

MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
Polimermérnöki Tanszék
KERPELY ANTAL Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola



UHMWPE-BIOPOLIMER FELÜLETÉNEK MÓDOSÍTÁSA POLIMERIZÁCIÓS TECHNOLÓGIÁKKAL

PhD értekezés

Témavezetők:

Dr. Czél György
egyetemi docens

Dr. Marossy Kálmán
egyetemi tanár

Készítette:
Zsoldos Gabriella
okleveles anyagmérnök

MISKOLC
2012.



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés	4
2. Az UHMWPE [1].....	5
2.1. A polimertől a protézisig	10
2.2. A különböző alakadási eljárások [12; 13]	10
Ram extrúzió [12]	10
Melegsajtolás [12]	11
Alakos melegsajtolás [12]	11
Izosztatikus sajtolás [12]	12
2.3. Felületmódosító, tulajdonságjavító eljárások	13
3. A csípőízület felépítése	19
3.1. Az ízület működése [35]	21
3.2. A csípőízületi protézisgyártás hazai története	23
3.3. A csípőízületi teljes endoprotézis felépítése [3; 37; 38]	24
3.4. A csípőízületi endoprotézissel szemben elvárt követelmények [37]	26
3.5. A csípőízületi protézis beépítése	27
3.6. Revíziós vágók vizsgálati lehetőségei	27
4. A metil-metakrilát az orvoslásban	28
5. Polimerblendek, keverékek	31
6. Kísérleteim	34
6.1. A vápa deformációjának meghatározása 3D módszerrel	34
6.2. Az általam fejlesztett új protézis anyag	36
6.2.1. A felhasznált alapanyagok	36
6.2.2. A próbatestek előkészítéséhez használt eszközök	39
6.2.3. A próbatestek előkészítése	39
6.3. Az új protézis anyag vizsgálati módszerei	40
6.3.1. Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek	40
Konfokál RAMAN spektroszkóp	40
Fourier Transzformáció Infravörös (FTIR) spektroszkópia	40
Scanning Elektron Mikroszkópia (SEM)	40
Differenciál Scanning Kalorimetria (DSC)	40
Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)	41
Depolarizációs Spektroszkópiás Vizsgálat (TSD)	41
6.3.2. Az alkalmazott tribológiai módszerek	42
Pin-on-Disk (POD SZIE)	44
Pin-on-Disk (POD ME-PMTSZ)	45
Pin-on-Disk (POD KFKI)	46
Kereszt-nyírásos koptatás (CSW SZIE)	46
Profilometria	48
6.3.3. Az alkalmazott egyéb vizsgálati módszerek	49
Az UHMWPE telítettségi értékének meghatározása	49
Csontcementtel végzett ragasztási szilárdság vizsgálat	51
Biológiai vizsgálatok	51
7. Eredmények	53
7.1. Revíziós vágók 3D mérési eredményei, ME-GGYTT	53



7.2. Revíziós vágás 3D mérési eredményei, Kompakt Gép	58
7.3. A szerkezetvizsgálatok mérési eredményei.....	62
RAMAN spektroszkóp mérési eredményei.....	62
Fourier Transzformációs Infravörös (FTIR) vizsgálat eredménye	66
Scanning Elektron Mikroszkóp (SEM) eredménye.....	67
Differenciális Páztázó Kalorimetriás (DSC) vizsgálat eredményei.....	69
Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA) eredménye.....	73
Depolarizációs Spektroszkópiás vizsgálat eredményei (TSD).....	75
7.3. Az elvégzett tribológiai vizsgálatok.....	76
Pin-on-Disk (POD SZIE).....	76
Pin-on-Disk (POD ME-PMTSZ).....	77
Pin-on-disk (POD KFKI).....	77
Kereszt-nyírásos koptatás (CSW SZIE)	79
7.4. A PMMA kezelés felületérdességre gyakorolt hatása	80
7.5. Csontcementtel végzett ragasztási szilárdság vizsgálat	83
7.6. Biológiai vizsgálat eredménye	83
Összefoglalás	85
Summary	87
Új tudományos eredmények.....	89
Hasznosíthatóság.....	91
Köszönetnyilvánítás	92
Rövidítések jegyzéke	93
Ábrajegyzék	94
Táblázatok jegyzéke.....	96
Tudományos közlemények	97
Irodalomjegyzék.....	101
Mellékletek.....	106



1. Bevezetés, célkitűzés

A baleseti eredetű sérülések, valamint a betegségek következtében tönkrement csípőízületek helyreállítására mind a traumatológia, mind az ortopédia szakorvosai egyre növekvő számban használják az endoprotéziseket. Az 1938-ban kezdődő kísérleti beépítéseket követően ma a világon évente beültetett protézisek száma meghaladja a hatszáz ezret. Magyarországon a 1980-as évektől kezdődően működnek ízületi protéziseket gyártó cégek.

A hosszabb élettartamú anyagokat az 1970-es években találták fel. A szár és a fej anyagaként a legjobbnak a fémek bizonyultak, míg a csípőprotézis vápa alapanyaga egy speciális nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE), de az egyre pontosabb sebészeti technológiák és az egyre jobb anyagok ellenére még a legjobb protézisek élettartama jelenlegi tapasztalatok szerint 10-15 év. A protézisek élettartama terheléstől függő. 10-15 éves használatot követően a beültetések 15-20%-a cserére, reoperációra szorul.

A protézis leggyakoribb meghibásodása a vápa deformációja. Az orvosok és a gyártók ezt a torzulást a vápa kopásának nevezik. Ekkor szükségessé válik a reoperáció. Mivel a csípőprotéziseket manapság már a 20-30 éves korosztály betegeinél is alkalmazzák, ezért egyre égetőbb fontosságú és mostanában esedékes a már beültetett és cserélt vápaelemek új teherbíró anyagok fejlesztése. Az életkor meghosszabbodása, a z alsó korhatár lecsökkenése együttesen a többszöri csere szükségességét veti fel. Az ismételt műtét a többszöri feltárás hegyszövetei miatt egyre nehezebbé válik, a betegkímélő műtéti technikák mellett is fennáll az embóliaveszély, nem szólva a többszöri műtét költségeiről.

A MetriMed Kft-vel 2003 óta közösen folyik a Miskolci Egyetem Polimermérnöki Tanszékén a kutatás, amelynek célja új protézis alapanyag fejlesztése.

Elsődleges **célom** a vápák használat közbeni deformációjának leírása és jellemzése.

Másodsorban **célom** új biokompatibilis csípőprotézis anyag létrehozása, amelynek kopási tulajdonságai jobbak, ezáltal várható élettartama hosszabb a jelenleg használatos UHMWPE anyagénál.

Ennek megfelelően dolgozatomban igazolom az új protézis anyag következő elvárásokkal szembeni megfelelőségét:

- legyen biokompatibilis,
- csökkenjen a kopása,
- kevesebb debris keletkezzen,

miközben nem romlanak az anyag mechanikai tulajdonságai.



2. Az UHMWPE [1]

A PE (polietilén) története 1932-ben kezdődött Nagy-Britanniában az 1929-es Wall Street-i világválság után. Nagyon nehéz volt bármilyen új fejlesztésre pénzt szerezni, ennek ellenére az ICI egy új nagynyomású technológia fejlesztésébe fogott. Az egyik kísérleti anyagkeverékük többek között etilént és petróleum gőzt is tartalmazott. A reakció során, a tartály falán egy vékony, fehér, viasz-szerű bevonat keletkezett. Az ismételt reakciók során, ahol kihagyták a petróleumot, nem találtak ilyen anyagot. Mivel a kísérletek nem reprodukálódtak, annak ellenére, hogy a megvizsgált anyag tisztán csak PE molekulákat tartalmazott, azt publikálták, hogy etilénből polimert előállítani nem lehet. Amikor megismételték a kísérletet oxigén jelenlétében, ismét sikerült PE-t előállítani. Ettől kezdve a PE gyártása és alkalmazása gyorsan terjedt.

Elsőként tengeralattjárók telekommunikációs kábel bevonataként alkalmazták a PE-t, majd radarkábel szigeteléseként is kipróbálták. Mivel elnyeli a hosszú hullámokat, a PE hamarosan az elhárító radarok szigetelő anyaga lett. A kábelszigetelő gyártósort 1939 szeptemberében azon a napon helyezték üzembe, amikor Németország lerohanta Lengyelországot. A következő napon Anglia és Franciaország hadat üzent Németországnak, így a második világháború idejére a polietilén gyártás és -fejlesztés hadititokká vált. A háború után gyorsan elterjedt, mint széles körben alkalmazható alapanyag. Már a korai polietiléneket is széleskörűen alkalmazták annak ellenére, hogy igen lágy és alacsony olvadáspontú anyag volt. A lágyágát a hosszú egyenes molekulák okozták. Minden egyes etilén molekula két újabb szénatommal növeli a molekulát.

A technológia során alkalmazott nagy nyomás ellenére az etilén molekulák néha eltérően csatlakoznak a lánchoz, ezáltal különböző hosszúságú oldalláncok jönnek létre. Ezáltal a normál olvadáspontú molekulák mellett magasabb olvadáspontú, rövidebb molekulareszek is keletkeznek. Ezáltal az elágazó molekulájú PE is gyárthatóvá vált.

