

MIKROSKOPICKÁ ANALÝZA OXIDATIVNÍ DEGRADACE POLYETHYLENOVÝCH KOMPONENT KLOUBNÍCH NÁHRAD

MARTINA NEVORALOVÁ^a, MIROSLAV
ŠLOUF^a, JIŘÍ DYBAL^a, JANA KREDATUSOVÁ^a,
PETR FULÍN^b a DAVID POKORNÝ^b

^a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, ^b 1. Ortopedická klinika 1. LF UK a FN Motol, V úvalu 84, 156 06 Praha 5
nevoralova@imc.cas.cz

Došlo 8.8.14, přijato 2.10.14.

Klíčová slova: ultravysokomolekulární polyetylen, kloubní náhrady, oxidativní degradace, infračervená mikroskopie, mikrotvrdost

1. Úvod

Oxidativní degradace polyetylenových komponent totálních kloubních náhrad (TJR) je jedním z hlavních faktorů, který zcela zásadním způsobem ovlivňuje jejich celkovou životnost a tudíž kvalitu života pacientů. Většina v současnosti implantovaných TJR používá jako náhradu kloubní chrupavky komponentu z ultravysokomolekulárního polyethylenu (UHMWPE), který se vyznačuje vynikající biokompatibilitou, dostatečnými mechanickými a dobrými frikčními vlastnostmi^{1,2}. Na poli kloubních náhrad je považován za tzv. „zlatý standard“². Navzdory uvedeným skutečnostem je právě odolnost UHMWPE vůči otěru a oxidativní degradaci limitujícím faktorem životnosti TJR. Otěr, který s oxidativní degradací přímo souvisí, se v konečném důsledku zpravidla projeví buď aseptickým uvolněním kloubní náhrady, vyvolaným imunitní reakcí lidského organismu na přítomnost cizorodých – otěrových částic polymeru³ nebo úplnou destrukcí polymerní komponenty.

Problematikou degradace polyetylenových komponent kloubních náhrad se intenzivně zabývá mnoho týmů po celém světě s cílem odolnost vůči otěru a oxidativní degradaci zvýšit při současném zachování či zlepšení ostatních stěžejních vlastností materiálu. Na toto téma byla publikována řada studií^{2,4}. Ve většině případů je zvýšení odolnosti řešeno radiačním síťováním s následnou tepelnou stabilizací struktury polymeru⁵ a v posledních letech také přísadou biokompatibilních antioxidantů². Rozdílné modifikační postupy však vedou k širokému spektru strukturálně odlišných typů UHMWPE, což významně ovlivňuje užité vlastnosti TJR².

UHMWPE komponenty kloubních náhrad jsou komerční produkty. V řadě případů výrobce neuvádí dosta-

tečné a objektivní informace pro posouzení kvality a vhodnosti pro konkrétní pacienty. Zkušenosti z klinické praxe poukázaly na potřebu objektivního srovnání kvality různých typů UHMWPE a míry vlivu jejich oxidativního poškození na životnost TJR. Pro posouzení kvality UHMWPE existuje řada zavedených postupů a norem^{2,6–8}. V případě analýzy kloubních náhrad se jeví jako výhodné použít mikroskopické metody a to z důvodu možnosti lokální charakterizace poškození rozměrově malých a tvarově nepravidelných UHMWPE komponent. Rozměr neumožňuje vyrobit dostatečné množství testovacích tělísek pro obvykle používané mechanické zkoušky.

V této práci jsme pro charakterizaci UHMWPE použili tři mikroskopické techniky: metodu infračervené mikroskopie (IR) pro sledování oxidativního poškození a strukturálních změn, méně obvyklé měření mikrotvrdosti (MH) pro lokální charakterizaci vlivu oxidativní degradace na mechanické vlastnosti a metodu diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) pro ověření korelací mezi nadmolekulární strukturou a mechanickými vlastnostmi. Cílem bylo otestovat citlivost zvolených mikroskopických metod z hlediska: (i) míry oxidativní degradace UHMWPE a jejího vlivu na selhání TJR, (ii) objektivního posouzení kvality a rozdílů mezi různými typy UHMWPE pro TJR a (iii) posouzení účinnosti námi navrženého způsobu simulace přirozeného stárnutí různých typů UHMWPE.

