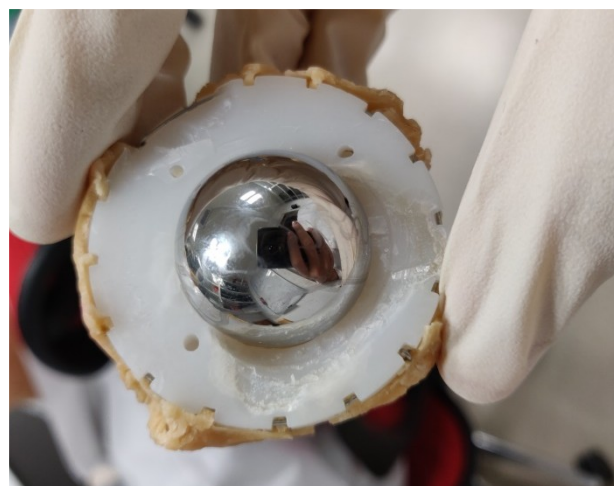


Analiza polietilena v kolenskih in kolčnih protezah z vibracijsko spektroskopijo



Raziskovalna naloga

Mentorja:
Dr. Urban Novak¹
Alenka Mozer²

¹ **Kemijski Inštitut**

² **Gimnazija Vič**

Avtorja:
Matic J. Grdadolnik²
Arne K. Marušič²

Ljubljana, Slovenija

2018 - 2020



Izvelek

Število ljudi z gibalnimi težavami zaradi okvar kolenskega ali kolčnega sklepa se hitro povečuje. Poškodbe sklepov, ki nastanejo zaradi staranja in različnih poškodb lahko pogosto odpravimo le z odstranitvijo okvarjenega sklepa in vsaditvijo novega, umetnega sklepa. Stroški takih operacij so izjemno visoki. Operacija zamenjave kolka, anestezija in štiri dnevna hospitalizacija naj bi v Sloveniji stale skoraj 10 000 evrov, v ZDA pa dobrih 20 000 evrov. Zaradi zapletov lahko stroški po nekaterih ocenah narastejo vse do 115.000 evrov. Zato je zelo pomembno, da sta umetni kolk ali koleno pred vsaditvijo brez napak v zgradbi, ki bi predstavljale nadaljnje težave po operaciji. Okužbe ali mehanske motnje materialov v umetnem sklepu ne bi smele biti razlog za nadaljnje zaplete.

Najšibkejšo točko v umetnih sklepih predstavlja polietilen visoke gostote in premreženosti (angleško UHMWPE – Ultra-high Molecular Weight Polyethylene). Uporablja se kot material za skodelico, ki drsi mimo glave stegenice iz titana. Glede na vse kemijske in mehanske lastnosti je UHMWPE trenutno najbolj primeren polimer za tako uporabo. A že majhne spremembe v kemijski zgradbi lahko vplivajo na njegove mehanske lastnosti, ki potem vplivajo na učinkovitost celotnega zamenjanega sklepa. Proizvodnja UHMWPE je zapletena in vključuje več korakov. To poveča možnost napak in primernost končnega izdelka za nadaljnjo uporabo je treba preizkusiti. Zato potrebujemo hitro, natančno in neinvazivno metodo za testiranje polimera.

Ker so mehanske lastnosti UHMWPE tesno povezane z njegovo kemično zgradbo, smo se za preučevanje strukture UHMWPE odločili za sistematično uporabo infrardeče (IR) in Ramanove spektroskopije. Iz vibracijskega spektra lahko razberemo podatke o kemijski zgradbi materiala. Ker so te tesno povezane z mehanskimi lastnostmi lahko na podlagi kemijske zgradbe napovemo ali je material primeren za nadaljnjo uporabo. Našli smo ustrezne spektralne parametre (frekvence in obliko ustreznih trakov v vibracijskih spektrih), ki so občutljivi na stopnjo kristaliničnosti, premreženosti in oksidacije. Te lastnosti materiala najbolj vplivajo na mehanske lastnosti polimera. Najprej smo predlagani metodologiji preizkusili na vzorcih z znano strukturo: vibracijsko spektroskopijo smo uporabili za analizo kemijske strukture dveh različnih vrst UHMWPE z različno molsko maso, s komercialnima imenoma GUR 1020 in GUR 1050. Vzorci so bili izpostavljeni štirim različnim odmerkom gama sevanja. Gama sevanje povzroči premreženje in oksidacijo polietilenskih verig. To izboljša mehanske lastnosti UHMWPE.

Rezultati pridobljeni z uporabo vzorcev so pokazali, da je vibracijska spektroskopija lahko hitro, učinkovito, neinvazivno in preprosto orodje za določanje stopnje oksidacije in kristaliničnosti UHMWPE. Določanje stopnje premreženosti je bilo zaradi oksidacije preveč oteženo da bi ga lahko izvedli. Te ugotovitve smo nato uspešno uporabili na pravih vzorcih poškodovanih umetnih sklepov. Naloga je razdeljena na šest delov: v uvodu je opisan obseg raziskave, sledita pa mu dve kratki poglavji, kjer sta predstavljena polietilen in vibracijska spektroskopija. Raziskovalni del se začne z eksperimentalnimi podrobnostmi in predstavitvijo



osnovnih infrardečih in ramanskih spektrov polietilena. Temu poglavju sledijo tri poglavja, ki vsebujejo vse podrobnosti o določanju stopnje kristaliničnosti, oksidacije in premreženosti polietilena. Sledijo rezultati poskusov na pravih vzorcih. Naloga se zaključi s sklepi in seznamom uporabljene literature.

Ključne besede: vibracijska spektroskopija, UHMWPE, umetni sklepi, analiza, kristaliničnost, premreženost, oksidacija



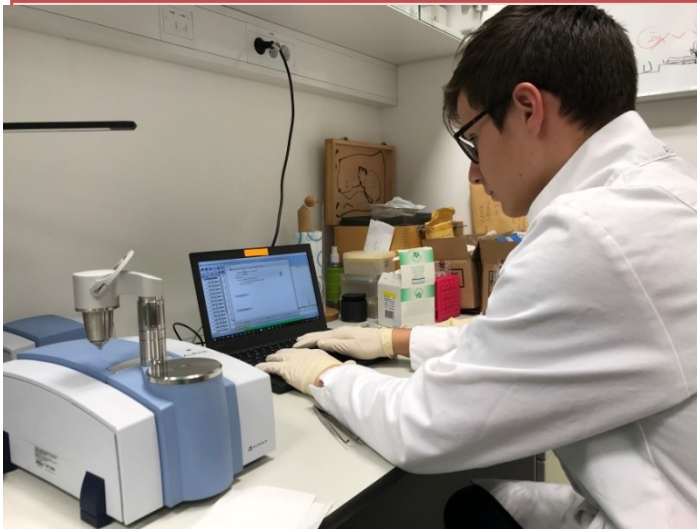
Kazalo vsebine

Izvod.....	1
Kazalo slik.....	4
1. Uvod.....	5
2. Cilji raziskovalne naloge.....	7
3. Od etilena do polietilena z ultra visoko molekularno maso.....	8
4. Proizvodnja UHMWPE.....	10
5. Vibracijska spektroskopija.....	12
5.1. Osnovne zakonitosti Ramanske in infrardeče spektroskopije.....	12
5.2. Ramanska spektroskopija.....	13
5.3. Frekvenca vibracij opisana s klasično mehaniko.....	13
5.4. Tipi vibracij.....	14
6. Kvalitativna in kvantitativna uporaba vibracijske spektroskopije.....	16
6.1. Kvalitativna identifikacija z uporabo IR in /ali Raman spektroskopije.....	16
6.2. Kvantitativna uporaba vibracijske spektroskopije.....	16
6.3. Beer-Lamberjev zakon.....	16
7. Eksperimentalni del.....	17
7.1. Uporabljen material in metode.....	17
7.2. Infrardeči spekter PE.....	18
7.3. Ramanski spekter polietilena.....	20
8. Uporaba vibracijske spektroskopije na UHMWPE vzorcih.....	23
8.1. Kristaliničnost proti amorfности.....	23
8.2. Oksidacija polimera UHMWPE.....	26
8.3. Navzkrižna povezanost.....	31
9. Zaključek.....	35
Zahvala.....	36
10. Viri:.....	36
11. Priloga:.....	37



Kazalo slik

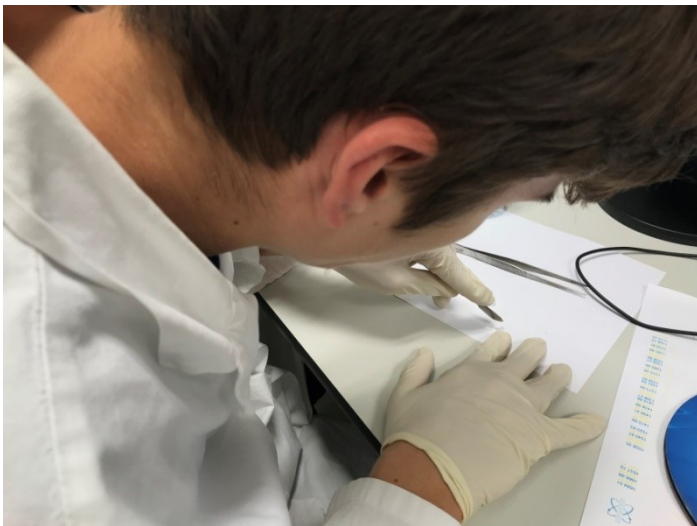
Slika 1. Zamenljivi deli telesa.....	6
Slika 2. Popolna zamenjava kolena (levo) in kolka (desno) [2,3].....	7
Slika 3. Etilen.....	8
Slika 4. Struktura molekulskih verig UHMWPE.....	9
Slika 5. Mikrograf prenosne elektronske mikroskopije (TEM) UHMWPE, ki prikazuje amorfne in kristalne regije (lamelle) [5].....	9
Slika 6. Shematski prikaz FT infrardečega (levo) in FT Ramanovega (desni) spektrometra. Oba spektrometra delujeta v načinu Fourierjeve transformacije.....	12
Slika 7. Simetrično valenčno nihanje.....	14
Slika 8. Asimetrično valenčno nihanje.....	14
Slika 9. Deformacija ali strižno nihanje.....	14
Slika 10. Zibno nihanje.....	15
Slika 11. Kolebno nihanje.....	15
Slika 12. Izven ravninsko nihanje.....	15
Slika 13. A) Infrardeči spekter komercialnega polietilena. B) Območje prstnega odtisa polietilena.....	18
Slika 14. A) Ramanski spekter komercialnih PE. B) Področje prstnega odtisa PE.....	20
Slika 15. Namestitve vzorčnih trakov v eksperimentalnem spektru v območju CH_2 deformacij in raztezkov C-C.....	21
Slika 16. Primerjava med Lorentzovo in Gaussovo obliko traku.....	22
Slika 17. Alifatska veriga v trans konformaciji (leva veriga) in z Gauchevim defektom (desna veriga).....	23
Slika 18. Opredeletev intenzivnosti v regiji CH_2 zibnega nihanja.....	24
Slika 19. Sprememba deleža amorfne strukture v GUR 1020 in GUR 1050 kot funkcija obsevanja moči.....	25
Slika 20. Infrardeči spekter vzorca GUR 1020 izpostavljenega γ sevanju.....	27
Slika 21. Razširjeni infrardeči regiji GUR 1020 izpostavljeni γ sevanju.....	28
Slika 22. Razlika spektra (100 kGy - 0 kGy).....	28
Slika 23. Infrardeči spekter vzorca GUR 1050 izpostavljenega γ sevanju.....	29
Slika 24. Razširjena regija infrardečega spektra UHMWPE izpostavljenega γ sevanju.....	29
Slika 25. Diferenčni spekter vzorca GUR 1050 obsevanega z 100 kGy in neobsevanega GUR 1050.....	30
Slika 26. Shematična predstavitev nepovezanega in navzkrižno povezanega polietilena.....	31
Slika 27. Trakovi, ki se uporabljajo za določanje razmerja navzkrižne povezanosti.....	32
Slika 28. Izračunano razmerje intenzitete trakov CH_2 deformacije in C-C valenčnega nihanja.....	33
Slika 29. Statistika zamenjave sklepov v ZDA.....	35

