

Comparação da resistência ao desgaste e das propriedades viscoelásticas e microestruturais de três tipos de resina de polietileno de ultra-alto peso molecular utilizados em próteses de ortopedia

A M Silva¹, V Kapps¹, J Trota Filho² and M M Maru¹

¹ Divisão de Metrologia de Materiais, INMETRO, Duque de Caxias, Brasil

² Divisão de Metrologia Mecânica, INMETRO, Duque de Caxias, Brasil

E-mail do autor correspondente: mmmaru@inmetro.gov.br

Resumo. Neste trabalho, três tipos de resina de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), GUR 1050, GUR 1020 e GUR 1020XL (reticulada), utilizadas para fabricar componentes de próteses articulares, foram avaliadas quanto à resistência ao desgaste e às propriedades viscoelásticas. As três resinas apresentaram diferença em ambas as propriedades. A resina GUR 1050 apresentou o melhor desempenho em ambas as propriedades, atribuído à maior rigidez, resultante do maior peso molecular. A resina GUR 1020XL apresentou maior resistência ao desgaste em relação ao GUR 1020, o que foi atribuído à presença da reticulação, a qual reforça o aprisionamento das cadeias moleculares, restringindo a movimentação das mesmas durante o processo de atrito. Além disso, o material GUR 1020 foi mais instável do ponto de vista microestrutural quando submetido a atrito, visto que a porção cristalina diminuiu na análise por espectroscopia Raman, diferentemente das demais resinas. As propriedades viscoelásticas do GUR 1020 XL obtidas por análises de calorimetria exploratória diferencial foram inferiores às da mesma resina sem reticulação, sugerindo que a resina reticulada pode ser mais susceptível à fadiga na condição de ensaio adotada, considerando também o modo de extração das amostras a partir da barra original.

Abstract. In this work, three types of ultra-high molecular weight polyethylene resin (UHMWPE), GUR 1050, GUR 1020 and GUR 1020XL (crosslinked), used to manufacture joint prosthesis components, were evaluated for wear resistance and viscoelastic properties. The three resins showed differences in both properties. The GUR 1050 resin presented the best performance in both properties, attributed to the greater rigidity, resulting from the higher molecular weight. The GUR 1020XL resin showed greater wear resistance compared to GUR 1020, which was attributed to the presence of crosslinking, which reinforces the entrapment of the molecular chains, restricting their movement during the friction process. Furthermore, the GUR 1020 material was more unstable from a microstructural point of view when subjected to friction, as the crystalline portion decreased in the analysis by Raman spectroscopy, unlike other resins. The viscoelastic properties of GUR 1020XL obtained through differential scanning calorimetry analyses were lower than those of the same resin without cross-linking, suggesting that the cross-linked resin may be more susceptible to fatigue in the test condition adopted, also considering the method of extracting the samples from the original bar.

1. Introdução

O desgaste é uma característica dos materiais cujo entendimento é complexo, pois depende não só dos fatores intrínsecos do material, mas também do modo com que o desgaste ocorre. O atrito é o fenômeno raiz do desgaste, cuja manifestação depende das propriedades de resistência mecânica dos materiais frente ao cenário tribológico em que estes encontram-se inseridos, cenário este formado pelas pressões aplicadas, velocidades, tipos de movimento e temperatura, além dos corpos em contato. Parâmetros críticos do cenário a que o material está inserido podem ser replicados em laboratório utilizando equipamentos de ensaio de tribologia. Um ensaio muito simples e de baixo custo para a avaliação da resistência ao desgaste especificamente por mecanismo de abrasão é o de riscamento, em que um riscador (corpo abrasivo) se move sobre o material sob uma carga mecânica conhecida.