2. Teoretická část

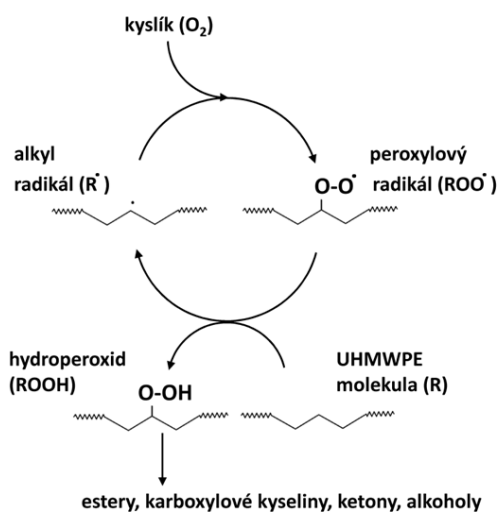
2.1. Podstata oxidativní degradace UHMWPE

2.1.1. Radiační modifikace UHMWPE

Důvodem radiační modifikace UHMWPE je zvýšení odolnosti vůči otěru díky propojení makromolekul do trojrozměrné sítě. Řetězce UHMWPE se vyznačují extrémně vysokou molární hmotností a jen malým množstvím strukturálních iregularit⁹. Interakcí UHMWPE s ionizujícím γ -zářením nebo urychlenými elektrony dochází k homolytickému štěpení C-C a C-H vazeb. Hlavními produkty reakcí jsou vodíkové radikály (H^\bullet) a alkyldradikály (R^\bullet). H^\bullet následně extrakcí atomu vodíku ze stejné či jiné makromolekuly tvoří další sekundární alkyldradikál nebo vinylenovou dvojnou vazbu². Volný elektron v alkyldradikálech může migrovat podél polymerního řetězce a pokud se dostane k vinylenové dvojně vazbě, tak vytvořit termodynamicky stabilní allyl radikál. Dalšími reakcemi volných radikálů dochází, mimo jiné, ke vzájemnému propojování polymerních řetězců (síťování), kterému je přisuzováno zvýšení odolnosti vůči otěru¹⁰.

2.1.2. Mechanismus oxidace

Při reakci radiačně indukovaných radikálů s kyslíkem dochází k nežádoucímu štěpení řetězců, které vede ke zhoršení řady důležitých mechanických vlastností včetně klíčové odolnosti vůči otěru. Směs alkyl a allyldradikálů může v UHMWPE přetrvat i roky po ozáření¹. Radikály kromě autoreakcí ještě navíc reagují s kyslíkem¹¹, který do

Schéma 1. Bollandův cyklus¹²

polymeru velice ochotně difunduje z prostředí radiačního (při ozařování), postradiačního (uskladnění před implantací) a fyziologického (po implantaci do těla pacienta). Mechanismus oxidace uhlovodíků je známý pod názvem Bollandův cyklus (Schéma 1). Jde o cyklický sled reakcí, kdy v důsledku štěpení řetězců se formují oxidační produkty (estery, karboxylové kyseliny, aldehydy, aj.). Vychází alkylradikály zanikají pouze bočními reakcemi a rychlost oxidativní degradace s časem klesá jen mírně¹³.

