

twierdzono jego prawidłowe funkcjonowanie podczas symulacji obciążeniowych. Pomimo iż pierwsze, przetestowane na wytrzymałość kompozycje hydrożelowe okazały się zbyt miękkie, wydaje się, że poszukiwania podążają w dobrym kierunku, a rezultaty symulacji numerycznych wykazują znaczącą zgodność z wynikami testów przeprowadzanych przez innych naukowców na naturalnych ludzkich dyskach.

W oparciu o uzyskane wyniki planuje się wykonanie serii nowych, wytrzymalszych kompozycji hydrożelowych.

Wykonane badania przeprowadzone były pod kątem przyszłych zastosowań medycznych, a ich rezultaty mają uzupełnić obecną wiedzę na temat systemów implantacyjnych dla kręgosłupa ludzkiego.

ANALIZA PRZYCZYŃ PRZEDWCZESNEGO ZUŻYCIA POLIETYLENOWYCH PANEWEK ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

WOJCIECH BALCEROWIAK*, JANUSZ OTFINOWSKI**
ANDRZEJ PAWELEC***

*LABORATORIUM TERMOANALITYCZNE INSTYTUTU CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ, KĘDZIERZYN-KOŹLE,

**KLINIKA TRAUMATOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO, KRAKÓW

***KLINIKA ORTOPEDII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO, KRAKÓW

Streszczenie

Metodą DSC badano stopień krystaliczności polietylenu z nowych i przedwcześnie uszkodzonych panewek endoprotez stawów biodrowych. Stwierdzono, że w panewkach uszkodzonych jest on istotnie wyższy.

Słowa kluczowe: Polietylen, stopień krystaliczności, DSC, endoprotezy stawu biodrowego.

Wprowadzenie

W alloplastyce całkowitej stawu biodrowego stosuje się najczęściej endoprotezy z panewką polimerową wykonaną z polietylenu o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym - UHMWPE [1,2,11]. W piśmiennictwie medycznym pojawia się coraz więcej publikacji opisujących przypadki przedwcześniego zużycia polietylenowych panewek, połączonego często ze złamaniem i rozkawałkowaniem polietylenu [3,5,6,7,8,9,10]. Jako możliwe przyczyny przedwcześniego zużycia i uszkodzenia panewek przyjmuje się na ogół wadliwą implantację endoprotezy, uraz przekraczający wytrzymałość materiału, wady konstrukcyjne panewki oraz wady materiałowe polietylenu. W większości opisywanych przypadków udaje się jednak wykluczyć niewłaściwą implantację, jak również uraz, jako przyczyny uszkodzenia polietylenowych panewek. Można więc podejrzewać, że w tych przypadkach przyczyną przedwcześniego zużycia panewek może być ich wada materiałowa.

Aby to wyjaśnić postanowiliśmy przeprowadzić badania wewnętrznej struktury krystalicznej polietylenu - PE -

INQUIRY INTO THE REASONS FOR PREMATURE WEAR OF POLYETHYLENE CUPS IN HIP PROSTHESES

WOJCIECH BALCEROWIAK*, JANUSZ OTFINOWSKI**
ANDRZEJ PAWELEC***

*THERMAL ANALYSIS LAB. OF THE INSTITUTE OF HEAVY ORGANIC SYNTHESIS, KĘDZIERZYN-KOŹLE,

** TRAUMATOLOGY DEPARTMENT OF THE JAGIELLONIAN UNIVERSITY MEDICAL COLLEGE, KRAKÓW

***ORTHOPAEDICS DEPARTMENT OF THE JAGIELLONIAN UNIVERSITY MEDICAL COLLEGE, KRAKÓW

Abstract

DSC was employed to study crystallinity of PE from new and prematurely worn out cups of hip prostheses. Much higher degrees of crystallinity were found in the worn out cups.

Keywords: Polyethylene, Degree of crystallinity, DSC, Hip joint prostheses.

Introduction

Most of the endoprostheses used in total hip arthroplasty have polymer cups made of very high-density polyethylene - UHDPE [1,2,11]. In a growing number of publications reported is excessive, premature mechanical wear of the polyethylene cups [3,5,6,7,8,9,10]. There may be several reasons for the premature wear: incorrect implantation of the endoprosthesis, trauma exceeding the strength of material, structural failure of the cup and material failure of polyethylene.

However, in the majority of reported cases incorrect implantation of the hip prosthesis and/or patient's excessive physical activity have been ruled out as the causes of cup damage. It is very probable that the damages of polyethylene cups are due to the failure of material itself.

