

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

**WPLYW MODYFIKACJI PRZEZ ODKSZTAŁCENIE
I NAPROMIENIOWANIE ELEKTRONAMI
NA PODWYŻSZENIE WŁAŚCIWOŚCI
FUNKCJONALNYCH BIOPOLIMERÓW GUR1020
I GUR1050**

**THE INFLUENCE OF MODIFICATION BY DEFORMATION
AND ELECTRON IRRADIATION ON THE ENHANCEMENT
OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF GUR1020 AND GUR1050
BIOPOLYMERS**

Słowa kluczowe:

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

Key words:

UHMW polyethylene, polymer deformation, radiation modification, hardness,
elastic modulus, linear wear

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

Streszczenie

Polietylen GUR1020 i GUR1050, przeznaczony do wytwarzania panewek endoprotez, poddano kształtowaniu metodą ściskania jednoosiowego (do wartości odkształcenia plastycznego $e_f = 0,2$) i sieciowania radiacyjnego (za pomocą wiązki elektronów). Zastosowana sekwencja oddziaływań kształtujących polimery zakładała (przy zachowaniu niewielkiej wartości deformacji e_f) brak efektu stekstrowania fazy krystalicznej, ale nieznaczną orientację fazy lamelarniej w strukturze i wzmocnienie – przez wywołany stan naprężeń – skutków morfologicznych modyfikacji radiacyjnej. Celem zastosowanej metody było znaczne zmniejszenie zużycia tribologicznego polimerów zarówno w stosunku do materiałów wyjściowych, jak i modyfikowanych wyłącznie przez napromieniowanie elektronami.

Stwierdzono dla obu materiałów i porównywanych sposobów kształtowania wzrost twardości i modułu sprężystości wraz z dawką napromieniowania. Wykazano, że zmiany zachodzą z różną intensywnością zależną od rodzaju polimerów, które cechują się prawie dwukrotnie różniącym się ciężarem cząsteczkowym.

Wyniki testów tribologicznych wykazały 11-krotny wzrost odporności na zużycie (liniowe; tester T-01) w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. W odniesieniu do materiału poddanego tylko napromieniowaniu elektronami stwierdzono 2,5–3-krotne zmniejszenie zużycia.

WPROWADZENIE I METODYKA BADAŃ

Z myślą o zwiększeniu trwałości zabiegów alloplastyki wprowadzono polimery GUR1020 i GUR1050 o bardzo dużych i prawie dwukrotnie różniących się ciężarach cząsteczkowych. W pracy dążono do udokumentowania wpływu wstępnego odkształcenia plastycznego i napromieniowania strumieniem elektronów na właściwości funkcjonalne, w tym twardość, moduł sprężystości oraz zużycie liniowe [L. 1–6].

Analizowane polimery oznaczono w stanie wyjściowym (bazowym) BZ₂₀ oraz BZ₅₀. Badania prowadzono na próbkach materiałów wyjściowych oraz wstępnie odkształconych do wartości $e_f = 0,2$ (BZO₂₀, BZO₅₀) i napromieniowanych wiązką elektronów (ON_{20,i}; ON_{50,i}). Indeks (20, 50) oznacza badany gatunek polimeru, 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).

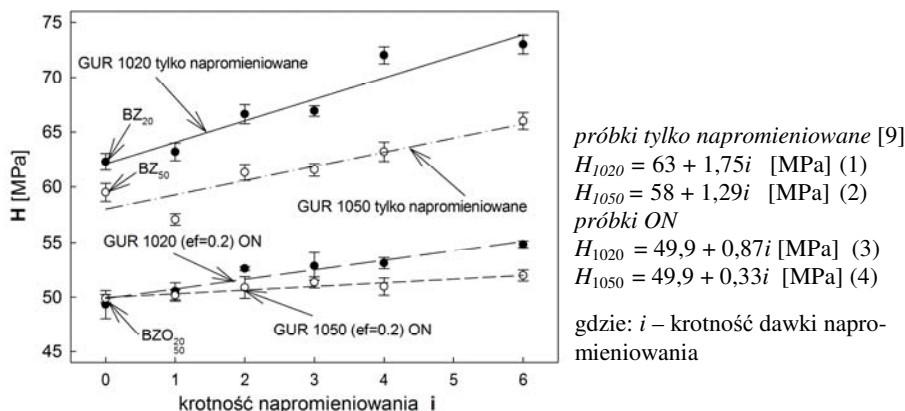
Jednoosiowe ściskanie do wartości $e_f = 0,2$ (w płaskim stanie odkształceń) cylindrycznych próbek wykonano na urządzeniu Instron 1195 z prędkością odkształcenia 5 mm/min w temperaturze pokojowej.