A resistência de produtos que utilizam polímero depende de características da microestrutura semicristalina do material, na qual uma porção das cadeias poliméricas se organiza em arranjos atômicos lamelares formando planos cristalinos, e uma outra porção constituída por cadeias sem organização definida, chamada de fase amorfa. O UHMWPE de uso em componentes de próteses articulares é um polímero obtido a partir de resinas especiais de grau médico. As duas de maior uso são a GUR 1050 e GUR 1020, cuja diferença é o peso molecular, em torno de $5,5E6$ g/mol para o GUR 1050 e $3,5E6$ g/mol para o GUR 1020 e GUR 1020XL (reticulado). A resina é processada por técnicas de conformação mecânica na forma final de barras, por extrusão RAM ou moldagem por compressão. O tipo de processamento confere diferentes graus de resistência mecânica conforme a temperatura, pressão e tempo de processamento [1, 2]. A moldagem por compressão proporciona melhores propriedades mecânicas de acordo com a literatura [3]. A reticulação (*crosslinking*) das cadeias moleculares também é um método de melhoria da resistência mecânica do UHMWPE. Uma das técnicas de reticulação é pela irradiação por raios gama [4], a qual quebra as macromoléculas formando radicais livres, por onde ocorre a reticulação entre as cadeias. A reticulação ocorre preferencialmente na região amorfa [5], impedindo assim a movimentação das cadeias desta fase durante uma sollicitação mecânica.

O UHMWPE é um material viscoelástico, ou seja, a resistência mecânica depende de dois tipos de deformação, elástico e viscoso. A caracterização da viscoelasticidade é realizada em um analisador dinâmico mecânico (DMA), que aplica carga ou movimento cíclico no material em microescala, causando uma movimentação cíclica das cadeias [6] cuja intensidade depende das características microestruturais, principalmente da composição das fases presentes.

A caracterização da composição de fases microestruturais de UHMWPE é feita por técnicas como a espectroscopia Raman e a difração de raios X (DRX). Na técnica de Raman as fases microestruturais constituintes do material são quantificadas a partir de um laser que incide sobre o material, e promove um espalhamento Raman que desloca determinados comprimentos de onda associados a grupamentos químicos presentes no material, os quais são intrínsecos da fase cristalina ou da fase amorfa. Com esta técnica, são quantificadas três fases, a cristalina, a amorfa e uma intermediária contendo uma mistura das fases cristalina e amorfa [5]. Na técnica de DRX, a quantificação das fases é feita a partir de um feixe de raios X que incide sobre o material e difrata em determinados ângulos pela presença dos planos cristalinos que compõem o material. O percentual cristalino é calculado a partir dos padrões de difração referentes aos arranjos cristalinos [7].

O objetivo deste trabalho é identificar diferenças na resistência ao desgaste entre as resinas GUR1050, GUR1020 e GUR1020XL e verificar a existência de correlação entre as propriedades tribológicas e viscoelásticas com as composições das fases amorfa e cristalina da microestrutura dos materiais analisados.

2. Materiais e métodos

Os materiais poliméricos avaliados foram as resinas GUR 1050, GUR 1020 e GUR 1020 XL (com reticulação) de UHMWPE de grau médico, todas comerciais. As amostras de ensaio foram extraídas a partir de barras cilíndricas conforme esquema mostrado na Figura 1. As características básicas dos materiais estão apresentadas na Tabela 1.

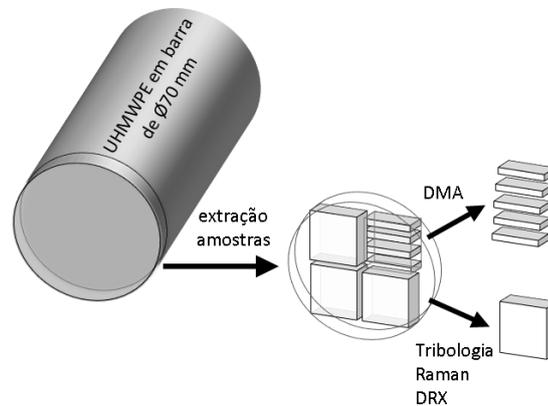


Figura 1 - Esquema do procedimento de obtenção das amostras de ensaio poliméricas.

Tabela 1 - Características das resinas de UHMWPE do presente estudo^a.

Resina de UHMWPE	Processo de Fabricação	Dose máxima de irradiação	Densidade [kg/m ³]	Resistência à tração [MPa]	Deformação na ruptura [%]
GUR 1050	Extrusão RAM	Não	931	57	401
GUR 1020	Extrusão RAM	Não	934	53	434
GUR 1020XL	Moldagem por compressão	Raios gama (75 kGy)	935	55,7	440

^a Informações nos certificados recebidos do fabricante, referentes aos resultados conforme ISO 5834-2:2011.

