

ÚJ, MÓDOSÍTOTT UHMWPE PROTÉZISANYAG EREDMÉNYEINEK BEMUTATÁSA

Zsoldos Gabriella, Szabó Tamás

Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Polimermérnöki Tanszék

femzsgab@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A teljes csípőízületi endoprotézisek alapanyagaként az ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) használatos. Az esetek többségében az egész protézis cseréjének a fő oka az UHMWPE-ből készült vápaelem érintkezési geometriájának megváltozása. A normál UHMWPE-molekula szén-szén kovalens ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) kötésekkel épül fel. A csípőprotézis alapanyagául használt UHMWPE átlagos molekulatömege 5–8 millió g/mol. Ez azt jelenti, hogy egy molekulalánc hossza kb. 1 mm. Az UHMWPE jó mechanikai tulajdonságait térháló-sítással tovább javíthatjuk, és egy nagyon erős molekulaszervezetet hozhatunk létre.

Az UHMWPE felületét különböző multifunkcionális monomerrel kezeltük, amelyek a gyakorlatban térháló-sítóként működnek, mint pl. etilén-glikol-dimetakrilát. Ezekkel a monomerekkel például besugárzás hatására ojtásos térháló-sodás játszódik le az UHMWPE-vel.

Különböző anyagvizsgáló módszerekkel – mint pl. RAMAN- és FTIR-spektroszkópia, mechanikai vizsgálatok, mint keménységmérés, tribológia stb. – meghatároztuk az új anyag kémiai szerkezetét és mechanikai tulajdonságait. Közleményünk bemutatja az új, módosított alapanyagban a MetriMed Orvosi Műszergyártó Kft. közreműködésével és segítségével végzett kutatási és mérési eredményeket, amelyek igazolják a térháló-sítás hatékonyságát.

Az általunk előállított új anyag eredményei azt mutatják, hogy kopás szempontjából 35%-kal ellenállóbb az új technológiával készített anyag a normál, ma is használatos technológiával készült protézisanyagnál. Kutatásaink eredményeként egy új technológia született, melyet magyar szabadalom véd.

Kulcsszavak: UHMWPE, kopásállóság, kopolimer

Showing the results of a new modified hip joint material

Abstract

UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) is being generally used as structural material for total hip replacement prosthetics. In most cases the reason for needing replacement of the prosthetics is the distortion of the geometry of the contact surface of the cup made of UHMWPE. The molecule of UHMWPE is made of covalently bonded repeated $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (ethylene) units. The polymers average molecular weight is 5–8 million Daltons, thus the average length of a molecule is about 1mm. The excellent mechanical properties of UHMWPE can be further enhanced by forming covalent bonds between the chains through crosslinking.

During our research we treated the surface of UHMWPE samples with multifunctional monomers, which can act as crosslinking agents (e.g. ethylene-glycol-dimethacrylate). Treatment with

these monomers can result of graft polymerization and crosslinking after initiation by irradiation.

The chemical structure and mechanical properties of the resulting new materials were examined using different testing methods, among others RAMAN and FTIR spectroscopy, mechanical and tribological measurements. In this work we display the results of our collaboration with the Metrimed Medical Instrument Manufacturing Ltd. to produce improved materials and the enhancement in the properties of this structural material.

The produced material shows a 35% improved resistance against wear and deformation compared to the general, unaltered prosthetics materials. As a result of this work a new technology was introduced protected by a Hungarian patent.

Keywords: UHMWPE, wear resistance, copolymer

Bevezetés

A teljes csípőízületi endoprotézisek vápájának alapanyagaként az ultranagy mólsúlyú polietilén (UHMWPE) használatos. Az esetek többségében az egész protézis cseréjének a fő oka az UHMWPE-ből készült vápaelem érintkezési geometriájának megváltozása. Az implantátum élettartamát több hatás együttesen befolyásolja, mint például a páciens súlya, aktivitása és az ízesülő felszín minősége. Többéves fejlesztőmunkánk célja egy olyan módosított UHMWPE anyag, amely hosszabb protézis-élettartamot biztosít a páciensek számára.

A legtöbb cég alkalmaz valamilyen erősítő eljárást ennél az anyagnál, illetve saját fejlesztésű alapanyaga és technológiája van a vápagyártásra, pl. térhálósítás, nagyenergiájú sugárzással való kezelés és hőkezeléses eljárások, amely technológiák kifejezetten csökkentik az alapanyag kopását. A polietilén öregedésének meggátolására az oxigénmentes csomagolás szintén használatos. A leghatékonyabb technológia a polietilén térhálósítása. A normál UHMWPE-molekula szén-szén kovalens ($-CH_2-CH_2-$) kötésekkel épül fel. Az UHMWPE jó mechanikai tulajdonságait térhálósítással tovább javíthatjuk, és egy nagyon erős molekulaszervezetet hozhatunk létre¹.