2.1.3. Stabilizace UHMWPE

Z důvodu eliminace zbytkových radikálů, které reakcí s kyslíkem spouští oxidativní degradaci UHMWPE, dnes

Tabulka I

Přehled UHMWPE komponent z reoperovaných kloubních náhrad

Případ	Typ TJR	Výrobce	Doba v těle pacienta
P1	Medin sférická-MS	Medin	6,4 let
P2	Balgrist	Sulzer	13,2 let
P3	Aesculap	Bbraun	7,2 let

Tabulka II

Přehled UHMWPE komponent „nových“ (neimplantovaných) kloubních náhrad

Vzorek	Obch. označení	Výrobce	Základní popis modifikace UHMWPE
PE-0	Chirulen 1020	MediTech	Nemodifikovaný, panenský polymer
PE-IMC	PE-XL-IMC	Beznoska s.r.o.	Síťovaný PE 1. generace (75 kGy, RM) ⁸
PE-X3	Scorpio-flex-X3	Stryker	Síťovaný PE 2. generace (90 kGy, AN) ⁸

většina výrobních postupů zahrnuje tepelnou úpravu ozařeného polymeru. Zpravidla se volí mezi tzv. annealingem (AN; ohřev těsně pod teplotu tání (T_m)) a remeltingem (RM; ohřev těsně nad T_m)⁶. V obou případech dochází k zániku většiny (AN) nebo všech (RM) zbytkových radikálů a ovlivnění mechanických vlastností^{10,14}. V poslední době^{5,15} se vhodnou alternativou k postradiační tepelné modifikaci jeví stabilizace UHMWPE syntetickým α -tokoferolem, který je podstatnou složkou přírodního antioxidantu – vitamínu E.

2.2. Korelace mezi strukturálními změnami a mechanickými vlastnostmi

Ozařování a tepelné úpravy UHMWPE vedou ke změnám polymeru na molekulární úrovni (vzniku radikálů, síťování, oxidaci a štěpení řetězců) i nadmolekulární úrovni (změně hmotnostního podílu krystalické fáze w_c , změně průměrné tloušťky krystalických lamel l_c , cit.^{6,8}). Změny na molekulární i nadmolekulární úrovni se následně mohou mnoha různými způsoby projevit v mechanických vlastnostech^{6,8,16}. Pro UHMWPE komponenty TJR je typický následující řetězec změn: (i) dlouhodobá oxidativní degradace *in vivo* vede ke štěpení řetězců, (ii) v důsledku štěpení řetězců dochází k tzv. sekundární dokrystalizaci^{6,7} spojené s nárůstem l_c a tím i w_c a konečně (iii) vyšší krystalinita a tloušťka lamel se projeví nárůstem tuhosti a křehkosti polymeru. Pro sledování lokálních změn mechanických vlastností UHMWPE je vhodné využít měření mikrotvrdosti (MH), která je provázána s nadmolekulární strukturou semikrystalických polymerů (vysoko nad teplotou skelného přechodu) prostřednictvím rovnice (I)¹⁷:

$$MH = w_c H_c^0 / (1 + b / l_c) \quad (I)$$

kde w_c a l_c reprezentují krystalinitu a tloušťku lamel, jak je zmíněno výše, zatímco H_c^0 a b lze považovat za konstanty pro polymer a zvolené parametry měření¹⁷.

3. Experimentální část

3.1. Testované vzorky

V souladu s cíli práce, definovanými v úvodu, byla citlivost mikroskopických technik charakterizace UHMWPE ($M_w = 2-6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) (cit.²) testována na třech skupinách vzorků. První skupinu tvořily UHMWPE komponenty, které byly explantovány při revizních opera-

Tabulka III

Přehled vzorků UHMWPE, které byly podrobeny umělému stárnutí

Vzorek	Obch. označení	Výrobce	Základní popis modifikace UHMWPE
PE-0	Chirulen 1020	MediTech	Nemodifikovaný, panenský polymer
PE+E	Chirulen 1020E	MediTech	Panenský UHMWPE s 0,1 % vitamínu E

cích TJR ve FN Motol (tab. I). Ve druhé skupině byly nové UHMWPE komponenty s rozdílnými způsoby modifikace polymeru (tab. II). Třetí skupinu představovaly vzorky před a po urychleném stárnutí (tab. III; stárnutí 105 dní v 0,1 M vodném roztoku peroxidu vodíku za teploty 70 °C, cit.¹⁸).