Megindult a kutatás az elágazó PE gyártástechnológiájának kifejlesztésére. 1953 végére a német Karl Zieglernek sikerült PE-t előállítani a róla elnevezett Ziegler katalizátor segítségével, az addig szükséges magas nyomás és hőmérséklet elhagyásával, ami jóval olcsóbbá tette a PE gyártását. (Ezzel egy időben az olasz Natta is felfedezte ugyanezen katalizátor hatását – a PP előállítás kutatása közben – így a Nobel-díjat megosztva kapták és a katalizátort azóta is Ziegler-Natta katalizátorként emlegetik.) A Ziegler által előállított anyag sokkal merevebbnek és a forrásban lévő víz tárolására is alkalmasnak bizonyult. Később R.L. Banks és J.P. Hogan kifejlesztették a Phillips eljárást, amely olcsóbb és kezelhetőbb katalizátort használ ugyan, de a gyártás során



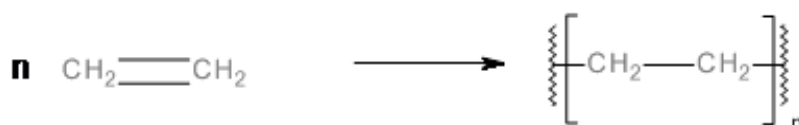
közepes nyomást igényel. A két eljárás közel azonos befektetést igényel és mindkettő elterjedt világszerte a polimeriparban.

Eleinte a régi és új típusú polietiléneket a gyártási eljárás szerint nagy és kis nyomású PE-nek nevezték. De végül az iparban is elterjedt a régi típusú polietilén megnevezésére a kis sűrűségű polietilén (Low Density PE, azaz LDPE) elnevezés. Ezzel ellentétben a Ziegler és a Phillips polietiléneket, melyek magas kristályossága nagyobb sűrűséget eredményez, nagysűrűségű polietilénnek (High Density PE, azaz HDPE) nevezzük.

A legtöbb jelentős vegyipari cég éppen csak felvette az új polietilén fajtát a termékpalettájára, amikor az új anyaggal kapcsolatban hibák kezdtek jelentkezni. Forró levegő hatására az anyagon pár óra alatt repedések jelentek meg és szétesett, míg normál hőmérsékleten néhány hónap alatt jelentkezett ugyanez a probléma a palackok és csövek esetében. Ez akkor is gondot jelentett, ha vízszállító csövekről van szó, de lényegesen veszélyesebb, ha gázzal.

Pár hónap alatt megszületett a megoldás. Az új anyagban a régi gumyszerű polietilénéhez hasonlóan a molekulák oldalláncokat tartalmaztak, csak rövidebbeket és sokkal kevesebbet. Ezáltal a kemény szegmenseket összetartó lágy, gumyszerű szegmenseket is tartalmazott az anyag. Ez a típus lett a közepes sűrűségű polietilén, az MDPE, amelyet a tudósok gyengén elágazó polietilénként ismernek. A gazdasági szereplők kezdetben nem bíztak az új anyagban, a gyártók nyakán maradt az új termék. Megmentőként a Wham-O-Toy cég piacra dobta a Hula-Hoop nevű játékát 1958-ban. A játék egy 1 méter átmérőjű polietilén csőből készült karika, amely főként a tinédzserek körében volt rendkívül népszerű. Így az egyébként használhatatlan polietilén hamar elfogyott a raktárakból, és ez alkalmat adott további új fejlesztésekre. Az új fejlesztés az MDPE-nél és a HDPE-nél több elágazást tartalmazott. Az így előállított polietilén LLDPE néven vált ismertté.

Az 1960-as évektől kezdve a polietilén lépésről lépésre haladt előre, ahogy az egyre újabb típusokat gyártani kezdték. A komolyabb katalizátorok használatával a molekulatömeg szabályozhatóvá vált. Ma már polietilén gyártható a közepes molekulatömegűtől egészen az ultra nagy molekulatömegűig, és a gyártók akár egyéni igény alapján is elő tudják állítani az egyes fajtákat.



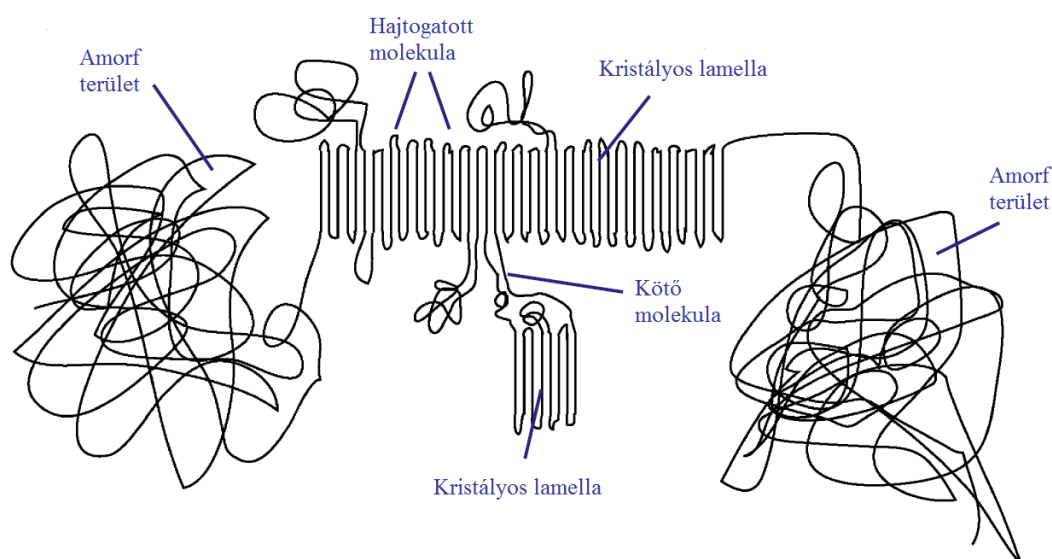
1. ábra. A polietilén molekula keletkezése



Az elektromos kábelek bevonására kifejlesztették a térhálós típust az XLPE-t, amely nem olvad meg, ha a kábel esetlegesen túlmelegszik. Ezt a polietilén fajtát eleinte szerves peroxidok segítségével állították elő, mára azonban elterjedtebb a szilánokkal való térhálósítás, mivel ez egy víz hatására végbemenő reakció.

Az ultra nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE = Ultra High Molecular Weight Polyethylene) olyan lineáris homopolimer, amelyet az etilén gázból nagy reaktivitású organotitán katalizátor jelenlétében állítanak elő. Először Karl Zieglernek sikerült előállítania az ötvenes évek elején. Gyakorlatilag az anyag szerkezete ugyanolyan, mint a HDPE-é csak a láncok hossza akár annak többtízszere is lehet [2].

A HDPE moláris tömege 200.000 g/mol. Az UHMWPE molekulája ezzel szemben 6.000.000 g/mol is lehet, vagyis akár 30 szoros nagyságú, azaz "ultra nagy" molekulatömegű. Megszokott módszerekkel ezek a molekulaméretetek nem is mérhetőek, tömegüket a belső viszkozitás alapján határozzák meg. Ugyanakkor a HDPE és az UHMWPE anyag sűrűsége szinte azonos, sőt az UHMWPE még akár kisebb sűrűségű is lehet.

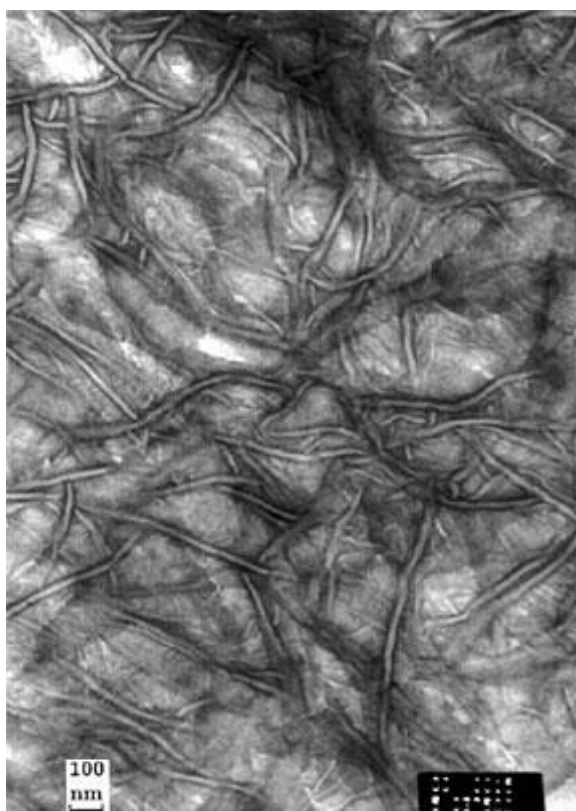


2. ábra. Egyetlen UHMWPE molekula konfigurációja [3]

Az ultra nagy molekulatömegű polietilénben a molekulalánc akár több, mint 200.000 ismétlődő etilén monomert, vagy másképp megfogalmazva akár 400.000 db szén atomot is tartalmazhat. Ezek a hosszú lineáris molekulák nagyon gyakran képesek rendeződni, és egyfajta kristályos állapotot létrehozni. A kristályosság foka és a kristályok orientációja nagyon sokféle dologtól függ, többek között a molekulák tömegétől, a megmunkálás körülményeitől és a környezet állapotától.



