

# Quantificação de fases microestruturais de material polimérico (UHMWPE) utilizando calorimetria diferencial exploratória, difração de raios X e espectroscopia Raman

L G Moura<sup>1,2</sup>, M M Maru<sup>2</sup>, C M Almeida<sup>2</sup> e C R M Roesler<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Engenharia Biomecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

<sup>2</sup> Divisão de Metrologia de Materiais, INMETRO, Duque de Caxias, Brasil

E-mail do autor correspondente: lucas\_lebm@outlook.com

**Resumo.** O polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) é um material amplamente utilizado na fabricação de componentes para substituições de articulações ortopédicas. O objetivo do trabalho foi comparar três técnicas diferentes: espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), quanto à capacidade de quantificação das fases microestruturais do UHMWPE. Foram analisados corpos de prova na condição original e após a aplicação de deformação mecânica, com a qual era esperada significativa modificação microestrutural. Com as técnicas de DSC e DRX, não se detectaram diferenças significativas no grau de cristalinidade do polímero entre as condições antes e após compressão. Já com a técnica de espectroscopia Raman, foi identificado um aumento de 18% da fase cristalina do polímero devido à aplicação da deformação. As diferenças na quantificação do grau de cristalinidade do polímero foram associadas à sensibilidade de cada técnica na detecção de diferentes fenômenos originados dos arranjos moleculares do material polimérico.

**Abstract.** Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is a material widely used in the manufacture of components for orthopedic joint replacements. The objective of the work was to compare three different materials characterization techniques: Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC), regarding their ability to quantify the microstructural phases of UHMWPE. Specimens were analyzed in the original condition and after the application of mechanical deformation, with which significant microstructural modification was expected. With the DSC and DRX techniques, there was not observed significant difference in the degree of crystallinity of the polymer between pre- and post-deformation conditions. In contrast, Raman spectroscopy was able to reveal that the fraction of the crystalline phase of the deformed polymer increased by 18% as compared to that of the original state. The differences in the crystalline degree quantification were associated with the sensitivity of each technique in detecting different phenomena originated by the molecular arrangements of the polymer.

## 1. Introdução

Polímeros semicristalinos apresentam duas fases microestruturais principais em sua composição, a cristalina, na qual as moléculas que constituem lamelas macromoleculares se organizam em arranjos

atômicos bem definidos formando planos cristalinos, e a amorfa, que envolve a região cristalina, mas não possuem uma organização característica [1,2]. Há também uma fase intermediária na qual as duas fases coexistem [1]. Na maioria das aplicações com requisito de resistência mecânica, a fase cristalina é a de maior importância, frente ao componente amorfo.

Materiais utilizados na fabricação de componentes de próteses ortopédicas são exemplos em que a resistência mecânica é de fundamental importância para o bom desempenho do produto no campo clínico. As superfícies articulares das próteses ortopédicas estão sujeitas ao atrito durante o uso dentro do corpo e é muito comum que um de seus componentes seja fabricado utilizando um material polimérico, neste caso, o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), que sofre atrito em contato com uma superfície dura, de metal ou cerâmica. Por ser o material do par mais sensível do ponto de vista do desgaste, diversas pesquisas são feitas visando à melhoria deste material. Dentre estas, existem os métodos de modificação na microestrutura do material por deformação mecânica [3].

A microestrutura dos materiais poliméricos afeta significativamente as propriedades mecânicas do UHMWPE devido ao arranjo espacial das cadeias poliméricas e ao balanço entre as frações das fases cristalina, amorfa e intermediária [3,4]. O objetivo deste trabalho foi comparar técnicas diferentes de avaliação e quantificação das fases microestruturais do UHMWPE e identificar modificações produzidas por deformação mecânica aplicada por compressão em estado plano de deformação.