Therefore we have decided to examine the internal crystalline structure of the polyethylene- PE - derived from new, unused cups and from the used, damaged ones (prematurely worn out, cracked or broken) retrieved from

pochodzącego z nowych, nieużywanych dotąd panewek oraz z panewek przedwcześnie zużytych (nadmiernie wytartych, pękniętych lub złamanych), które usunięto od chorych podczas operacji rewizyjnych stawów biodrowych.

Wyniki tych badań przedstawiamy poniżej.

Założenia badawcze

Wady panewki polietylenowej dotyczyć mogą jej cech konstrukcyjnych i/lub materiałowych. Doświadczalna weryfikacja hipotezy o wadach materiałowych (polietylenu) jako przyczynie przedwczesnego zużycia się panewki może być przeprowadzona na podstawie badania materiału zużytej (uszkodzonej) panewki. Cechy materiału polimerowego pochodzącego z usuniętych od chorych panewek polietylenowych można określać na podstawie:

- retrospektywnego wnioskowania o stanie materiału (PE) pierwotnego na podstawie stanu materiału polimerowego z panewek przedwcześnie zużytych,

- porównania cech / właściwości PE z panewek przedwcześnie zużytych i nowych,

Przystępując do badań braliśmy pod uwagę :

- niemożliwość zbadania PE z panewek zużywających się "prawidłowo", ze względu na niedostępność materiału z tych ostatnich,

- jakie cechy i właściwości PE są możliwe do określenia przy użyciu metod i technik pomiarowych właściwych do zastosowania w badaniu małych próbek PE .

Cechą fizyczną polimeru, którą można oznaczyć w małych próbkach, bez jakiegokolwiek (poza pobraniem próbki analitycznej) ich przygotowania, jest stopień krystaliczności, szczególnie wtedy, gdy określa się go metodami kalorymetrycznymi, a szczególnie metodą DSC [4]. Zdefiniowany on jest wówczas jako stosunek ciepła topnienia badanej próbki polimeru, i ciepła topnienia fazy krystalicznej tego polimeru, (oznaczanego w tym samym zakresie temperatur) [4]:

$$w_{c,h} = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{t,c}} \quad (1)$$

Postanowiliśmy zbadać/oznaczyć stopień krystaliczności, metodą DSC, próbek PE z panewek przedwcześnie zużytych i nowych, w ich stanie oryginalnym (dostępnym), tj. bez normowania ich historii termicznej oraz oszacować parametry rozkładu tej cechy w poszczególnych populacjach próbek. Badanie to miało ustalić czy stopień krystaliczności PE w panewkach przedwcześnie zużytych jest równy czy różny od stopnia krystaliczności PE w panewkach nowych.

Materiał i metodyka

Zbadano 130 próbek PE o wadze 5 mg, pobranych z 48 nowych panewek polietylenowych podczas ich pierwotnej implantacji chirurgicznej oraz 38 próbek PE, o tej samej wadze, pochodzących z 14 przedwcześnie zużytych panewek polietylenowych, usuniętych od chorych podczas operacji rewizyjnych stawu biodrowego. Okres implantacji badanych panewek polietylenowych wynosił od 10 miesięcy do 4 lat. Wszystkie badane panewki wykonane były z polietylenu o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym UHMWPE Chirulen, DIN 58834.

Aparatura

Stosowano różnicowy kalorymetr skaningowy DSC-30 w systemie termoanalitycznym Mettler TA-4000. Temperaturę i cieplną kalibrację przyrządu przeprowadzano standardowo, wg zaleceń producenta i kontrolowano badając, w ww. warunkach pomiarowych, topnienie indu ($T_t = 156,6^\circ\text{C}$, $\Delta h_t = 28,45 \text{ J/g}$).

the patients at the time of revision surgery.

The results of this research are presented below.

Working assumptions

Generally, the cup may fail in the construction and/or in the material. Experimental verification of the hypothesis of PE (material) failure as the reason for premature wear of the cup is based on examination of the material from the worn out cup. The characteristics of the polymer can be specified on the grounds of:

- retrospective conclusion on the condition of original PE material, based on the condition of PE material retrieved from the prematurely worn out cups,

- comparison of the properties of PE from new cups and from the prematurely worn out ones.

Before the investigation we took into account:

- the fact that examination of PE from the cups worn out 'correctly' was impossible, due to unavailability of such material,

- properties and characteristics of PE possible to determine by methods and measuring techniques applicable in the examination of small samples of PE.