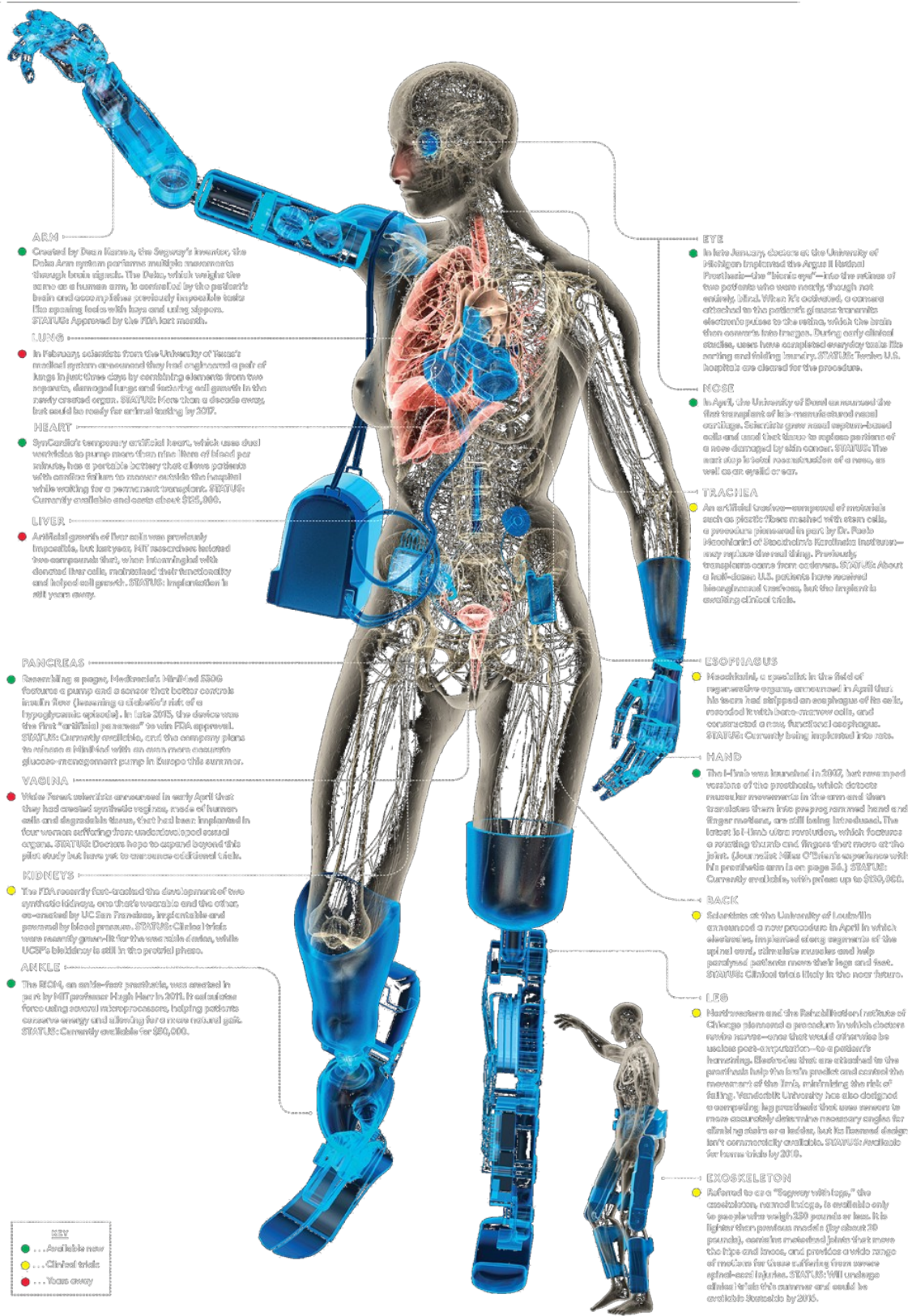


1. Uvod

Sva dijaka gimnazije Vič, ki slovi po svojih dosežkih pri naravoslovnih predmetih in raziskovalnih ter razvojnih projektih na tem področju doma in v tujini. Dijakom ponuja možnost, da presežejo učni načrt. Avtorji raziskave so dobili priložnost sodelovanja z Nacionalnim inštitutom za kemijo v Ljubljani.

Šola ima plodovito zgodovino sodelovanja s tem inštitutom, ki je ustvarila številna nagrajena dela in napredek znanosti, katerega del želiva postati. Skupaj z mentorjema smo našli temo, s katero sva lahko kot srednješolca prispevala k znanosti. Tema raziskovanja se je na začetku zdela nekoliko zapletena, vendar sva se s pomočjo mentorjev s tem uspešno sprijela. Pridobila sva veliko novih izkušenj in znanj, ki nama bodo zagotovo prišla prav v prihodnosti.





ARM

- Created by Dean Karlen, the Segway's inventor, the Deka Arm system performs multiple movements through brain signals. The Deka, which weighs the same as a human arm, is controlled by the patient's brain and uses myoelectric signals previously impossible tasks like signing letters with lips and using spoons. STATUS: Approved by the FDA last month.

LUNGS

- In February, scientists from the University of Texas's medical system announced they had engineered a pair of lungs in just three days by combining elements from two separate, damaged lungs and fostering cell growth in the newly created organ. STATUS: More than a decade away, but could be ready for animal testing by 2017.

HEART

- SynCardia's temporary artificial heart, which uses dual ventricles to pump more than nine liters of blood per minute, has a portable battery that a lone patient can wear outside the hospital while waiting for a permanent transplant. STATUS: Currently available and costs about \$25,000.

LIVER

- Artificial growth of liver cells was previously impossible, but last year, MIT researchers tested two approaches that, when implemented with donated liver cells, maintained their functionality and helped cell growth. STATUS: Implementation is set years away.

PANCREAS

- Resembling a pager, Medtronic's MiniMed 530G features a pump and a sensor that better controls insulin flow (lessening a diabetic's risk of a hypoglycemic episode). In late 2015, the device was the first "artificial pancreas" to win FDA approval. STATUS: Currently available, and the company plans to release a MiniMed with an even more accurate glucose-responsive pump in Europe this summer.

VAGINA

- While French scientists announced in early April that they had created synthetic vaginas, made of human cells and degradable tissue, that had been implanted in four women suffering from undruggable cervical cancer. STATUS: Doctors hope to expand beyond this pilot study but have yet to announce additional trials.

KIDNEYS

- The FDA recently fast-tracked the development of two synthetic kidneys, one that's wearable and the other, co-created by UC San Francisco, implantable and powered by blood pressure. STATUS: Clinical trials were recently green-lit for the wearable device, while UCSF's bio-kidney is still in the pretrial phase.

ANKLE

- The REKA, an ankle-foot prosthesis, was created in 2011 by MIT professor Hugh Herr. It utilizes force-sensing microprocessors, helping patients conserve energy and allowing for a more natural gait. STATUS: Currently available for \$60,000.

EYE

- In late January, doctors at the University of Michigan implanted the Argus II Retinal Prosthesis—the "bionic eye"—into the retinas of two patients who were nearly, though not entirely, blind. When it's activated, a camera attached to the patient's glasses transmits electronic pulses to the retina, which the brain then converts into images. During early clinical studies, users have completed everyday tasks like reading and folding laundry. STATUS: Two U.S. hospitals are cleared for the procedure.

NOSE

- In April, the University of Basel announced the first transplant of lab-manufactured nasal cartilage. Scientists grew nasal septum-based cells and used that tissue to replace portions of a nose damaged by skin cancer. STATUS: The next step is to test reconstruction of a nose, as well as an eyelid or ear.

TRACHEA

- An artificial trachea—composed of materials such as plastic fused with stem cells, a procedure pioneered in part by Dr. Paolo Macchiarini of Stockholm's Karolinska Institute—may replace the real thing. Previously, transplants came from cadavers. STATUS: About a half-dozen U.S. patients have received bioengineered tracheas, but the implant is awaiting clinical trials.

ESOPHAGUS

- Headlined, a specialist in the field of regenerative organs, announced in April that his team had shipped an esophagus of its own, seeded it with stem-cell-derived cells, and connected it to a new, functional esophagus. STATUS: Currently being implanted into rats.

HAND

- The i-Limb was launched in 2007, but raised rapid versions of the prosthesis, which detects muscular movements in the arm and then translates them into preprogrammed hand and finger motions, are still being introduced. The latest i-Limb uses revolution, which features a rotating thumb and fingers that move at the joint. (Journalist Mike O'Brien's experience with his prosthetic arm is on page 36.) STATUS: Currently available, with prices up to \$150,000.

BACK

- Scientists at the University of Louisville announced a new procedure in April in which electrodes, implanted along segments of the spinal cord, stimulate muscles and help paraplegic patients move their legs and feet. STATUS: Clinical trials likely in the near future.

LEG

- Harvard's and the Rehabilitation Institute of Chicago announced a procedure in which doctors route nerve-ones that would otherwise be useless post-amputation—to a patient's remaining, bioactive ones that are attached to the prosthesis help the leg to prodder and control the movement of the limb, mimicking the role of feeling. Vanderbilt University has also designed a computerized leg prosthesis that uses sensors to more accurately determine necessary angles for climbing stairs or a ladder, but its bioinspired design isn't commercially available. STATUS: Available for human trials by 2016.

EXOSKELETON

- Referred to as a "leggy with legs," the exoskeleton, named Levitate, is available only to people who weigh 250 pounds or less. It's lighter than previous models (by about 20 pounds), contains mechanical joints that move the hips and knees, and provides a wide range of motions for those suffering from severe spinal-cord injuries. STATUS: Will undergo clinical trials this summer and could be available domestically by 2015.

KEY
● ... Available now
● ... Clinical trials
● ... Years away

Slika 1. Zamenljivi deli telesa.

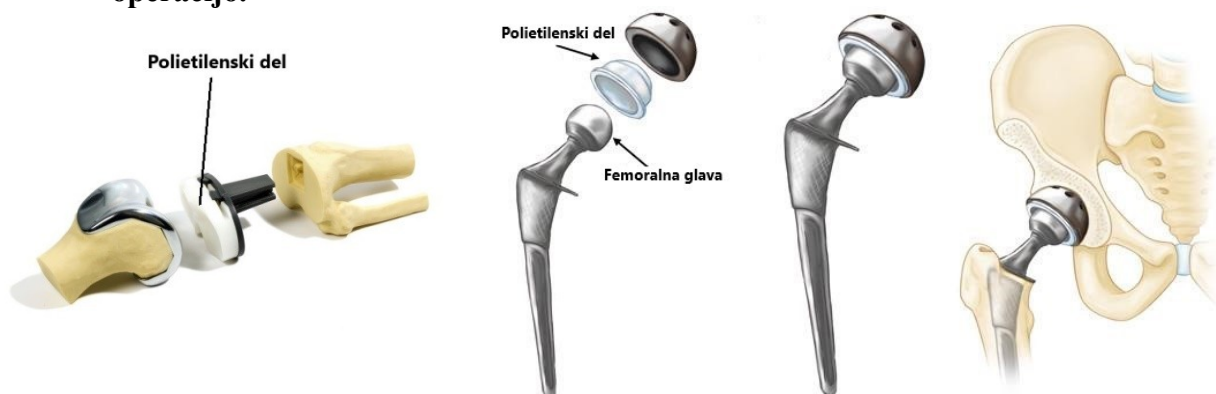
Vir: <https://labs.sogeti.com/replaceable-me/>



2. Cilji raziskovalne naloge

Napredek znanosti nam omogoča, da lahko veliko delov telesa uspešno nadomestimo z umetnimi protezami (Slika 1). Hkrati se število ljudi, ki te zamenjave potrebujejo, hitro povečuje. Sem spadajo tudi ljudje z resnimi gibalnimi težavami zaradi različnih poškodb kolena ali kolka. Okvare teh sklepov niso omejene le na starejšo populacijo. Poškodbe so lahko posledica športnih poškodb ali prometnih nesreč. Edina dovolj dobra rešitev je zamenjava kolčnega ali kolenskega sklepa z umetnim. Stroški takih operacij so izjemno visoki. Operacija zamenjave kolka, anestezija in štiri dnevna hospitalizacija naj bi v Sloveniji stala skoraj 10 000 evrov, v ZDA pa dobrih 20 000 evrov. Zaradi zapletov lahko stroški po nekaterih ocenah narastejo vse do 115.000 evrov [1]. Poleg tega je operacija stresna za pacienta in zahteva določeno rehabilitacijsko dobo. Zato je zelo pomembno, da sta umetna kolk ali koleno pred vsaditvijo neoporečne kakovosti. Okužbe ali mehanske motnje materialov v umetnem sklepu ne smejo biti razlog za nadaljnje zaplete. Kot je prikazano na sliki 2, najšibkejšo točko v umetnih sklepih predstavlja polietilen z visoko molekulsko maso (UHMWPE). Uporablja se kot material za skodelico, ki drsi mimo glave stegenice iz titana. Že majhna odstopanja v strukturi UHMWPE lahko povzročijo izgubo želenih mehanskih lastnosti.