## 2. Metodologia

Corpos de prova (CPs) na forma de placas de 6 mm x 36 mm x 36 mm foram obtidos a partir de um tarugo comercial de UHMWPE GUR 1050 (Orthoplastics) fabricado por extrusão RAM. O CP deformado mecanicamente foi obtido por compressão plana à razão de compressão (CR) de 2,5, reduzindo a altura de 36 mm para 14,4 mm, que posteriormente foi para 22,5 mm após a recuperação elástica (figura 1b-c), equivalente a CR de 1,6. Para isso utilizou-se um dispositivo em forma de canaleta, projetado e fabricado especialmente para este fim (figura 1a). Os CPs receberam os códigos ND, da condição original sem deformação, e D, da condição deformada mecanicamente. O CP D apresentou ao final uma geometria irregular causada pelo fluxo de material na direção ortogonal à compressão (figura 1c).

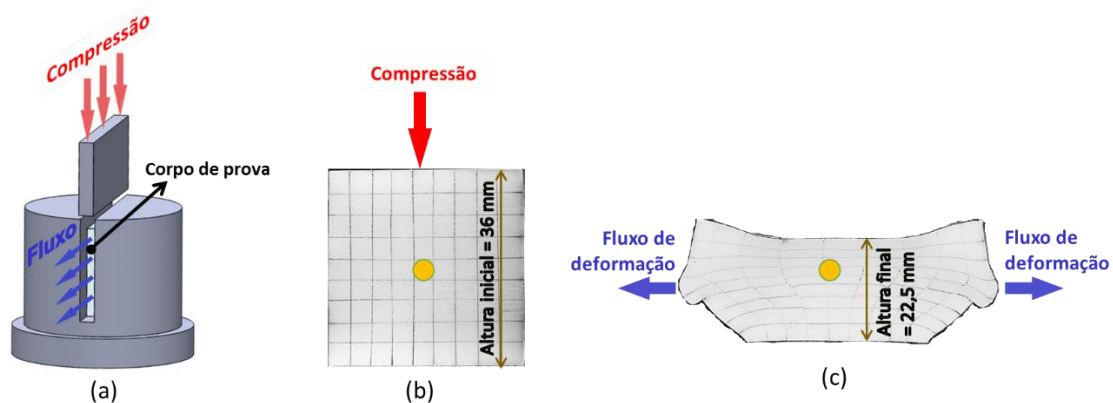


Figura 1 – (a) Esquema ilustrativo do dispositivo de compressão mecânica e imagens do CP (b) CP no estado original (ND) e (c) CP no estado deformado (D). Nota: A deformação da malha indica o fluxo de deformação do CP comprimido mecanicamente. Círculos indicam a região de análise.

As modificações microestruturais do UHMWPE decorrentes da compressão mecânica foram avaliadas por três métodos: calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. A diferença primária entre essas técnicas é a característica detectada do material.

A técnica de DSC é sensível à dinâmica térmica da formação da fase cristalina do material. Esta é a técnica mais utilizada para avaliação do grau de cristalinidade de polímeros devido à sua simplicidade. Na medição, aplica-se uma taxa de aquecimento e resfriamento no material e durante o processo mede-se o fluxo de calor exotérmico/endotérmico, obtendo-se uma curva de fluxo de calor em função da temperatura, em relação a uma referência que é medida simultaneamente. A diferença na quantidade de calor necessária para provocar mudanças de temperatura entre a amostra e a referência é registrada em função da temperatura. A temperatura de fusão é um ponto característico da curva, na qual ocorre a formação dinâmica da fase cristalina durante a troca térmica. Para esta técnica, amostras em forma de filmes com cerca de 200  $\mu\text{m}$  de espessura e massa entre 5 e 10 mg foram extraídas do CP utilizando um micrótopo (American Optical AO 820 rotatory). Um total de 6 filmes foram obtidos em cada condição, ND e D. As medições foram realizadas no equipamento Perkin Elmer DSC 6000, com aquecimento até 200  $^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [5].