Az UHMWPE lánc egy összegubancolt, akár milliméter nagyságrendű „spagetti” szálként képzelhető el (lásd 3. ábra). A szál nincs nyugalomban, telítve van belső energiával. A molekulaláncok hőmérsékletemelkedés hatására azonnal mozgékonyá válnak. Ha viszont a hőmérséklet a lágyuláspont alá kerül, a polietilénlánc molekulái azonnal megkezdik a C–C kötések mentén való rotációt, ami által hajtogatott lánc jön létre. Ezek az összehajtogatott láncok bizonyos helyeken lehetővé teszik a molekulák helyi, lepelszerű, kristályos lamellákba való rendeződését. A lamellás szerkezetű anyag szilárd és kemény. A lamellák a szomszédos lamellákkal kötőmolekula szegmensén keresztül kapcsolatot tartanak fenn, emiatt az anyag szívós [4].



3. ábra. Kristályos lamellák az UHMWPE-ben (transzmissziós elektronmikroszkóp [3])

A kristályos lamellák mikroszkopikus méretűek, szabad szemmel nem láthatóak. Látható fényenél, szobahőmérsékleten az UHMWPE fehér színű, kissé opálos anyag. A lamellák olvadáspontjánál, 137 °C-nál magasabb hőmérsékleteken az UHMWPE átlátszóvá válik [5].

A lamellák átlagosan 10-50 nm vastagságúak és 10-50 μm hosszúságúak. A távolság két lamella között átlagosan 50 nm [6].



Az UHMWPE szerkezete Transzmissziós Elektron Mikroszkóppal (TEM) láthatóvá tehető, mivel ez 16.000-szeresére is képes felnagyítani a polimer molekulákat [3].

Az ultra nagy molekulatömegű polietilén, az UHMWPE fizikai és mechanikai tulajdonságait tekintve egyedülálló műanyag. Az elmúlt 40 évben, az ortopédiában használták fel, mint az ízületi protézisek alapanyagát. Az UHMWPE kopási tulajdonságai kiemelkedőek mind a műanyagok között, de még az anyagok világában is. A súrlódási együtthatója például kisebb acéllal szemben, mint önmagával. Homokkal szembeni abrázios kopása kisebb, mint az acélé [7]. Az UHMWPE kristályossága az LDPE-é és HDPE-é közötti, a majd milliméteres nagyságrendű molekulák ellenére.

1. táblázat. Az ultra nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) átlagos fizikai tulajdonságai

Tulajdonság	UHMWPE
Moláris tömeg (g/mol)	$2-6 \times 10^6$
Lágyuláspont (°C)	125-138
Sűrűség (g/cm ³)	0.932-0.945
Rugalmassági modulus (GPa)	0.8-1.6
Folyáshatár (MPa)	21-28
Szakadási szilárdság (MPa)	39-54
Nyúlás (%)	350-525
Izod ütési szilárdság (J/m, a bemetszésnél, 3,175 mm vastagságú mintadarabon)	>1070 (nem törik)
Kristályosodási fok (%)	39-75

Az UHMWPE-ből húzott szál akár 2,4 GPa húzószilárdság mellett mindössze 0,97 g/cm³ sűrűségű [8; 9]. Ezek a szálak alkalmasak golyóálló ruházat, vagy golyóálló bevonat készítésére [10; 11].

Készíthető még belőle vágás biztos kesztyű és ruházat, például a gyorskorcsolyázók számára, különféle zsinegek (horgászathoz, sárkányeregetéshez) és kötelek (hegymászáshoz, ejtőernyőkhöz, siklóernyőkhöz és vízi járművekhez), továbbá ebből az anyagból készítik a vízi deszka siklófelszínén túl a különböző téli sporteszközök siklófelszínét is, valamint magát a jégkorongot.



2.1. A polimertől a protézisig

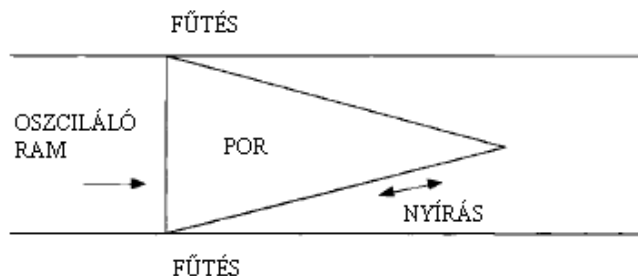
Az orvostechikai tisztaságú UHMWPE polimert a Ticona gyártja a világon egyedülként. A polimerizáció eredményeképpen por terméket kapunk. A por előállítására a disszertációmban részletesebben nem térek ki. A porból különböző alakadási technológiákkal félkész vagy készterméket állítanak elő, ezek a technológiák: ram extrúzió, melegsajtolás, alakos melegsajtolás, izosztatikus sajtolás, ezeket részletesen a 2.2. fejezet tartalmazza. Az elkészült félkész vagy kész termékeket alávethetik különböző felületmódosító, tulajdonságjavító eljárásoknak, ezeket a 2.3. fejezetben mutatom be részletesen. Az előállított termékeket készre csomagolják és valamilyen sterilizációs eljárásnak vetik alá, ezeket szintén a 2.3. fejezetben mutatom be.

2.2. A különböző alakadási eljárások [12; 13]

A világ különböző részein más-más eljárásokkal gyártják az UHMWPE-ből készült félkész és kész termékeket. A különböző elnevezések – ram extrúzió, melegsajtolás, direkt- és izosztatikus sajtolás – magyarázata az alábbiakban található.

Ram extrúzió [12]

A ram szó jelentése tömőrúd, tehát lényegében ez egy olyan extrúziós eljárás, amelyben egy dugattyú továbbítja az anyagot (4. ábra). Az UHMWPE rudak széles választékát elő lehet így állítani. A garaton át megtöltjük a kamrát a porral és a porhalmazt a dugattyú fogja továbbítani. Miközben a por áthalad a szerszámon, felmelegszik, így a megolvadt ömledéket a dugattyú jobban össze tudja nyomni. A por a szerszám széle felől olvad meg, ezáltal a szerszám belsejében lévő por, tölcészerűen halad előre, ez látható a 4. ábrán.



4. ábra. A por kúpszerű előrehaladása a szerszámban [12]

A rúd középvonalában egyesíthetetlen részeket (folytonossági hiányt) eredményezhet, ha a kúp túlnyúlik a szerszám fűtött szakaszán, vagy ha a



nyomást lecsökkentik, mielőtt a rúd közepe is lehült volna. A ram extrúderben a nyomás az ömledék és a szerszám közti súrlódás legyőzésére használatos, és a nyomást a dugattyút mozgató erő létesíti. Tudnunk kell azonban, hogy ez a nyomás nem állandó, folyamatosan változik, a változást a dugattyú mozgása okozza. A dinamikus és statikus állapotváltozás a rúd extrudálása során természetesen a gyártott termékben is jelentkezik.

Melegsajtolás [12]

Ez az eljárás a nyomásos öntés egyik fajtája, amely során az anyagból préslapokat állítanak elő. Ehhez a porhalmazt egy síkfelületre öntik és elegyengetik. Összenyomják, rázárják a lapokat és felmelegítik, majd egy különleges hűtési ciklus elvégzésével készül el, mely szerint a nyomást egy meghatározott szilárdsági határ alá csökkentik, és nyomás alatt hagyják kihűlni az anyagot.

A préslapok felszínét rendszerint eltávolítják, majd feldarabolják az anyagot, megeresztk és elküldik a végfelhasználókhhoz, akik forgácsolással készítik el a termékeket. A préslapos nyomásos öntés ellen szól, hogy az anyag nem lesz egyenletes a felszínen és a tömb belsejében, a különböző sűrűségértékek különböző mechanikai tulajdonságokat is mutatnak. Egy másik ellenérv a lapsajtolás ellen, hogy az anyag nem oszlik el egyenletesen, így a sűrűségkülönbségek a megszilárdulás során a préslapban feszültségkülönbségeket okoznak.

Alakos melegsajtolás [12]

Az alakos melegsajtolás a végső termék előállítására alkalmas nyersanyagból. Sík lemezek helyett késztermék alakú öntőformát használnak.

Az alakos melegsajtólást használják betétek, inzertek, közdarabok készítésére, például a fémházas csípőprotézis vápa, illetve a térd tibia (5. ábra), ezek készítése során fémformába sajtolják a polimert. Egy ilyen összetevő sajtolásához a formákat és a pontosan kimért polimer pormennyiséget a vezető hengerbe a forma alsó felébe teszik, majd zárják a szerszámot. Ezt mindig ellenőrzött atmoszférában készítik. A formát a porral együtt nyomás alá helyezik és egy speciális nyomásnak és hőmérsékleti programnak vetik alá. Nyomás alatt lehűtik a szerszámot, és ezzel elkészül a termék.



5. ábra. Alakos melegsajtolással készített térdprotézis és a sajtoló szerszám [3]

Ennek az eljárásnak rengeteg pozitívuma van a többiekkel szemben. Így biztosítható a felület megfelelő érdessége, a por ellenőrzése, az alkalmazott hőmérséklet és nyomás optimalizálhatósága minden típusú darab esetén külön-külön is, ezzel kiküszöbölhetőek a forgácsolt darabokra jellemző felületi hibák. A gyártás végső lépéseként ellenőrzik a forma felületi érdességét azon a részen, ahol a kopási felszín keletkezik. A jobb minőségű kezdő felszín csökkenti a leváló darabkák, debrisak keletkezési esélyét a darab működése során. Ortopédiai célra szánt termék gyártásához többféle típusú és minőségű por közül lehet választani, szemben az előre legyártott ram extrúziós termékekkel. Mivel a porhalmaz felülete sokkal kisebb, mint a préslapos technológiánál, a magasabb nyomás és az egyenletes fűtés gazdaságosabban alkalmazható. Ráadásul a termékek nem igényelnek további megmunkálást és hőkezelést.