- Odločili smo se za sistematično uporabo infrardeče in Ramanske spektroskopije za določitev strukture UHMWPE. Vibracijski spektri namreč vsebujejo vse informacije o kemijski strukturi in jih je mogoče neposredno povezati z mehanskimi lastnostmi.
- Naš cilj je bil najti ustrezne spektralne parametre občutljive na stopnjo kristaliničnosti, oksidacije in premreženosti verig.
- Metodologijo bi najprej preizkusili na izbranih vzorcih z znano strukturo in nato na pravih vzorcih nove in razširjene protetike.
- Če bodo rezultati uspešni, bi to metodologijo lahko predlagali kot orodje za nadzor kakovosti UHMWPE v proizvodnji ali kasneje v bolnišnicah pred operacijo.



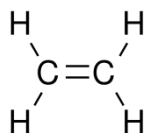
Slika 2. Popolna zamenjava kolena (levo) in kolka (desno) [2,3].



3. Od etilena do polietilena z ultra visoko molekulsko maso

Polietilen z visoko molekulsko maso (UHMWPE) je polimer z najbolj primernimi fizikalnimi lastnostmi za uporabo v obliki vsadka v ortopediji. Njegove izjemne fizikalne in mehanske lastnosti, kot so kemična inertnost (nereaktivnost), mazivnost ter odpornost na udarce in abrazijo so nujno potrebne pri zamenjanem sklepu. Zaradi teh lastnosti se UHMWPE uporablja tudi v drugih panogah, v kombinaciji s karbonskimi vlakni ga najdemo tudi v smučeh.

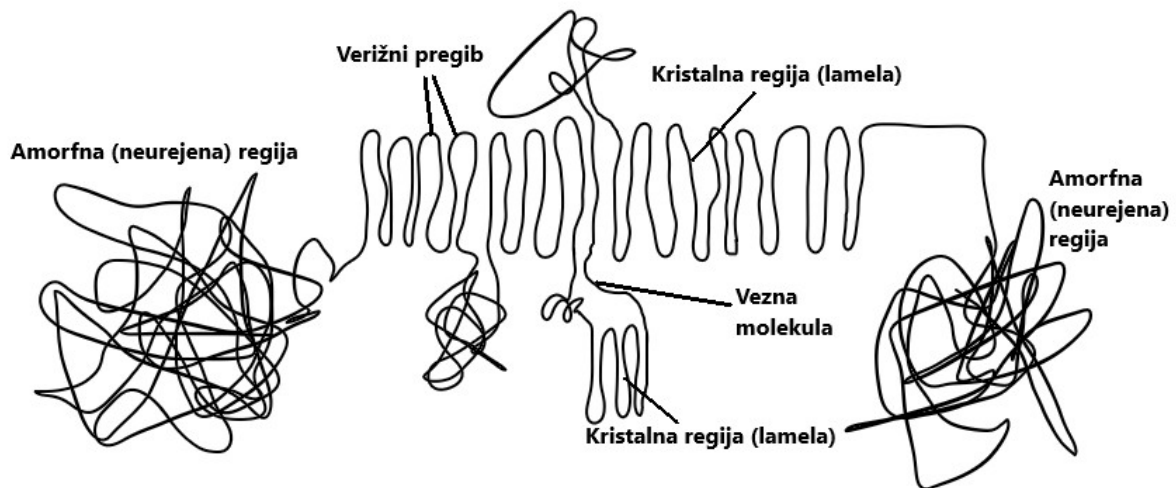
UHMWPE prihaja iz družine polimerov iz vodika in ogljika. Polimer je molekula, sestavljena iz številnih (poli-) delov (-mer), med seboj povezanih s kovalentnimi vezmi. V tem polimeru so vsi segmenti monomera (posamezni deli polimera) enaki, zato ga uvrščamo med homopolimere. Ker gradi le en dolg odsek mu rečemo linearni polimer. V nasprotnem primeru bi se imenoval razvejan polimer. Seda, ko smo opredelili pojem polimera, se lahko osredotočimo na polietilen. Gre za polimer, izdelan iz etilena oziroma etena. Njegova strukturna formula je prikazana na sliki 3. Etilen je ogljikovodik z dvojno vezjo med dvema ogljikovima atomoma – je najpreprostejši alken. Pri sobnih pogojih je plin z molsko maso 28 g / mol.



Slika 3. Etilen.

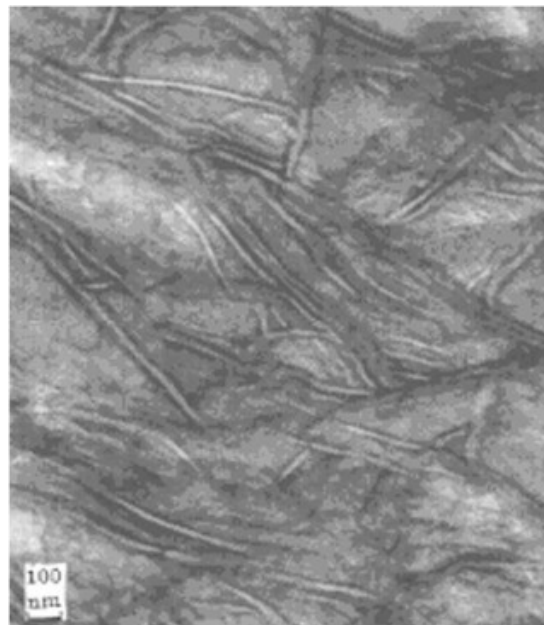
Povezan polietilen je lahko sestavljen iz več sto tisoč enot etilena. Njegova molska masa lahko doseže milijone g / mol. To je bil površen vpogled v strukturo polietilena. Na molekularni ravni je mogoče opaziti in opisati številne druge lastnosti. Za njihovo razlago je potreben globlji pogled v strukturo molekulskih verig. Predstavljamo si jih lahko kot dolge nize, ki se upogibajo zaradi proste vrtljivosti C-C vezi.

Vrtenje C-C vezi omogoča verigam oblikovanje lokalno urejenih verižnih pregibov, ki sestavljajo regije imenovane kristalinične lamele. Te potem sestavljajo amorfne (neurejene) predele. Z okoliškimi lamelami so povezane preko veznih molekul (slika 4). Stopnja in usmerjenost kristaliničnih območij v polietilenu sta odvisni od različnih dejavnikov, med drugim od njegove molekulске mase, pogoji obdelave in vplivi okolja.



**Slika 4. Struktura
UHMWPE.**

molekulskih verig



Slika 5. Mikrograf prenosne elektronske mikroskopije (TEM) UHMWPE, ki prikazuje amorfne in kristalne regije (lamele) [5].

Lamele so videti kot bele črte s temnim obrisom (slika 5), medtem ko so amorfne regije sive. Stopnja kristaliničnosti večine UHMWPE je med 40% in 75% (polkristalni polimer). Molska masa UHMWPE se giblje med 3,5 in 7,5 milijona gramov na mol. Ker kristaliničnost ni vedno enaka se temperatura tališča giblje med 132° C in 137° C.



4. Proizvodnja UHMWPE

Glavne sestavine UHMWPE so etilen (reaktiven plin), vodik in titanov klorid (katalizator). Polimerizacija poteka v topilu, ki se uporablja za prenos mase in toplote. Polimerizacija se izvaja v specializiranih proizvodnih obratih, kjer se lahko pravilno ravna s hlapljivimi in potencialno nevarnimi kemikalijami. Zadnja sestavina (katalizator) se zadnjih šestdeset let stalno izboljšuje, saj je ključna za proizvodnjo belega prahu UHMWPE s čim manj nečistočami. Kalcijev stearat je bil uporabljan kot sredstvo za odstranjevanje ostankov katalizatorja, ki povzročajo korozijo opreme; deloval je tudi kot mazivo. Danes uporabljeni katalizator je kemijsko aktivnejši od tistega, ki je bil prvotno uporabljan za proizvodnjo UHMWPE. Tako lahko z isto količino katalizatorja sintetiziramo večjo količino UHMWPE, kar posledično pomeni nižjo koncentracijo njegovega ostanka. Raven kalcija v sledovih v UHMWPE je neposredno povezana z dodajanjem kalcijevega stearata. Če dodamo kalcijev stearat kateri koli UHMWPE smoli, ne glede na uporabljeno proizvajalčevo ali katalizatorsko tehnologijo, kalcijev stearat površinsko prevleče polimerne delce. Zaradi svoje sporne uporabe (študije so pokazale, da je dodajanje kalcijevega stearata morda igralo vlogo pri mehanskem obnašanju UHMWPE) in razvite tehnologije polimerizacije, ki so postopek izboljšale in dodajanje kalcijevega stearata ni potrebno, so ga prenehali uporabljati.

UHMWPE se proizvede v prahu in ga je treba strditi. To se izvede pod visokim tlakom in temperaturami. Nad temperaturo tališča UHMWPE ni tekoč kot polietileni z nižjimi molekulskimi masami. Zaradi tega številne tehnike termoplastične obdelave, na primer brizgalno vlivanje, vijačno iztiskovanje ali vpihovanje, za UHMWPE niso praktične. Namesto tega so polizdelki UHMWPE običajno proizvedeni s tlačnim litjem v kalupe in iztiskovanjem, vendar bosta v tem postopku omenjeni še dve metodi.

Proces strjevanja UHMWPE zahteva pravilno kombinacijo temperature, tlaka in časa. Glavni mehanizem strjevanja je samodifuzija, pri čemer se UHMWPE verige (ali verižni segmenti) v sosednjih delcih, iz katerih je sestavljen prah, mešajo na molekularni ravni. Hitrost difuzije med zrn spodbuja bližina površin zrn (pri povišanem tlaku) in toplotno aktivirana gibljivost polimernih verig (pri povišani temperaturi). Ker gre za difuzijsko omejen postopek potrebuje UHMWPE pri povišani temperaturi in tlaku za strjevanje dovolj časa, da se molekularne verige mešajo prek mej zrn.

Strjeni UHMWPE do neke mere ohrani svojo predhodno zrnato strukturo, kar je vidno, ko se materialu doda kalcijev stearat.

Meje zrn je mogoče poleg mikroskopije videti z zamrzovanjem vzorca UHMWPE v tekočem dušiku in drobljenjem vzorca, medtem ko je zamrznjen. Jedkanje lomnih površin lahko še dodatno poudari področja med zrn, kar omogoča vidnost strukture UHMWPE. Pri nadaljnjem strjevanju UHMWPE se uporablja več metod, kot so iztiskovanje, tlačno litje v kalupe, vroče izostatično stiskanje ali neposredno tlačno litje v kalupe.



Drug pomemben postopek dodelave UHMWPE je premreženje. Križno povezovanje polimera je način za izboljšanje njegovih lastnosti, ki so pomembne za njegovo uporabo pri izdelavi komponent sklepov. Take lastnosti so odpornost proti obrabi, daljša življenjska doba in čim manjša hitrost širjenja razpok. V zadnjih letih se je zanimanje za premrežen UHMWPE povečalo zaradi nekaterih nedavno objavljenih študij. Za produkcijo le tega se uporabljajo tri klasične metode: premreženje, ki ga povzroči sevanje, premreženje s kemikalijami ter s premreženje s silansko spojino.

Kompleksni in večfazni načini sinteze UHMWPE od etilena do končne oblike povečajo možnosti, da končni izdelek ne bo ustrezal našim pričakovanjem. Zato je pred uporabo UHMWPE kot del proteze kolka ali kolena potreben zanesljiv nadzor kakovosti. Infrardeča in ramanska spektroskopija predstavlja idealno orodje za tovrstni pregled strukture materiala.

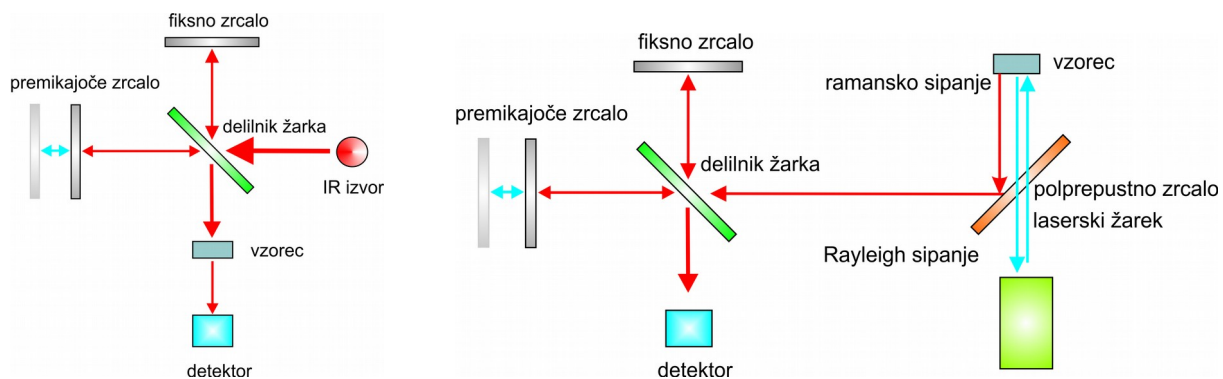


5. Vibracijska spektroskopija

Infrardeča in Ramanska spektroskopija sta spektroskopski tehniki, ki se vsakodnevno uporabljata v raziskovalnih in industrijskih laboratorijih za analizo in karakterizacijo polimernih in njim podobnim materialov. Skici spektroskopov obeh tehnik sta prikazani na sliki 6. Obe tehniki omogočata določanje strukture polimera.

