

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

WPLYW MODYFIKACJI RADIACYJNEJ I TERMICZNEJ NA WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNE POLIETYLENU GUR 1050

THE INFLUENCE OF RADIATION AND THERMAL MODIFICATION ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF GUR 1050 POLYETHYLENE

Słowa kluczowe:

polietylen UHMW, modyfikacja radiacyjna, obróbka termiczna, twardość, moduł sprężystości, zużycie liniowe

Key words:

UHMW polyethylene, radiation modification, thermal treatment, Young's modulus, hardness, linear wear

Streszczenie

W pracy przedstawiono metodę poprawy trwałości eksploatacyjnej UHMWPE przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej odporności oksydacyjnej polimeru. Materiał wyjściowy GUR 1050 (Poli Hi Solidur Medi TECH) został poddany sekwencyjnemu procesowi, który składał się z etapu modyfikacji radiacyjnej

* Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, fax 32 368-95-72, e-mail: joanna.maszybrocka@us.edu.pl.

oraz obróbki termicznej. Ocenę skuteczności zastosowanej metody przeprowadzono za pomocą badań mikromechanicznych oraz testów tribologicznych na testerze T-01 (polimer/stop Vitalium). Stwierdzono nieznaczne zmniejszenie się charakterystyk mikromechanicznych (twardość i moduł Younga) wariantów poddanych sekwencyjnemu procesowi modyfikacji w stosunku do tylko napromieniowanych. Wyniki testów tribologicznych wykazują jednak wzrost odporności na zużycie w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym i jej niezmienną wartość w stosunku do polimeru napromieniowanego.

WPROWADZENIE

Korzystna kombinacja właściwości UHMWPE, tj. dobra biogodność biologiczna, duża wytrzymałość mechaniczna, niski współczynnik tarcia sprawiają, że polimer ten jest powszechnie wykorzystywanym materiałem do produkcji elementów łożyskowych endoprotez stosowanych w całkowitej alloplastyce stawów [L. 1]. Długotrwała eksploatacja implantu polietylenowego w organizmie jest uwarunkowana przez wiele czynników, z których za najistotniejszy uważa się podatność polietylenu na zużywanie tribologiczne. Powstające w trakcie procesu tarcia produkty zużycia mogą doprowadzić do rozległej osteolizy, a w konsekwencji do obluźniania endoprotezy i konieczności zabiegu reimplantacji [L. 2]. Skuteczną metodą podwyższenia odporności na zużywanie tribologiczne jest modyfikacja polimeru UHMWPE za pomocą promieniowania gamma lub elektronowego [L. 3]. Powstające wiązania poprzeczne usztywniają łańcuch główny polimeru i korzystnie zmieniają jego właściwości: wzrasta wytrzymałość mechaniczna, odporność cieplna, twardość i odporność na zużywanie tribologiczne. Obecność tlenu podczas napromieniowania wpływa na ilościowe i jakościowe efekty procesu modyfikacji. W przypadku implantów polietylenowych procesy postradiacyjne z udziałem tlenu prowadzą do degradacji budowy i zmian właściwości mechanicznych materiału [L. 4]. Uwzględniając te fakty, niezbędnym kierunkiem badań jest taki dobór czynników kształtujących, aby w jak największym stopniu ograniczyć efekt degradacji.

CEL I MATERIAŁ BADAŃ

Celem pracy jest zbadanie wpływu modyfikacji radiacyjnej i termicznej na zmiany właściwości funkcjonalnych polietylenu GUR 1050 i stwierdzenie czy zastosowanie sekwencyjnej procedury kształtowania zapewnia wzrost odporności na zużycie tribologiczne przy jednoczesnym zabezpieczeniu polimeru przed oksydacją.

Materiał wyjściowy stanowił polietylen GUR 1050 (Poly Hi Solidur Medi TECH), który jest powszechnie wykorzystywany do produkcji elementów łożyskowych endoprotez. Napromieniowanie materiału wiązką elektronów (energia 10 MeV) o różnej wartości dawki (0,2×26 kGy, 4×26 kGy, 6×26 kGy) umożli-

wiło uzyskanie wariantów o zmiennym stopniu usieciowania. Przygotowano i porównano dwie grupy próbek: poddane tylko modyfikacji radiacyjnej oraz po procesie sekwencyjnym, który składał się z etapu napromieniowania wiązką elektronów i obróbki termicznej (150°, 2 h).