3.2. Příprava vzorků pro měření

Vzorky (tab. I–III) byly za intenzivního chlazení, aby se předešlo tepelně indukovaným změnám materiálu, rozděleny na 2 mm silné řezy. Řezy explantovanými komponentami (tab. I) byly vedeny tak, aby procházely jejich „maximálně i minimálně“ poškozenou oblastí. (Úroveň poškození byla posuzována na základě pozorování povrchu komponent světelným mikroskopem².) Pomocí sáňkového mikrotomu (Meopta) byly pro IR měření z 2 mm řezů připraveny mikrořezy o tloušťce 200 μm procházející napříč celým studovaným vzorkem. Před IR měřením byly navíc mikrořezy explantovaných UHMWPE komponent (tab. I) podrobeny extrakci ve vroucím hexanu kvůli odstranění lipidů z podpovrchové vrstvy². Zbylé řezné plochy byly s výhodou použity k hodnocení MH a poté ke kontrolnímu měření DSC.

3.3. Mikroskopická charakterizace vzorků

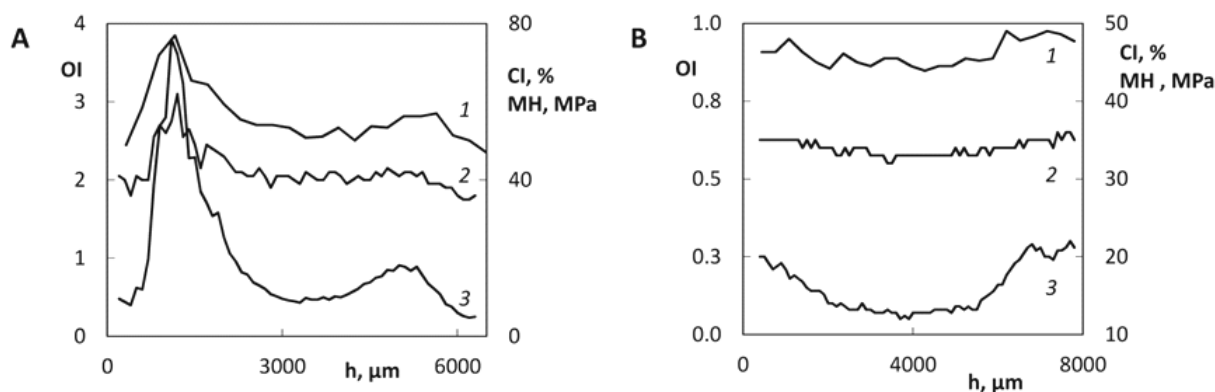
IR spektra byla měřena v transmisním módu na IR mikroskopu Nicolet ContinuumTM vybaveném MCT detektorem umožňujícím mj. měření lineárních profilů

s krokem 100 μm . Oxidační poškození (OI) bylo vyhodnocováno na základě podílu integrální plochy píku odpovídající oblasti karbonylů (A_{1715}) a píku referenčního pásu (A_{1370}) (tj. $\text{OI} = A_{1715} / A_{1370}$). Trans-vinylénový index ($\text{VI} = A_{965} / A_{1370}$) je úměrný koncentraci vazeb C=C ve struktuře PE, které vznikají jako vedlejší produkt ozářování, takže VI je mírou použité radiační dávky. Z integrálních ploch pásů příslušejících absorpční vlnové délce v krystalické a amorfní oblasti UHMWPE ($\text{AC} = A_{1894} / A_{1303}$) byl stanoven stupeň krystalinity polymeru $\text{CI} = \text{AC} / (\text{AC} + 0,3)$, cit.¹⁹. Mikrotvrdost (MH) vzorků byla stanovena měřením podle Vickerse (ISO 6507; mikrotvrdoměr VMHT Auto Man; UHL)²⁰. DSC měření byla využita k získání hodnot krystalinity ($x_c \approx w_c$, kde x_c je podíl krystalické fáze polymeru stanovený DSC) a teplot tání ($T_m \approx l_c$), souvisejících s rovnicí (I), cit.^{6,8}.