Para a caracterização microestrutural dos materiais poliméricos, foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX) e por espectroscopia Raman. Na técnica de DRX utilizou-se um difratômetro de raios X (Bruker, D8 Focus). Os padrões de difração das amostras foram obtidos usando uma fonte de radiação CuK_α (filtro de Ni, λ=1,5406 Å) à temperatura ambiente, em uma faixa de ângulos de Bragg de 2θ entre 18° e 26° e passo de 0,02°. Para a obtenção do grau de cristalinidade, os difratogramas foram tratados da seguinte forma:

- Remoção da linha de base (*background*) utilizando o software EVA 10.0.1.0.
- 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.
- Cálculo do grau de cristalinidade α_c conforme Equação 1 (Khalil et al., 2019).

$$\alpha_c = \frac{I_c}{I_c + I_A} \times 100 \text{ [%]} \quad (1)$$

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

I_c: área total dos picos resultantes da difração dos planos cristalinos, e

I_A: área da saliência amorfa (complemento dos picos cristalinos para totalizar o espectro completo).

A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um equipamento Raman confocal (WITEC Alpha300 system). Espectros de espalhamento Raman foram obtidos de cada resina polimérica utilizando fonte de excitação de laser de diodo de 2,33 eV e comprimento de onda de 532 nm, e potência de 20 mW. O laser foi focado na superfície com auxílio de uma lente objetiva de 100x de aumento. Os espectros foram obtidos com 10 acumulações em um tempo de integração de 3 segundos em uma janela espectral de 0 cm⁻¹ a 3600 cm⁻¹. Foram analisadas cinco regiões do polímero com um espectro em cada região. Cada espectro obtido foi normalizado pela integral da intensidade total das bandas entre 1250 cm⁻¹ e 1350 cm, as quais resultam da vibração das ligações CH₂ no modo torção e podem ser utilizadas como um padrão de intensidade intrínseco por serem independentes da conformação das cadeias

moleculares [8]. Os espectros adquiridos, após a correção da linha de base, foram ajustados a partir de combinações lineares de funções Gaussianas/Lorentzianas para ajuste, comum para materiais semicristalinos [5]. O ajuste foi realizado com *software* PeakFit (versão v4.06). Foi feito ajuste da posição dos picos a partir de calibração dos números de ondas do espectro Raman, utilizando como material de referência (cicloexano) e procedimento conforme norma interna do Inmetro (NIT-DIMAT-052, 2019).

A fração das fases cristalina (α_c), amorfa (α_a) e intermediária (α_i) foram calculadas a partir de cada espectro coletado, de acordo com as equações 2, 3 e 4, em que I é a intensidade integral da banda de deslocamento Raman cujo número de onda é identificado pelo subscrito.

$$\alpha_c = \frac{I_{1416}}{0,46(I_{1295} + I_{13105})} \quad (2)$$

$$\alpha_a = \frac{I_{1080}}{0,79(I_{1295} + I_{1305})} \quad (3)$$

$$\alpha_i = 1 - (\alpha_c + \alpha_a) \quad (4)$$

As bandas Raman em 1295 cm^{-1} e 1416 cm^{-1} , ambas atribuídas à estrutura cristalina ordenada, resultam dos modos vibracionais das ligações CH_2 em torção e flexão, respectivamente. Por outro lado, as bandas em 1080 cm^{-1} e 1305 cm^{-1} , ambas atribuídas à estrutura amorfa desordenada, surgem das ligações C-C em estiramento e ligações CH_2 em modo de torção, respectivamente [5]. Esta técnica possibilita também a quantificação percentual de uma fase intermediária (α_i), na qual porções cristalinas coexistem com porções amorfas.

A análise por DMA foi realizada em um equipamento analisador dinâmico-mecânico (DMA), da Mettler Toledo (SDTA861), na configuração de flexão do tipo *single cantilever*. Neste ensaio, a amostra possui uma geometria específica, conforme esquema na Figura 2. Durante o ensaio, a amostra é submetida a uma oscilação vertical com amplitude de 20 micrometros a uma frequência de oscilação de 1 Hz, sob temperatura ambiente, por 10 minutos. A amplitude da oscilação é medida por um sensor do tipo LVDT (*linear variable differential transformer*). O equipamento possui um cristal piezoelétrico que faz a medição da força F_z resultante do movimento de oscilação imposto.