A cristalinidade é obtida pela integração do pico endotérmico de fusão da curva gerada, que resulta na entalpia de fusão em Joules (J). Normaliza-se este valor pela massa da amostra em gramas (g). A faixa de integração utilizada neste trabalho foi de 50 a 160  $^{\circ}\text{C}$ , conforme descrito na norma ASTM F2625 – 10 [5]. O grau de cristalinidade percentual ( $\alpha_c$ ) é calculado dividindo a entalpia de fusão normalizada ( $\Delta H_s$ ) pela entalpia de fusão de um polietileno 100% cristalino ( $\Delta H_f = 289,3 \text{ J/g}$ ), conforme a Eq. 1 [6].

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_f} \cdot 100 \quad (1)$$

A técnica de DRX é sensível à distância interplanar dos planos cristalinos que compõem o material por meio da difração de raios X que incidem sobre a amostra em uma região milimétrica, a partir de uma fonte. No caso, utilizou-se um difratômetro de raios X (Bruker D8 Discovery) com fonte de CuK $\alpha$  (1,5406  $\text{\AA}$ ), com 33 kV e 50mA. O feixe de raios X incidente penetra a face plana do corpo de prova até uma profundidade e é difratado pelos planos cristalinos presentes no material, e capturado por um detector. A difração ocorre em direções que dependem da orientação espacial dos planos cristalinos, denominados ângulos de Bragg  $2\theta$ . A varredura foi de  $2\theta$  entre 10 $^{\circ}$  e 55 $^{\circ}$  com passo de  $2\theta$  de 0,04 $^{\circ}$  e velocidade de 0,03 $^{\circ} \text{ s}^{-1}$ . Foram adotadas duas orientações ( $\Phi$ ) do CP em relação ao feixe incidente, perpendiculares entre si, para avaliar uma eventual anisotropia cristalina no plano do CP da condição D.

Os difratogramas foram tratados da seguinte forma:

- i) Remoção da linha de base (*background*) utilizando o *software* EVA 10.0.1.0.
- ii) Extração da posição, áreas e largura à meia altura dos picos cristalinos e da saliência amorfa ("halo" amorfo) utilizando o EVA 10.0.1.0.
- iii) Cálculo do grau de cristalinidade  $\alpha_c$  utilizando a seguinte relação [7]:

$$\alpha_c = \frac{c}{c+A} \quad (2)$$

Nesta equação, tem-se as seguintes componentes obtidas a partir da deconvolução dos difratogramas:

C: área total dos picos resultantes da difração dos planos cristalinos (110), (200) e (001), e

A: área da saliência amorfa. Essa parcela é o complemento dos picos cristalinos para totalizar o espectro completo.

Além do grau de cristalinidade,  $\alpha_c$ , foi realizada uma análise dos picos do difratograma gerado para obter informações sobre as modificações relativas aos planos cristalinos originais do material.

A técnica de espectroscopia Raman é sensível aos grupamentos químicos que compõem o material. Cada grupamento químico é associado a um espalhamento de energia Raman com comprimento de onda característico, que é capturado por um detector. O espalhamento Raman ocorre mediante a incidência de um feixe de laser em uma região micrométrica do material. Nas medições, utilizou-se um equipamento Raman confocal (WITeC Alpha300 system) com uma fonte de excitação de laser de diodo de 2,33 eV, de comprimento de onda de 532 nm e potência de 22 mW. As medições foram realizadas

na região indicada na figura 1. O foco do laser foi mantido a uma distância de 25  $\mu\text{m}$  de profundidade a partir da superfície dos corpos de prova para minimizar a detecção de qualquer camada de deformação remanescente do processo de usinagem e/ou acabamento superficial prévio [3]. Foram obtidos 36 espectros de espalhamento Raman igualmente espaçados em uma área de 30  $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ .

Cada espectro obtido foi normalizado pela integral da intensidade total das bandas entre 1250  $\text{cm}^{-1}$  e 1350  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas nessa faixa resultam da vibração das ligações  $\text{CH}_2$  no modo torção e podem ser utilizadas como um padrão de intensidade intrínseco por serem independentes da conformação das cadeias moleculares [8]. Além disso, foi feita a subtração do *background* por interpolação linear entre os pontos extremos da banda de 1250  $\text{cm}^{-1}$  até 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Em seguida, foi realizada a deconvolução do espectro em 10 sub-bandas combinando curvas Gaussianas e Lorentzianas por meio de um algoritmo feito no *software* Matlab R2017a. O espectro final é o somatório das diferentes bandas deconvoluídas.