Izosztatikus sajtolás [12]

Az izosztatikus sajtolási technológia több részből áll. Először hidegen összetömörítik az anyagot a formában, majd légmentesen lezárják a gázt át nem eresztő edényt, aztán forró izosztatikus nyomást alkalmaznak a hidegen összesajtolott poron. Az eljárás legnagyobb előnye, hogy bármilyen különleges alakú és vastagságú forma esetén egyaránt alkalmazható. Bármilyen nagyságú nyomást alkalmazhatunk a lehűtés során az alaktól függetlenül.

Az izosztatikus sajtolás másik nagy előnye, hogy az anyag a gyártási folyamat alatt nincs kitéve az oxigénnek, így nagymértékben csökken az oxidációs degradáció lehetősége. Az oxigénes és az oxigénmentes közegben lejátszódó folyamatok különböző minőségű végtermékek keletkezését eredményezik.



Mivel az anyagot a gyártás folyamán minden irányból éri nyomás, a gyártott termék alaktartóssága jobb lesz és kisebb lesz a járulékos oxigén abszorpció lehetősége a megeresztés folyamata alatt.

Az eljárások mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatása jelentős. A ram extrudált anyagból forgácsolott minta húzószilárdsága 34,5 MPa, a melegsajtólással készült 44,85 MPa, az alakos melegsajtólással készített 48,3 MPa, míg az izosztatikusan sajtolt minta 48,5 MPa. Az eredmények azt mutatják, hogy a nagyobb nyomás nagyobb szakítószilárdságot eredményez.

2.3. Felületmódosító, tulajdonságjavító eljárások

A modern csípőprotézisek 0. generációját a Sir John Charney és Harry Craven által „felfedezett” UHMWPE ram extrudált alapanyagból forgácsolással állították elő.

A Poly Hi Solidur cég által erre a célra fejlesztett Chirulen1020 és 1050, a későbbi GUR 1020 és 1050 (Ticona) anyagokat már a 2.2. fejezetben említett eljárások valamelyikével előállítva, kezdődhetett meg a csípőprotézisek 1. generációjának gyártása. Ezek a protézisek már 10-15 éves élettartammal büszkélkedhettek. Ezeknél a protéziseknél a gyártótól függően többféle sterilizálási eljárás volt használatos.

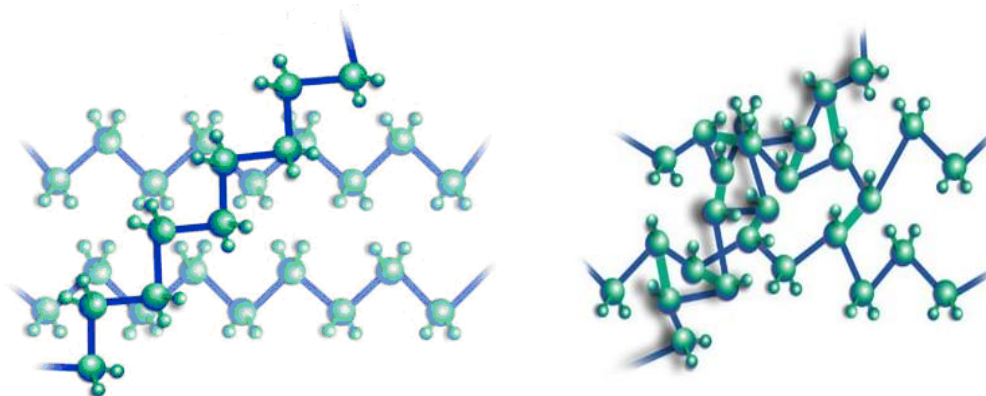
Az 1. melléklet összefoglalást tartalmaz a világ csípőprotézis-gyártói által használt alapanyagokról, a megmunkálás módszeréről, a sterilizálás mikéntjéről. A táblázatban megtalálhatóak az egyes cégek által gyártott protézis termékek nevei és fajtái, valamint az utolsó oszlop a cégek alapanyaggal szemben támasztott követelményeit tartalmazza. Megfigyelhető, hogy a ram extrúzió és az alakos melegsajtolás a legelterjedtebbek a különböző cégeknél. Így tehát sokan használják a forgácsolással történő megmunkálást, egyes helyeken pedig mind a kettő egyszerre működik.

A sterilizációs eljárásokban sem tapasztalható összhang. A cégek majdnem egyharmada használja az etilén-oxidos sterilizálást, míg a másik kétharmad a gammasugárzást alkalmazza. Ez utóbbiak között vannak cégek, amelyek a sugárzást vákuumban, argonban, nitrogénben, illetve inert gázban végzik. Az köztudott azonban, hogy a sugárzás szerkezetmódosító eljárásaként is használatos műanyagok esetén. A lehetőségektől függően többféle sugárfajtával (gamma és béta), dózissal (20-200 kGy), elektronbesugárzás esetében többféle áramerősséggel és energiával találkoztam. Gammasugárzás helyett sokszor használják a gyorsabb és könnyebben elérhető béta-sugárzást, amelynek hatásmechanizmusa megegyezik a gamma-sugárzáséval. Mindkét sugárzás felszakítja a szén és a hidrogén atomok közötti kötések, és így új kötések, keresztkötések jöhetnek létre a polimer szálak között. A



gamma-sugárzásnál a γ fotonok, míg a béta-sugárzásnál az elektronok hordozzák az energiát. Térhálósodással, amelyet a különböző sugárzások idéznek elő, a műanyag szilárdsági tulajdonságai növelhetőek és a legfontosabb, hogy ezzel egyidejűleg a kopásállóság is növekszik. A 6. ábrán látható a sugarazatlan és a térhálósított UHMWPE szerkezete [14].

A sugárkezelések hatására növekszik ugyanis az anyag térhálósága. Ennek a jelenségnek a vizsgálatával foglalkoztam a diplomatervemben is.



6. ábra. Lineáris és térhálósított UHMWPE szerkezete [14]
(a zöld kötések jelzik a térhálót)

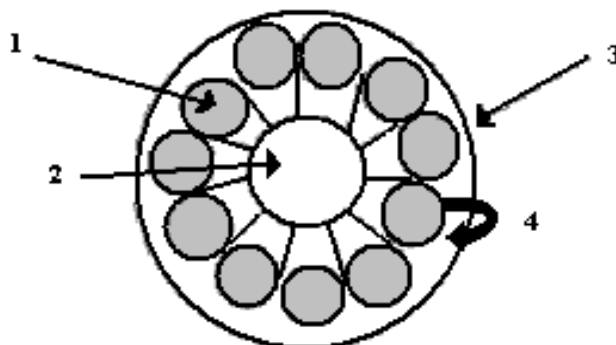
A bioanyagokkal foglalkozó kutatóknak pontosan kell tudniuk az egyes műanyagokban a különböző sugárzások (gamma-, UV-, elektron és ion-sugárzás) hatásait, a kémiai és fizikai változásokat. A kopási és szilárdsági tulajdonságok növelhetőek sugárzással, amely térhálósodást idéz elő az anyagban. Mind a felületi keménység, mind a felületi rugalmassági modulus esetén elmondható, hogy a 75 és 150 kGy sugárdózis alkalmazásával ezek a tulajdonságok mind jobban megőrizhetőek [14]. A térhálósodás foka függ a sugárdózistól, az atmoszférától és az esetleges hőkezelési eljárásoktól, kb. 150 kGy dózis értéknél már nem tapasztalható kopás.

Ez vezetett a vápaelemek 2. generációjához, melyeket extrém magas sugárzásnak vetettek alá. Ilyen például az Orthoplastics cég hasonló nevű terméke. A cég egy saját kidolgozású, hétfészkes, forgótányéros térhálósító berendezéssel rendelkezik. 55 és 96 mm átmérőjű, 500 mm hosszúságú rúdanyagok gyártására specializálódtak, amely lehetővé teszi mind csípőízületi, mind a térdprotézis elemek gyártását.

Az elkészült rudakat egy 550 mm magas 400 mm átmérőjű sugarazó tartályba helyezik (7. ábra). A rudak méretétől függően 8-16 rúd fér egyszerre a tartályba. Hét állomáson egyenként 14 tartály található. A rudakat egy alumínium keret tartja fixen a helyükön.



A telepakolt sugarazó-tartályokat a Swindoni folyamatos üzemű besugárzó hét állású, kétszintes forgóasztalára helyezik. A besugárzási üzemidő felénél a felső és az alsó tartályok automatikusan helyet cserélnek a szállítószalagon, miközben minden egyes rúd 180 fokkal elfordul a saját tengelye körül. Ez a művelet hatékonyan lecsökkenti a kapott dózis szóródását a rudak hosszanti és keresztmetszeti irányában is. Az elnyelt dózis értéke 75 kGy.