Az általunk alkalmazott monomerek közül a metil-metakrilát (MMA) manapság széles körben elterjedt mint csontcement alapanyag, a dietilén-glikol-bisz-allil-karbonát (DEGBA) pedig a műanyag napszemüveg és szemüveglencsék alapanyaga, ezek biológiailag inert polimerek.

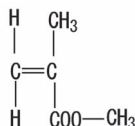
Kísérletek

A monomer penetrációs kísérletek célja, hogy az UHMWPE felületén egy kemény polimerből és az UHMWPE-ből álló – egyébként nem összeférhető – réteget hozzunk létre, amely az UHMWPE tribológiai tulajdonságait javítja.

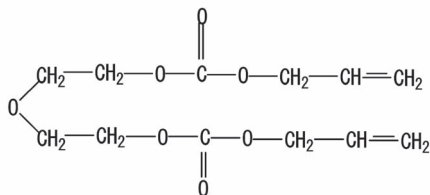
A gyógyászatban már régóta elterjedt a poli-metil-metakrilát orvosi célú használata, ebből készítenek például különböző csontpótló elemeket, valamint a kemény kontaktlencsék alapanyaga is. Tehát Magyarországon is elfogadott, az implantológiában már használatos anyagról van szó. A dietilén-glikol-bisz-allil-karbonát (DEGBA) jobb karcállóságú a PMMA-nál, így mára már a legnépszerűbb szemüveglencse-alapanyag².

A csípőprotézis-beültetéshez is használatos csontcementek is különböző kétkomponensű akrilátszármazékok.

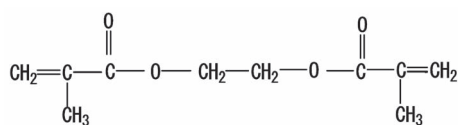
Különböző, az iparban is használatos, valamint térhálósító anyagként alkalmazott monomer akrilátok közül választottunk ki négyfélét, melyeknek az UHMWPE-termékkel lehetséges kopolimerizálódását vizsgáltuk. A metil-metakrilát, dietilén-glikol-bisz-allil-karbonát és etilén-glikol-dimetakrilát monomerek szerkezeti képleteit az 1–3. ábrák tartalmazzák. A kísérletekhez használt monomerek mindegyike láncvégi kettős kötést tartalmaz, ezek nagy energiájú sugárzás (gamma-, elektron-, röntgen-) hatására polimerizálódnak. Az egyfunkciós MMA-ból lineáris polimer keletkezik, a többfunkciós monomerek térhálós rendszert hoznak létre.



1. ábra. Metil-metakrilát (MMA) monomer szerkezeti képlete ($M_w = 102$ g/mol)



2. ábra. Dietilén-glikol-bisz-allil-karbonát (DEGBA) monomer szerkezeti képlete ($M_w = 274$ g/mol)



3. ábra. Etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA) monomer szerkezeti képlete ($M_w = 198$ g/mol)

Elsőként megvizsgáltuk, hogy az UHMWPE mennyi anyagot tud áztatással felvenni az egyes térhálósítókból, ehhez 0,1 mm vékony hárttyákat esztergáltunk RAM-extrúzióval előállított, nagy tisztaságú, protetikai célra gyártott Chirulen rúdból. A minták tömegét analitikai mérleg segítségével meghatároztuk, majd nagy tisztaságú dietilén-glikol-bisz-allil-karbonát, etilén-glikol-dimetakrilát és metil-metakrilát monomerbe helyeztük. A mintákat tömegállandóságig áztattuk, ennek meghatározására 24, 72 és 168 óra elteltével a szárazra törölt minták tömegét ismét lemértük, és a kapott értékekből meghatároztuk a felületre vonatkoztatott elnyelt anyagmennyiségét. A kapott adatokat az 1. táblázat tartalmazza. Azért alkalmaztunk ilyen vékony mintákat, hogy minél gyorsabban telített anyagot kapjunk.

Az UHMWPE a legtöbbet a metil-metakrilátból abszorbeálta, tömegszázalékban mintegy 3,6% MMA-t vett fel, míg DEGBA-ból 0,35%-ot, EGDMA-ból pedig 0,82%-ot.