5.1. Osnovne zakonitosti Ramanske in infrardeče spektroskopije

Infrardeča spektroskopija izkorišča absorpcijo infrardečega sevanja. Del infrardečega spektra resonančno vzbudi nihanja atomov v molekuli, s čimer nam omogoči pregled nivojev vibracijske energije. Vir infrardečega sevanja, ki se uporablja pri IR-spektroskopiji, je električno segreti keramika s konstantno temperaturo nad $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 6. Shematski prikaz FT infrardečega (levo) in FT Ramanovega (desni) spektrometra. Oba spektrometra delujeta v načinu Fourierjeve transformacije.

Infrardeči spekter se preučuje v srednjem infrardečem območju ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) elektromagnetnega spektra. Namesto Hertza se za enoto uporablja cm^{-1} . Predstavlja obratno valovno dolžino v centimetrih.

Molekule, ki lahko absorbirajo določeno infrardečo svetlobo, morajo imeti stalni dipolni moment. Dipolni moment je določen z razliko med naboji atomov, povezanih v molekuli (polarnost vezi). Večja kot je razlika v naboju, večji je dipolni moment. Če se frekvenca infrardečega sevanja in vibracija molekule ali njenega dela ujemata, pride do adsorpcije. Zato pride pri molekulah z večjimi dipolnimi momenti do intenzivnejše adsorpcije. Posledično so trakovi zaradi vibracij polarnih skupin najintenzivnejši v infrardečem spektru.



5.2. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija preučuje vibracijske energije molekul, intenzivnost ramanskih spektrov pa je povezana s polarizabilnostjo. Kot rezultat tega je ta tehnika bolj občutljiva na nepolarne vezi polimernih verig skupaj z dvojnimi in trojnimi vezmi v vsaki enoti polimera. Poleg tega so aromatični, kristalni in visoko strukturirani organski in anorganski materiali močno ramansko aktivni, saj ustvarjajo močne trakovi v Ramanskem spektru.

Pri uporabi teh tehnik je treba upoštevati, da se Raman in IR spektroskopija dopolnjujeta in ju je najbolje izvajati skupaj, če imamo to možnost. Simetrične vibracije po navadi proizvajajo močne ramanske trakove, asimetrične vibracije pa infrardeče.

Ena glavnih prednosti Ramanske spektroskopije je enostavno vzorčenje trdnih vzorcev – vključno s polimeri.

S sodobnimi pripomočki, zlasti z metodo oslabiljenega popolnega odboja (ATR – attenuated total reflectance), se je IR spektroskopija zelo približala ramanski.

5.3. Frekvenca vibracij opisana s klasično mehaniko

Frekvenca vibracij, merjena v Hertzu, predstavlja število vibracij molekule v vsaki sekundi. Vibracija molekule je stanje, ko se atomi v molekuli ponavljajoče gibajo, molekula pa kot celota ohranja stalno translacijsko in rotacijsko gibanje.

Dvoatomna molekula ima samo en način vibracije – raztežno gibanje. Nelinearna triatomska molekula tipa B – A – B ima tri načine, med katerimi prva predstavljata raztežno gibanje, tretji pa upogibno gibanje.

Za razlago frekvenc vibracijskih načinov potrebujemo še togost vezi in mase atomov na obeh koncih vezi. Reducirana masa poenostavi naše izračune glede na posamezne atomske mase:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

m_1 in m_2 sta masi atomov na koncu vezi.

Poenostavljen izraz reducirane mase je prikazan z naslednjim razmerjem:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Enačba, ki se nanaša na konstanto sile, reducirano maso in frekvenco absorpcije, je naslednja:

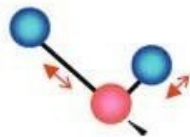
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Molekula lahko absorbira infrardeče sevanje le v primeru, da ima to sevanje enako frekvenco kot eden osnovnih načinov vibracij molekule. Vibracijsko gibanje molekule ostane nespremenjeno.

5.4. Tipi vibracij

Vibracije lahko vključujejo spremembo dolžine vezi (valenčno nihanje) ali kota vezi (deformacijsko nihanje). Vse vibracije so razložene s primerom na CH_2 .

Slika 7. Simetrično valenčno nihanje.



Vezi, ki se raztezajo v ravnini so značilne za simetrično raztezanje. Vodikova atoma raztezata vezi z ogljikovim atomom na enaka načina in z enakima



dolžinama.

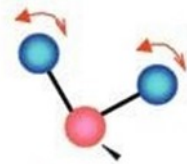
Slika 8. Asimetrično valenčno nihanje.

Vezi, ki se raztezajo zunaj ravnine, so značilne za asimetrično raztezanje. Vodikova atoma raztezata vez z ogljikovim atomom na drugačna načina in / ali z drugačnima dolžinama.

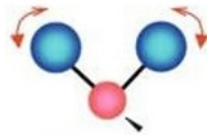
Slika 9. Deformacija ali strižno nihanje



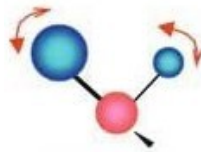
Vodikova atoma se



zblížujeta. Molekulo lahko primerjamo s škarjami.



Slika 10. Zibno nihanje.



Vodikova atoma se premikata levo ali desno – oba
hkrati v isto smer.

Slika 11. Kalebno nihanje.

Vrsta upogiba zunaj ravnine. Oba vodikova atoma se gibljeta iz ravnine v isto smer.

Slika 12. Izven ravninsko nihanje.

En vodikov atom gre iz ravnine na eni strani ogljikovega atoma, drugi pa na drugi strani
ogljikovega atoma.



6. Kvalitativna in kvantitativna uporaba vibracijske spektroskopije

6.1. Kvalitativna identifikacija z uporabo IR in /ali Raman spektroskopije

Identifikacija neznanih materialov je ključno področje uporabe vibracijske spektroskopije pri reševanju industrijskih problemov. Uporablja se za kontrolo vhodnih surovin in končnih produktov, saj vibracijski spekter predstavlja prstni odtis za posamezno spojino. Za ta namen se infrardeča spektroskopija uporablja pogosteje kot ramanska. Večinoma je to posledica večje razpoložljivosti infrardečih knjižnic. V najpreprostejšem primeru uporabe lahko te knjižnice navedemo kot vir referenčnih spektrov, ki jih lahko uporabimo za primerjavo in lažjo identifikacijo neznanega materiala.

6.2. Kvantitativna uporaba vibracijske spektroskopije

Infrardeča spektroskopija omogoča hitre rezultate kvantitativne analize in se pogosto uporablja v rastlinskih in proizvodnih laboratorijih za nadzor kakovosti in izdajo produktov. Objavljenih je bilo nekaj ASTM (American Society for Testing and Materials) metod za kvantitativno analizo nasičenosti, razvejenosti, strukture in ko-monomerov v polietilenu. Infrardeči prenos je morda najpreprostejši in najprimernejši način vzorčenja za večino kvantitativnih analiz. Glede na raven in naravo preučevane snovi se polimerni filmi ustrezne debeline stisnejo s pomočjo hidravlične stiskalnice.

Infrardeča in Ramanska spektroskopija na tem področju nista najpogosteje uporabljani tehniki. Kvantitativna analiza z uporabo le-teh vključuje merjenje višine traku ali območja pravih infrardečih trakov, normalizacijo debeline filma in vzpostavitev korelacije Beer-Lambertovega zakona (kalibracijska krivulja).

6.3. Beer-Lamberjev zakon

Beer-Lamberjev zakon je mogoče izpeljati teoretično in velja za vsa elektromagnetna sevanja.

Absorbanca raztopine je enaka debelini in koncentraciji vzorca:

$$A = \epsilon cl$$

A je absorbanca raztopine, c koncentracija in l dolžina poti vzorca. Absorbcijski koeficient je v zgornji enačbi predstavljen s simbolom ϵ (epsilon).



7. Eksperimentalni del

Najin cilj je bil z vibracijsko spektroskopijo določiti kemijske lastnosti 26 različnih vzorcev, tudi tistih, katerih kakovost je bila oporečna. Vzorci so bili pridobljeni iz umetnih sklepov (kolkov in kolen), od katerih sta bila dva zaradi mehanične okvare kirurško odstranjena tekom uporabe. Drugi vzorci so bili različni tipi polietilena (UHMWPE, HDPE (polietilen z visoko gostoto) ali LDPE (polietilen z nizko gostoto)). Razlikovali so se v količini prejetega sevanja.

7.1. Uporabljen material in metode

UHMWPE, ki smo ga uporabljali, ima komercialni imeni GUR 1020 in GUR 1050. Prvi ima gostoto $0,937 \text{ g/cm}^3$ in molekulsko maso 2000000 g/mol , drugi pa gostoto $0,932 \text{ g/cm}^3$ in molekulsko maso 5000000 g/mol . Oba uporabljamo pri ortopedskih vsadkih kolka in kolena.

Vzorci so bili obsevani v jedrskem reaktorju v Podgorici v Sloveniji. Vzorci so bili izpostavljeni γ sevanju pri 25 kGy, 50 kGy, 75 kGy in 100 kGy. Z obsevanjem smo izvedli premreženje, ki je spremenilo oksidativnost in kristaliničnost vzorca. Tako je postal odpornejši na okoljske vplive.

Infrardeči spektri so bili izmerjeni na spektrometrih Bruker Vertex 80 in Alpha II. Za merjenje vzorcev PE smo uporabili diamantno celico (Specac) ali vgradili dodatek ATR. Običajno smo izvedli povprečno 256 skeniranj z nominalno ločljivostjo 2 cm^{-1} . Vse meritve so bile opravljene na sobni temperaturi. Po in pred vsakim merjenjem smo preverili ozadje (»background check«), da so bili rezultati lahko čim bolj natančni in graf čim bolj jasen.

Ramanske spektre smo izmerili po sistemu Bruker Ram II. Uporabili smo NIR laser z valovno dolžino 1064 nm. Izvedli smo povprečno 256 skeniranj z nominalno ločljivostjo 2 cm^{-1} . Vse meritve so bile opravljene pri sobni temperaturi.

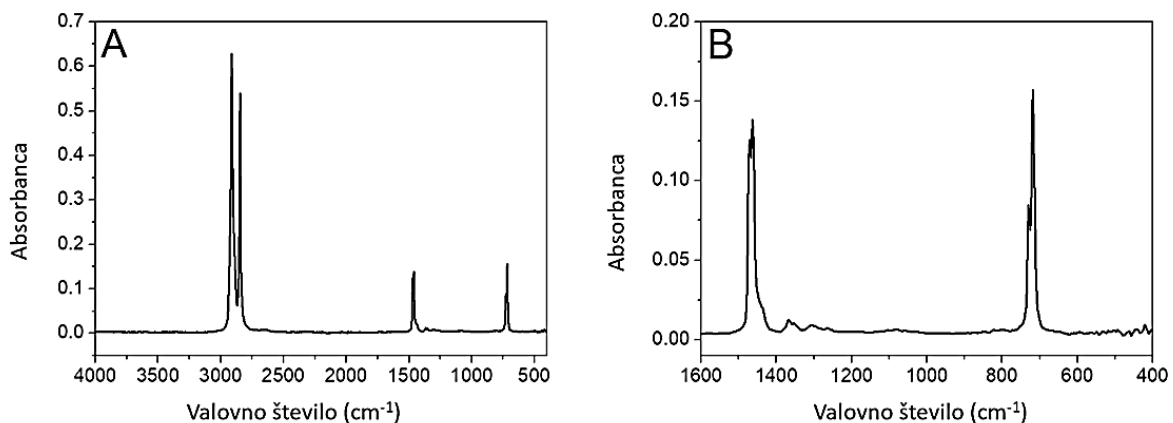
Za obdelavo spektrov in dekompozicijo trakov je bila uporabljena Brukerjeva programska oprema Opus 7.1. Grafe smo narisali s pomočjo programske opreme Origin.