7. ábra. A sugarazótartály felépítése

(1 – Műanyag rudak, 2 – Alumínium keret, 3 – Sugarazó tartály, a 4-es számmal jelölt nyíl azt mutatja, hogy a konténer teljesen körbefordul a sugarazás során)

Az így előállított rudakból forgácsolással bármilyen protéziselem előállítható. Azonban a nagy sugárdózis az anyag esetleges degradációja mellett még az oxidáció növekedését is okozhatja. A sugarazás okozta térhálósodás megnöveli a kopásállóságot, de emellett tapasztalható egyfajta felületi degradáció nagyobb sugárdózisok esetén. Ilyenkor a hosszú molekulák eltörnek és a végeikre oxigén és egyéb atomok, molekulák kapcsolódhatnak. Később azonban a használat, vagyis a kopás során ezek a molekularészletek könnyen leválhatnak a felszínről, debrisek keletkeznek [15]. A nagy elnyelt dózis, 100 kGy és a felett, már károsítja az anyagot, azaz csökkenti a szilárdsági tulajdonságait, aminek következtében több debris keletkezhet. Ezek a debrisek – amellett, hogy a protézis belsejében abrazív kopást okoznak – a teljes ízületi protézis aszeptikus kilazulását is okozhatják [16].

A három legnagyobb tengerentúli gyártócég, a Smith and Nephew, a Zimmer [17] és a Johnson&Johnson leányvállalata, a DePuy az amerikai egyetemmel együttműködve [18] létrehozták a maguk immár 3. generációs nagy térhálóságú polietilén anyagait, melyet a 2. táblázatban foglaltam össze.

A fenti anyagok esetén a szabadgyökök megszüntetése érdekében a sugárkezelés után az anyagok felületét megolvastják, megeresztik 115-



137°C közötti hőmérsékleten, ez lehetővé teszi a láncok elmozdulását és újrendeződését. Minden megmaradó szabadgyök kapcsolódhat a többi szabadgyökkel, további térhálókat létrehozva.

A szabadgyökök kiküszöbölése adja a térhálós polietilén oxidációval szembeni ellenállóságát. Az oxidáció az öregedés egy fajtája, amely az anyag törékenységet és kopását okozza.

Az amerikai gyártók között elsőként a Stryker Orthopaedics Crossfire[®] néven hozta létre az új anyagát, amelyet 75 kGy sugárdózis után 8 órán át 130 °C-on pihentetik a szabadgyökök csökkentése érdekében [19].

2. táblázat. A nagy térhálóságú UHMWPE alapanyagok gyártási eljárásai

Márkanév	Gyártó	Sugárzás közbeni hőmérséklet	Sugár dózis (kGy)	Sugár típusa	Sugár kezelés utáni hőkezelés	Sterilizálási eljárás	Össz sugár dózis (kGy)
Longevity	Zimmer	~40°C	100	E-sugár	Melted	Gáz plazma	100
Prolong		~125°C	65				65
Durasul		~125°C	95			95	
Marathon	DePuy	RT	50	Gamma sugár		Gáz plazma	50
XLPE	Smith and Nephew	RT	100			EtO	100

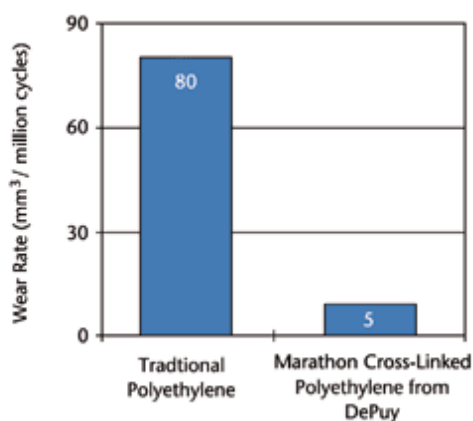
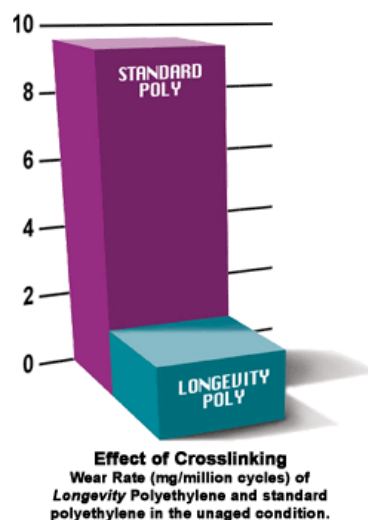
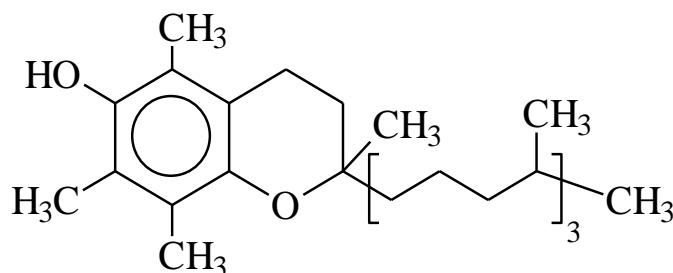
Wang és Dumbleton 2002-ben X3[®] néven szabadalmaztatott eljárása során a térhálósító sugárdózist háromszorra kapja meg az anyag, és minden sugárkezelést egy-egy hőkezelés követ, így módon a szabadgyökök száma nullára csökkenthető.

A fentiek közül a két legnagyobb gyártó kopási eredményeit a 8. és 9. ábra mutatja az 1. generációs UHMWPE eredményeihez képest.

A műanyagok kopása a leváló anyagdarabkák mellett magától az anyagtól is jelentősen függ [20; 21; 22]. A műanyag vápa kopását bizonyos mértékben a műanyag oxidációja fokozza. Ezért bizonyos kutatások arra irányulnak, hogy antioxidánsokat keverjenek az alapanyagba, egyik ilyen anyag az α -tocopherol, hétköznapi nevén E-vitamin, amelynek szerkezeti képlete a 10. ábrán látható [23; 24; 25].



Wear Rate: Marathon vs. Traditional Polyethylene

8. ábra. A DePuy Marathon[®] nevű UHMWPE-jének kopása [26]9. ábra. A Zimmer Longevity[®] nevű UHMWPE-jének kopása10. ábra. Az α -tocopherol szerkezeti képlete [24]

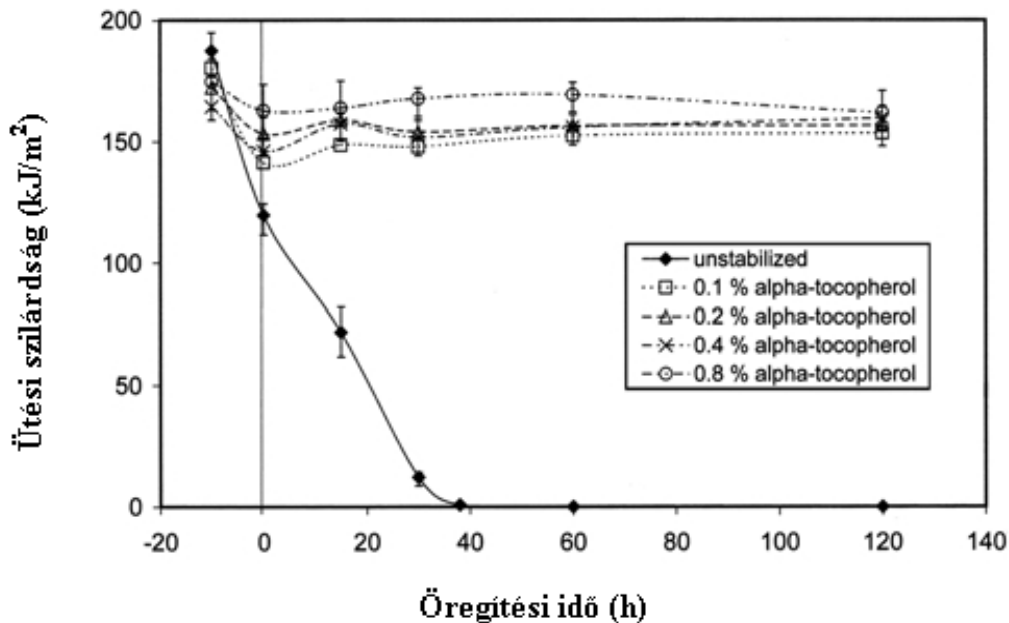
α -tocopherolt (Hoffmann–La Roche gyártmány) 0,1; 0,2; 0,4 és 0,8 tömegszázalékban keverték az UHMWPE alapanyagba (GUR[®] 1020, Ticona termék) és 25 kGy γ -sugárral sterilizálták őket. Az α -tocopherol egy barna, nagy viszkozitású olaj, ezt etanolban oldották, 50 g/l-es oldatot készítettek és cseppenként keverték a polimerporba egy keverőben. Majd az etanolt 50 °C-on 6 óra alatt párologtatták el. Végeredményként 0,1; 0,2; 0,4 és 0,8 tömegszázalékban α -tocopherolt tartalmazó blendeket kaptak. Szintereléssel 600 mm átmérőjű 60 mm vastag korongokat készítettek 220°C-on 35 bar nyomáson 7 óra alatt. A korongok közepéből DSC és FTIR vizsgálatokhoz próbatesteket vágtak ki és ezeket 25 kGy nagyságú γ -sugárral kezelték levegő közegben. Végül mesterségesen öregítették a próbatesteket 70°C-os, 5 bar nyomású tiszta oxigénben [23; 24; 25].

A vizsgálatokig a próbatesteket egyesével 1, illetve 5%-os, 0,04 mg/ml FeCl₃ katalizátort tartalmazó, H₂O₂ oldatban tartották 50°C-on. A FTIR vizsgálat során a C-O kötések mennyiségét mérték, ebből következtettek az anyag oxidációs fokára. A stabilizálatlan UHMWPE



tartalmazott a legnagyobb mennyiségben C-O kötések, míg a 0,8% α -tocopherolt tartalmú a legkevesebbet [24].