Ázási idő (h)	Dietilén-glikol-bisz-allil-karbonát			Etilén-glikol-dimetakrilát			Metil-metakrilát		
	Minta-tömeg (mg)	Felvett anyag (mg)	Felvett anyag (mg/cm ²)	Minta-tömeg (mg)	Felvett anyag (mg)	Felvett anyag (mg/cm ²)	Minta-tömeg (mg)	Felvett anyag (mg)	Felvett anyag (mg/cm ²)
0	1579,2			1356,6			1754,0		
24	1585,5	6,3	0,132	1360,3	3,7	0,077	1808,0	54,0	1,137
72	1584,2	5,0	0,105	1363,4	6,8	0,143	1817,2	63,2	1,330
168	1584,7	5,5	0,115	1367,8	11,2	0,236	1817,7	63,7	1,341

1. táblázat. Az áztatott minták felvett anyagmennyiségének meghatározása

A mintákat a budapesti FEMA Kft. LUE típusú elektronágyújával, 20 kGy nagyságú elektronsugárral (β) kezeltük, amely során a második fázis polimerizál és eközben az alpmátrix UHMWPE-vel „kotérhálót” is létesít.

Az MMA-val kezelt mintát WiTec konfokál RAMAN-spektroszkóp segítségével is megvizsgáltuk. A másik két minta esetében nem kaptunk értékelhető eredményt az egy tömegszázaléknál kisebb mennyiségben jelen levő második fázis miatt.

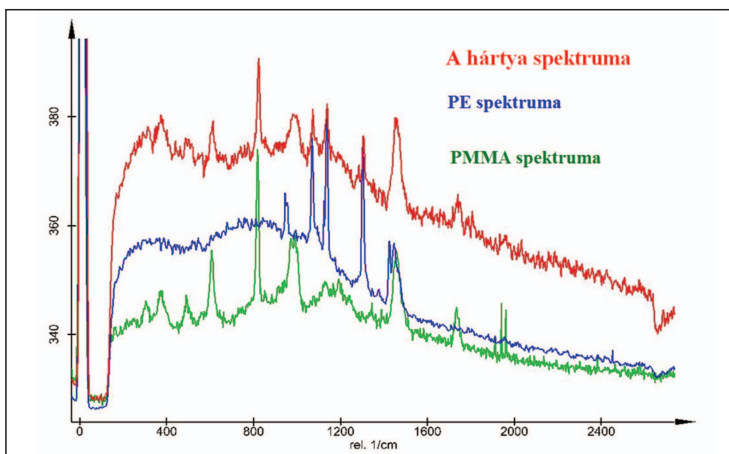
A RAMAN-vizsgálathoz a mintát függőlegesen epoxigyantába ágyaztuk, majd a vizsgálандó felületét megpolíroztuk. A minta spektruma mellé referenciának a tiszta UHMWPE és PMMA spektrumát is beillesztettük. A minta spektrumán jól látható az UHMWPE-re és a PMMA-ra jellemző csúcs is.

A RAMAN-spektroszkóp segítségével mélységi analízist is végeztünk a minta metszetén, amelyen megfigyelhető, hogy az MMA mintegy 50–60 μm mélységig hatol be az UHMWPE

belsejébe. A teljesen fekete területek a tiszta UHMWPE-t jelölik, a világos színek a PMMA koncentrációváltozását mutatják. Minél világosabb a terület, annál több a PMMA mennyisége. A minta felszínén megfigyelhető egy sötét sáv, ugyanis a szárazra törölt minta esetén a besugárzás ideje alatt a felső 1-2 μm -nyi rétegből elpárolog az MMA monomer.

A gödöllői Szent István Egyetem Triboteszter berendezésén végeztük el a penetrációs minták tribológiai méréseit. A vizsgálatokhoz 6 mm átmérőjű, 15 mm magas hengeres próbatesteket készítettünk esztergálással. A penetrálás után 20 kGy elektronsugárral térhálósítottuk a mintákat egy referencia UHMWPE mintával együtt.