4. Výsledky a diskuse

4.1. *In vivo* oxidace UHMWPE komponent

Explantované UHMWPE komponenty TJR vykazovaly tři odlišné typy průběhů závislosti oxidativní degradace na hloubce pod zatěžovaným povrchem (h). Pro TJR typické poškození vykazoval vzorek P1 (obr. 1A). Oxidační profil se vyznačoval podpovrchovými maximy² ve všech částech implantátu. Vysoká oxidace se projevila také nárůstem krystalinity a mikrotvrdosti, takže analogická maxima vykazovaly také závislosti CI a MH. Směrem



Obr. 1. Profil MH (1), CI (2) a OI (3) komponenty: (A) P1 s typickou podpovrchovou oxidací, (B) P3 s velmi malým oxidativním poškozením

ke středu vzorku pak u komponenty hodnoty OI, CI i MH klesaly. Analyzovaná *in vivo* oxidativní degradace byla v souladu s klinickým nálezem, kdy komponentu bylo nutně vyoperovat již po pouhých šesti letech.

Vzorek P2 (obrázek neuvádíme) vykazoval zdánlivě odlišný průběh poškození. Zatímco v oblasti téměř nepoškozené otěrem byla detegována podpovrchová oxidace, jako v předchozím případě (obr. 1A), v oblasti velmi poškozené otěrem bylo změřeno pouze jedno maximum OI. Důvodem byla paradoxně neobvykle vysoká oxidativní degradace. Vnitřní strana otěrem poškozené komponenty byla v těle pacienta poničena v takovém rozsahu, že IR data bylo možné získat pouze z vnější strany komponenty. Maximální naměřená hodnota OI byla větší než tři, což představuje kritickou míru oxidativního poškození UHMWPE v TJR (cit.²), která zcela odpovídala pozorovanému kritickému poškození explantované UHMWPE komponenty.

Oxidativní poškození komponenty P3 bylo velmi malé (OI menší než 0,3), takže ve větším rozsahu nedošlo ani ke štěpení polymerních řetězců, dodatečné krystalizaci a výrazným lokálním změnám mikrotvrlosti (obr. 1B). Výsledky naznačovaly, že k selhání náhrady nedošlo z důvodu oxidace polymeru. Oprávněnost předpokladu

byla jednoznačně potvrzena při konfrontaci naměřených dat s klinickým nálezem, kdy důvodem reoperace byla ztráta funkčnosti TJR v důsledku defektu kosti pacienta, nikoliv destruktivní degradace materiálu komponenty.