De acordo com a literatura, algumas bandas de comprimento de onda são características das fases microestruturais cristalina ( $\alpha_c$ ), amorfa ( $\alpha_a$ ) e intermediária ( $\alpha_i$ ), e podem ser determinadas conforme as equações (3), (4) e (5) [3], em que I é a intensidade integral da banda Raman cujo número de onda é indicado pelo subscrito. Os valores médios das frações volumétricas das fases microestruturais foram calculados a partir de cada espectro coletado.

$$\alpha_c = \frac{I_{1418}}{0,46(I_{1296} + I_{1310})} \quad (3)$$

$$\alpha_a = \frac{I_{1080}}{0,79(I_{1296} + I_{1310})} \quad (4)$$

$$\alpha_i = 1 - (\alpha_c + \alpha_a) \quad (5)$$

As bandas Raman em 1296  $\text{cm}^{-1}$  e 1418  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à estrutura cristalina ordenada das ligações  $\text{CH}_2$  que vibram em torção e flexão, respectivamente. As bandas em 1080  $\text{cm}^{-1}$  e 1310  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas à estrutura amorfa desordenada das ligações C-C e  $\text{CH}_2$  que vibram em estiramento e em torção, respectivamente [3]. Nesta técnica, há a quantificação percentual de uma fase intermediária ( $\alpha_i$ ), composta simultaneamente de partes cristalinas e amorfas.

### 3. Resultados

Na Figura 2 são apresentadas as curvas obtidas da análise do UHMWPE por DSC. Comparando as curvas apresentadas na Figura 2a com as da Figura 2b, não foi verificada diferença entre as condições ND e D.

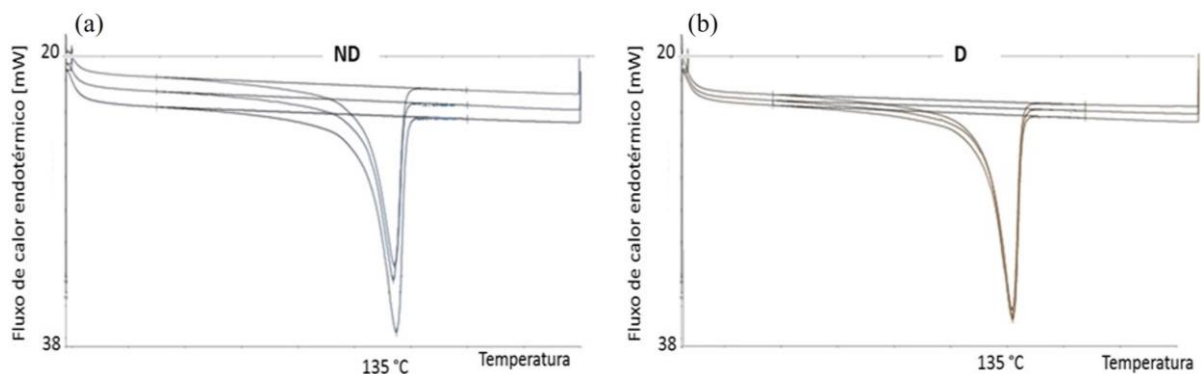


Figura 2 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas por DSC (n=3). (a) ND e (b) D. A temperatura de fusão está indicada pelo pico em 135 °C.

