

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

**OCENA SKUTECZNOŚCI NAPROMIENIOWANIA
WIĄZKĄ ELEKTRONÓW W ASPEKCIE
PODWYŻSZANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE
POLIETYLENÓW GUR 1020 I GUR 1050
STOSOWANYCH NA PANEWKI ENDOPROTEZ**

**EVALUATION OF ELECTRON BEAM IRRADIATION
EFFECTIVENESS IN VIEW OF INCREASING WEAR
RESISTANCE OF GUR 1020 AND GUR 1050
POLYETHYLENES USED FOR ENDOPROSTHESIS CUPS**

Słowa kluczowe:

polietylen UHMW, modyfikacja radiacyjna, odkształcenie polimeru, twardość, moduł sprężystości, zużycie masowe i liniowe

Key words:

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

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

Streszczenie

W celu zwiększenia odporności polietylenu GUR 1020 i GUR 1050 na odkształcenie plastyczne i zużycie ścierne przeprowadzono modyfikację radiacyjną. Stosowano napromieniowanie elektronami o dawce 26-156 kGy.

Wraz ze wzrostem dawki napromieniowania odnotowano zwiększenie twardości i modułu sprężystości podłużnej. Stwierdzono również, że GUR 1050 (o ciężarze cząsteczkowym $9,2 \cdot 10^6$ g/mol) cechuje się 1,86 razy większą odpornością na trwałą deformację. Wskazuje to na ścisły związek właściwości polimerów z ciężarem cząsteczkowym, który dla GUR 1020 wynosi $5 \cdot 10^6$ g/mol. Potwierdzenie stanowi mniejsza wartość zużycia tribologicznego GUR 1050 niż GUR 1020, która już w stanie wyjściowym polimerów przekracza 20%.

Testy tribologiczne przeprowadzone na testerach T-05 i T-01 dowodzą, że napromieniowanie elektronami (6×26 kGy) obu polimerów powoduje 4-krotnie zmniejszenie zużycia w stosunku do polietylenów niemodyfikowanych.

Uzyskane wyniki dowodzą skuteczności modyfikacji radiacyjnej, która rokuje możliwość wydłużenia czasu użytkowania panewek endoprotez.

WPROWADZENIE I METODYKA BADAŃ

Trwałość eksploatacyjna układu kinematycznego polimer–metal zależy w bardzo dużym stopniu od odporności polietylenu na zużycie tribologiczne i deformację plastyczną jego warstwy wierzchniej współpracującej np. z głową CoCr endoprotezy stawu biodrowego. Pierwszy z wymienionych czynników decyduje o ilości produktów zużycia i szybkości postępów osteolizy, drugi – o grubości odkształconej plastycznie warstwy, zmianie geometrii i wymiarów wewnątrz czaszy panewki oraz rozkładu naprężeń, co również prowadzi do obłuzowania elementów protezy. Wprowadzenie do alloplastyki dwu polimerów GUR 1020 i 1050 o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (ISO 5834, ASTM F648), które przeznaczone są do wytwarzania implantów medycznych, czyni zasadnym sprawdzenie trwałości obu materiałów oraz możliwości jej zwiększenia poprzez zastosowanie napromieniowania strumieniem elektronów [L. 1–4].

Analizie poddano polimery GUR 1020 i GUR 1050, które oznaczono w stanie wyjściowym (bazowym) BZ₂₀, BZ₅₀, a próbki poddane odkształceniu – BZO₂₀ i BZO₅₀. Badania prowadzono na próbkach materiałów wyjściowych oraz napromieniowanych wiązką elektronów (N_{20,i}; N_{50,i}). Indeks (20, 50) oznacza badany gatunek polimeru, natomiast $i = 1-6$ oznacza krotność napromieniowania dawką 26 kGy. Próbki napromieniowane i odkształcone oznaczono NO_{20,i} oraz NO_{50,i}. 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 $e_f = 0,1-0,7$.

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 polewowaną 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-kłoczek 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. 5]. 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 przed biegiem i po teście (oraz etapie chłodzenia). Zużycie masowe Z_m określano 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.