Za dekompozicijo trakov smo uporabili mešani model, pri katerem se oblika trakov vzorčnega traku približa seštevku Lorentzianove in Gaussove funkcije. Nameravali smo zmanjšati število trakov na minimalno število, ki še vedno zagotavlja dobro ujemanje s eksperimentalnim spektrom.



7.2. Infrardeči spekter PE

Na slikah 13 A in B je predstavljen infrardeči spekter komercialnega polietilena, ki nam služi za določitev najbolj opaznih trakov. Za nalogo smo uporabili rezultate predhodnih preiskav polietilena [6].



Slika 13. A) Infrardeči spekter komercialnega polietilena. B) Območje prstnega odtisa polietilena.

Najintenzivnejši trakovi v visokofrekvenčnem območju pripadajo razteznim vibracijam CH_2 . Na območju prstnih odtisov pri nižjih valovnih številkah smo našli več trakovov, kar ima za posledico različne načine deformacije, kot sta kolebno in zibno nihanje. Uporabljen polietilen ni popolnoma kristaliničen, zato lahko najdemo tudi trakove, ki pripadajo deformacijskim vibracijam amorfne polietilena. Za določitev stopnje kristaliničnosti se lahko uporabi videz obeh vrst polietilena, ki ima za posledico različne vrednosti kolebnega nihanja. Z uporabo Beer-Lamberjevega zakona in s primerjavo integralnih intenzivnosti trakov, značilnih za obe vrsti polietilena, lahko izračunamo razmerje med tema dvema vrstama v vzorcu.

Zanimivo je, da je zelo težko opazovati vibracije končnih skupin CH_3 . Razlog je v tem, da je število CH_3 v primerjavi s številom CH_2 skupin zelo majhno.

Rezultat tako dolgih verig CH_2 so zelo šibki trakovi CH_3 (raztezanja in deformacije). Zelo učinkovit za določanje dolžine verig CH_2 , ki se dodatno povečuje z gostoto polietilena, je deformacijski način CH_3 pri 1377 cm^{-1} . Če primerjamo intenziteto tega traku z eno od CH_2 deformacij pri 1352 cm^{-1} , lahko ugotovimo ali vzorec pripada polietilenu z nizko gostoto ali polietilenu z visoko gostoto [7]. Intenzivnost CH_3 deformacije pri 1377 cm^{-1} je v našem spektru tako šibka, da se popolnoma prekriva z močnejšimi trakovi deformacije CH_2 . To pomeni, da so alifatske verige zelo dolge (razmerje med CH_3 in CH_2 je zelo nizko), kar je značilno za polietilen z visoko gostoto. V primeru, da trak pri 1377 cm^{-1} postane viden brez uporabe tehnik za izboljšanje ločljivosti, vzorec spada v razred polietilena z zelo nizko gostoto. Tabela 1 prikazuje frekvence infrardečih spektrov vseh raztezanj in deformacij polietilena.

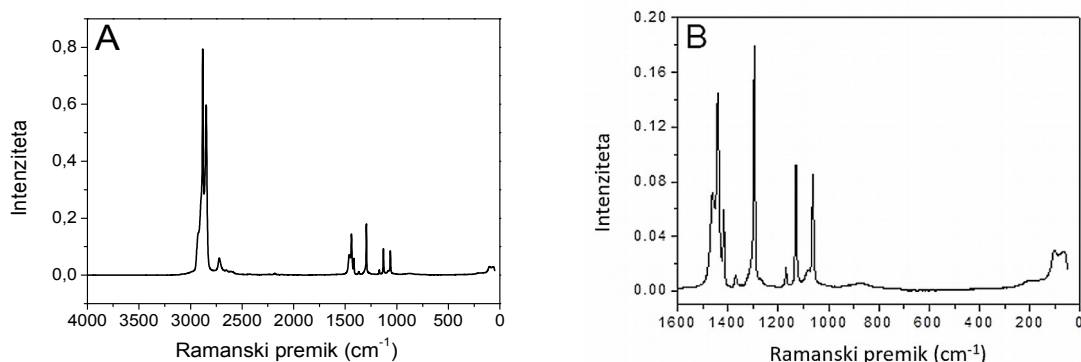
**Tabela 1. Polietilenski infrardeči trakovi (ATR, Golden Gate). Vsebina je iz vira [6].**

Frekvenca (cm ⁻¹)	Način	Zaključek
2914	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	krstalinična
2848	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	krstalinična
1471	δCH_2	krstalinična
1463	δCH_2	krstalinična
1367	$\delta_{\text{w}}\text{CH}_2$	krstalinična
1352	$\delta_{\text{w}}\text{CH}_2$	amorfna
1306	$\delta_{\text{w}}\text{CH}_2$	amorfna
730	$\delta_{\text{t}}\text{CH}_2$	krstalinična
719	$\delta_{\text{r}}\text{CH}_2$	krstalinična



7.3. Ramanski spekter polietilena

Podobno kot v infrardečih spektrih polietilena so simetrična in antisimetrična raztezanja skupin CH₂ tudi pri Ramanskem spektru najintenzivnejši trakovi. Nahajajo se na 2881 cm⁻¹ in 2847 cm⁻¹. Območje prstnega odtisa se začne z nizom CH₂ deformacijskih trakov v območju med 1461 cm⁻¹ in 1169 cm⁻¹. Poleg simetrične deformacije pri 1439 cm⁻¹ in 1416 cm⁻¹ so prisotni tudi trakovi, ki pripadajo izvenravninskemu, kolebnemu in zibnemu nihanju. Trakove C-C lahko opazimo le v Ramanskih spektrih polietilena pri 1129 cm⁻¹, 1079 cm⁻¹ in 1062 cm⁻¹. Podobno kot v primeru intenzivnosti trakov CH₃ in CH₂ v infrardečih spektrih se lahko razmerje med trakovi, ki spadajo v C-C, in tistimi, ki pripadajo CH₂, uporabi za določanje stopnje premreženih verig v polietilenu. Spekter polietilena je prikazan na sliki 14, frekvence značilnih trakov pa si lahko ogledate v tabeli 2.



Slika 14. A) Ramanski spekter komercialnih PE. B) Področje prstnega odtisa PE.

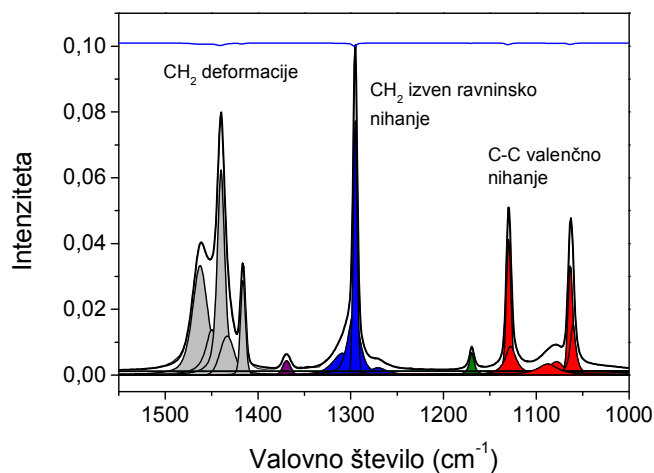
Tabela 2. Polietilenski Ramanski trakovi.

Frekvenca (cm ⁻¹)	Način	Zaključek
2881	$\nu_{as} \text{CH}_2$	kristalinična
2847	$\nu_s \text{CH}_2$	kristalinična
1461	δCH_2	kristalinična
1439	$\delta_s \text{CH}_2$	kristalinična
1416	$\delta_s \text{CH}_2$	kristalinična
1369	$\delta_w \text{CH}_2$	kristalinična
1295	$\delta_t \text{CH}_2$	kristalinična
1169	$\delta_r \text{CH}_2$	kristalinična
1129	$\nu_s \text{C-C}$	kristalinična
1079	$\nu \text{C-C}$	amorfna
1062	$\nu_{as} \text{C-C}$	kristalinična

Iz virov [8-10].



Območje, značilno za načine deformacije, se močno prekriva, zato je za natančno kvantitativno določitev potrebno uporabiti metodo modelnih trakov (band fitting). Primer uporabe tega postopka je predstavljen na sliki 15. Očitno je, da uporaba modelnih trakov znatno izboljša določanje strukture trakov deformacije.



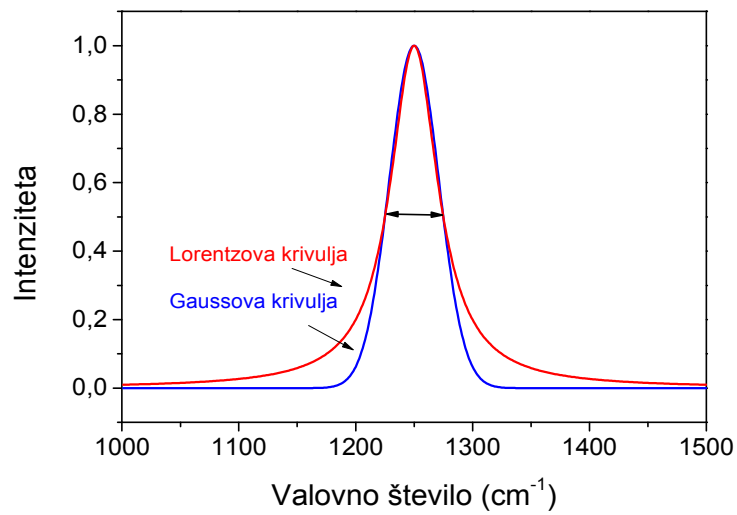
Slika 15. Namestitve vzorčnih trakov v eksperimentalnem spektru v območju CH_2 deformacij in raztezkov C-C.

Zgornja modra črta je razlika med eksperimentalnim in izračunanim spektrom. Trakovi so približek, pridobljen z mešanico Lorentzove in Gaussove krivulje. Funkcije so predstavljene v enačbi 1 in 2. Modelni trakovi predstavljajo kompleksnost deformacijskega območja Ramanskega spektra polietilena.

$$\text{Gaussova krivulja} \quad y(x) = A e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2w^2}} \quad (1)$$

$$\text{Lorentzova krivulja} \quad y(x) = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (2)$$

kjer je A amplituda (intenziteta), w polovična širina in x_c položaj obeh maksimumov.



Slika 16. Primerjava med Lorentzovo in Gaussovo obliko traku.

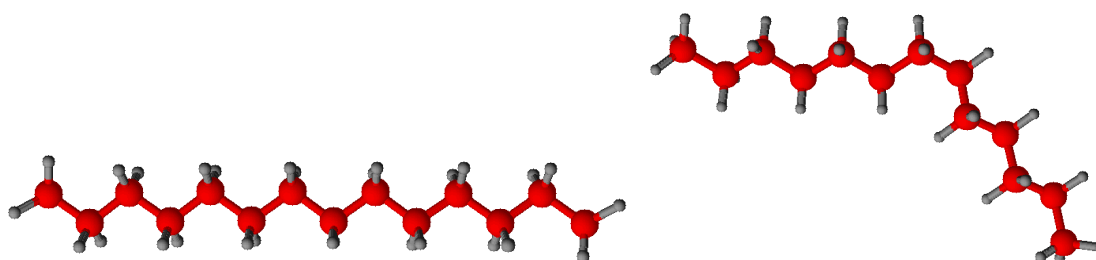
Kot vidimo na sliki 16, imata obe črti enako širino na polovici (50 cm⁻¹), intenzivnost (1,0) in položaj (1250 cm⁻¹).



8. Uporaba vibracijske spektroskopije na UHMWPE vzorcih

8.1. Kristaliničnost proti amorfности

Raven kristaliničnosti se lahko določi bodisi iz infrardečega ali Ramanskega spektra. Vendar smo se zaradi preprostosti za določitev kristaliničnosti odločili uporabiti infrardeče spektre. Na splošno je vzorec polietilena sestavljen iz mešanice polietilenskih verig urejenih v trans konformaciji in amorfne deli z Gauchevim defektom (slika 17). Deformacijski trakovi, ki se nahajajo na 1471 cm^{-1} in 1463 cm^{-1} in trakovi zibnega nihanja, ki se nahajajo na 730 cm^{-1} in 711 cm^{-1} , sestavljajo dublet, ki je posledica različnega okolja [11, 12]. Drugačno okolje nastane kot posledica pakiranja dveh verig v ortorombično enoto celice. V infrardečem spektru popolnoma kristalnega polietilena je razmerje intenzivnosti med tema dvema trakovoma v deformaciji in v območju zibnega nihanja enako 1,23 [11]. Vendar pa Gauchevi defekti pridobijo intenzivnost obeh komponent nizke frekvence.