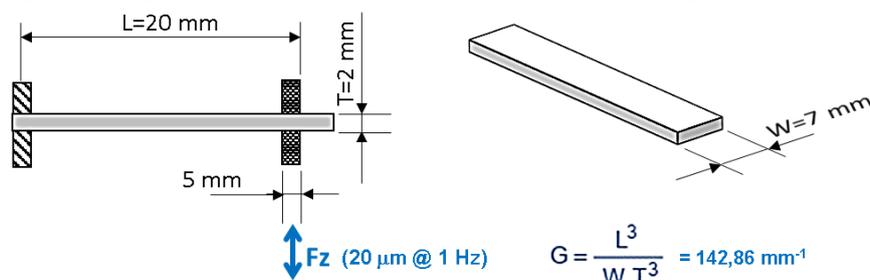


Figura 2 - Esquema do modo de ensaio “*single cantilever bending*” no DMA, dimensões da amostra e condições de ensaio. A força F_z é monitorada durante o ensaio. G: fator de geometria.

Foram analisadas as propriedades viscoelásticas, a saber, o módulo de armazenamento (E'), associado ao relaxamento devido à energia armazenada no material pela movimentação das cadeias poliméricas no regime elástico, o qual depende da rigidez do material, e o módulo de perda (E''), associado ao relaxamento devido à absorção de energia pela movimentação permanente das cadeias poliméricas, o qual depende da característica viscosa do material [9]. O módulo complexo E^* é calculado de acordo com a equação 5.

$$E^* = \left(\frac{F_z}{L} \right) * G \quad (5)$$

Em que:

- F_z : força necessária para realizar o deslocamento de 20 μm no regime de deformação elástica para o comprimento L do material;
- G : fator geométrico do modo de ensaio (ver Figura 2).

Os valores dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') são obtidos das seguintes equações:

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (6)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (7)$$

$$\tan \delta = E''/E' \quad (8)$$

Nessas equações, tem-se que:

- O módulo E' é proporcional à energia elástica e reversivelmente armazenada;
- O módulo E'' é proporcional à energia transformada em calor e irreversivelmente perdida, e,
- O fator de amortecimento ou de perda $\tan \delta$ de materiais viscoelásticos. δ é a diferença de fase entre a tensão e a deformação do material.

A resistência ao desgaste das resinas poliméricas foi avaliada por meio de ensaios de riscamento linear (microtribômetro UNMT, CETR), para avaliar a resistência do material simulando de forma simplificada o modo de desgaste por abrasão pura resultante de um mecanismo de sulcamento do material. No ensaio (Figura 3 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), uma ponta de diamante de diâmetro de 25 μm percorre a superfície do polímero sob uma carga compressiva linearmente crescente de 5 mN a 20 mN ao longo de um curso de 2 mm, em 50 segundos, monitorando-se a profundidade de penetração (Z_{final}). Imagens de microscópio óptico (Zeiss ScopeA1, lente objetiva de 100x) foram adquiridas digitalmente (*software* AxioVision) a fim de comparar a morfologia do dano na área do risco resultante nas três resinas estudadas.

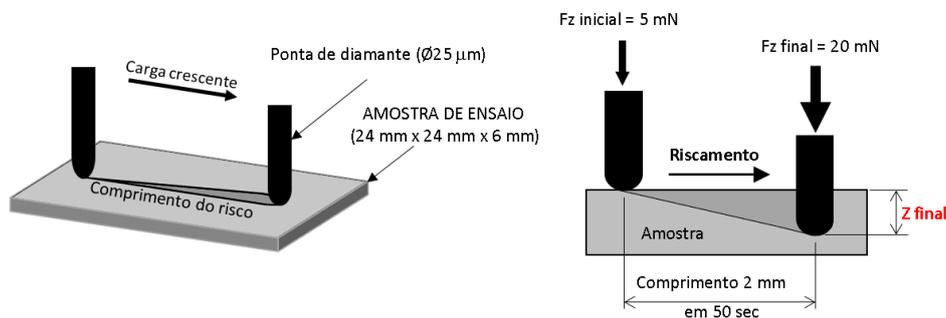


Figura 3 - Esquema do ensaio de riscamento no microtribômetro.