A Triboteszter befogófejébe egyesével helyeztük be az előkészített hengereket. A henger aljától 1 mm-re furatot készítettünk, amely segítségével a minta hőmérsékletének változása is detektálható volt. Ennél a berendezésnél a mozgó alkatrész a koptatótárcsa, amely rozsdamentes acélból készült. A tárcsa felületét



4. ábra. Az MMA-val kezelt minta (hártya) RAMAN-spektruma a tiszta PMMA-val és UHMWPE-vel összehasonlítva



5. ábra. MMA-val kezelt UHMWPE minta metszetének RAMAN-spektruma

frissen políroztuk, és a kopásvizsgálat előtt és után is megmértük a felületi érdességét. A kiszámolt terhelések alapján először 20 N erővel terheltek a mintadarabot, a deformáció mértéke ebben az esetben annyira elhanyagolható volt, hogy a terhelést előbb az eredeti kétszeresére (40 N), háromszorosára (60 N), végül hatszorosára (120 N) növeltük. A mintákon először 120 N terheléssel, 0,1 m/s kerületi sebességgel 10000 sec-ig kopásvizsgálatokat végeztünk, melyek eredményeit a 2. táblázat és a 6. ábra mutatja.

10 000 sec	Chirulen + (mm)			
	UHMWPE	DEGBA	EGDMA	MMA
Kopási deformáció	0,103	0,105	0,084	0,088

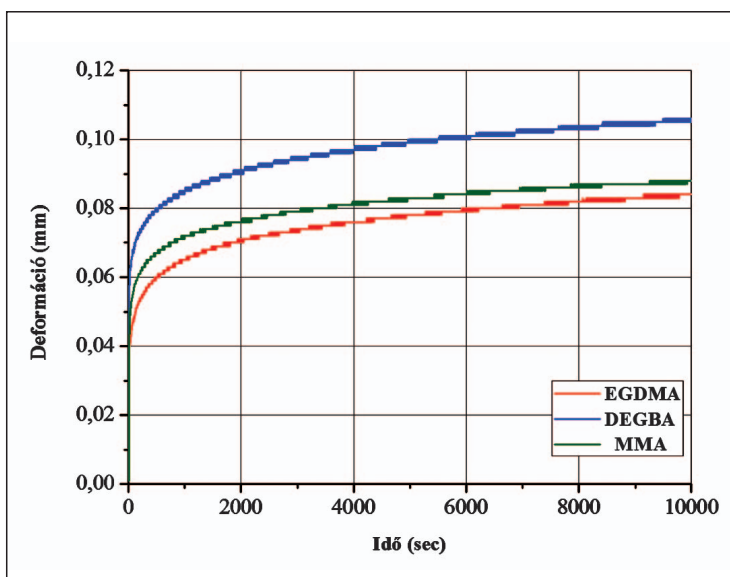
2. táblázat. Triboteszter berendezéssel mért kopási viselkedés

Ellenőrzésként a Miskolci Egyetem Polimermérnöki Tanszékének CSM gyártmányú Pin-on-Disk rendszerű berendezésén is elvégeztük a méréseket. A vizsgálatokhoz 55 mm átmérőjű és 5 mm vastag korongokat készítet-

tünk, melyeket tömegállandóságig tiszta monomerbe áztattunk, majd nagyenergiájú sugárzással polimerizáltunk, térhálósítottunk szintén egy referencia UHMWPE-mintával egyidejűleg.

A vizsgálatok során egy gömb felszínű acél ellentestet (pint) nyomunk állandó erővel a próbatest felszínéhez (disk), miközben a próbatest egyenletes sebességű forgómozgást végez. Az állandó, normális irányú terhelőerőt (F_N) egy tömeg biztosította. A vizsgálat során az ébredő súrlódóerőt folyamatosan regisztráljuk, a kopást utólag határozzuk meg. A mérések száraz körülmények között, kenés alkalmazása nélkül történtek.

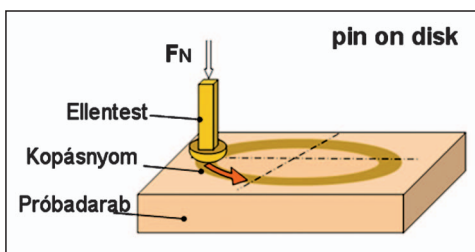
A Pin-on-Disk elrendezésű koptatóberendezésen elvégzett kísérletek paramétereit a 3. táblázatban foglaltuk össze. A Pin anyaga 6Cr100-as króm csapágyacél 6 mm-es átmérőjű polírozott gömbfelülettel, melynek felületi érdessége (r_a) $\sim 0,01 \mu\text{m}$. A terhelő normál erő 10 N volt, a forgási sebesség $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, a mérés ideje 2,78 h. Előzetes számításaink alapján összevetettük a beültetésre kerülő