One of the physical properties of polymers, possible to determine in small samples, without any preparation, is the degree of crystallinity, especially in the cases where calorimetric methods are used, such as DSC [4]. The degree of crystallinity is then defined as a ratio of the melting heat of the polymer sample, Δh_t , to the melting heat of the polymer crystalline phase, $\Delta h_{t,c}$ (determined in the same temperature range):

$$w_{c,h} = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{t,c}} \quad (1)$$

The authors decided to find, by DSC, the degree of crystallinity of PE samples from the prematurely worn out cups and from the new, as received ones, i.e. without standardising their thermal history, and to evaluate distribution parameters of that characteristics in the specific sample populations. The objective of this work was to find out whether or not the degree of crystallinity of PE in the prematurely worn out cups is equal to that of PE in the new ones.

Materials and methods

130 samples of PE, each single piece of about 5 mg, taken from 48 new PE cups at the time of their surgical implantation and 38 samples of PE (of the same weight) taken from 14 prematurely worn out cups retrieved from the patients at the time of the revision operations. The periods of implantation of the retrieved cups were from 10 months to 4 years. All the cups were made of Chirulen HDPE up to DIN 58834.

Apparatus

The Mettler DSC-30 differential scanning calorimeter coupled with Mettler TA-4000 Thermal Analysis System was used. The apparatus was calibrated in terms of temperature and heat in a standard manner following manufacturer's instructions, and was controlled by melting of indium in the specified conditions ($T_t = 156.6^\circ\text{C}$, $\Delta h_t = 28,45 \text{ J/g}$).

Method to measure the degree of crystallinity

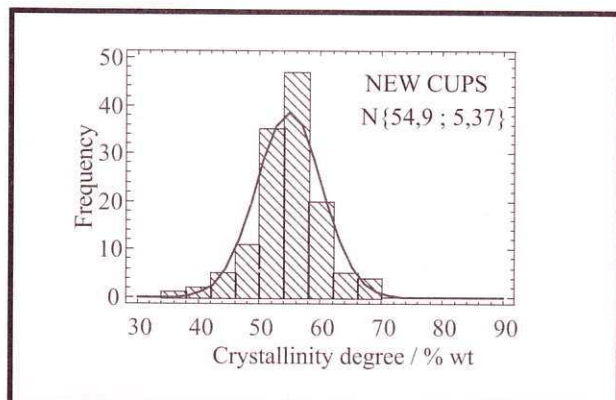
A sample of PE (single piece of about 5 mg) was weighed (with an accuracy of $1\mu\text{g}$) in a standard aluminium

Metodyka pomiaru stopnia krystaliczności

Próbkę PE (w jednym kawałku, o masie około 5 mg) odważano w standardowym tygielku aluminiowym (z dokładnością do $1\mu\text{g}$), który kapslowano przykrywką z małym otworem. Próbkę ogrzewano w różnicowym kalorymetrze skaningowym z szybkością ogrzewania $\beta = 6^\circ\text{C min}^{-1}$, w zakresie temperatur od 30 do 170°C , w dynamicznej atmosferze gazu obojętnego (argonu lub azotu). Ciepło topnienia próbki PE określano całkując endotermiczny pik krzywej DSC ("pik topnienia") w zakresie temperatur $60 \div 55^\circ\text{C}$, w stosunku do linii prostej łączącej punkty graniczne na krzywej DSC. Stopień krystaliczności polimeru obliczano według wzoru (1), przyjmując $\Delta h_{t,c} = 290 \text{ J/g}$.

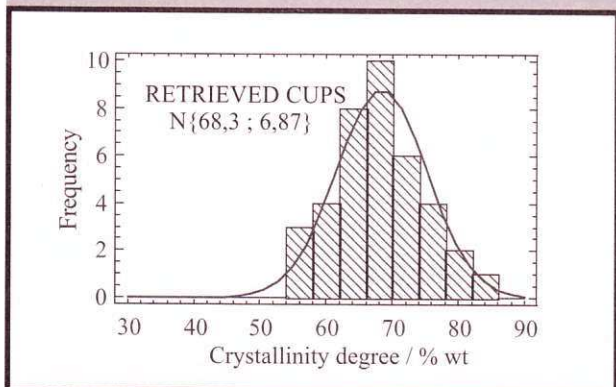
Wyniki

Na podstawie szczegółowej analizy statystycznej wyników pierwotnych, których statystyki pozycyjne przedstawiono w TABELI 1, stwierdzono, że stopień krystaliczności ma w obu populacjach próbek PE rozkład normalny o para-



RYS.1. Stopień krystaliczności polietylenu z nowych panewek.