3. Resultados

Na Figura 4 a, b e c são mostradas as curvas de profundidade de penetração pelo comprimento do risco produzido nas três resinas, e na Figura 4d, a média e o desvio-padrão de seis medições da profundidade final atingida em cada material. As diferenças entre as resinas foram significativas (ANOVA fator único, $\alpha=0,05$, $p < 0,05$), sendo a resina GUR 1050 mais resistente em mais de 50% comparada à GUR 1020. Esta diferença foi atribuída ao maior peso molecular da resina GUR 1050. Já entre as resinas GUR 1020 e GUR 1020XL, esta última foi mais resistente, em mais de 20%, atribuída ao aprisionamento da movimentação das cadeias durante o riscamento, promovido pela reticulação.

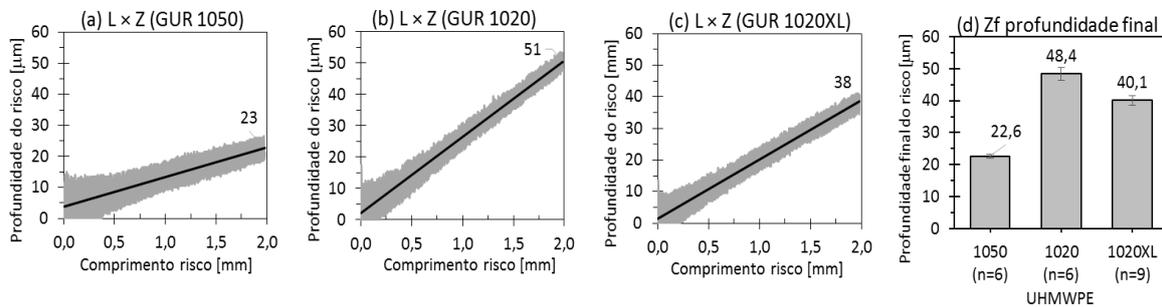


Figura 4 – Curvas da profundidade dos materiais GUR 1050 (a), GUR 1020 (b) e GUR1020 XL (c). (d) Profundidade ao final do risco (média e desvio-padrão de n=6).

Na Figura 5 são apresentados os resultados de DMA. Todas as diferenças entre resinas resultaram significativas (ANOVA fator único, $\alpha=0,05$, $p < 0,05$). O GUR 1050 apresentou os maiores módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), significando que, entre as três resinas, esta é a mais resistente do ponto de vista da viscoelasticidade do material. A resina GUR 1020 XL foi a que apresentou menor propriedade viscoelástica, de cerca de 15% menor comparada à resina GUR 1020. É possível que a menor resistência viscoelástica possa estar relacionada à menor resistência à fadiga, visto que a técnica de DMA submete o material a uma deformação cíclica. Por outro lado, a menor resistência viscoelástica da resina GUR 1020 XL em comparação com a GUR 1020 precisa ser melhor elucidada, pois contrasta com a maior resistência tribológica da resina reticulada. Uma possível explicação disso é a forma como a amostra foi extraída da barra original para os ensaios de DMA, que fez com que a área submetida ao carregamento cíclico ficasse paralela ao plano longitudinal da barra. Nesse plano, é possível que a resistência da barra reticulada seja comparativamente menor do que a do plano transversal, considerando dois pontos, primeiro, que a reticulação tem a finalidade de aumentar a resistência da face de contato do implante, que é paralela ao plano transversal da barra, e segundo, que a reticulação pode ter gerado uma anisotropia em relação à propriedade viscoelástica da barra do GUR 1020 XL, se considerar que a irradiação por raios γ para criação da reticulação pode ter característica direcional. Resultados de ensaios de riscamento executados em caráter exploratório na face paralela ao plano longitudinal da barra de fato corroboraram a menor resistência tribológica neste plano, em comparação com o plano transversal. Estes ensaios devem ser executados da mesma forma com as demais resinas a fim de confirmar se este fato ocorre de maneira sistemática com todos os UHMWPEs utilizados em implantes médicos.