4.2. Rozlišení různých typů UHMWPE

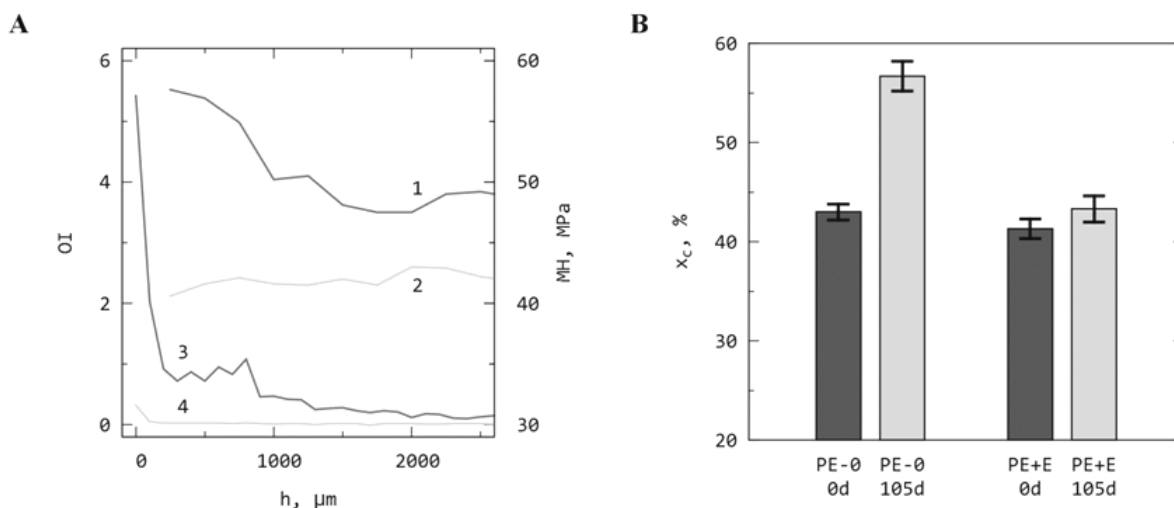
Cílem experimentů bylo zjistit, jestli mikroskopické metody charakterizace UHMWPE postihnou rozdíly mezi různě modifikovanými typy polymeru pro TJR, které ve své historii nepodlehly dlouhodobé oxidativní degradaci. Porovnávané vzorky (tab. II) zahrnovaly tři typické UHMWPE komponenty pro moderní TJR (PE-0: nemodifikovaný polymer; PE-IMC: síťovaný UHMWPE 1. generace; PE-X3 síťovaný UHMWPE 2. generace)^{4,8}. Výsledky měření jsou shrnuty v tab. IV.

Nízký OI všech vzorků svědčil o „korektní“ modifikaci, při které nedošlo k oxidativnímu poškození. Nenulový VI obou síťovaných polymerů korespondoval s použitou radiační dávkou (srovnej tab. II a IV). Nejvyšší hodnoty CI, x_c a T_m pro vzorek PE-X3 potvrdily skutečnost, že tepelná úprava pomocí AN (kapitola 2.1.3.) zpravidla vede k růstu průměrné tloušťky krystalických lamel i celkové krystalinity, zatímco tepelná úprava pomocí RM

Tabulka IV

Výsledky infračervené mikroskopie (průměrné oxidační (OI) a vinylenové (VI) indexy, index krystalinity (CI), DSC (krystalinita (x_c) a bod tání (T_m)) a mikrotvrlosti (MH) pro různé typy UHMWPE uvedené v tabulce II

Vzorek	OI	VI	CI [%]	T_m [°C]	x_c [%]	MH [MPa]
PE-0	0,06 ± 0,02	0.000 ± 0.000	62	137,9	51,2	45,2 ± 0,9
PE-IMC	0,06 ± 0,02	0.020 ± 0.002	59	135,7	47,5	39,8 ± 0,6
PE-X3	0,32 ± 0,04	0.029 ± 0.003	66	140,8	55,6	48,1 ± 0,7



Obr. 2. Profily MH vzorků PE-0 (1) a PE+E (2) a OI vzorků PE-0 (3) a PE+E (4) (A); Krystalinita vzorků PE-0 a PE+E (B); Vzorky byly 105 dní urychleně stárnutý v 0,1 M vodném roztoku peroxidu vodíku za teploty 70 °C (cit.¹⁸)

mívá opačný účinek⁸. Mikrotvrdot (v souhlasu s rovnicí (I)) velmi přesně odpovídala pozorovaným změnám krystalinity ($w_c \approx x_c \approx CI$) a tloušťky lamel ($l_c \approx T_m$). Mikroskopické techniky prokázaly rozdíly mezi jednotlivými typy UHMWPE (radiační dávka, tepelná úprava) a potvrdily, že rozdíl mezi 1. a 2. generací používaných UHMWPE je nepatrný⁸.