Slika 17. Alifatska veriga v trans konformaciji (leva veriga) in z Gauchevim defektom (desna veriga).

Uporabili bomo Beer-Lambertov zakon, ki povezuje intenzivnost določenega traku v infrardečem ali ramanskem spektru s pogostostjo te vibracijske skupine v vzorcu.

Na splošno moramo poznati vrednosti absorptivnosti in debeline vzorca. To velja, če nas zanima določitev absolutne koncentracije. Ker pa nas zanima le relativna sprememba posebne koncentracije, so pomembne le intenzivnosti.



Celoten izraz za določitev amorfnega dela v vzorcu PE (x^{am}) se izrazi z naslednjimi enačbami:

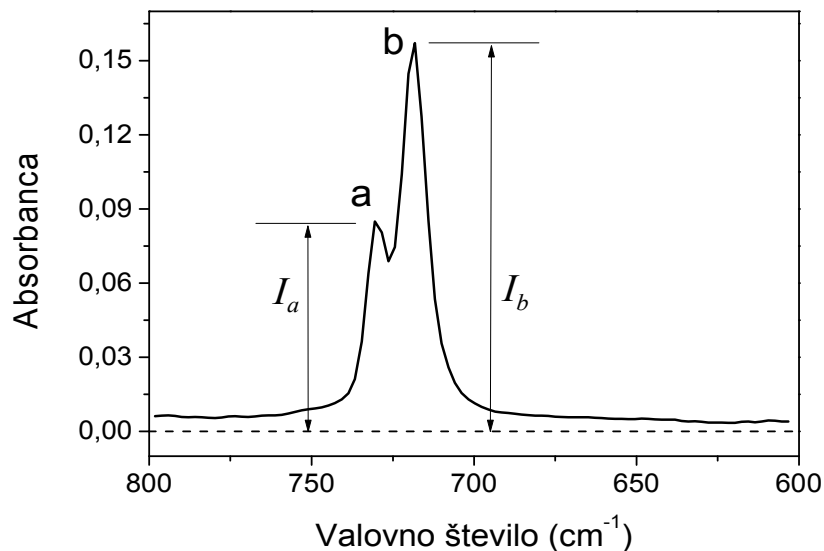
$$\frac{I_a}{I_b^{cr}} = 1.23$$

$$I_b^{am} = I_b - I_b^{cr} = I_b - \left(\frac{I_a}{1.23} \right)$$

$$x^{am} (\%) = \frac{100 I_b^{am}}{I_a + I_b} = \frac{100 \left(I_b - \left(\frac{I_a}{1.23} \right) \right)}{I_a + I_b}$$

Prva enačba predstavlja razmerje med vrhovi A in B v primeru čiste kristalinične strukture. Iz nadaljnjih dveh enačb se lahko izračuna delež amorfnе strukture. Ta postopek je bil uporabljen pri izračunu amorfnе strukture kot funkcije obsevanja vzorca tako za GUR 1020 in GUR 1050. Rezultati so predstavljeni v preglednici 3 in sliki 18.

Uporabili bomo intenzivnosti iz CH_2 trakov zibnega nihanja, ker so bolj ločeni kot par deformacijskih trakov. Večja frekvenčna razlika in ožji trakovi zagotavljajo natančnejše določanje najvišjih intenzivnosti.

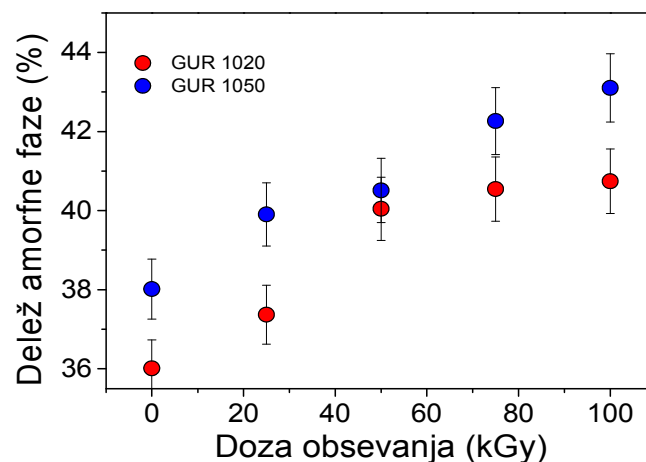


Slika 18. Opredelitev intenzivnosti v regiji CH_2 zibnega nihanja.



3. Največje intenzivnosti traku a in b za oba GUR 1020 in GUR 1050 ter izračunani del amorfности UHMWPE.

Irrad. kGy	GUR 1020			GUR 1050		
	I _a	I _b	% amorph.	I _a	I _b	% amorph.
0	0.084	0.154	36.0	0.08	0.154	38.0
25	0.076	0.144	37.4	0.059	0.119	39.9
50	0.083	0.168	40.0	0.063	0.129	40.5
75	0.081	0.166	40.5	0.057	0.122	42.3
100	0.084	0.173	40.7	0.059	0.129	43.1



Slika 19. Sprememba deleža amorfne strukture v GUR 1020 in GUR 1050 kot funkcija obsevanja moči.

Iz slike 19 je razvidno, da se količina amorfne PE poveča z močjo obsevanja. Kot bomo videli kasneje γ obsevanje bistveno spremeni strukturo polimera. Sproži postopek navzkrižne povezanosti in oksidacijske procese. Te strukturne spremembe spreminjajo tudi raven kristaliničnosti. Raven amorfne polimera je visoka že pri originalnih polimerih pred izpostavitvijo obsevanju. V GUR 1020 doseže 36% in v GUR 1050 38%. Obsevanje postopoma povečuje raven amorfne faze, ki doseže pri najvišji količini γ -žarkov (100 kGy) vrednosti skoraj 41% (GUR 1020) in 43% (GUR 1050). Razlike med obema polimeroma so zanemarljive.

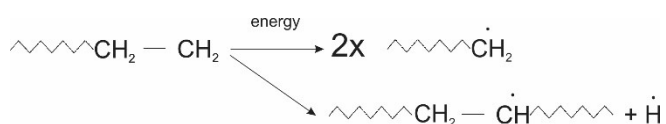


8.2. Oksidacija polimera UHMWPE

Lastnosti polimerov in UHMWPE izvirajo zlasti iz dolgih molekulskih verig in vse, kar prekine te verige ima zelo pomemben vpliv na polimerne lastnosti. Eden od teh procesov je oksidacija PE. Oksidiran PE postane krhek in zato ni primeren za uporabo v artroskopiji.

Energija za nastanek prostih radikalov lahko izvira iz reakcije nečistoč (peroksidi), mehanske prekinitve verige in visokega energetskega obsevanja (UV, γ in elektronski žarki) [13-16].

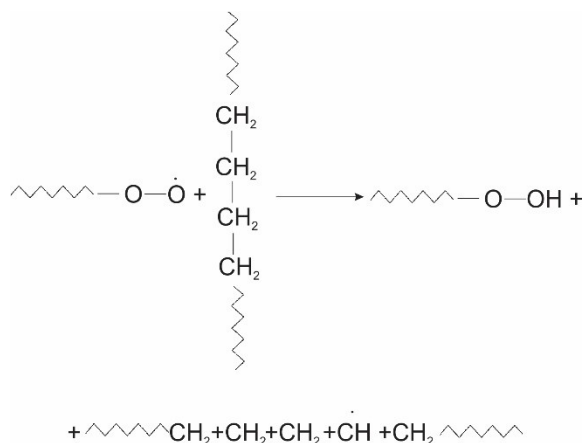
Shematična tvorba radikalov je predstavljena z naslednjimi reakcijami:



Kisik je vedno prisoten v polimerih izpostavljeni zraku in v trenutku reagira z ogljikovimi radikali:

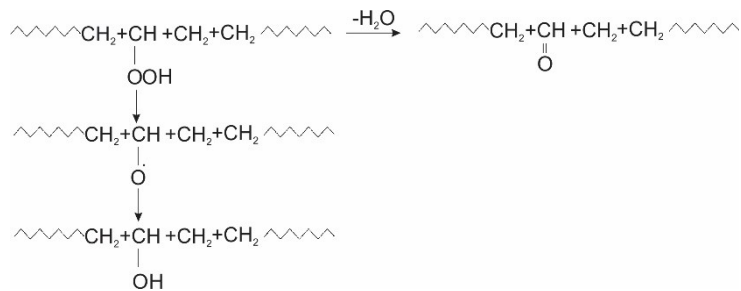


Peroksi radikali so sorazmeroma stabilni, ampak reagirajo z vodikom, da lahko tvorijo nove radikale.



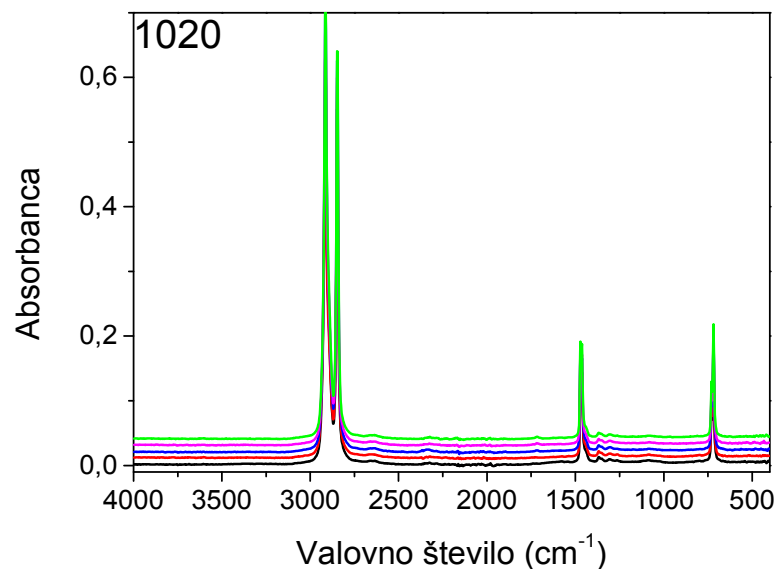


Hidroperoksidi v nadaljevanju razpadejo kot:



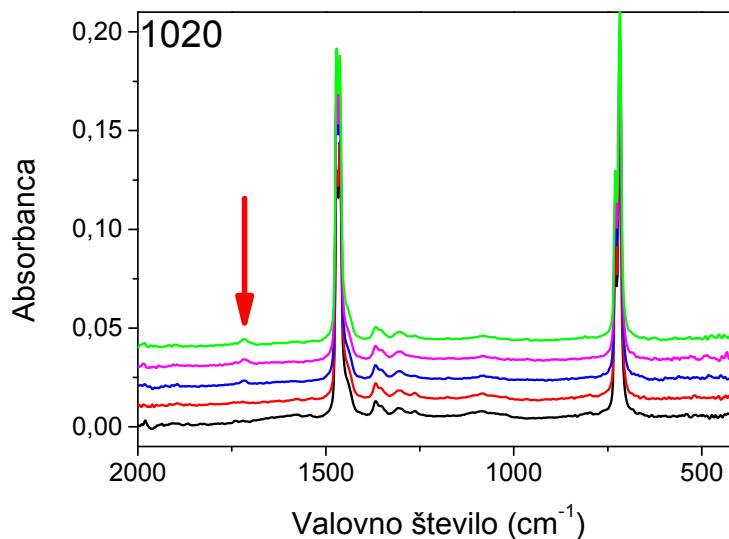
Zato nastanek ali prisotnost prostih radikalov skrajša dolžino verig in povzroči proces oksidacije. Posledice oksidacije bomo opazovali z infrardečo spektroskopijo.

Najpogostejši način za pospešitev procesa oksidacije je uporaba γ -žarkov. Uporabili bomo serijo vzorcev dveh različnih vrst UHMWPE z različno gostoto in molekulsko maso, GUR 1020 in GUR 1050. Pričakovana razlika bo majhna. Zato bomo uporabili diferencialno spektroskopijo, kjer se dva spektra preprosto odštejeta drug od drugega. Vse spektralne značilnosti, ki so enake v obeh spektrih se odštejejo. V diferencialnem spektru ostajajo le trakovi, ki so izključno prisotni v enem ali drugem spektru.