Az elvégzett fizikai vizsgálatok is igazolták, hogy a stabilizálatlan UHMWPE-vel ellentétben az α -tocopherolt tartalmazó keverékek rugalmassági modulus, húzószilárdság, szakadási nyúlás és ütési szilárdság értékei (11. ábra) az öregítés ellenére közel azonosak, tehát már viszonylag kis mennyiségű stabilizátorral megőrizhetjük az UHMWPE kedvező tulajdonságait. A cikk szerint 0,4% felett már az oxidációállóság is megfelelő [24].



11. ábra. Az α -tocopherolt tartalmazó UHMWPE vizsgálati eredményei [24]

A kezdeti szkeptikus hozzáállás ellenére az egyre jobban kidolgozott eljárásnak köszönhetően a Ticona E-vitaminnal ötvözött protézis anyaga megszületett. A DePuy cég AOX termék márkaneven 2011.12.12.-én az USA-ban megkapta a szükséges FDA engedélyeket [26].

Az E-vitamin beépítését egyre inkább javasolják az oxidáció elkerülésére, miközben az UHMWPE megőrzi mechanikai tulajdonságait [24]. Az E-vitamin köztudottan gyulladásgátló, nagyon aktív antioxidáns tulajdonságokkal rendelkezik. A 0,1% m/m% E-vitaminnal kevert UHMWPE magas oxidációs ellenállást mutat anélkül, hogy hátrányosan befolyásolná a kopásállóságot. Az antioxidánsok növelik az implantátum élettartamát tekintettel a felhasználhatóság időtartamára és az in vivo oxidációra. Kiderült, hogy az E-vitamin migrációja a polietilénen kívül nem valószínű. Az E-vitamint jól tolerálták a sejtek, csak nagy



koncentrációban (4 mM felett) vált károsná. Az UHMWPE 1000 ppm E-vitaminnal keverve ma már ajánlott alternatív anyag a klinikákon [27].

A TICONA kifejlesztett és szabadalmaztatott két új UHMWPE minőséget a meglévők felhasználásával. A fejlesztés alapja a meglévő GUR 1020 és GUR 1050 minőségek továbbfejlesztése azonos mechanikai tulajdonságokkal, de még jobb oxidációs ellenállással. Az új minőségek a GUR 1020-E és GUR 1050-E neveket kapták. Az E-vitaminos polietilén kiváló hosszútávú oxidatív stabilitást mutat szélsőséges körülmények között is. Az E-vitamin mennyiségének meghatározására általában FTIR-t használnak. Bár az E-vitamin stabilizáló hatása vitathatatlan, az E-vitamin fizikai és kémia állapotát térhálós UHMWPE-ben még vizsgálják [27].

Összességében a kopástörmelék jelentősen csökken a polietilén kopásállóságának javulásával. A legfontosabb felfedezés, hogy az E-vitamin jelentősen javítja a magasan térhálósított ultra nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) oxidatív stabilitását [27].

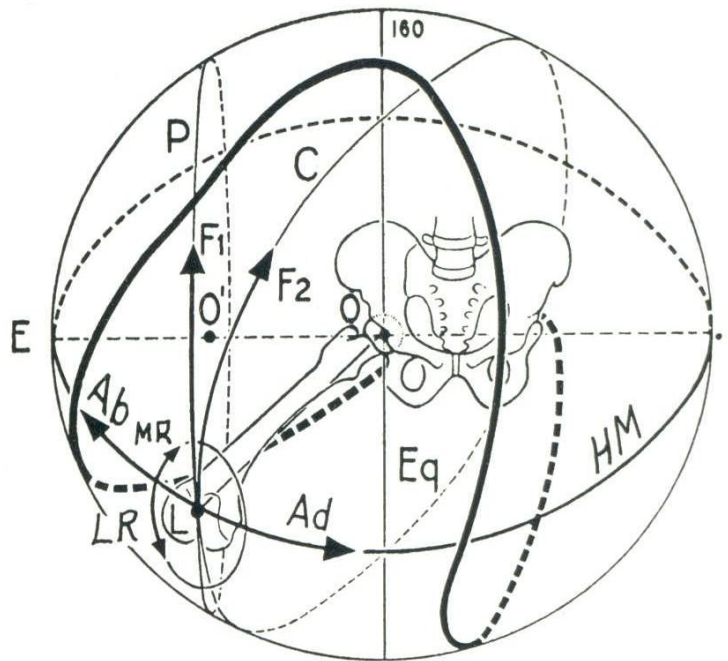
Kompozit anyagokkal is végeztek kísérleteket [28]. A kísérletek során nem csak a karbon, illetve kevlar szállal erősített, hanem a normál, a HDPE-t és a normál UHMWPE-t is vizsgálták. A kopási vizsgálatok ígéretes eredményei ellenére a biokompatibilitás vizsgálat során ezek az anyagok sajnos rosszabb eredményeket adtak, mint a normál UHMWPE.

A protézis alapanyagok esetében több felületmódosító eljárást kipróbáltak már. Az UHMWPE felületén hoztak létre DLC bevonatot, többféle eljárással [29; 30]. Magyarországon is folytak felületmódosító kísérletek, melyek során nagy energiájú sugárzással különböző ionokat ültettek az UHMWPE felületi rétegébe. Ezzel az eljárással gradiens réteget hoznak létre a minta felületén [31].

3. A csípőízület felépítése

A csípőízület a femur (combcsont) proximális részének ízülete, amely lehetővé teszi, hogy a comb a térben többirányú helyzetet felvegyen. A medencecsont váparésze és a beleilleszkedő combcsontfej együtt alkotják a csípőízületet. Az ember csípőízületének felépítését a 12. ábra szemlélteti. A csípőízület egy egyszerű gömbízület, jól illeszkedő felszínekkkel.

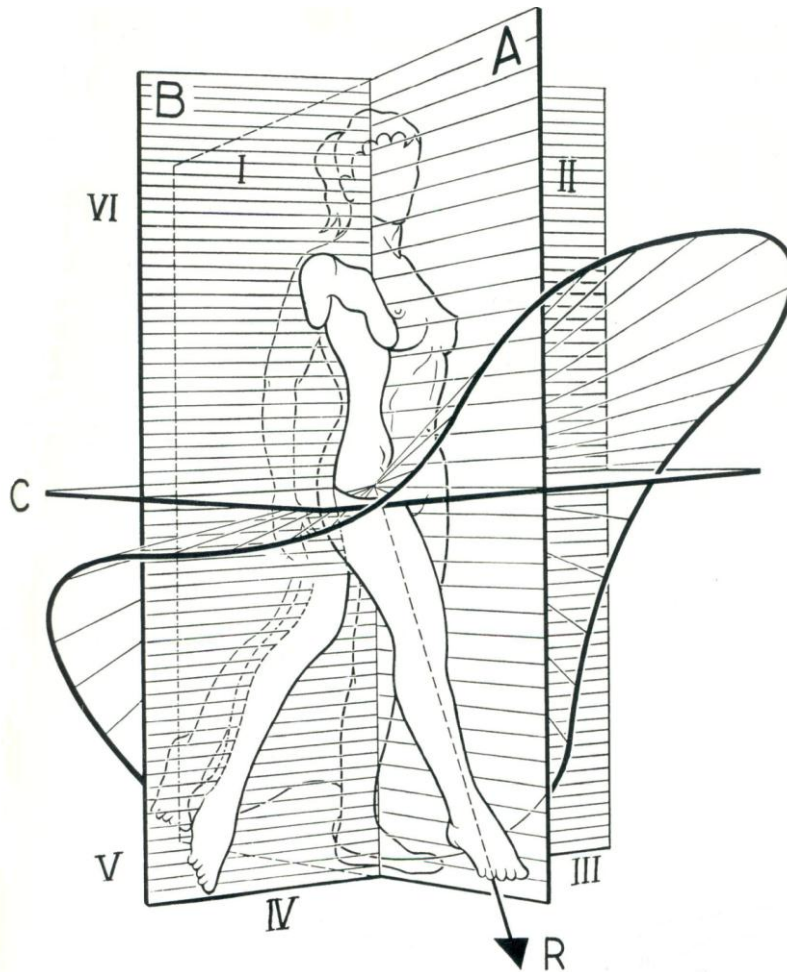
A csípőízület művi pótlásának gyakorlata forradalmasította az ortopédiát. A csípőízületet, gömbalakú felszínével könnyű gyárilag előállítani. A protézissel történő gyógyítás azonban számos problémát vet fel. Ilyen probléma lehet: a protézisfej kialakítása, a terhelés nagysága, az idegen anyagok okozta hatások vagy a protézis rögzítésének a módja [32; 33].



12. ábra. Csípőízület [33]

A csípőízület többféle irányú mozgásra képes. Flexiónak nevezzük az alsó végtag elülső felszínének a törzshöz való közeledését, amikor is a láb előre emelkedik az ízületen átfutó frontális síkból (B). Abban az esetben, mikor a comb hozzáér a mellkashoz, az ízület szögeltérése több mint 140° lehet. Extenzióban az alsó végtag a frontális síkból hátra mozdul. A csípőízületet körülvevő szalagok feszülése miatt ennek maximális értéke 30° körüli lehet. Az alsó végtag abdukciós mozgása a test szimmetria síkjától (A) távolodó oldalirányú mozgás, a két végtag egymással elméletileg akár 180° szöget is bezárhat. Addukció az alsó végtag mediális irányú, a test szimmetria síkjához közeledő mozgása, mivel kiinduló helyzetben a két alsó végtag egymás mellett van. Az addukció nem tisztán kivitelezett mozgás, amely során maximálisan 30° szögeltérés jelentkezhet. A rotáció az alsó végtag mechanikai tengelye (R) körül létrejött mozgás, ennek értéke laterális irányban (berotáció) $30\text{-}40^\circ$ lehet, míg mediális irányban (kirotáció) 60° [33; 34].