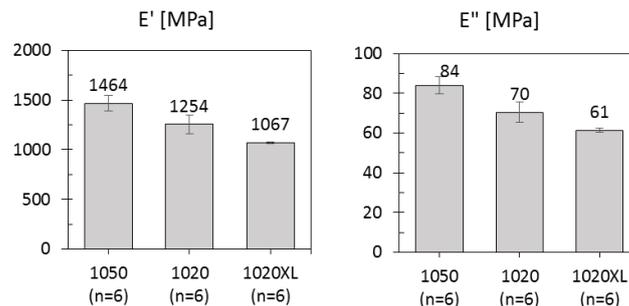


Figura 5 – Média e desvio-padrão das propriedades viscoelásticas E' e E'' das três resinas.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de caracterização de fases microestruturais obtidos com as duas técnicas utilizadas, DRX (Figura 6a) e espectroscopia Raman (Figura 6b). A quantificação por DRX foi similar para as três resinas, com aproximadamente 53% de fase cristalina. Já com a técnica de Raman, a fase cristalina foi maior na resina GUR 1050 em relação às demais. A diferença entre as resinas GUR 1050 (44%) e GUR 1020 (39%) não foi significativa (teste T bicaudal, $\alpha=0,05$, $p=0,28$). Tal falta de significância foi atribuída ao número pequeno de amostragem (n=5). Já a resina 1020XL teve uma

diferença nítida com relação ao percentual da fase intermediária, atingindo quase o dobro do percentual das outras resinas, evidenciando que a reticulação levou ao aumento da fase intermediária em detrimento da diminuição das demais fases. Cabe lembrar que a diferença do percentual identificado com as duas técnicas era esperada, tendo em vista a sensibilidade de cada técnica na detecção de diferentes características relativas aos arranjos moleculares do polímero. A técnica de DRX atinge uma porção milimétrica do material, enquanto que a técnica de espectroscopia Raman atinge uma porção significativamente menor, da ordem de micrometros, e localizada na superfície do material.

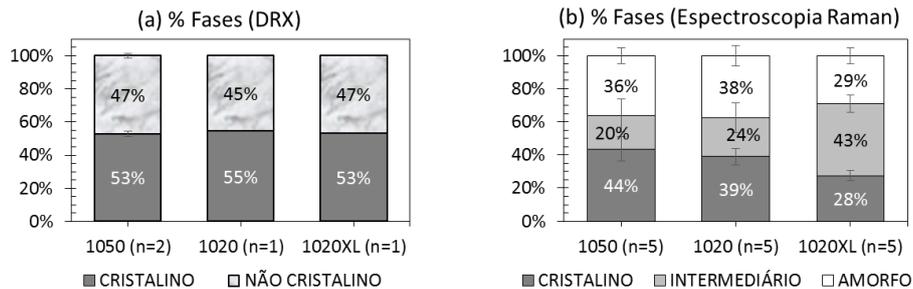


Figura 6 – Média e desvio-padrão do percentual de fases microestruturais das três resinas obtidos por (a) DRX e (b) espectroscopia Raman.

Na Figura 7a são apresentadas imagens de microscópio óptico próximo ao final do risco de cada resina. Notam-se aspectos diferenciados da deformação produzida pelo riscamento, sobretudo o arraste de material mais homogêneo na resina GUR 1020, sugerindo um comportamento mais dúctil desta resina em relação às demais. Na Figura 7b é apresentada a caracterização do percentual das fases microestruturais na região do risco, obtida por espectroscopia Raman. Comparando o gráfico da Figura 6b com o da Figura 7b, fica clara a modificação na microestrutura do material, fruto do riscamento. A maior resistência à penetração do material GUR 1050 foi associada à maior estabilidade da fase cristalina do material, mantendo os 44% após o riscamento. O GUR 1020 foi o que teve a fase cristalina significativamente modificada, diminuindo de 39% para 21% em média, o que esteve correlacionado com o menor desempenho tribológico desta resina.