6. ábra. A különböző monomerekkel kezelt minták tribológiai görbéi

UHMWPE anyagból készülő protézisen ébredő átlagos felületi nyomást és a Pin-on-Disk méréselrendezésén az 1. táblázat paramétereit alkalmazva a kialakuló átlagos felületi nyomást. Számításainkat a Hertz-féle elméletet felhasználva végeztük el. Ha egy átlagos gömb alakú ízületi vápa és az ahhoz csatlakozó acél gömbcsukló méretei $\sim \varnothing 32^{+0,05}_{-0,02}$ és az UHMWPE-vápa anyagának modulusa $E \sim 700$ MPa, Poisson-tényezője $\nu=0,3$, a terhelőerő pedig $F_N \sim 735,75$ N (75 kg), akkor a kialakuló átlagos felületi nyomás mértéke $P_S \approx 0,487$ MPa. A Pauwels-séma szerint egy lábön álláskor a terhelőerő akár a testsúly négyszerese lehet³, ezért a felületi nyomás maximális értéke $P_{MAX} \approx 2$ MPa.

Ezzel szemben a Pin-on-Disk elrendezésén a 3. táblázat adataival és az UHMWPE előbb felsorolt anyagállandóival számolva a kialakuló érintkezési nyomás 21 MPa. Ez azt jelenti, hogy a méréseink során jóval nagyobb koptató terhelésnek tesszük ki a vizsgált anyagokat, mint amekkora azokat a beültetett kör-



7. ábra. A Pin-on-Disk rendszerű mérési elrendezés vázlatja

Az ellentest anyaga:	6Cr100
Az ellentest felületi érdessége:	$r_a = 0,01$ [μm]
A pin átmérője:	$d = 6$ [mm]
A normál erő (F_N):	$F_N = 10$ [N]
A kerületi sebesség:	$v = 10$ [cm/s]
A mérési idő:	$t = 10\,000$ [s] = 2,78 [h]

3. táblázat. A Pin-on-Disk elrendezésű koptatóvizsgálat mérési paramétereit

nyezetükben éri. A számításokhoz szükséges azonban megjegyezni, hogy a kezelésnek kitett UHMWPE anyagok modulusváltozásával a megfelelő nyomási viszonyok is változnak! Figyelembe véve még azt a tényt, hogy száraz súrlódást vizsgáltunk, világossá válik, hogy többszörös biztonsági tényezővel készültek a méréseink.

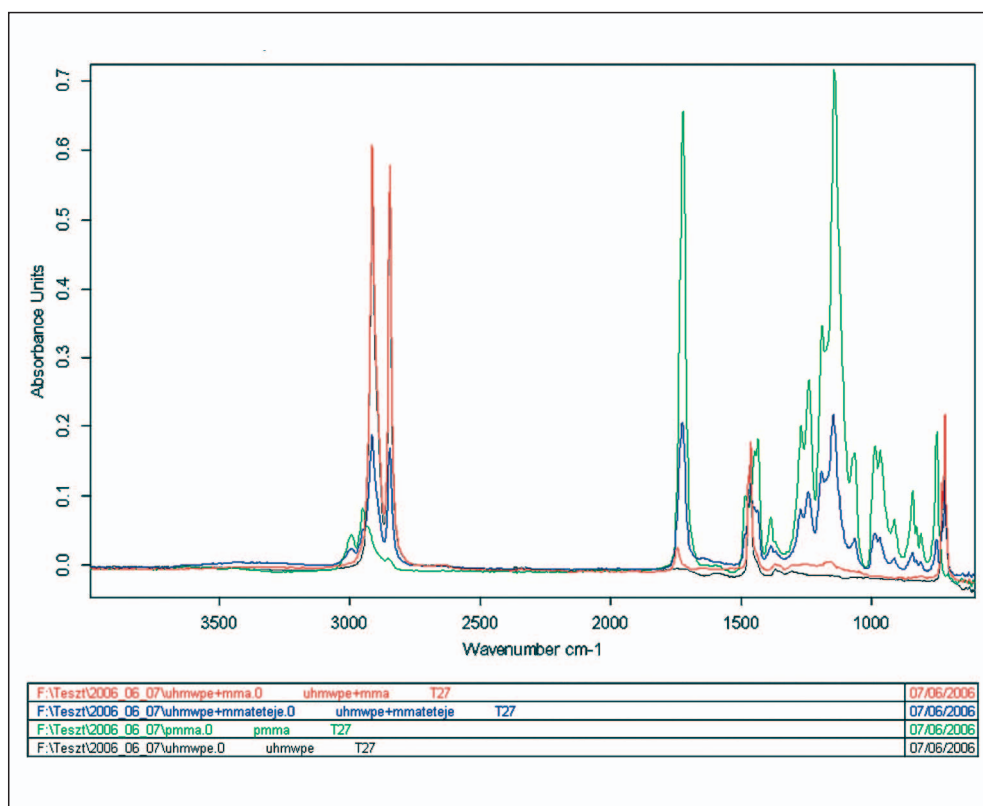
A mérés után a kapott árok mélységéből és szélességéből meghatároztuk a kikoptott térfogatot. A kapott eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