Alguns autores [9,10] observaram uma diminuição na cristalinidade do UHMWPE deformado por compressão com razões de compressão (CR) elevadas utilizando a técnica de DSC. Boontongkong et al. (1998) observaram redução em torno de 4% com CR de 3,2 e 6% com CR de 4,0 para a resina GUR 4150 [9]. Sobieraj et al. (2005) observaram uma diminuição em torno de 7% para a resina GUR 1050 com um CR de 1,8 [10]. Neste trabalho, a técnica de DSC não foi capaz de detectar mudanças de cristalinidade devidas à deformação compressiva. Os resultados inesperados podem ter acontecido devido à preparação dos filmes utilizados nas medições, que podem ter ocasionado deformações adicionais que mascararam a condição original. Acredita-se que essa deformação pode ser evitada utilizando cortes criogênicos, apesar de que Galeski et al. (2010) cortaram amostras de polietileno utilizando um crio-ultra micrótomo equipado com uma faca de diamante a uma temperatura de  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com o objetivo de expor a estrutura interna de amostras poliméricas para realizar análises por microscopia de força atômica, mas observaram que todas as imagens evidenciaram deformação plástica no plano de corte [11]. Este é um ponto de elucidação em investigações futuras.

Na Figura 3 são mostrados os padrões de difração obtidos pela técnica de DRX. Não se observa diferença visível com relação à orientação  $\Phi$  em nenhuma das condições, D ou ND. Uma eventual diferença era esperada na condição D, devido ao fluxo de material que ocorreu na direção ortogonal à aplicação de carga. Mas o resultado mostra que a distribuição dos planos cristalográficos se manteve igual nas duas direções, mesmo após a deformação compressiva. Investigações adicionais variando a orientação do feixe de raios X em outros planos do CP deverão ser conduzidos para obter resultados mais conclusivos quanto à mudança na orientação dos planos cristalográficos detectada por DRX.

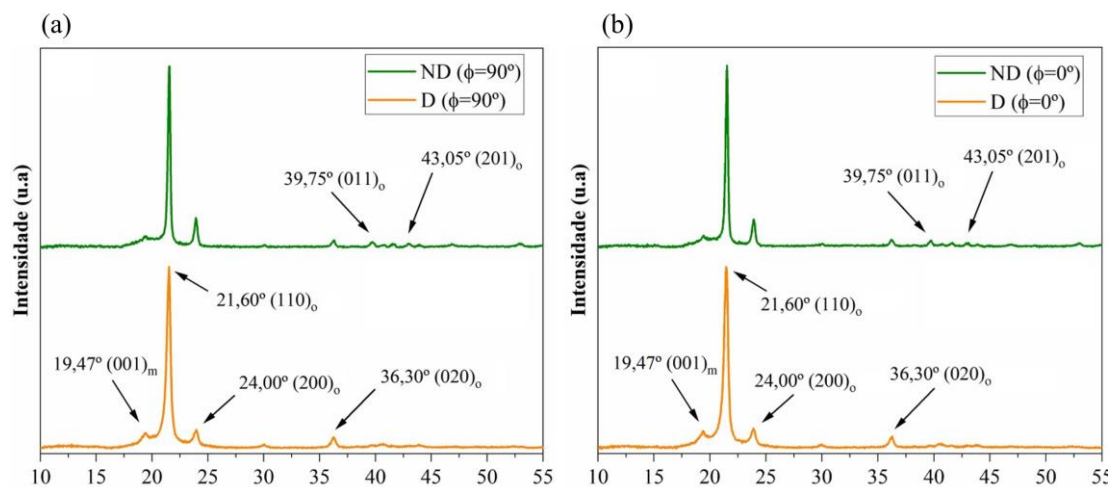


Figura 3 – Difratomogramas obtidos por DRX nas condições ND (gráficos acima das figuras a e b) e D (gráficos abaixo das figuras a e b), nas posições  $\Phi=0^\circ$  (a) e  $\Phi=90^\circ$  (b).

Por outro lado, houve diferenças significativas nos padrões de difração da condição D em relação à ND. As diferenças são claramente visíveis na figura 4, que mostra que uma ampliação da região da banda  $2\theta$  que contém os principais picos da difração dos planos cristalinos das estruturas ortorrômbica (o) e monoclinica (m) do UHMWPE, localizados nas posições de  $2\theta$  em  $19,47^\circ$  (m),  $21,60^\circ$  (o) e  $24,00^\circ$  (o). Na figura 4 observa-se uma maior intensidade do pico (110) e um alargamento desse mesmo pico na condição D em relação à ND, o que indica mudança significativa na orientação dos planos cristalinos presentes na estrutura, resultante da deformação por compressão mecânica [12, 13]. Segundo Eddoumy (2012), mudanças nas intensidades e larguras dos picos do difratograma do UHMWPE deformado plasticamente indicam possível reorientação de planos cristalográficos que rotacionaram devido à deformação plástica [12].