Właściwości mechaniczne polimerów określano na urządzeniu Micron-Gamma. Obciążenie siłą normalną było zgodne z kierunkiem LD odkształconego walca. Testom mikroindentacyjnym poddano powierzchnię czołową odkształconej próbki. 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 [L. 7]. Krzywą odciążenia aproksymowano i objęto analizą 70% jej zakresu. Wyniki pomiarów uśredniano dla 7 odcisków.

Do badań tribologicznych wykorzystano stanowisko trzpień-tarcza T-01 (produkcji ITeE – PIB). Trzpień zostały wycięte z walca o średnicy 25 mm w kierunku prostopadłym do kierunku ściskania LD, tak aby powierzchnia tarcia była równoległa do LD. Jako przeciwpróbkę dla polietylenowych elementów wybrano stop Vitalium (stosowany do wykonania głów endoprotez). Powierzchnię przygotowano zgodnie z wytycznymi normy ISO 7206-2 [L. 8]. Badania przeprowadzono na drodze tarcia 68 km (tester T-01), przy prędkości poślizgu 0,1374 m/s. Zastosowano nacisk w węzle tarcia o wartości 2 MPa (T-01). Jako medium smarujące użyto wody destylowanej. Dozowano 0,6 ml/min w układzie zamkniętym. Zużycie liniowe Z_l na testerze T-01 określano jako różnicę przemieszczenia czujnika przed biegiem i po teście (oraz etapie chłodzenia).

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Porównanie zmian twardości H oraz modułu sprężystości E w funkcji dawki napromieniowania pokazano na Rys. 1 i 2. Analiza wskazuje na wzrost twardości wraz z dawką stosowaną do sieciowania (26–156 kGy). Zmiany twardości dla UHMWPE kształtowanego wyłącznie przez napromieniowanie elektronami [L. 9] oraz przez odkształcenie i napromieniowanie opisano zależnościami (1)–(4) o współczynnikach korelacji 0,94–0,96.

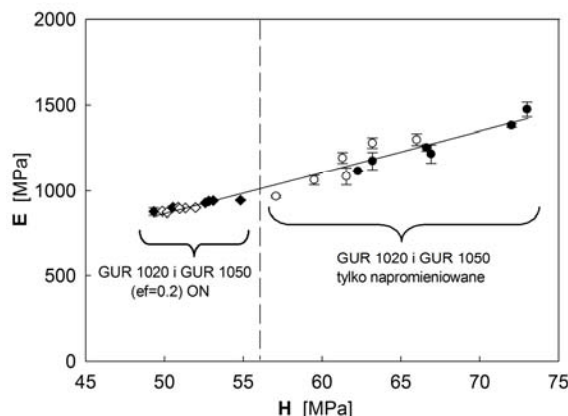


Rys. 1. Zmiany twardości polietylenów

Fig. 1. Hardness changes of polyethylenes

Przedstawionym zmianom twardości można przyporządkować liniową współzależność z modułem sprężystości:

$$E = 24H - 345 \text{ [MPa]} \quad (5)$$

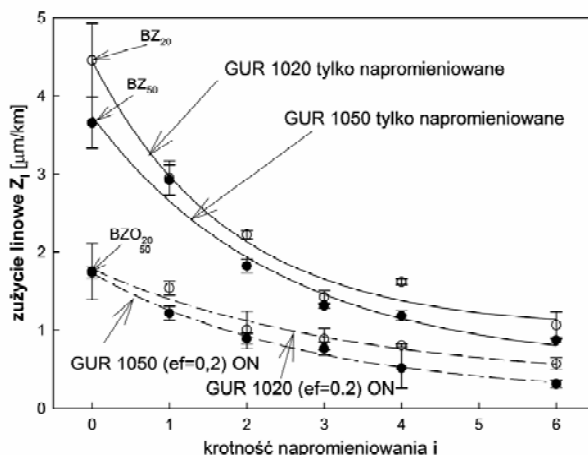


Rys. 2. Moduł sprężystości w funkcji twardości polietylenów

Fig. 2. Elastic modulus as a function of the hardness of polyethylenes

Analiza właściwości tribologicznych polimerów kształtowanych sekwencyjnie (odkształconych i modyfikowanych radiacyjnie) wskazuje na znaczącą poprawę odporności na zużycie. e wzrostem zastosowanej dawki napromieniowania i odnotowuje się duży spadek zużycia. Zużycie liniowe Z_l dla polimeru BZO₅₀ wynosiło 1,75 $\mu\text{m/km}$, podczas gdy napromieniowanego dawką 6i (ON_{50,6}) 0,31 $\mu\text{m/km}$; podobne zmniejszenie zużycia odnotowano dla materiału GUR1020: BZO₂₀ – 1,735 $\mu\text{m/km}$ i ON_{20,6} – 0,57 $\mu\text{m/km}$. Wyniki testów tribologicznych dla tak zmodyfikowanego polietylenu wykazują 11-krotny wzrost odporności na zużycie w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym: zużycie dla materiału BZ₂₀ i BZ₅₀ wynosiło odpowiednio 4,45 $\mu\text{m/km}$ oraz 3,65 $\mu\text{m/km}$. W odniesieniu do materiału poddanego tylko napromieniowaniu elektronami (dawką 26–156 kGy) stwierdzono 2,5–3-krotne zmniejszenie zużycia (**Rys. 3**).

