

Autorzy na przykładzie radiacyjnego sieciowania polietylenu omawiają zagadnienie modyfikacji polimerowych implantów chirurgicznych za pomocą promieniowania jonizującego. Zwracają uwagę na możliwość korzystnej modyfikacji niektórych materiałów polimerowych przy okazji zabiegu sterylizacji radiacyjnej. W pracy przedstawiono wyniki badań polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej, poddanego działaniu promieniowania elektronowego. Znajomość zmian właściwości mechanicznych w powiązaniu z wynikami badań trybologicznych dają pełniejszy obraz możliwości radiacyjnej modyfikacji polimerów o znaczeniu medycznym. Autorzy celowo pominęli szczegóły dotyczące badań własności mechanicznych, skupiając się na praktycznych wnioskach o znaczeniu medycznym.

**Słowa kluczowe:** polietylen, implanty chirurgiczne, promieniowanie elektronowe, sterylizacja radiacyjna, radiacyjna modyfikacja polimerów.

## Radiacyjna modyfikacja polietylenowych implantów chirurgicznych

*Radiation modification of polyethylene surgical implants*

Marzena Podrez-Radziszewska<sup>1</sup>, Wojciech Głuszewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej

<sup>2</sup>Institut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

### Wstęp

Rozwój chemii radiacyjnej polimerów jest w dużej mierze związany z upowszechnieniem się w praktyce szpitalnej sprzętu medycznego jednorazowego użytku. Produkowane z tanich tworzyw sztucznych wyroby przyczyniły się w znacznym stopniu do wyeliminowania wielu groźnych chorób epidemiologicznych. Poszukiwania metod tzw. zimnej sterylizacji pokazały, że promieniowanie jonizujące nadaje się doskonale do wyjąławiania nieodpornych na podwyższone temperatury wyrobów. Dodatkowo, w odróżnieniu od metod chemicznych wykorzystujących, np. tlenek etylenu, obróbka radiacyjna pozwala wyjąławiać materiał w całej objętości, w opakowaniach jednostkowych i zbiorczych, bez potrzeby przepakowywania. Unikatowe zalety obróbki radiacyjnej spowodowały zapotrzebowanie na odporne radiacyjnie materiały polimerowe. Okazało się jednocześnie, że za pomocą promieniowania jonizującego można korzystnie zmieniać własności wielu polimerów. Było to odkrycie dość nieoczekiwane. Początkowo sądzono bowiem, że promieniowanie to działa wyłącznie destrukcyjnie. Problemem degradującego działania czynników zewnętrznych na polimery, a w szczególności światła UV i widzialnego, zajmuje się również fotochemia. Należy jednak pamiętać, że światło jest pochłaniane przez grupy chromoforowe selektywnie, np. powszechnie stosowanych dodatków ochronnych, bez których polimery byłyby praktycznie bezużyteczne. Natomiast promieniowanie jonizujące działa na wszystkie składniki materiału proporcjonalnie do ich udziałów elektronowych. W praktyce zatem wspomniane fotostabilizatory i antyutleniacze dodawane w niewielkiej ilości są niewidoczne dla promieniowania jonizującego. Ogólnie można powiedzieć, że w wyniku działania promieniowania jonizującego zachodzą zarówno procesy degradacji, jak i sieciowania. Powstawanie wiązań poprzecznych pozwala polepszyć własności mechaniczne materiału. Zjawiska takie są typowe dla tzw. gniazd jednojonizacyjnych powstałych w wyniku odkładania energii pierwszych generacji elektronów wybijanych przez promieniowanie jonizujące. Klasycznym polimerem sieciującym, który zrobił największą jak dotąd karierę komercyjną, jest polietylen (PE). W zeszłym roku minęło dokładnie 50 lat od opublikowania informacji o jego radiacyjnym sieciowaniu.