4.3. Charakterizace stárnutí UHMWPE *in vitro*

Cílem těchto experimentů bylo vyzkoušet, jak jsou zvolené mikroskopické techniky schopny postihnout tzv. urychlené stárnutí UHMWPE *in vitro*. Současně jsme testovali nově zavedenou *in vitro* metodu (viz kap. 3.1.), která nejméně o 60 % zkracuje nezbytnou dobu stárnutí¹⁸. Modelové vzorky (PE-0 a PE+E; tab. III) vykazovaly charakteristické profily OI a MH (obr. 2A), ale na rozdíl od *in vivo* stárnutých komponent (kap. 4.1.) docházelo k nejvyšší oxidativní degradaci na povrchu a nikoli pod povrchem, což bylo pozorováno i v jiných studiích²¹.

U nemodifikovaného polymeru PE-0 došlo k výrazné povrchové oxidativní degradaci a následnému nárůstu mikrotvrdoti (obr. 2A, křivky 1 a 3), zatímco u stabilizovaného polymeru PE+E byl naměřený OI „nepatrný“ a mikrotvrdot „v zásadě“ konstantní resp. nižší (obr. 2A, křivky 2, resp. 4). Podobně jako u explantovaných komponent nárůst mikrotvrdoti souvisel se štěpením řetězců a sekundární dokrystalizací (viz kap. 2.2.), přičemž nárůst krystalinity zde byl potvrzen paralelními DSC experimenty (obr. 2B). Podrobnější analýza IR dat¹⁸ prokázala, že spektra neobsahují tzv. „nepřirozený pás“ odpovídající aldehydům (přítomný při nedokonalé simulaci přirozeného stárnutí²), ale pouze tzv. „přirozený pás“ příslušející karboxylové skupině, jenž je typický pro stárnutí *in vivo*.

5. Závěr

Na třech odlišných skupinách vzorků UHMWPE pro kloubní náhrady byla testována citlivost mikroskopických metod charakterizace lokálních změn struktury a vlastností polymeru. Metody IR a MH (infračervená mikroskopie a měření mikrotvrdoti doplněné metodou DSC) prokázaly, že změny UHMWPE úzce souvisí s jeho oxidativní degradací. Obě metody poskytly výsledky, které se dobře shodovaly s ortopedickými nálezy příčin selhání UHMWPE komponent kloubních náhrad (kapitola 4.1.), odhalily rozdíly mezi různými typy komerčních kloubních náhrad (kapitola 4.2.) a postihly různou stabilitu modelových vzorků při umělém stárnutí (kapitola 4.3.).

Seznam symbolů

TJR	totální kloubní náhrada
UHMWPE	ultravysokomolekulární polyetylen
IR	infračervená mikroskopie
MH	mikrotvrdot

DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
AN	ohřev těsně pod teplotu tání (anglicky annealing)
RM	ohřev těsně nad teplotu tání (anglicky remelting)
w_c	hmotnostní podíl krystalické fáze polymeru
x_c	krystalický podíl polymeru stanovený metodou DSC
l_c	tloušťka lamel
H_C^0	mikrotvrdot nekonečně tlustého krystalu
M_w	molární hmotnost
OI	oxidační index (určený z infračervené mikroskopie)
VI	trans-vinylenový index (určený z infračervené mikroskopie)
CI	index krystalinity polymeru

Práce vznikla za podpory grantů TAČR TA01011406, IGA MZ ČR NT12229-4/2011 a GAČR P108/14-17921S.