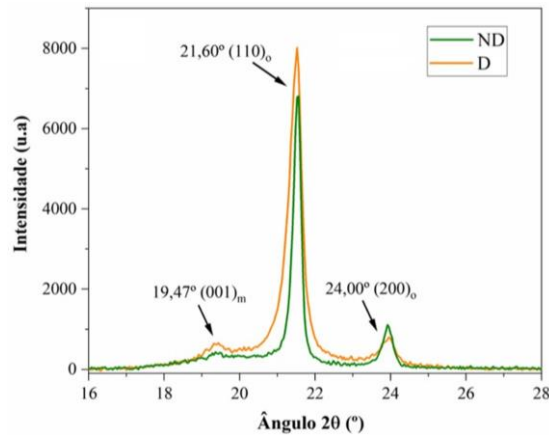


Figura 4 – Difratoformas obtidos por DRX contendo os principais picos nas condições ND e D.

Na Figura 5 é mostrado o resultado comparativo dos espectros de Raman das condições ND e D. Notam-se diferenças visuais em certas bandas, o que resultou em diferenças nos percentuais das fases cristalina, amorfa e intermediária calculados para as duas condições (ver figura 6c).

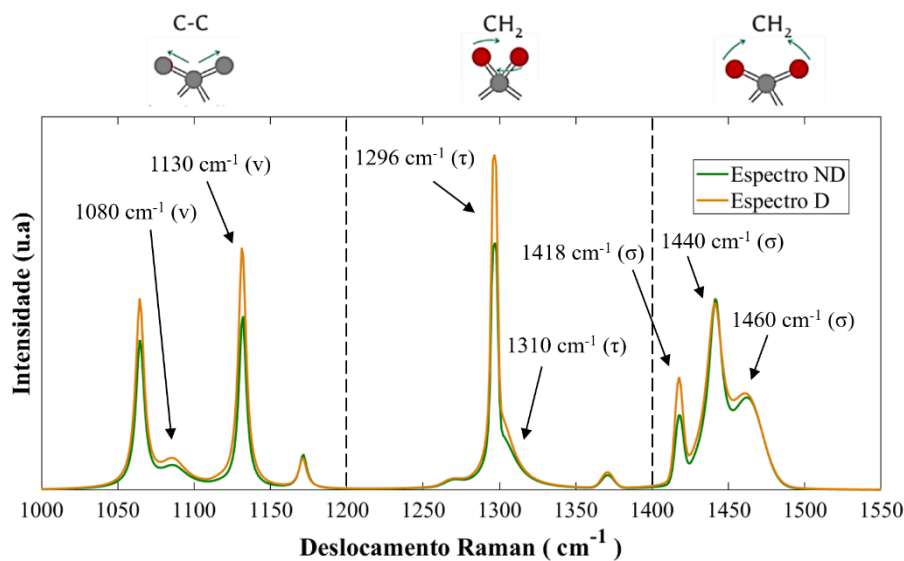


Figura 5 – Espectro Raman de UHMWPE mostrando os principais modos vibracionais: estiramento (v), torção ( $\tau$ ) e flexão ( $\sigma$ ), obtido nas condições ND e D.

Na Figura 6, estão apresentados os resultados quantificados pelas três técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Observa-se que a quantificação de fases resulta visivelmente diferente com cada técnica de análise. Com a quantificação por DSC, o percentual cristalino foi de 55%, em ambas as condições, ND e D. Ou seja, por esta técnica, a fração volumétrica do UHMWPE com estrutura cristalina se manteve inalterada, mesmo após a deformação compressiva. Esse é um fato inesperado, e pode ter sido devido ao modo de extração das amostras em forma de filme, que pode ter descaracterizado a deformação aplicada, mas maiores investigações devem ser realizadas para a confirmação.