Powstająca w wyniku wybicia elektronu dziura dodatnia może wędrować wzdłuż łańcucha w poszukiwaniu najdogodniejszego energetycznie miejsca. Migracją pierwotnego uszkodzenia polimeru tłumaczy się dużą wydajność sieciowania i bardzo interesujący efekt ochronny, jaki wykazują w chemii radiacyjnej polimerów związki aromatyczne. Przez procesy degradacji rozumie się pękanie łańcuchów i powstawanie produktów o małym ciężarze atomowym w gniazdach wielojonizacyjnych, które są obszarami nakładania się pojedynczych jonizacji powstałych pod wpływem spowolnionych elektronów o dużym LET (*Linear Electron Transfer*). Powstające w wyniku pęknięcia łańcuchów wolne końce mogą również uczestniczyć w procesie sieciowania typu Y.

W ocenie wpływu promieniowania na właściwości mechaniczne polietylenu dużo miejsca poświęca się jego własnościom trybologicznym [4–7]. Więk-

Modification of surgical implants using the example of radiation processing of polyethylene was discussed. Treatment of some polymer materials carried out in the course of radiation sterilization was described. Investigation results of mechanical properties of irradiated ultra high molecular weight polyethylene were considered in this work. Details of mechanical properties investigation results were skipped to underline significant conclusions from the medical point of view.

**Key words:** polyethylene, surgical implants, electron beam, radiation sterilization, radiation modification of polymers.

szość dostępnych danych literaturowych dotyczących wpływu promieniowania na parametry wytrzymałościowe tej grupy materiałów odnosi się głównie do polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) lub dotyczy bardzo dużych dawek promieniowania [7, 8]. W pracy skupiono się na ocenie wpływu typowych dla obróbki radiacyjnej materiałowych dawek promieniowania w zakresie od 25 do 250 kGy.

### Warunki eksperymentu

Materiał do badań stanowił wykorzystywany w chirurgii implantacyjnej polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) o nazwie handlowej Chirulen, produkowany przez firmę PolyHiSolidur (Niemcy). Próbkę otrzymano w postaci przygotowanej do badań. Napromienianie przeprowadzono w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej za pomocą wiązki przemiatanej liniowego akceleratora elektronów typu LAE 13/9. Obróbkę radiacyjną prowadzono w warunkach swobodnego dostępu powietrza, w temperaturze otoczenia. Energię wiązki (10 MeV) zmierzono za pomocą klina aluminiowego, a średnią moc (8 kW) przy użyciu kalorymetru grafitowego. Próbkę napromieniano dawkami dzielonymi 25 kGy. W ten sposób uniknięto nadmiernego wzrostu temperatury materiału. Ze względu na charakterystyczny kształt rozkładu dawki głębiny pochłoniętego promieniowania, próbki napromieniano w jednej warstwie, mierząc za pomocą folii dozymetrycznej z PCW dawkę powierzchniową i wychodzącą (ich średni stosunek był jak 1 do 1,1). Przy większych dawkach promieniowania próbki obrabano po kolejnym cyklu obróbki radiacyjnej, uzyskując w ten sposób jednorodność napromieniania.

### Omówienie wyników badań właściwości mechanicznych

Jedną z podstawowych metod badań właściwości mechanicznych są badania wytrzymałościowe, w tym statyczna próba rozciągania. Istotną cechą jest również twardość, która charakteryzuje podatność materiału na powstawanie trwałego odkształcenia, podczas oddziaływania skupionego nacisku na jego powierzchnię. Im wyższa twardość, tym mniejsze powstające odkształcenie. Analizując wyniki badań wytrzymałościowych, stwierdzono, że zastosowanie dawki 25 kGy korzystnie wpłynęło na właściwości mechaniczne polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej. Nastąpił wzrost właściwości plastycznych polimeru, przy jednoczesnym podwyższeniu wytrzymałości materiału. Obserwowano również wzrost twardości materiału. Temu zachowaniu towarzyszył wzrost ciepła topnienia polimeru, obserwowany z wykorzystaniem metody DSC. Zachowanie badanego polimeru podczas statycznej próby rozciągania, a w szczególności początkowy wzrost powstającego wydłużenia, wskazuje, że zaobserwowany wraz z dawką napromieniania wzrost entalpii topnienia był efektem zachodzącego sieciowania polimeru. Stwierdzono również, że zbyt wysoka dawka wiązki promieniowania wysokoenergetycznego spowodowała istotne pogorszenie właściwości mechanicznych badanego polietylenu. Dla dawek promieniowania wyższych niż 25 kGy nastąpiło co prawda podwyższenie granicy plastyczności i twardości, ale przy jednoczesnym silnym spadku wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia. Obserwacje mikroskopowe przełomów powstałych w wyniku przeprowadzonych prób rozciągania wykazały utratę właściwości plastycznych polimeru po zastosowaniu dawki promieniowania 250 kGy. Może to powodować wzrost skłonności elementów wykonanych z polimeru do pęknięcia podczas ich eksploatacji.