LITERATURA

- Jahan M., Wang C.: J. Biomed. Mater. Res. 25, 1005 (1991).
- Kurtz S. M. (ed.): *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Elsevier, Amsterdam 2009.
- Harris W. H.: Acta Orthop. Scand. 65(1), 113 (1994).
- Šlouf M., Vacková T., Nevalová M., Mikešová J., Dybal J., Pilař J., Zhigunov A., Kotek J., Kredatusová J.: Chem. Listy 107, 783 (2013).
- Bracco P., Brunella V., Zanetti M., Luda M. P., Costa L.: Polym. Degrad. Stab. 92, 2155 (2007).
- Šlouf M., Synková H., Baldrian J., Marek A., Kovářová J., Schmidt P., Dorschner H., Stephan M., Gohs U.: J. Biomed. Mater. Res., Part B 85B, 240 (2007).
- Nevalová M., Baldrian J., Pospíšil J., Chodák I., Horák Z.: J. Biomed. Mater. Res., Part B 74, 800 (2005).
- Šlouf M., Kotek J., Baldrian J., Kovářová J., Fencel J., Bouda T., Janigová I.: J. Biomed. Mater. Res., Part B 101B, 414 (2012).
- Brunella V., Bracco P., Carpentieri I., Paganini M. C., Zanetti M., Costa L.: Polym. Degrad. Stab. 92, 1498 (2007).
- Lewis G.: Biomaterials 22, 371 (2001).
- Costa L., Prever E. M.: *UHMWPE for Arthroplasty*. Minerva Medica, Torino 2000.
- Bolland J. L.: Q. Rev., Chem. Soc. 3, 1 (1949).
- Costa L., Carpentieri I., Bracco P.: Polym. Degrad. Stab. 93, 1695 (2008).
- Bracco P., Oral E.: Clin. Orthop. Relat. Res. 469, 2286 (2011).
- Kurtz S. M., Hozack W., Marcolongo M., Turner J., Rimmac C., Edidin A.: J. Arthroplasty 18, 68 (2003).
- Nevalová M., Mikešová J., Baldrian J., Horák Z.: Polym. Adv. Technol. 14, 802 (2003).
- Calleja F. J., Fakirov S.: *Microhardness of Polymers*.

- Cambridge University Press, Cambridge 2000.
18. Kruliš Z.: Výzkumná zpráva č. T-772, ÚMCH AV ČR, v.v.i., Praha 2012.
 19. Medel F. J., Rimnac C. M., Kurtz S. M.: J. Biomed. Mater. Res., Part A 89A, 531 (2009).
 20. Operating Instructions Micro Hardness Tester UHL VMHT AUTO, Walter Uhl technische Mikroskopie GmbH & Co.KG, Asslar 2007.
 21. Kurtz S. M.: J. Biomed. Mater. Res., Part B 90B, 368 (2009).

M. Nevoralová^a, M. Šlouf^a, J. Dybal^a, J. Kredatusová^a, P. Fulín^b, and D. Pokorný^b (^a*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b*Orthopedic Clinic, First Faculty of Medicine, Charles University, Faculty Hospital Motol, Prague*):
Microscopic Analysis of Oxidative Degradation of Polyethylene Components of Total Joint Replacements

Ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) has been used as a liner in total joint replacements (TJR) since the 1970's. One of the main lifetime-limiting factors

of contemporary TJRs is the long-term oxidative stability of UHMWPE, as the oxidative degradation results in chain scissions and deterioration of mechanical properties, including the most important one – wear resistance. In order to maximize the oxidation and wear resistance of UHMWPE components, the manufacturers apply various procedures, such as crosslinking by ionizing radiation, thermal treatment and stabilization. Almost each manufacturer uses its own UHMWPE modification procedure and there is a number of different types of UHMWPEs on the market. Clinical practice stressed the need for an objective comparison of different UHMWPE types and the influence of oxidative damage on the lifetime of TJR. Due to the small size and irregular shape of UHMWPE components and inhomogeneous nature of oxidative degradation *in vivo*, their properties should be studied by microscopic methods. We tested the sensitivity and accuracy of two microscopic methods – infrared microscopy (IR) and microhardness (MH) measurements supplemented by DSC in relation to UHMWPE characteristics. The methods help to analyze reasons for TJR failures, to detect differences in molecular and supramolecular structures and properties of various UHMWPE types, and to characterize aging of various UHMWPE components *in vitro*.