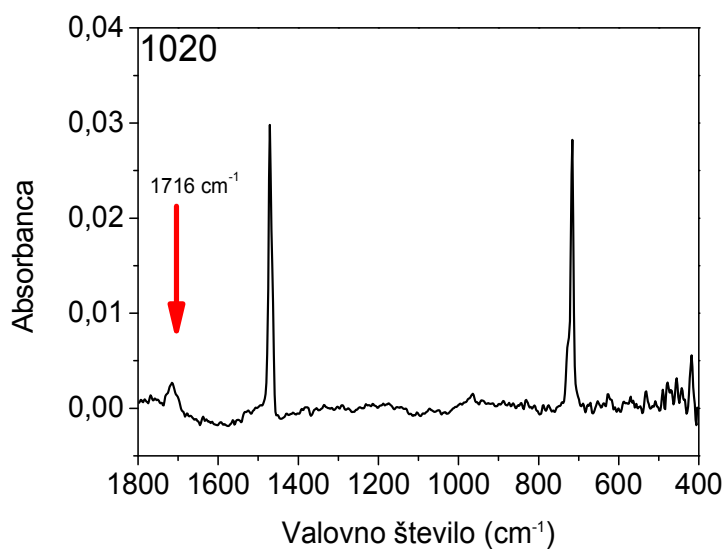
Slika 20. Infrardeči spekter vzorca GUR 1020 izpostavljenega γ sevanju.

Od spodaj navzgor: 0 kGy(\bullet), 25 kGy(\circ), 50 kGy(\circ), 75 kGy(\circ) in 100 kGy(\circ) (Slika 20).



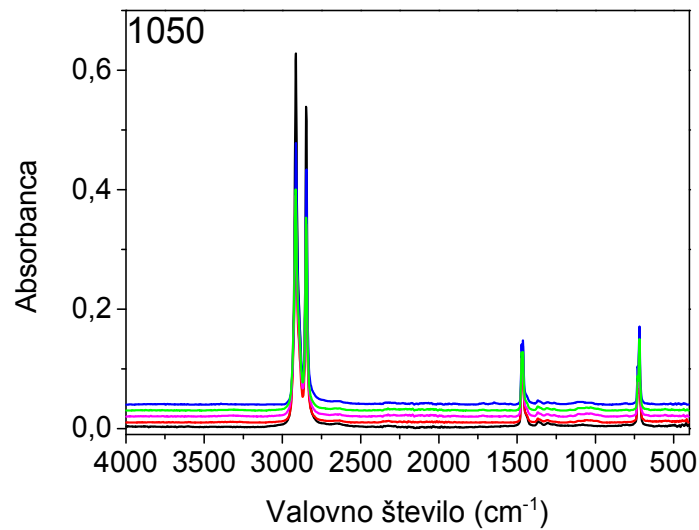
Slika 21. Razširjeni infrardeči regiji GUR 1020 izpostavljeni γ sevanja.

Od spodaj navzgor: 0 kGy(\bullet), 25 kGy(\circ), 50 kGy(\circ), 75 kGy(\circ) in 100 kGy(\circ) (Slika 21). Puščica označuje spremembe v karbonilni regiji.



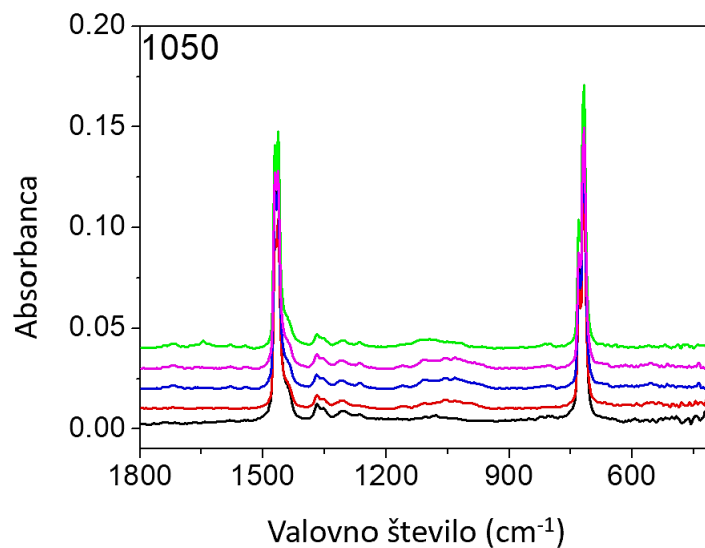
Slika 22. Razlika spektra (100 kGy - 0 kGy).

Na sliki 22 puščica kaže karakteristike traku za C=O valenčno nihanje [12]. Ostali ozki trakovi pri nižjih frekvencah kažejo na spremembo ravni kristaliničnosti po obsevanju.



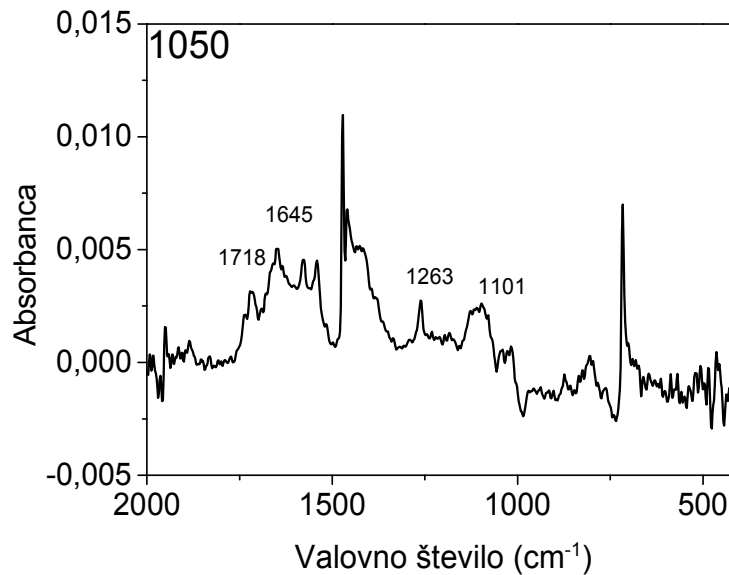
Slika23. Infrardeči spekter vzorca GUR 1050 izpostavljenega γ sevanju.

Od spodaj navzgor: 0 kGy(\bullet), 25 kGy(\circ), 50 kGy(\times), 75 kGy(\diamond) in 100 kGy(\square) (Slika 23).



Slika24. Razširjena regija infrardečega spektra UHMWPE izpostavljenega γ sevanju.

Od spodaj navzgor: 0 kGy(\bullet), 25 kGy(\circ), 50 kGy(\square), 75 kGy(\times) in 100 kGy(\diamond) (Slika 24).



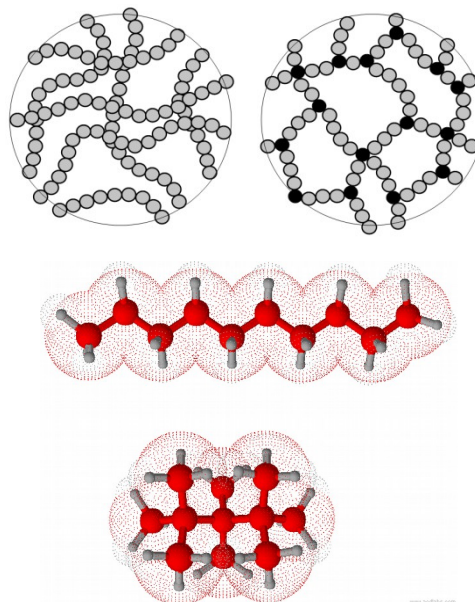
Slika25. Diferenčni spekter vzorca GUR 1050 obsevanega z 100 kGy in neobsevanega GUR 1050.

Kot je prikazano na sliki 25, je diferencialni spekter med obsevanim in neobsevanim GUR 1050 bogatejši v primerjavi s predhodno uporabljenih 1020. Podobno kot pri vzorcu GUR 1020 smo našli ozke trakove, ki se nahajajo na položajih CH_2 deformacije in CH_2 zibanja, ki so odgovorni za spremembe v kristaliničnosti. Pojavil se je tudi trak blizu 1718 cm^{-1} in je pripisan vibracijam $\text{C}=\text{O}$ skupine [12]. Trakovi blizu 1645 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} in 1101 cm^{-1} so edinstveni. Prva dva lahko pripisujemo simetričnim in asimetričnim razteznim vibracijam COO^- skupine [12], medtem ko je izvor poslednjega traku neznan.



8.3. Navzkrižna povezanost

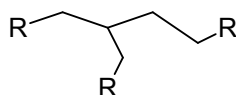
Navzkrižna povezanost polimerov je predstavljena na sliki 26. Med procesom navzkrižne povezanosti se bližnje molekule povežejo s kemijsko vezjo. To pomeni, da se celotna kemična struktura spremeni do te mere, da se pojavljajo nove skupine. Za odkrivanje ravni navzkrižne povezanosti smo uporabili Raman spektroskopijo, ki je bolj primerna za odkrivanje C-C raztezanj in CH₂ deformacij.



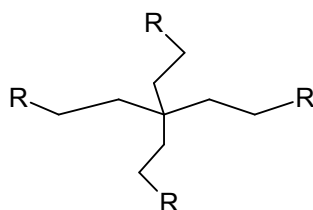
Slika 26. Shematična predstavitev nepovezanega in navzkrižno povezanega polietilena.

Na zgornji sliki (slika 26) so predstavljene nepovezane in navzkrižno povezane regije polietilena. Spodnja shematično ponazarja, kako premreženost poveča število C-C vezi.

Hipoteza je, da je z merjenjem intenzivnosti CH₂ in C-C razteznih trakov v ramanskem spektru mogoče zaznati skupine, ki so značilne za navzkrižno povezovanje polietilena. Tak del pripada ogljikom s 3 ali 4 vezmi, pritrjene neposredno na druge ogljikove atome:



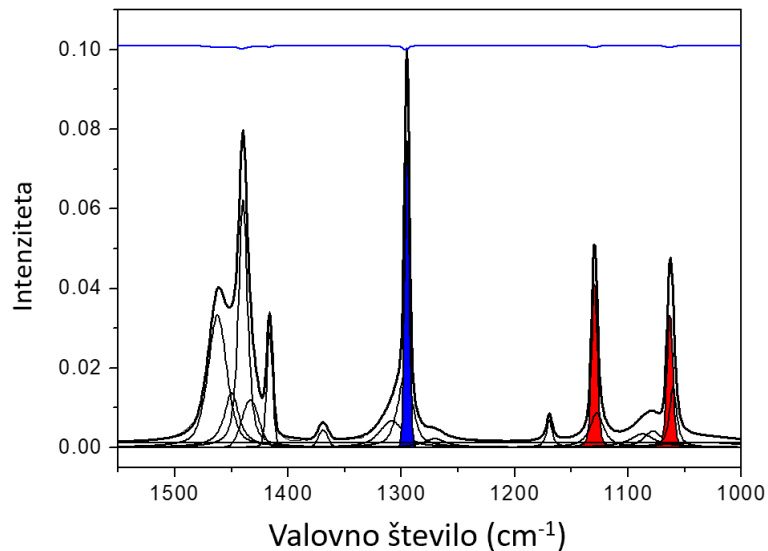
Ogljikov atom neposredno pritrjena na 3 ogljikove atome in vodikov atoma.





Ogljikov atom neposredno pritrjen na 4 ogljikove atome. R predstavlja skupino CH_2 .

Ker bodo pričakovane razlike majhne in je prekrivanje trakov, ki so našem interesu visoko, moramo analizirati spektre z vzorčnimi trakovi. Komponente, uporabljene v izračunih, so predstavljene v preglednici 4. Prevladujoča metoda za navzkrižno povezovanje UHMWPE je obsevanje z γ žarki. Zato primerjamo ramanske spektre postopoma obsevanih vzorcev GUR 1020 in GUR 1050.



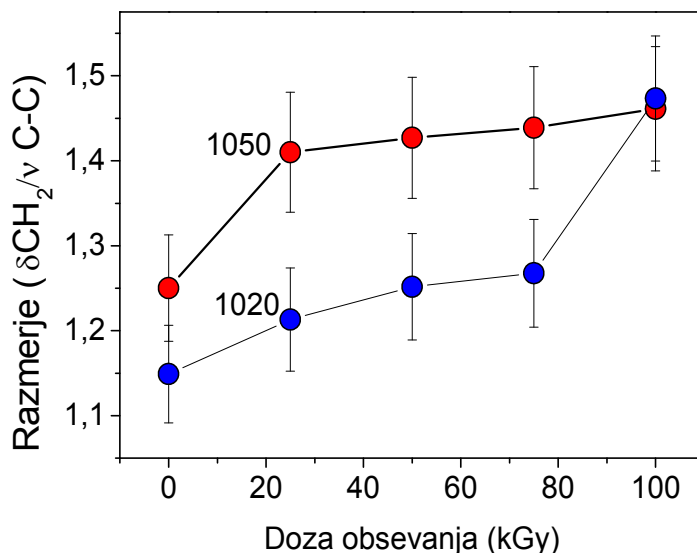
Slika 27. Trakovi, ki se uporabljajo za določanje razmerja navzkrižne povezanosti.