METODYKA BADAŃ

Pomiary właściwości mikromechanicznych wykonano za pomocą urządzenia Micron-Gamma. Zastosowano wgłębnik Berkovich'a o kącie piramidy 65°, nacisk 1 N, prędkość narastania obciążenia i odciążania 1 N/min, czas wytrzymania próbki pod maksymalnym naciskiem 15 s. Twardość wyznaczono jako stosunek maksymalnej siły obciążającej wgłębnik do rzeczywistej powierzchni odcisku pod odciążeniem. Wielkość powierzchni określano na podstawie geometrii penetratora i wielkości zagłębienia. Zgodnie z metodą Olivera-Phara moduł Younga wyznaczano, uwzględniając nachylenie stycznej do początkowej części krzywej odciążenia. Zarejestrowana krzywa obciążenie-odciążenie stanowiła źródło informacji o podatności do odkształcenia materiału i pozwoliła na wyznaczenie takich parametrów jak W_t – całkowita praca indentacji, W_{sp} – praca odkształcenia sprężystego, W_{pl} – praca odkształcenia plastycznego. Wytrzymując podczas testu indentacji próbki UHMWPE pod maksymalnym obciążeniem przez $t = 15$ s dokonano zarazem oceny skłonności materiału do płynięcia Δh .

Do badań tribologicznych wykorzystano stanowisko trzpień-tarcza T-01 (produkcji ITeE – PIB). Jako przeciwpróbkę dla polietylenowych elementów wybrano stop Vitalium. Powierzchnię przygotowano zgodnie z wytycznymi normy ISO 7206-2. Badania przeprowadzono na drodze tarcia 68 km przy prędkości poślizgu 0,1374 m/s. Zastosowano obciążenie węzła tarcia o wartości 2 MPa. 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.

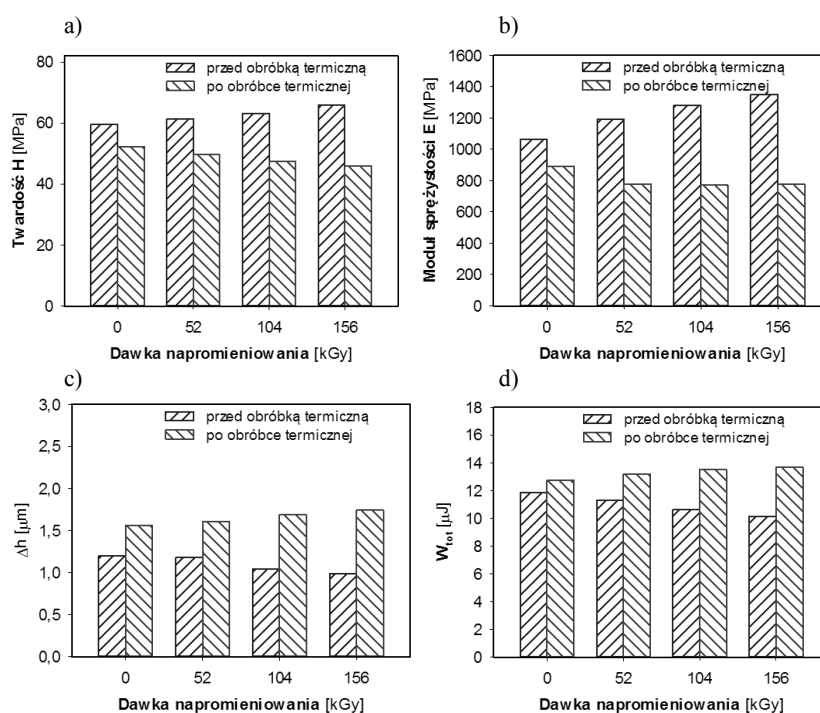
Badania spektroskopowe wykonano za pomocą spektrometru podczerwonego ATI Mattson Infinity FTIR 60 wyposażonego w mikroskop. Przygotowane ścinki badane były metodą transmisyjną. Rejestrowano całe widmo w zakresie $630\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 4 cm^{-1} i liczbą skanów 128. Na podstawie zebranych widm obliczany był tzw. współczynnik oksydacji W_o , zdefiniowany jako:

$$W_o = \frac{A_{1650 \text{ do } 1800 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1420 \text{ do } 1550 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