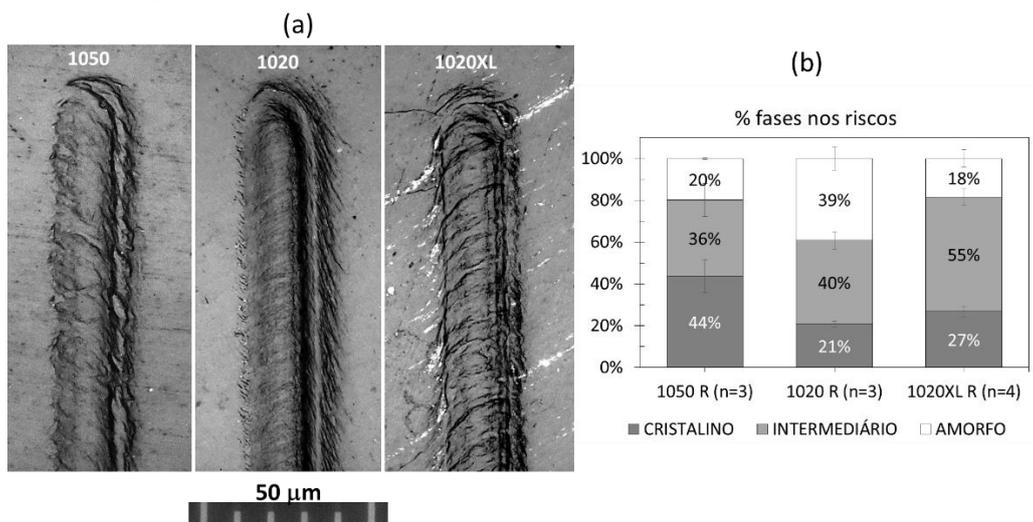


Figura 7 – (a) Imagens da região final dos riscos e (b) média e desvio-padrão dos percentuais das fases obtidos dentro do risco, das três resinas de UHMWPE.

4. Conclusões

Comparando a resistência ao desgaste de três diferentes resinas de UHMWPE utilizadas em ortopedia, a de maior resistência foi a GUR 1050, associada ao maior peso molecular e fase cristalina mais estável, seguido da GUR1020XL. A menos resistente foi a GUR1020, que apresentou maior modificação no percentual da fase cristalina quando submetida ao atrito. Em contrapartida, a resistência à deformação na condição dinâmico-mecânica, atribuída às propriedades viscoelásticas, foi menor com a resina GUR 1020XL comparada à GUR 1020. Este resultado é inesperado, considerando a finalidade da reticulação em aumentar a resistência do material, entretanto, uma possível explicação pode ter relação com a forma de extração da amostra e uma possível característica anisotrópica originada pela reticulação das cadeias poliméricas na resina GUR 1020XL provida pela irradiação γ . Este fato será melhor investigado em trabalhos futuros neste mesmo tema. Neste trabalho, os resultados obtidos evidenciam que a correlação entre a resistência tribológica e as propriedades viscoelásticas das resinas poliméricas investigadas não é direta, porém, este fato deve ser melhor investigado em trabalhos futuros, aprimorando conhecimentos sobre os efeitos da irradiação γ na geração das ligações cruzadas.

5. Referências

- [1] Sobieraj M C and Rimnac C M 2009 Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2** 433-443
- [2] Kurtz, S.M. 2016b From Ethylene Gas to UHMWPE Component: The Process of Producing Orthopedic Implants. In: Kurtz S M (Ed.) *UHMWPE Biomaterials Handbook* 3 ed. (Academic Press, Boston) pp 7-20
- [3] Wahyudi M, Putra Y E, Arrohman S, Jamari J, Ismail R 2018 A comparison between mechanical properties of UHMWPE from ram extrusion process and UHMWPE from compression molding process for a hip joint liner. *The 1st Mater Res Society Indonesia Conf and Cong, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineerin* **432**: 012007
- [4] Paladugu S R M and Rama Sreekanth P S 2022 Influence of gamma radiation on wear and oxidation properties of cross-linked UHMWPE components used in total knee arthroplasty - a review. *Mater. Today Proc.* **56**: 1097-1102
- [5] Pezzotti G 2017 Raman spectroscopy of biomedical polyethylenes *Acta Biomater.* **55** pp 28-99
- [6] Chartoff R P, Menczel J D and Dilman S H 2009 Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In J. D. Menczel, R. B. Prime (Ed) *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons) pp 387-496
- [7] Khalil Y, Hopkinson N, Kowalski A and Fairclough J P A 2019 Characterisation of UHMWPE Polymer Powder for Laser Sintering. *Materials* **12**: 3496
- [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** pp 781-790
- [9] Menard K and Menard N 2020 *Dynamic Mechanical Analysis* 3rd ed (CRC Press, Boca Raton, FL)