A fentiek kombinációjaként jön létre a három szabadsági fokkal rendelkező ízületekre jellemző, a 13. ábrán is látható, cirkumdukciós mozgás.



13. ábra. A csípőízület cirkumdukciós mozgása [33]

3.1. Az ízület működése [35]

A legtöbb testszövet gyógyulásának sebessége a vérrellátástól függ. Az ízületeket a keringési rendszer látja el, és a vérsejtek felelősek a tápanyagok odaszállításáért és a salakanyagok (anyagcsere-végtermékek) elszállításáért. Ebből következően, minél jobb a vérrellátás, annál gyorsabban mehet végbe a gyógyulási folyamat.

Az ízületet alkotó ötféle szövet – izom-, csont-, ín-, a szalagok szövetei és a porcszövet – közül az izom- és a csontszövetek a leggazdagabban ereztettek, tehát ezek regenerálódnak leggyorsabban. A másik véglet a porcszövet, amelynek nincs közvetlen vérrellátása, így gyógyulása jóval hosszabb időt vesz igénybe. Kutatások kimutatták, hogy a porcszövet rendelkezik önregeneráló képességgel, de ennek alapját egy teljesen más jellegű mechanizmus képezi.

A porc szilárd, de rugalmas, zselészerű anyag, amely az egymással érintkező ízfelszíneket borítja. Ebben a “zselében” (sejtközzti állomány) apró, szétszórt sejtcsoportok, a porcsejtek helyezkednek el. Ezek a sejtek

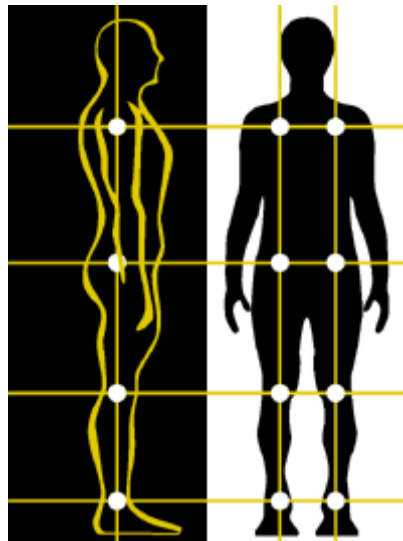


osztódásra, szaporodásra képesek, újabb és újabb porcrétegeket képezve a porchártya belső felszínén.

Az érintkező ízegek egy folyadékot is tartalmazó tömlőn, az ízületi tokon belül helyezkednek el, és folyamatosan “fürdenek” az ízületi folyadékban, amely a kenőanyag szerepét tölti be. Az ízületi tok belső rétegét alkotó sejtek tápanyagokat szállítanak az ízületi folyadékba, és salakanyagokat vesznek fel abból. A porcsejtek tehát nem közvetlen vérellátás, hanem az ízületi folyadék segítségével tisztítják és regenerálják a porcszövetet.

Fontos különbséget tenni a vér és az ízületi folyadék között abból a szempontból, hogy a vért a percnként átlagosan 72-szer összehúzó és elernyedő szív folyamatosan mozgásban tartja, mintegy 5700 l vért továbbítva naponta. Az ízületi folyadék esetében nincs ilyen pumpa, tehát azt maguknak az ízületi mozgásoknak kell frissíteniük. Ezt a mechanizmust gyakran “ízületi pumpa”-ként emlegetik. Ahogyan a mézet keverjük a teánkban, úgy keverik az ízületi mozgások az ízületi folyadékot, amely így be tud szívárogni a porcba, tápanyagokat szállítva a porcsejteknek, és elszállítva onnan a salakanyagokat. Ez a csodálatos mechanizmus mindaddig tökéletesen működik, amíg fennáll a fizikai aktivitás, a rendszeres ízületi mozgások.

Minden gépezet megfelelő működésének alapfeltétele, hogy alkotórészei megfelelő helyzetben helyezkedjenek el egymáshoz képest (14. ábra).



14. ábra. Az ember ízületeinek helyes elhelyezkedése [36]

Mechanikai szempontból ízületeink működése abban az esetben optimális, ha az adott ízület típusa által meghatározott, arra jellemző mozgástartományon belül marad. Az ízület körül található izmok



nagymértékben felelősek azért, hogy fennmaradjon az ízületek megfelelő helyzetének fenntartásához szükséges feszülés. A mechanikai „vonásban állás” megszűnése az ízület nagyfokú igénybevételéhez, kopásához és gyors elhasználódásához vezet.

Ezért döntő tényező az, hogy a medence a test megfelelő részén, és a súlyvonalon, vagy más szóval a gravitációs vonalon helyezkedjen el.

A hosszú időszakon keresztül ülés vagy állás olyan egyoldalú munkával társítva, amely a legtöbb irodai munkahelyet, orvosi gyakorlatot, autóvezetést és még sok egyéb tevékenységet jellemez, gyorsan megbontja a medence körüli izmok működésének a szimmetriáját. A medence ennek következtében nem képes fenntartani a szemből nézve vízszintes, és oldalnézetből a megfelelő szögű helyzetét. A medence elmozdul a test vonalbeállításból és ez láncreakciót indít el minden irányba. Fölül a csigolyák, váll, könyök, csukló és az ujjak kényszerülnek a vonalbeállítástól eltérő működésre. Lent a csípőízület, térd, boka, a lábujjak hasonlóképpen képtelenek a helyes mozgástartományban mozogni. A következmény csontok elfordulása, dörzsölődése és kopása. Ezért mondják sokan, hogy „mindenem fáj!”.

Amikor a porcszövet károsodása visszafordíthatatlanná és a fájdalom elviselhetetlenné válik, akkor szükséges a csípőízületi protézis beültetése. Az orvosi gyakorlatban ezt az eljárást legvégső megoldásként alkalmazzák.

3.2. A csípőízületi protézisgyártás hazai története

1980-ban az akkori importkorlátozás miatt a magyarországi beültetések száma rendkívül alacsony volt. Traumatológus és ortopéd szakemberekből álló bizottság döntött arról, hogy a rendelkezésre álló protéziseket mely betegek kaphatják, hol történhet a beültetés. Tekintve, hogy az ismert, lélekszámtól függő igény hazai viszonylatban meghaladja az évi tízezres termékszámot, e termékek hazai fejlesztését, gyártását a rendkívül nagy kereslet hívta életre.

Dr. Badó Zoltán Csongrád megye traumatológus főorvosa kezdeményezte a hazai csípőprotézis-gyártást, Juhász Imre (Protetim Kft.) kisiparossal együtt elkészítették az első prototípust, majd megkeresték azokat a lehetséges gyártókat, melyek a fejlesztési, gyártási feladatot megoldhatnák, és a sorozatgyártást felvállalnák. A hódmezővásárhelyi METRIPOND Mérleggyár a speciális fémalapanyaggyártás hazai lehetőségét feltételezve 1980-ban fejlesztési tervébe vette a csípőízületi endoprotézisek kutatás-fejlesztését, melyet az akkori Egészségügyi Minisztérium a bizottság egyetértésével támogatott.

A feladatot a bizottság úgy határozta meg, hogy a termék minőségi paramétereinek a nyugatról behozott termékével legalább azonosnak kell



lenniük (Aesculap, Protek). A „keleti” gyártású termékek ez időben messze nem teljesítették a nemzetközi szabványok előírásait.

A fémalapanyag kutatást a Csepel Fémmű költségtérítés nélkül felvállalta. Párhuzamosan a Mérleggyár Fejlesztési Főosztálya számos külső intézet bevonásával megkezdte a termék- és gyártásfejlesztést. A speciális klinikai beültető eszközök fejlesztése, gyártása is a termékfejlesztés részét képezte.

A gyár számára profilidegen **X-07** jelű csípőízületi endoprotézis család első, *BMH-1* jelű hazai alapanyagból készülő tagját 1982. augusztus 17.-én ültették be Miklós Bálint békéscsabai nyomdász testébe a bizottság előzetes jóváhagyásával. Az első műtétet növekvő számú beültetések követték a OTRI-ben (Országos Traumatológiai Intézet) és a János Kórházban. A jó klinikai eredmények igazolták a feladat maradéktalan teljesítését. Az azóta szabadalmat nyert találmány alapján készülő protézisekkel ma évente több, mint ezer beteg gyógyul jelenleg is. Protézistörés, vagy a termék minőségére visszavezethető szövődmény a húszezer beültetést meghaladóan egyetlen esetben sem fordult elő.

A speciális, nagy megbízhatóságú termék területileg is elkülönült gyártást, különleges gyártási eljárásokat, ellenőrzést igényelt. A termékgyártásra 1986-ban METRIMED Orvostechonikai Leányvállalat néven gyártó egység alakult, majd a szükséges tőkenövelés érdekében pénzüintézet bevonásával 1988. július 1-én megalakult a ma is eredményesen működő METRIMED Orvosi Műszergyártó Kft. A Kft. jelenlegi vezérterméke a P-típusú csípőízületi protézis. A munkám során ennek a típusnak a gyártását, illetve az alkatrészeit vizsgáltam.