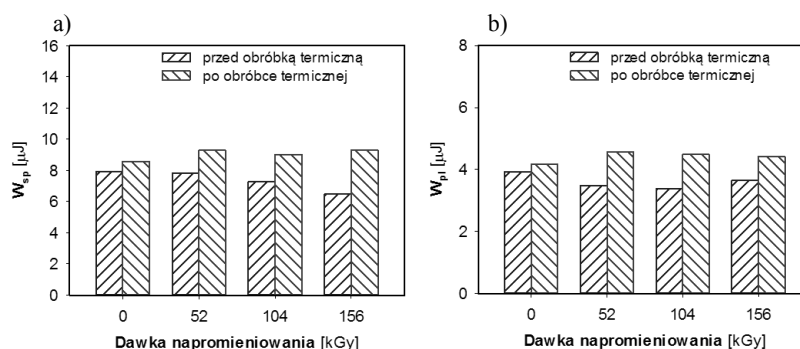
gdzie: $A_{1650 \text{ do } 1800 \text{ cm}^{-1}}$ – integralna absorbancja grup ketonowych, aldehydowych, estrowych i karboksylowych, w paśmie pomiędzy 1650 i 1800 cm^{-1} ,
 $A_{1420 \text{ do } 1550 \text{ cm}^{-1}}$ – integralna absorbancja pasma 1420–1550 cm^{-1} odpowiadającego drganiom grup metylowych i metylenowych (zakłada się, że ich koncentracja nie zmienia się wskutek procesu starzenia).

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Napromieniowanie wiązką elektronów skutkuje wzrostem twardości i modułu sprężystości badanych odmian polietylenu, zależnym od zastosowanej dawki napromieniowania (**Rys. 1a, b**). Ograniczona zostaje również w niewielkim stopniu zdolność do pełzania, co przejawia się zmniejszeniem przyrostu głębokości penetracji pod obciążeniem Δh (**Rys. 1c**). Wzrost dawki napromieniowania wywołuje ponadto zmniejszenie wartości pracy indentacji W_{tot} (**Rys. 1d**) i jej składowych W_{sp} i W_{pl} , co jest szczególnie istotne w przypadku ograniczenia podatności polimeru do odkształcenia trwałego podczas działania obciążeń eksploatacyjnych (**Rys. 2a, b**).

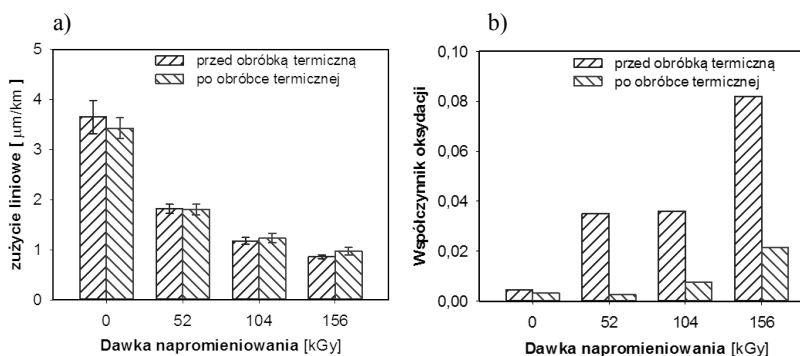


Rys. 1. Charakterystyka mikromechaniczna próbek GUR 1050 przed i po obróbce termicznej
 Fig. 1. Micromechanical characteristics of GUR 1050 before and after thermal treatment



Rys. 2. Charakterystyka mikromechaniczna próbek GUR 1050 przed i po obróbce termicznej
 Fig. 2. Micromechanical characteristics of GUR 1050 before and after thermal treatment

Zastosowanie obróbki termicznej po procesie modyfikacji radiacyjnej GUR 1050 skutkuje zmniejszeniem twardości i modułu sprężystości w stosunku do próbek tylko napromieniowanych (**Rys. 1a, b**). Przyrost głębokości penetracji pod obciążeniem Δh sugeruje nieznaczne zwiększenie podatności polimeru do pełzania (**Rys. 1c**). Włączenie obróbki termicznej do procesu modyfikacji GUR1050 spowodowało zwiększenie wartości pracy indentacji W_{tot} (**Rys. 1d**) i jej składowych W_{sp} i W_{pl} (**Rys. 2a, b**). Może to skutkować większą podatnością polimeru do odkształcenia podczas działania obciążeń eksploatacyjnych, a tym samym zmianą mikromechanizmu zużycia, co udokumentowano w pracy [L. 5].