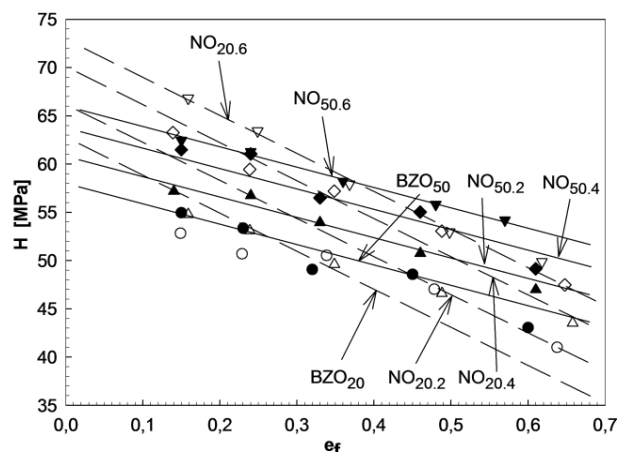
WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Analiza zmian odporności na odkształcenie plastyczne została przeprowadzona za pomocą badań mikroindentacyjnych, które wykazały, że twardość 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. 1). Parametry próby ściskania szerzej zostały opisane w pracach [L. 6, 7]. Zmiany H aproksymowano (z uwzględnieniem pomiaru dla próbek BZ_i) metodą regresji ($R \geq 0,95$), (1):

$$H = H_{BZ_i} - I_H e_f \text{ [MPa]} \quad (1)$$

gdzie: H_{BZ_i} – twardość materiału wyjściowego (bazowego) po i -krotnym napromieniowaniu elektronami,

I_H – intensywność oddziaływania deformacji plastycznej e_f na zmianę twardości (zmiana twardości przy jednostkowym wzroście odkształcenia plastycznego polimeru: = 21 dla GUR 1050 oraz = 39 dla GUR 1020; $I_{H20}/I_{H50} = 1,86$).



Rys. 1. Zmiany twardości polimerów GUR 1020 i GUR 1050 w funkcji odkształcenia plastycznego

Fig. 1. Hardness changes of GUR 1020 and GUR 1050 as a function of plastic strain

Podobną współzależność można sformułować dla modułu sprężystości E . Wskazuje na to liniowy związek modułu Younga z twardością (2) o współczynniku korelacji $R = 0,96$:

$$E = 25H - 350 \quad [\text{MPa}] \quad (2)$$

Analiza zmian obu parametrów wskazuje na ich wzrost wraz z rosnącą dawką stosowaną do sieciowania (26-156 kGy) polimeru (3) i (4), (**Rys. 1**).

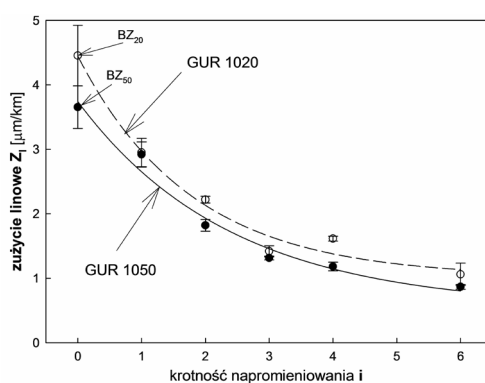
$$H_{1020} = 63 + 1,75i \quad [\text{MPa}] \quad (3)$$

$$H_{1050} = 58 + 1,29i \quad [\text{MPa}] \quad (4)$$

gdzie: i – krotność dawki napromieniowania; R – współczynnik korelacji = 0,91–0,95.

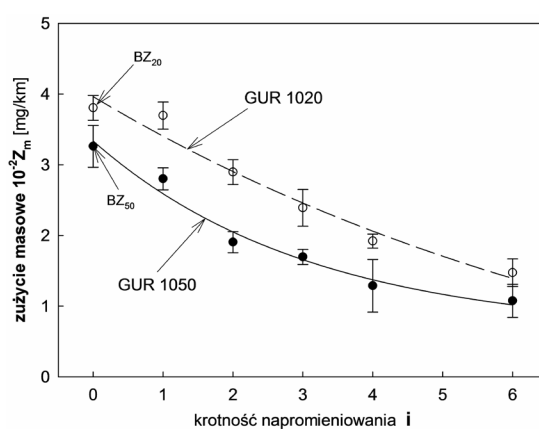
GUR 1050 charakteryzuje się ponadto większą odpornością na deformację w porównaniu z GUR 1020 ($I_{H50} < I_{H20}$), co wpływa na mikromechanizm zużycia. Polimer o większym ciężarze cząsteczkowym (GUR 1050) ma mniejszą skłonność do wykruszania materiału podczas zarysowania, co przekłada się na wyniki zużycia uzyskane w testach tribologicznych.

Ze wzrostem zastosowanej dawki napromieniowania i odnotowuje się duży spadek zużycia. Zużycie liniowe Z_i (tester T-01) dla polimeru niemodyfikowanego BZ_{50} wynosiło $3,65 \mu\text{m}/\text{km}$, podczas gdy napromieniowanego dawką $6i - 0,86 \mu\text{m}/\text{km}$; podobne zmniejszenie zużycia notowano dla materiału GUR 1020: $BZ_{20} - 4,45 \mu\text{m}/\text{km}$ i $BZ_{20.6} - 1,06 \mu\text{m}/\text{km}$, co stanowi ponad 4-krotne ograniczenie zużycia liniowego (**Rys. 2**).



