 wskazują, że wraz ze wzrostem dawki promieniowania zwiększa się ilość wolnych rodników w badanym materiale. Żaden z badanych materiałów nie wykazuje efektu nasycenia dla maksymalnej dawki promieniowania równej 156 kGy. Świadczy to o tym, że badane materiały, tj. GUR 1020 i GUR 1050 wykazują zbliżoną odporność na promieniowanie radiacyjne.

LITERATURA

1. Czupryńska J.: Wpływ wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego na zmianę własności niektórych polimerów. *Polimery* 2002, 47, nr 1, s. 8–14.
2. Costa L., Carpentieri I., Bracco P.: Post electron-beam irradiation oxidation of orthopaedic UHMWPE. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, s. 1695–1703.
3. Bojarski J., Strzelczak-Burlińska G., Zimek Z.: Radiacyjna odporność poliolefin i ich kompozytów cz. I, *Polimery* 1997, 42, nr 3, s. 189.
4. Rånby B., Rabek J.F.: *ESR Spectroscopy in Polymer Research*. Springer Verlag 1977.
5. Szlezyngier W.: *Tworzywa sztuczne*. WOF, Rzeszów 1998.
6. Bracco P., Brunella V., Luda M.P., Brach del Prever E.M., Zanetti M., Costa L.: Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high energy radiation in the presence of oxygen. *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 3057–64.
7. Premnath V., Harris W.H., Jasty M., Merrill E.W.: Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem. *Biomaterials*, 1996, 17(18), s. 1741–1753.
8. Streicher R.M.: Sterilization and long-term aging of medical-grade UHMWPE. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, 46(4–6), s. 893–896.

9. Visco A.M., Campo N., Vagliasindi L.I., Tabbi G.: Study of the radical species induced by electron-beam irradiation in vacuum biomedical UHMWPE. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 2010, 15, s. 424–437.
10. Steven M.K.: *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Chapter 29. ESR insights into macroradicals in UHMWPE. Academic Press is an imprint of Elsevier, 2009, s. 433–450.
11. Więckowski A.: Matematyczna analiza kształtu linii EPR zwężonej wymiennie. *Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk VII*, 1975, s. 103.

Recenzent:
Monika GIERZYŃSKA-DOLNA

Summary

In this paper, the results of EPR measuring of free radicals for two types of polyethylene of ultra high molecular weight: GUR 1020 and GUR 1050 are presented. Samples were irradiated by electron beam energy of 10 MeV and dose 26 kGy a number of times ($i = 1, 2, 3, 4$, or 6). With the increase of radiation, the amount of free radicals increases as well. In both cases of polyethylene GUR 1020 and GUR 1050, the effect of saturation at the maximum dose of radiation equal 156 kGy was not observed. This proves that both types of material show similar radiation resistance.