FIG.1. Degree of crystallinity of PE from new cups samples.



RYS.2. Stopień krystaliczności polietylenu z uszkodzonych panewek.

FIG.2. Degree of crystallinity of PE from retrieved cups samples.

metrach: $N\{54.9; 5.37\}$ dla panewek nowych (RYS.1) i $N\{68.3; 6.87\}$ dla panewek zużytych - (RYS.2).

Analiza stopnia krystaliczności polietylenu pochodzącego z panewek nowych i z panewek używanych wykazuje, że średnia wartość stopnia krystaliczności w panewkach przedwcześnie zużytych, usuniętych od chorych podczas operacji rewizyjnych, wynosząca 68,33 jest wyższa niż w panewkach nowych, gdzie wynosi 54,86 (TAB.1).

pan covered with a cap having a small hole in it. The sample was heated in DSC at a rate $\beta = 6^\circ\text{C min}^{-1}$, in the temperature range from 30 to 170°C , in a dynamic atmosphere (flowing nitrogen or argon). Melting heat of the PE sample was found by integration of the endothermic peak on a DSC curve ("melting peak") in the temperature range $60 \div 155^\circ\text{C}$, in relation to a straight line connecting the limiting points in the DSC line. The degree of crystallinity of the polymer was found from formula (1), assuming $\Delta h_{t,c} = 290 \text{ J/g}$.

Results

Based on detailed statistic analysis of the original results (of which the positional statistics is shown in TABLE1), it was found that the degree of crystallinity in both populations of PE samples had normal distribution with the parameters: $N\{54.9; 5.37\}$ for the new cups (FIG.1) and $N\{68.3; 6.87\}$ for the prematurely worn out ones (FIG.2).

It was found that average values of crystallinity degree for the population of PE samples retrieved from the damaged cups, 68.33 wt%, were clearly higher than those for PE samples from the new cups, 54.86 wt% (TABLE 1).

For both PE sample populations, the distribution of values of crystallinity degree was found to be extraordinarily high: $\sim 37.8 \div 69.2 \text{ wt\%}$ and $\sim 54.5 \div 83.0 \text{ wt\%}$ for the new cups and the damaged ones, respectively (TABLE 1).

Discussion

Mechanical damage of the hip joint endoprosthesis is regarded as a serious complication in total arthroplasty of the hip joint. It destroys the effects of the hip joint operation and entails the necessity to reoperate on the patient. Obviously, the occurrence of such complications makes it necessary to look for the causes which perhaps might be eliminated in order to reduce the probability of further failures.

On examining the cases of premature wear of PE cups, incorrect implantation, traumas, and/or patient's excessive physical activity were ruled out as the causes of the cup damage. On the other hand, it was found that average values of crystallinity of the population of PE samples retrieved from the damaged cups (68.3 wt%) were clearly higher than those for PE samples from the new cups (54.9 wt%). The hypothesis that the average values for both populations are equal was rejected already at a significance level $\alpha = 1 \cdot 10^{-15}$, based on one-sided "t" test.

It should be also emphasised that the distribution of values representing the degree of crystallinity of PE from the new PE cups was found to be exceptionally high ($\sim 37.8 \div 69.2 \text{ wt\%}$) which means that polyethylene used in manufacturing of the cups is not a homogeneous material.

The obtained results show that the most probable cause of the premature damage of the PE cups was diversified internal crystalline structure of polyethylene used in their manufacturing.

Conclusions

1. In the light of the results reported herein, the hypothesis of material failure of PE as the reason for premature wear of the implants must not be rejected.
2. Significant differences in crystallinity degrees of PE in new implants (above 30 wt%) suggest that further improvements are necessary in the manufacturing of PE and its processing.

	PE z nowych panewek PE from new cups	PE z uszkodzonych panewek PE from damaged cups
Ilość próbek Number of samples	130	38
Średnia wartość stopnia krystaliczności Average value	54,86	68,33
Odchylenie standardowe Standard deviation	5,37	6,87
Wartość minimalna Minimum value	37,8	54,5
Wartość maksymalna Maximum value	69,2	83,0
Zakres (max. - min.) Range (max. - min.)	31,4	28,5

TABELA 1. Wyniki pomiarów stopnia krystaliczności PE.