Rys. 2. Zmiany zużycia liniowego

Fig. 2. Linear wear changes



Rys. 3. Zmiany zużycia masowego

Fig. 3. Mass wear changes

Na testerze T-05 zużycie masowe Z_m dla materiału BZ₅₀ było równe $3,26 \cdot 10^{-2}$ mg/km. Wraz ze wzrostem dawki napromieniowania stwierdzono ponad 3-krotny spadek zużycia (do wartości 1,08) dla przypadku 6-krotnie napromienowanego polietylenu, natomiast dla GUR 1020 odnotowano dla próbki bazowej BZ₂₀ zużycie $3,80 \cdot 10^{-2}$ mg/km, a dla przypadku BZ_{20,6} – $1,47 \cdot 10^{-2}$ mg/km (**Rys. 3**). Zmiany zużycia liniowego i masowego dla polimerów GUR 1020 i GUR 1050 opisano zależnościami (5–8) o współczynnikach korelacji R dla Z_l (0,99) oraz (0,98) dla Z_m :

$$Z_{l1020} = 1,018 + 3,433e^{(-0,56i)} \quad [\mu\text{m}/\text{km}] \quad (5)$$

$$Z_{l1050} = 0,539 + 3,204e^{(-0,42i)} \quad [\mu\text{m}/\text{km}] \quad (6)$$

$$10^{-2}Z_{m1020} = -1,20 + 5,16^{(-0,12i)} \quad [\text{mg}/\text{km}] \quad (7)$$

$$10^{-2}Z_{m1020} = 0,63 + 2,71^{(-0,32i)} \quad [\text{mg}/\text{km}] \quad (8)$$

gdzie: i – krotność dawki napromieniowania.

WNIOSKI

- Poprawa właściwości mechanicznych w wyniku modyfikacji radiacyjnej została udokumentowana wynikami mikrotestów. Stwierdzono wzrost twardości i modułu sprężystości, proporcjonalny do zastosowanej dawki napromieniowania.
- Badania tribologiczne polietylenów GUR 1020 i GUR 1050 wykazały ok. 4-krotne zmniejszenie zużycia liniowego oraz około 3-krotny spadek zużycia masowego po sześciokrotnym napromieniowaniu dawką 26 kGy.
- Polietylen GUR 1050 charakteryzuje się w całym przedziale badań średnio około 20% niższym zużyciem liniowym i około 27% mniejszą wartością zużycia masowego w porównaniu z GUR 1020.

LITERATURA

1. Greer K.W., Hamilton J.W.: Polyethylene wear in orthopedics. J&JP, Inc 1994.
2. Premnath V., Bellare A., Merrill E.W., M. Jasty M., Harris W.H.: Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air. *Polymer* 40 (1999) 2215–2229.
3. 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.
4. 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.
5. ISO 7206 (1996): Implants for surgery – Partial and total hip joint prostheses.
6. Cybo J., Maszybrocka J., Barylski A., Kansy J.: Resistance of UHMWPE to plastic deformation and wear and the possibility of its enhancement through modification by radiation, *Journal of Applied Polymer Science* 2012, DOI: 10.1002/app.36573.
7. Barylski A., Cybo J., Maszybrocka J., Czaja P.: Wpływ modyfikacji radiacyjnej elektronami na deformację plastyczną, właściwości mechaniczne oraz zużycie polietylenu GUR 1050, stosowanego na panewki endoprotez, *Tribologia* 5 (2011); 11–20.

Summary

Radiation modification was conducted in order to increase the resistance of GUR 1020 and GUR 1050 polyethylenes to plastic deformation and abrasive wear. Electron irradiation of 26-156 kGy dose was applied.

It was determined that the hardness and longitudinal elasticity module increase along with the increase in the dose of radiation. It was also found that GUR 1050 (of a molecular weight of $9.2 \cdot 10^6$ g / mol) is characterised by a 1.86 times greater resistance to permanent deformation. This indicates a close relationship between the properties of polymers and molecular weight, which for the GUR 1020 is $5 \cdot 10^6$ g/mol. This is corroborated by

a lower value of tribological wear of GUR 1050 compared to GUR 1020, which already exceeds 20% in the initial state of polymers.

Tribological tests conducted on the T-05 and T-01 testers have shown that electron irradiation (6×26 kGy) of both polymers result in a four-fold reduction in wear as compared to unmodified polyethylenes.

The obtained results demonstrate the effectiveness of radiation modification, which promises the possibility of extending the service life of endoprosthesis cups.