Przedstawione spostrzeżenia w zakresie zmian twardości i zużycia w funkcji dawki napromieniowania wskazują zarazem na zależność obu charakterystyk od ciężaru cząsteczkowego badanych polimerów, a przede wszystkim od metody ich modyfikacji. Należy przypuszczać, że tak duża poprawa odporności na zużycie wynika ze znaczących zmian morfologicznych (np. obniżenia stopnia krystaliczności, ale intensywnego wzrostu gęstości usieciowania), co powoduje w konsekwencji zmianę mikromechanizmu zużycia. W końcowej fazie pozostają badania morfologiczne i sklerometryczne polimerów oraz analiza stereometryczna i morfologiczna powierzchni materiałów po współpracy tribologicznej.



Rys. 3. Zmiany zużycia liniowego polietylenów

Fig. 3. Linear wear changes of polyethylenes

WNIOSKI

- Skuteczność podwyższenia właściwości funkcjonalnych biopolimerów metodą modyfikacji przez deformację i napromieniowanie elektronami jest proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego polietylenu i dawki napromieniowania.
- GUR1020 i GUR1050 wykazuje ok. 11-krotne zmniejszenie zużycia liniowego w porównaniu z materiałem bazowym oraz 2,5–3-krotne obniżenie zużycia w stosunku do materiału tylko modyfikowanego radiacyjnie.
- Polietylen GUR1050 charakteryzuje się około 1,2–1,8-krotnie niższym zużyciem liniowym w porównaniu z GUR1020 w zależności od dawki napromieniowania.
- Interpretacja tak dużej poprawy odporności na zużycie wymaga kompleksowych badań biopolimerów metodami morfologicznymi, sklerometrycznymi i stereometrycznymi (w toku realizacji).

LITERATURA

1. Greer K.W., Hamilton J.W.: Polyethylene wear in orthopedics. J&JP, Inc 1994.
2. Cybo J., Maszybrocka J., Duda P., Bartczak Z., Barylski A., Kaptacz S.: Properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene with a structure modified by plastic deformation and electron-beam irradiation, „Journal of Applied Polymer Science 2012, DOI: 10.1002/app.36572.
3. Cybo J., Duda P., Maszybrocka J.: Zmiany zużycia tribologicznego polietylenu na panewki endoprotez w następstwie kształtowania budowy polimeru przez odkształcenie plastyczne i napromieniowanie elektronami. Tribologia 2006; 3: 35–46.

4. 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.
5. Edidin A.A., Rimnac C.M., Kurtz S.M.: Mechanical behaviour, wear surface morphology and clinical performance of UHMWPE acetabular components after 10 years of implantation. *Wear* 2001 (2005) 152–158.
6. Ohta M., Hyon S.H., Tsutumi S.: Control of crystalline orientation to enhance the wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene crystallization cups for artificial joints. *Wear* 255 (2003) 1045–1050.
7. Oliver W.C., Pharr G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 1992; 7(6): 1564–1583.
8. ISO 7206 (1996): Implants for surgery – Partial and total hip joint prostheses.
9. Barylski A., Cybo J., Maszybrocka J., Czaja P.: Ocena skuteczności napromieniania wiązką elektronów w aspekcie podwyższania odporności na zużycie polietylenów GUR 1020 i GUR 1050 stosowanych na panewki endoprotez; *Tribologia* 2012 (w druku).

Summary

GUR1020 and GUR1050 polyethylenes, intended for the production of endoprosthesis cups, were subjected to forming by uniaxial compression (up to the value of plastic deformation $e_f = 0.2$), and radiation cross-linking (by means of an electron beam). A slight orientation of the lamellar phase in the structure as well as strengthening – through the induced state of stresses – of morphological effects of radiation modification, and no texturing effect of the crystalline phase had been assumed for the applied sequence of polymer forming interactions (while maintaining a small deformation value e_f). The aim of the applied method was a significant reduction in tribological wear of polymers, both the starting materials and ones modified exclusively by electron irradiation.

An increase in hardness and elasticity modulus along with a radiation dose was found for both materials and the compared methods of forming. It was demonstrated that changes occur with varying intensity depending on the type of polymers, which are characterised by an almost two-fold difference between their molecular weight.

The results of tribological tests showed an 11-fold increase of wear resistance (linear; tester T-01), compared to the unmodified material. Only a 2.5 to 3 fold reduction in wear was found compared to the material subjected to electron irradiation.