CH_2 deformacija je obarvana modro in C-C valenčno nihanje rdeče (slika 27).

Tabela 4. Intenzitete trakov, uporabljene za izračun navzkrižne povezanosti kot funkcije odmerka sevanja.

Irrad. kGy	GUR 1020				GUR 1050			
	δCH_2 1295 cm^{-1}	$\nu \text{ C-C}$ 1130 cm^{-1}	$\nu \text{ C-C}$ 1080 cm^{-1}	ratio	δCH_2 1295 cm^{-1}	$\nu \text{ C-C}$ 1130 cm^{-1}	$\nu \text{ C-C}$ 1080 cm^{-1}	ratio
0	12.91	11.46	11.01	1.15	13.17	11.49	9.58	1.25
25	12.89	10.96	10.29	1.21	13.00	9.43	9.01	1.41
50	12.63	9.87	10.31	1.25	13.2	9.7	8.8	1.43
75	12.67	10.25	9.74	1.27	13.08	9.58	8.6	1.44
100	11.75	8.64	7.31	1.47	12.72	8.69	8.72	1.46

Razmerje smo izračunali kot $2 \times \text{INT}_{\text{CH}_2} / (\text{INT}_{1\text{C-C}} + \text{INT}_{2\text{C-C}})$.



Slika 28. Izračunano razmerje intenzitete trakov CH₂ deformacije in C-C valenčnega nihanja.

Izračunano razmerje je predstavljeno na sliki 28. To je podobno za obe vrsti UHMWPE z različno gostoto. Oba grafa je mogoče razložiti kot zmanjšanje intenzivnosti C-C raztezanja, ki je na prvi pogled protislovno z našimi pričakovanji. Če pogledamo pričakovane nove skupine, ki naj bi se pojavile kot posledica obsevanja, bi se moralo pojaviti več C-C vezi in manj CH₂ skupin kot posledica obsevanj. Poleg tega je treba pri višjih odmerkih obsevanja učinek izraziti v večjem obsegu.

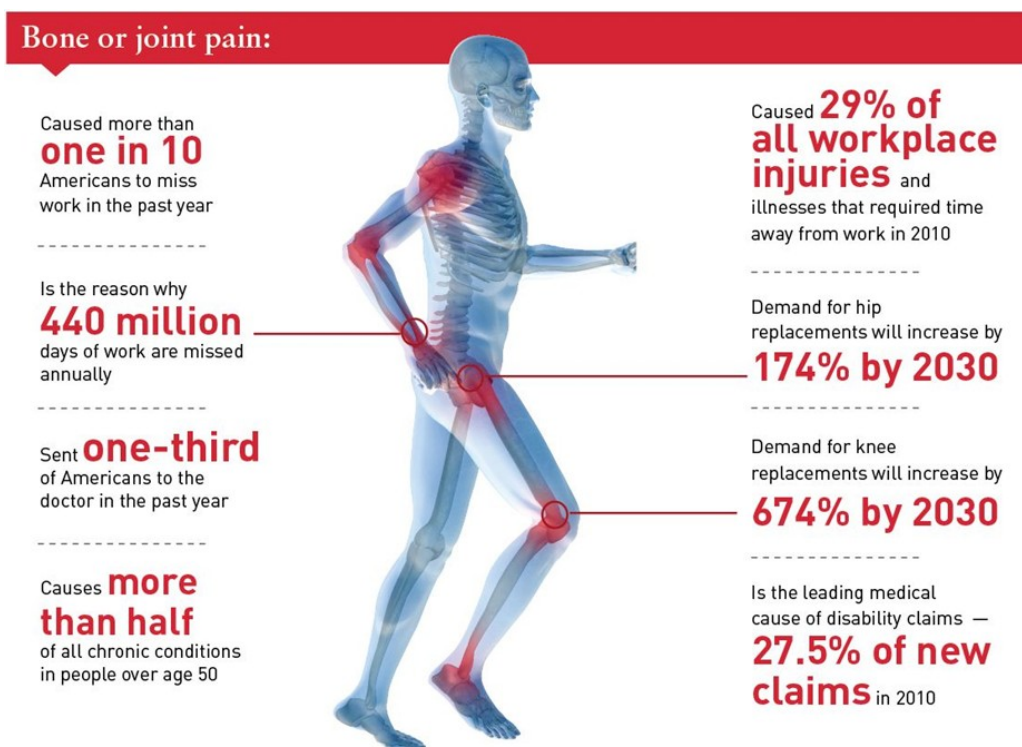
Edina razlaga je, da imajo C-C vezi v strukturah, predstavljene zgoraj, raztezne trakove na različnih frekvencah. To bi pomenilo, da trak C-C raztezanja, ki izvira iz -H₂C-CH₂-fragmentov, izgublja na intenzivnosti. Novi C-C trakovi naj bi se pojavili v regiji bližje 1250 cm⁻¹, vendar jih ni zlahka odkriti, zaradi nizke intenzivnosti in prekrivanje s CH₂ trakovi. Primerjava med spektri n-pentana, izopentana in tetrametilmetana potrjuje našo predpostavko [17]. Nadaljnje težave predstavlja tudi oksidacija UHMWPE, ki bistveno spremeni strukturo UHMWPE in tako vpliva tudi na število C-C vezi in CH₂ skupin.



9. Zaključek

Najin glavni cilj je bil pomagati zmanjšati število operacij zaradi slabe kvalitete vsadkov. To bi pripomoglo k zmanjšanju napovedanih zamenjav v prihodnosti (slika 29). Uspelo nama je doseči večino zastavljenih ciljev.

- Pokazala sva, da uporaba vibracijske spektroskopije zagotavlja zelo preprosto orodje za določanje osnovnih polimernih lastnosti.
- Preučila sva tri značilnosti polimerov, ki so povezani z mehanskimi lastnostmi. Uspela sva uspešno opazovati stopnjo oksidacije in kristaliničnosti.
- Najine metode so delno zatajile pri določanju ravni navzkrižno povezanih verig. Razlog za to je prekomerno izražanje oksidacijskih procesov v vibracijski spektru, ki so prekrivali spektralne spremembe, pričakovane za nastanek navzkrižno povezanih vrst.
- **Z opremo, ki jo zagotavlja nacionalni inštitut za kemijo, se lahko najina metodologija ponudi proizvajalcem UHMWPE in bolnišnicam, tako da se lahko uporabi za preverjanje kvalitete vsadkov pred operacijo.**



Slika 29. Statistika zamenjave sklepov v ZDA.

Vir: <https://www.pinterest.com/pin/373095150372449141/>





Zahvala

Rada bi se zahvalila Moniki Jenko za zagotavljanje vzorcev, uporabljenih v predstavljeni raziskavi. Prav tako bi izrazila hvaležnost dr. Urbanu Novaku in Alenki Mozer za dano priložnost sodelovanja v tem projektu, spodbudne razprave in odličen nadzor. Prav tako bi se rada zahvalila članom laboratorija za Biomolekularno strukturo iz nacionalnega inštituta za kemijo, ki so nama velikodušno zagotovili vso spektroskopsko opremo, ki je bila uporabljena v najini raziskavi.

10. Viri:

- [1] <http://www.mtcounties.org/risk-sharing/health-care-trust/reference-based-pricing>, Healthcare Blue Book. Total Hip Replacement. Health Care Blue Book. (accessed 20th January.2019).
- [2] <http://drmsershal.com/content/total-knee-arthroplasty>, (accessed 20th January.2019).
- [3] <https://orthoinfo.aaos.org/en/treatment/total-hip-replacement/> (accessed 24th May 2019)
- [4] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ethylene.svg>, 2018 (accessed 11th November.2018).
- [5] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323354011000296>, (accessed 2nd November.2018).
- [6] S. Krimm, C.Y. Liang, G.B.B.M. Sutherland, Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene, *J. Chem. Phys.* 25(3) (1955) 549-562.
- [7] M.R. Jung, F.D. Horgen, S.V. Orski, V. Rodriguez C, K.L. Beers, G.H. Balazs, T.T. Jones, T.M. Work, K.C. Brignac, S.-J. Royer, K.D. Hyrenbach, B.A. Jensen, J.M. Lynch, Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, *Marine Pollution Bulletin* 127 (2018) 704-716.
- [8] M.J. Gall, P.J. Hendra, C.J. Peacock, M.E.A. Cudby, H.A. Willis, The laser-Raman spectrum of polyethylene. The assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration, *Spectrochim. Acta A* 28 (1972) 1485-1496.
- [9] T. Furukawa, H. Sato, Y. Kita, K. Matsukawa, H. Yamaguchi, S. Ochiai, H. Siesler, Y. Ozaki, Molecular structure, crystallinity and Morphology of polyethylene/polypropilene blends studied by Raman mapping scanning electron microscopy, wide anngle X-ray diffraction and differential scanning calorimetry, *Polymer science* 38(11) (2006) 1127-1136.
- [10] G.R. Strobl, W. Hagedorn, Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 16(7) (1978) 1181-1193.
- [11] G. Zerbi, G. Gallino, N. Del Fanti, L. Bains, Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy, *Polymer* 30(12) (1989) 2324-2327.
- [12] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, John Wiley and Sons, Chichester, 2001.
- [13] Y. Takahashi, K. Yamamoto, G. Pezzotti, Effects of vitamin E blending on plastic deformation mechanisms of highly crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene (HXL-UHMWPE) in total hip arthroplasty, *Acta Biomaterialia* 15 (2015) 227-236.
- [14] A. Bellare, F. D'Angelo, D. Ngo Hung, S. Thornhill Thomas, Oxidation resistance and abrasive wear resistance of vitamin E stabilized radiation crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 133(43) (2016).
- [15] S.D. Reinitz, B.H. Currier, R.A. Levine, D.W. Van Citters, Crosslink density, oxidation and chain scission in retrieved, highly cross-linked UHMWPE tibial bearings, *Biomaterials* 35(15) (2014) 4436-4440.
- [16] L. Zhang, Y. Sawae, T. Yamaguchi, T. Murakami, H. Yang, Effect of radiation dose on depth-dependent oxidation and wear of shelf-aged gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), *Tribology International* 89 (2015) 78-85.
- [17] N.G. Mirkin, S. Krimm, Ab initio analysis of the vibrational spectra of conformers of some branched alkanes, *Journal of Molecular Structure* 550-551 (2000) 67-91.
- [18] Kurtz, Steven M. (2016) Ultra-high molecular wight polyethylene in total joint replacement and medical devices. *Waltham, MA: Elsevier*. ISBN: 978-0-323-35401-1





11. Priloga:

Vzorci, uporabljeni v raziskavi.

Preglednica opis vzorca PE:

Številka	Vrsta	Karakterizacija
1	UHMWPE	Zimmer knee
2	UHMWPE	Du Puy Orthopedics
3	UHMWPE	Waldemar Link
4	UHMWPE	Referenca za navzkrižno povezan PE
5	HDPE	1020 bel, $\rho=0.920$ g/cm ³
6	HDPE	1050 white, $\rho=0.950$ g/cm ³
7	HDPE	1020 rumen
8	HDPE	1020 VITE 100kGy
9	HDPE	1020 25 kGy
10	HDPE	1020 50 kGy
11	HDPE	1020 75 kGy
12	HDPE	1020 100 kGy
13	HDPE	1020 25 kGy, drugič obsevan
14	HDPE	1020 50 kGy, drugič obsevan
15	HDPE	1020 75 kGy, drugič obsevan
16	HDPE	1020 100 kGy, drugič obsevan
17	HDPE	1050 25 kGy
18	HDPE	1050 50 kGy
19	HDPE	1050 75 kGy
20	HDPE	1050 100 kGy
21	HDPE	1050 25 kGy, drugič obsevan
22	HDPE	1050 50 kGy, drugič obsevan
23	HDPE	1050 75 kGy, drugič obsevan
24	HDPE	1050 100 kGy, drugič obsevan
25		Rabljen kolk-beli PE (od znotraj)
26		Isti kolk kot št. 25-rumeni PE (od zunaj)

Komentar: vzorci 1 do 4 so kolenske proteze različnih proizvajalcev. Vzorci 5, 13, 14, 15 in 16 so bili med seboj primerjani glede oksidativnosti, kristaliničnosti in navzkrižne povezanosti. Enako velja za vzorce 6, 21, 22, 23 in 24. 25 in 26 sta vzorca pridobljena iz bolnika. Odstranjena sta bila zaradi okvare v njuni strukturi.