Rys. 3. Zmiany zużycia liniowego a) oraz stopień oksydacji próbek b) GUR 1050 przed i po obróbce termicznej

Fig. 3. Linear wear changes a) and oxidation index b) of GUR 1050 before and after thermal treatment

Wyniki testów tribologicznych wykazują zachowanie prawie identycznej odporności na zużycie w odmianach polimeru modyfikowanego radiacyjnie oraz wariantów napromieniowanych i poddanych obróbce termicznej (**Rys. 3a**). W obu przypadkach wraz ze wzrostem zastosowanej dawki napromieniowania

odnotowano spadek zużycia. Zużycie liniowe Z1 (tester T-01) dla polimeru niemodyfikowanego GUR1050 wynosiło 3,65 $\mu\text{m}/\text{km}$, dla napromieniowanego dawką 156 kGy – 0,86 $\mu\text{m}/\text{km}$, a dla napromieniowanego dawką 156 kGy i poddanego obróbce termicznej – 0,95 $\mu\text{m}/\text{km}$.

Stopień oksydacji próbek poddanych obróbce termicznej po napromienowaniu jest znacznie niższy (**Rys. 3b**), co sugeruje, że zabieg ten powoduje wygaszanie wolnych rodników wytworzonych przez naświetlanie.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań potwierdzają skuteczność modyfikacji radiacyjnej w zakresie poprawy właściwości mechanicznych (H, E) oraz odporności na zużycie ściernie. Badania stopnia oksydacji jednoznacznie wskazują jednak na konieczność włączenia do procesu modyfikacji czynnika zapobiegającego oksydacji próbek polimerowych. Zastosowanie modyfikacji sekwencyjnej (w postaci modyfikacji radiacyjnej i obróbki termicznej) stanowi niezbędny kompromis pomiędzy zapewnieniem odpowiedniej odporności oksydacyjnej polimeru a zachowaniem właściwości mechanicznych i odporności materiału na zużycie. Odnotowane zmiany właściwości funkcjonalnych polimeru GUR 1050 są konsekwencją ewolucji morfologii polimeru wywołanej przez napromienowanie polimeru wiązką elektronów i zastosowanie obróbki termicznej. Uzyskane rezultaty przedyskutowano w kontekście badań strukturalnych i morfologicznych w pracy [L. 6].

LITERATURA

1. Brach Del Prever E.M., Bistolfi A., Bracco P., Costa L.: UHMWPE for arthroplasty: past or future? *J Orthop Traumatol.* 10 (2009) 1–8.
2. Atkins G.J., Haynes D. R., Howie D.W., Findlay D.: Role of polyethylene particles in peri-prosthetic osteolysis: A review. *World J Orthop.* 10 (2011) 93–101.
3. Streicher R.M.: Highly Cross-Linked Polyethylenes. *Tribology in Total Hip Arthroplasty.* Springer (2011) 61–70.
4. Costa L., Carpentieri I., Bracco P.: Post electron-beam irradiation oxidation of orthopaedic UHMWPE. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1695–1703.
5. Maszybrocka J., Cybo J., Barylski A.: The evaluation by means of microindentation and sclerometry of changes of properties after electron beam irradiation of GUR 1050. *Tribologia* 43 (2012) 23–29.
6. Maszybrocka J., Cybo J., Barylski A., Czaja P.: Changes in UHMWPE Morphology and Structure After Irradiation with an Electron Beam and Thermal Treatment. 8th International Conference Mechatronic Systems and Materials 2012 [w druku].

Summary

This paper presents a method of improving the operational durability of UHMWPE, while ensuring high oxidation resistance of the polymer. The initial material, GUR 1050 (Poly Hi Solidur Medi TECH), underwent a sequential process consisting of a stage of modification through radiation, and a stage of thermal processing. The assessment of the effectiveness of the applied method was performed using micromechanical examination and tribological tests using a T-01 (polymer/Vitalium alloy) tester. It was found that there was a slight decrease in the micromechanical characteristics (hardness and Young's modulus) for the variants subjected to the sequential modification process compared to the variants only irradiated. However, the tribological test results show an increase in resistance to wear compared to unmodified material, and unchanged resistance to wear compared to the irradiated polymer.