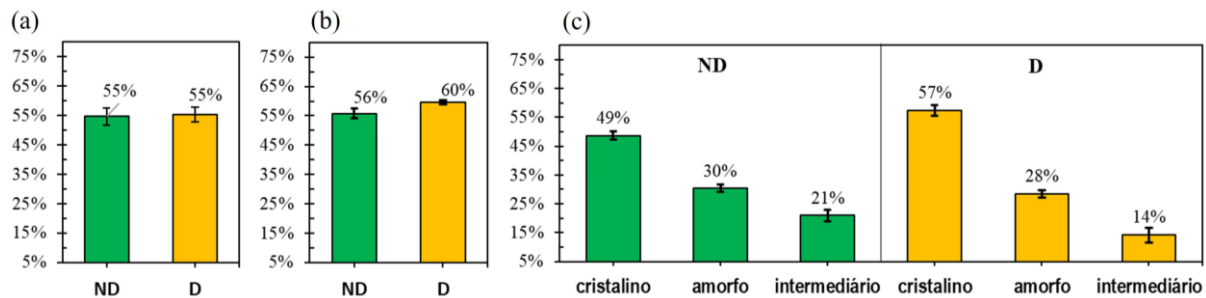


Figura 6 – Percentuais de fases microestruturais do UHMWPE nas condições D e ND. a) DSC (n=6); b) DRX (n=2); c) Espectroscopia Raman (n=36). Barras de dispersão: desvio-padrão.

Com a técnica de DRX, foi identificada uma diferença no valor médio do percentual cristalino, de 56% para ND e 60% para D, entretanto, pela análise estatística (n = 2, ANOVA fator único,  $\alpha = 0,05$ , p = 0,093), a diferença não foi significativa. Essa falta de significância foi possivelmente ocasionada pela baixa amostragem (n=2), pois os valores médios diferem de 4%, o que, pela sensibilidade e resolução da técnica na identificação do pico em  $2\theta$ , poderia ser considerado significativo com um número maior de amostras.

Já com a técnica de Raman, houve uma diferença significativa (n = 36, ANOVA fator único,  $\alpha = 0,05$ , p <<<0), de 18% no percentual cristalino do material na condição D (57%) comparado à condição ND (49%). Takahashi et al. (2015) observaram, utilizando espectroscopia Raman, um aumento em torno de 2% na cristalinidade em UHMWPE, resina GUR 1050, após deformação compressiva com CR em torno de 1 [3]. Esse aumento da cristalinidade foi atribuído ao escoamento plástico da fase amorfa, envolvendo aumento na densidade local e diminuição de defeitos como resultado da diminuição da distância interlamelar.

#### 4. Conclusões

Este trabalho consistiu em comparar a capacidade de três técnicas de caracterização de materiais para identificação e quantificação das fases microestruturais presentes no UHMWPE, utilizando corpos de prova em duas condições: original e deformada plasticamente por compressão mecânica. Era esperado que o material polimérico apresentasse diferenças na quantificação das fases microestruturais entre estas condições, conforme reportado na literatura, com aumento da cristalinidade do material submetido à deformação mecânica.

A técnica de DSC, baseada na detecção de temperaturas das mudanças de estado físico do material e respectivo fluxo de calor, não identificou diferença da quantidade cristalina do material original comparada à quantidade do material deformado. Uma possível causa foi atribuída à deformação produzida pelo processo de extração das amostras em forma de filmes micrométricos, que pode ter mascarado as condições de deformação originais, porém, isto deve ser elucidado em trabalhos futuros, visto que se trata de uma técnica primária de quantificação.

A técnica de DRX, baseada na detecção de planos cristalográficos do material, identificou diferença de 4% do percentual cristalino médio entre as condições do material original e deformado, porém, foi não significativa segundo a análise estatística por ANOVA (p=0,093), provavelmente pela baixa amostragem (n=2). Uma diferença de 4% é considerada relevante pela técnica, e, por isso, trabalhos futuros devem ser realizados com amostragens maiores e com outras condições de análise (orientação do CP em relação ao feixe de raios X). Em contrapartida, com DRX foi possível identificar adicionalmente que o material na condição deformada teve a direção dos planos cristalográficos modificada, ou seja, que a deformação compressiva levou à modificação da porção cristalina presente na estrutura do material.