TABLE 1. The results of the measurements of the PE crystallinity.

Dla obu populacji próbek stwierdzono nadspodziewanie duży rozrzut wartości badanej cechy (stopnia krystaliczności): $37,8 \div 69,2$ %wt. w przypadku panewek nowych i $54,5 \div 83,0$ %wt. w przypadku panewek przedwcześnie zużytych (TAB.1).

Omówienie

Mechaniczne uszkodzenie endoprotezy stawu biodrowego stanowi poważne powikłanie alloplastyki całkowitej tego stawu, gdyż niweczy efekty wykonanej operacji i wiąże się z koniecznością reoperacji chorego. Pojawienie się takiego powikłania skłania zawsze do poszukiwania jego przyczyn, aby przez ich eliminację zmniejszyć prawdopodobieństwo wystąpienia podobnych powikłań w przyszłości.

Analizując omawiane przypadki przedwczesnego zużycia panewek polietylenowych wykluczaliśmy, jako przyczyny ich uszkodzeń, wadliwą implantację endoprotez, urazy, jak również zbyt intensywną eksploatację implantowanych stawów. Stwierdziliśmy natomiast wyraźnie wyższą średnią wartość stopnia krystaliczności populacji próbek PE pobranych z panewek, które uległy uszkodzeniu (68,3 %wt.), w stosunku do wartości średniej stopnia krystaliczności populacji próbek PE z panewek nowych (54,9 %wt.). Hipotezę o równości średnich obu porównywanych populacji odrzuciliśmy, na podstawie jednostronnego testu "t", już na poziomie istotności $\alpha = 1 \cdot 10^{-15}$.

Warto również zwrócić uwagę na nadspodziewanie duży rozrzut wartości badanej cechy (stopnia krystaliczności): $\sim 37,8 \div 69,2$ %wt. w przypadku panewek nowych świadczącej o dużej niejednorodności materiału stosowanego w panewkach polietylenowych endoprotez stawu biodrowego.

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że najbardziej prawdopodobną przyczyną przedwczesnego zużycia badanych panewek endoprotez stawów biodrowych była zmiana wewnętrznej struktury krystalicznej polietylenu użytego do ich produkcji.

Wnioski

1. W świetle wyników referowanych badań hipoteza o wadzie materiałowej PE, jako przyczynie nadmiernie szybkiego zużycia się panewek nie może być odrzucona.
2. Duży rozrzut stopnia krystaliczności PE w nowych panewkach (zakres > 30 %wt.) sugeruje konieczność doskonalenia procesów wytwarzania polimeru i technologii (techniki) jego przetwórstwa.

Piśmiennictwo

References

- [1] Boenig H.V.: Structure and properties of polymers. In: Nieldenzu K, Zimmer H, eds. Thieme Editions in chemistry and related areas. Stuttgart, etc; Georg Thieme Publishers, (1973), 140-77.
- [2] Charnley J.: Low Friction Arthroplasty of the Hip. Theory and Practice, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [3] Collins D.N, Chetta S.G, Nelson C.L.: Fracture of the acetabular cup; a case report. J Bone Joint Surg [Am]; 64-A, (1982), 939-40.
- [4] Hay J.N.: Applications of thermal analysis of polymers. In: Charsley EL, Warrington SB, eds. Thermal analysis - techniques and applications. The Royal Society of Chemistry, Cambridge; (1992), 172-4.
- [5] Otfinowski J., Dutka J.: Złamanie panewki polietylenowej jako wczesne powikłanie całkowitej alloplastyki stawu biodrowego. Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol., 56, (1991), 150-4.
- [6] 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.
- [7] Salvati E.A, Wright T.M, Burstein AH, Jacobs B.: Fracture of polyethylene cups: report of two cases. J. Bone Joint Surg [AM]; 61-A, (1979), 1239-42.
- [8] Stuck K.J, Falahee M.H, Brandon C.J.: Fracture of the polyethylene acetabular cup in total hip arthroplasties. Can Assoc Radiol J, 39, (1988), 65-7.
- [9] Weightman B., Isherwood D.P., Swanson S.A.V.: The fracture of ultrahigh molecular weight polyethylene in human body. J. Biomed Mater Res., 13, (1979), 669-72.
- [10] Ziabicki A. (tłum.): Definicje terminów dotyczących polimerów krystalicznych, Polimery, 3, (1993), 137-40.