	Chirulen + (mm^3)			
	UHMWPE	MMA	EGDMA	DEGBA
Kikoptott térfogat	0,51	0,32	0,33	0,31

4. táblázat. A Pin-on-Disk rendszerű mérés kopási eredményei

A Miskolci Egyetem Polimermérnöki Tanszékének Bruker Tensor 27 típusú Fourier transzformációs infravörös spektroszkópjával is végeztünk méréseket. A vizsgálathoz két korong alakú mintát tömegállandóságig áztatunk metil-metakrilát monomerben, közvetlenül a nagyenergiájú sugárzás előtt vettük csak ki a monomerből, csak az egyiket töröltük szárazra és azonnal 20 kGy elektronsugárral polimerizáltuk/térhálósítottuk. A 8. ábrán a szürke görbe a 100%-os UHMWPE anyaghoz, míg a zöld a 100%-os PMMA-hoz tartozik. Jól látható az ábrán a két tiszta anyag spektruma között elhelyezkedő piros és kék görbe, melyek között az a különbség, hogy a piros görbéjű mintát a sugárzás előtt szárazra töröltük, míg a kék görbével jelzett minta nedvesen lett besugárzva. Ennek a felszínén egy vékony, az FTIR számára áttetsző PMMA-réteg keletkezett.

A szárazra törölt minta esetében, mivel a felvett anyagmennyiség 1% körülinek mondható, az FTIR-spektrumon csak apró eltérések jelzik az MMA jelenlétét.



8. ábra. Az MMA-val kezelt minták FTIR-spektrumai, összehasonlítva a tiszta PMMA-val és UHMWPE-vel

Összegzés

A fentiekben tárgyalt új eljárással tehát két, alapvetően nem összeférhető polimerből olyan kopolimer rendszert sikerült előállítanunk, amely kopási tulajdonságaiban felülmúlja az eredeti anyagok tulajdonságait. Az alkalmazott monomerek közül az UHMWPE a tesztelt és orvosilag széles körben alkalmazott bioinert metil-metakriláttal mutatta a legnagyobb összeférhetőséget, és mintegy tízszeres értékben volt abszorbeálható a vizsgált egyéb monomerekkel szemben. Az UHMWPE-vápa szerkezetébe polimerizálódott hozzáadott monomerek jelenlétét a RAMAN- és az FTIR-vizsgálatok is igazolták.

A kétféle, különböző tribológiai eljárással végzett vizsgálataink segítségével igazoltuk, hogy valamennyi monomer kopási és kúszási tulajdonságokat javító, azaz élettartam-növelő hatású. A kopáscsökkenés mintegy 35%-ra tehető olyan mérési körülmények között is, amelyek esetén a várhatóhoz képest közel tízszeres mértékű terhelést száraz, azaz nagyobb igénybevételt jelentő siklási körülmények mellett idéztünk elő.

A kutatási eredmények hasznosítására hazai és európai szabadalom is benyújtásra került a MetriMed Orvosi Műszergyártó Kft.-vel történő közös munka eredményeként.

IRODALOM

1. *Kurtz SM.* The UHMWPE Handbook Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. USA: Academic Press; 2004.
2. *Czvikovszky T, Nagy P.* Polimerek az orvostech-
nikában. Budapest: Műegyetemi Kiadó; 2003.
3. *Pauwels F.* Biomechanics of the locomotor appa-
ratus. New York: Springer; 1980.

Zsoldos Gabriella

Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Polimermérnöki Tanszék
H-3515 Miskolc-Egyetemváros
Tel.: (+36) 46 565-102

MORDON EGÉSZSÉGÜGYI ÉS INNOVÁCIÓS BETÉTI TÁRSASÁG

Orvostechnikai műszerfejlesztés, implantátumfejlesztés, tesztelés,
valamint
kiadványszerkesztés, kiadói tevékenység



4275 Monostorpályi, Liget tanya, Bortnyák major
06 30/412-59-47
ucak@freemail.hu