A técnica de espectroscopia Raman, baseada na detecção da excitação vibratória de grupamentos químicos do material, apresenta uma vantagem na quantificação das fases em relação ao DSC e ao DRX,

por possibilitar separar o que é totalmente cristalino e totalmente amorfo do que é misturado com cristalino, ou seja, identifica uma fase intermediária, tornando a caracterização microestrutural mais exata, considerando que a presença de bandas Raman específicas são diretamente relacionadas às fases microestruturais presentes. Neste caso, foi possível observar um aumento significativo da fase cristalina do UHMWPE na condição deformada, conforme esperado.

A diferença fundamental na capacidade de diferenciar quantidades das fases que compõem a microestrutura do polímero é atribuída à sensibilidade de cada técnica à detecção de diferentes características físicas e químicas do material, associada à amplitude dimensional do campo de detecção sobre a amostra analisada.

## 5. Referências

- [1] Bistolfi A, Giustra F, Bosco F, Sabatini L, Aprato A, Bracco P and Bellare A 2021 Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for hip and knee arthroplasty: The present and the future *J Orthop* 25 98–106
- [2] Panin S V., Kornienko L A, Buslovich D G and Alekseenko V O 2020 The Role of Elastic Recovery in Formation of Tribological Properties of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene with Various Sizes of Initial Powder *Russian Phys. J.* 63 867–76
- [3] Takahashi Y, Shishido T, Yamamoto K, Masaoka T, Kubo K, Tateiwa T and Pezzotti G 2015 Mechanisms of plastic deformation in highly cross-linked UHMWPE for total hip components-The molecular physics viewpoint *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 42 43–53
- [4] Bartczak Z 2017 Deformation of semicrystalline polymers – the contribution of crystalline and amorphous phases *Polimery* 62 787–99
- [5] ASTM 2016 F2625 - 10 Standard Test Method for Measurement of Enthalpy of Fusion, Percent Crystallinity, and Melting Point of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene by Means of Differential Scanning Calorimetry *ASTM Standards* i 7–10
- [6] Czaja K and Sudoł M 2011 Studies on electron-beam irradiation and plastic deformation of medical-grade ultra-high molecular weight polyethylene *Radiat. Phys. Chem.* 80 514–21
- [7] Kolanthai E, Kalsar R, Bose S, Suwas S and Chatterjee K 2014 Combinatorial effect of rolling and carbonaceous nanoparticles on the evolution of crystallographic texture and structural properties of ultra high molecular weight polyethylene *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 23108–17
- [8] Affatato S, Modena E, Carmignato S and Taddei P 2013 The use of Raman spectroscopy in the analysis of UHMWPE uni-condylar bearing systems after run on a force and displacement control knee simulators *Wear* 297 781–90
- [9] Boontongkong Y, Cohen R E, Spector M and Bellare A 1998 Orientation of plane strain-compressed ultra-high-molecular-weight polyethylene *Polymer (Guildf)* 39 6391–400
- [10] Sobieraj M C, Kurtz S M and Rimnac C M 2005 Large deformation compression induced crystallinity degradation of conventional and highly crosslinked UHMWPEs *Biomaterials* 26 6430–9
- [11] Galeski A, Bartczak Z, Kazmierczak T and Slouf M 2010 Morphology of undeformed and deformed polyethylene lamellar crystals *Polymer (Guildf)* 51 5780–7
- [12] Eddoumy F 2012 Impact of texturing on sliding wear behaviour of UHMWPE Tese de doutorado *Université de Strasbourg* 129 pp.
- [13] Li D, Garmestani H, Kalidindi S R and Alamo R 2001 Crystallographic texture evolution in high-density polyethylene during uniaxial tension *Polymer (Guildf)* 42 4903–13