W przypadku materiałów polimerowych istotną cechą jest również ich podatność na pęcznienie. Im jest ona większa, tym większe są odkształcenia polimeru powstające pod wpływem przyłożonego stałego naprężenia. Przeprowadzono badania podatności na pęcznienie polimeru z wykorzystaniem metody DMTA, poddając próbki materiału zginaniu w czasie 10 min przy stałym obciążeniu równym 5 MPa. Stwierdzono, że wiązania poprzeczne występujące w obszarach bezpostaciowych wywierają znaczny wpływ na zjawisko pęcznienia polimeru, gdyż odporność materiału na pęcznienie wzrasta nawet w wyniku zastosowania niskich dawek promieniowania. W przypadku prowadzenia badań na próbkach poddanych oddziaływaniu promieniowania o dawce 25 kGy odnoto-

wano spadek wartości podatności na pękanie o 9 proc. Badania prowadzone w podwyższonej temperaturze pozwoliły stwierdzić, że wraz ze wzrostem dawki promieniowania zmniejsza się podatność polietylenu na pękanie, jednak jednocześnie polimer staje się bardziej wrażliwy na wzrost temperatury. Zmiana temperatury badania z 310 K na 322 K spowodowała wzrost wartości podatności na pękanie polimeru poddanego dawce promieniowania 25 kGy o 36 proc. i o 50 proc. w przypadku dawki 100 kGy. Dane literaturowe wskazują, że taki wzrost temperatury może nastąpić w węzle tarcia endoprotez stawów. Należy zatem się spodziewać, że każdy wzrost temperatury będzie się wiązał z podwyższeniem skłonności polimeru do pękania. Jednocześnie sprzyjać temu będzie także każde dodatkowe napromieniowywanie polimeru.

Również badania prowadzone z wykorzystaniem metody DMTA wykazały wpływ promieniowania elektronowego na właściwości mechaniczne badanego polietylenu. W wyniku analiz przeprowadzonych metodami dynamicznymi stwierdzono, że w temperaturze 310 K i zakresie niskich częstotliwości (najbliższym zastosowaniom biomedycznym), moduł zachowawczy polietylenu w stanie wyjściowym był na poziomie 950 MPa i wzrastał w wyniku oddziaływania na polimer wiązką elektronów. Pochłonięcie przez polimer dawki 25 kGy spowodowało wzrost parametru  $E'$  o 9 proc. Zastosowanie dawki 250 kGy zwiększyło moduł zachowawczy polimeru o 25 proc.

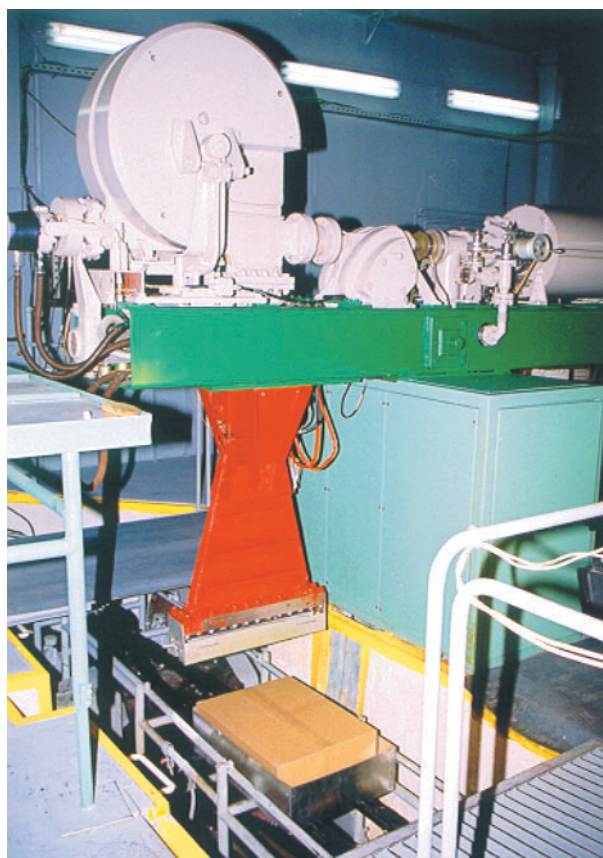
Zaobserwowano, że na mechaniczne właściwości dynamiczne polietylenu istotny wpływ miała częstotliwość obciążania. Przy zmianie częstotliwości obciążania z 0,1 Hz na 100 Hz odnotowano wzrost rzędu 33 proc. modułu zachowawczego. Stwierdzono, że rosnąca z częstotliwością sztywność polietylenu spowodowała jednocześnie obniżenie podatności sprężystej polimeru. Zaobserwowano istotny spadek wartości modułu stratności (o 300 proc.) i współczynnika  $\tan \delta$  (o 500 proc.) z rosnącą częstotliwością odkształcania. Należy zatem oczekiwać, że ze wzrostem częstotliwości obciążania sztucznego stawu w czasie ruchu pacjenta z wszczepioną endoprotezą związane będą gorsze właściwości tłumiące polietylenu i większe przeciążenia przenoszone na kość.

## Podsumowanie

Z omówionych badań wynika, że wiązka elektronów może być bardzo efektywnym narzędziem modyfikacji własności polietylenu. Zmiany wywołane promieniowaniem jonizującym można z jednej strony wykorzystać do uszlachetnienia materiału, z drugiej należy brać je pod uwagę, radiacyjnie sterylizując implanty medyczne. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że dawki promieniowania stosowane do celów technologicznych są o wiele rzędów większe od medycznych. Nie ma zatem zagrożenia, że promieniowanie jonizujące stosowane w diagnostyce i leczeniu może mieć wpływ na pogorszenie jakości implantów. Warto na koniec podkreślić, że stosowane w obróbce radiacyjnej energie elektronów nie większe niż 10 MeV gwarantują, że w wyniku procesów jądrowych nie są indukowane izotopy radioaktywne.

## Piśmiennictwo

1. Głuszewski W, Zagórski ZP. Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych. *Współczesny Onkolog* 2003; 10: 787-90.



**Ryc. 1.** LAE13/9 – liniowy akcelerator elektronów stosowany w opisanych badaniach

**Fig. 1.** LAE13/9 – linear electron accelerator applied in the present study

2. Zagórski ZP, Głuszewski W, Rzymiski WM. Radiacyjna modyfikacja polimerów. *Plastics Review* 2002; 7, 20: 23-28.
3. Zagórski PZ, Głuszewski W. Modyfikacja własności polimerów w procesie sterylizacji radiacyjnej. W: *Przeszczep w walce z kalcem*. Warszawa, 2004: 357-49.
4. Lee KY, Lee KH. Wear of shelf-aged UHMWPE acetabular liners. *Wear* 1999; 225-229, 728-733.
5. Wang YQ, Li J. Sliding wear behavior and mechanism of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Materials Science and Engineering A226* 1998; 155-160.
6. Podrez-Radziszewska M, Lachowicz M, Haimann K, et al. Analiza mikroskopowa mechanizmu zużycia polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej w endoprotezach stawu. *Tribologia* 2005; 2.
7. Oonishi H, Kuno M, Tsuji E, et al. The optimum dose of gamma radiation-heavy doses to low wear polyethylene in total hip prostheses. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1997; 8: 11-8.
8. Charlesby A. *Chemia radiacyjna polimerów*. WNT, Warszawa, 1962.

## Adres do korespondencji

mgr inż. **Wojciech Głuszewski**  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej  
ul. Dorodna 16  
03-195 Warszawa  
tel. +48 22 811 23 47  
faks +48 22 811 15 32  
e-mail: gluszew@ichtj.waw.pl