3.3. A csípőízületi teljes endoprotézis felépítése [3; 37; 38]

A protézis három fő részből tevődik össze, amely a 15. ábrán látható.

A *szár* a csípőprotézis legnagyobb méretű darabja, ez tartja az egészet fixen a combcsontban. A megmunkálás során olyan alakúra formálják, amely lehetővé teszi, hogy a protézist bármelyik oldalra be lehessen ültetni. Alapanyaga általában fém. A szár geometriai kialakítása olyan, hogy a hajlítás síkjának megfelelő síkmetszetben a szár íves kontúrvonala a testközép felé eső oldalon a lehető legteljesebben megfelel a velőúr kortikális vonalának, így terheléskor a nagyfelületű felfekvés eredményeként egyenletes, megoszló terhelés adódik át, ami a csont igénybevétele szempontjából kedvező. Az ékelődő egyenes szárok teljes hosszon rögzülnek. Az anatómiai méreteket 8 méretből álló szársorozat fogja át. Egy szárméreten belül (a 7-es és 8-as kivételével) két különböző nyakhosszúságú kúpos csatlakozással rendelkeznek. A rövid (R) és hosszú (H) nyak között 6 mm különbség van.



A *fej* a szár felső végén kialakított nyakrészre illeszthető, tökéletesen gömb formájú alkatrész, amelynek hibátlanra polírozott felülettel kell rendelkeznie. A fej felszíne mentén történik az ízület tulajdonképpeni elmozdulása. A szár kúpos kialakítású nyakrészére önzáróan illeszkedik a csípőízületi-fej. Az Ø26 mm, Ø28 mm és Ø32 mm-es méretű gömbfejek kúpos furatai négy különböző, egymástól 4 mm-re elhelyezkedő nyakhosszúságot biztosítanak (R -4 mm, N 0 mm, H +4 mm, EH +8 mm). Kialakításában és a vizsgálati módszerekben kielégíti a vonatkozó nemzetközi szabványok előírásait. Anyaga azonos a szár anyagával, magas nitrogén tartalmú rozsdamentes acélból készül.

A mesterséges csípőízület harmadik eleme a medencecsontba illeszkedő *vápa*. A vápa belső felszínén a fej külső felszínével egyetemben történik a tulajdonképpeni terhelésvétel. Alapanyaga általában különleges tulajdonságú műanyag. Az anatómiai igényeknek megfelelően a külső gömb felszíne méretsorozatban készül, a belső gömbfészek a fejhez igazodva Ø 26 mm, Ø 28 mm és Ø 32 mm méretű lehet. Az egyenletes csontcement vastagság biztosítására a külső gömbfelületen távtartó csapok kerülnek kialakításra. Speciális esetben a támasztási funkció növelése miatt aszimmetrikusan elhelyezett fogazott peremű kivitele is választható. Kialakítása, vizsgálati módszerei az ISO 7206 Nemzetközi Szabvány előírásainak megfelelnek.



15. ábra. A P-típusú csípőízületi protézis fényképfelvétele

A vápaidom anyaga sebészeti implantátum céljára kifejlesztett UHMWPE. Beépítés utáni röntgenellenőrzések biztosítására általában két, egymásra merőleges síkban futó jelzőhuzallal van ellátva.



Általában az egészségügyben és a gyógyászat kiegészítő ágazataiban fontos célkitűzés, hogy a betegek számára gyártott termékek hatására a páciens újra egészségesnek érezhesse magát. A csípőízületi és egyéb protéziseket próbálják tehát úgy tökéletesíteni, hogy minél nagyobb mozgási szabadságot tegyenek lehetővé a betegek számára, és minél kisebb mértékben okozzanak bármilyen változást a hétköznapi életben. Ezért ezeknek a protéziseknek sokféle követelménynek kell eleget tenniük.

3.4. A csípőízületi endoprotézissel szemben elvárt követelmények [37]

A csípőízület protézisnek az alábbi követelményeknek kell megfelelnie:

- az anatómiai viszonyokhoz és méretekhez jól alkalmazkodónak kell lennie, azaz a nyakhossz egyszerűen változtatható kell legyen
 - az anatómiai igényeknek megfelelő lépcsőkben,
 - az anatómiai igényeknek megfelelő mérettartományban, ugyanakkor a változás nem ronthatja az addig már kialakított optimális szár helyzetet, a szár tökéletes beillesztését. (A szár a lehető legnagyobb felületen feküdjön fel, a ráspolyozás, azaz a velőúr kialakítása csak a lehető legkisebb mértékben csökkentse a kortikális csont keresztmetszetét, optimális a csont szempontjából a beültetésből eredő primer feszültség, felületi nyomás kialakítása.)
- a variációk száma az orvos számára áttekinthető, kézben tartható kell legyen
- kiváló mechanikai szilárdság
- kopásállóság
- korrózióállóság
- ellenállóság az emberi szervezetben található vegyületekkel szemben
- kompatibilitás
- hosszúidejű kifogástalan működés
- egyszerű, megbízható beültethetőség.

A csípőprotézis készlet méreteit úgy határozták meg, hogy az európai populáció csípőízületének lehetséges mérettartományát teljesen lefedi. Bal és jobb oldali ízületbe egyaránt beültethető. Ez a protézis humán implantációra csak egyszer használható.

Az előzetes tervezés során röntgenkép és sablon (szár és fej + vápa sablonok) segítségével lehet meghatározni a beültetendő protézis elemeit. A szár méretének meghatározása után a fej és a vápa méreteit figyelembe véve kell kiválasztani a szár nyakállását, rövid vagy hosszú kialakítását. A vápa kiválasztásának fő szempontja az anatómiailag meghatározott vápafészek mérete. Szükség esetén választható a fogazott szélű kivitelű vápa méretsorozatából is, mindkét vápatípus a fej mérete alapján Ø 26



mm, Ø 28 mm és Ø 32 mm belső gömbfészekkel bíró elemekből áll. A fej átmérőjének meghatározása főként az alkalmazott vápa külső méretétől függ. A kis külső átmérőjű vápa esetén a kopásviszonyok figyelembe vételével a kisebb, Ø 26 mm-es fej alkalmazása a célszerűbb [37].

3.5. A csípőízületi protézis beépítése

A csípőízületi protézis beépítésére többféle módszer is létezik. A legegyszerűbb és egyben legelterjedtebb módszer Magyarországon és Európában a csontcementtel való beépítés. Ebben az esetben a csípőízületi protézisszárat a combcsontba, míg a vápa elemet a csípőcsontba csontcement segítségével rögzítik.

A csontcement egy polimetil-metakrilát (PMMA) alapú, térhálósodó polimer. Általában két komponensből keverik össze a műtét során. Ezek a polimerek a polimerizáció reakcióhője következtében kb. 85°C-ra felmelegsznek. Sajnos ezen a hőmérsékleten az élő szövetek károsodnak, elhalnak, így természetes regeneráció gyakorlatilag nem következik be.

A másik váparögzítési módszer lényege a gyártás technológiájában rejlik. A szár, illetve ebben az esetben a vápára kívülről ráhelyezhető tok külső felszínét bevonatolják. Ez a bevonat megnöveli a protézis fajlagos felületét, és segíti a csontsejtek megtapadását, ilyenkor ugyanis nem alkalmaznak csontcementet és a szervezet önmagától regenerálódik.

Ez a bevonat többféle lehet. Az egyik elterjedt típus a nagy tisztaságú Ti bevonat, amelyet plazmaszórással visznek fel a protézis felszínére. Egy másik ilyen bevonatképzési lehetőség a manapság még drága bioüveg bevonat készítése. Ez elkészíthető a már előbb említett plazmaszórás eljárással, illetve a szintén költséges lézeres PLAD technológiával. Ez a bioüveg bevonat azért jobb az egyszerű felületérfdesítő bevonatoknál, mert különleges tulajdonságainak köszönhetően a felületén képes csontcsirák növesztésére, ezáltal a gyógyulás két oldalról következik be és a felépülés ideje a felére, csökkenthető [39].

3.6. Revíziós vápák vizsgálati lehetőségei

Az élőszerzetben lejátszódó tönkremeneteli folyamatok tanulmányozása nagy kihívást jelent. Mivel ezek a műtétek eléggé megterhelőek a betegek számára, ezért csak a legvégső esetben hajtják végre, így a mintához való hozzájutás nehézkes azt is figyelembe véve, hogy az implantátumok ideális esetben egy gyártótól származzanak. Ezért elkerülhetetlen az együttműködés a műtétet végző orvosokkal és a gyártó cégekkel. Mindezek mellett problémás az is, hogy bár a kiértékeléshez a



műtött személyek tényleges fizikai aktivitásának ismerete lenne szükséges, legtöbbször az mégsem ismert [40; 41].



16. ábra. Kopott csípőprotézis vápa

A vápák belső felszínén mindig találunk karcokat. Ezeknek az eredetére próbáltak fényt deríteni egy kutatás során, annak érdekében vizsgálták, hogy az esetlegesen leváló debriserek okozhatják-e őket [42]. A kutatás során a műanyagok „emlékezőtehetségét”/térhálóságát használták ki, miszerint felmelegítve a műanyagok visszanyerik eredeti alakjukat. Ezzel az eljárással nem sikerült valamennyi karc eltüntetése. Megállapították tehát, hogy az évek során nem elsődlegesen a műanyag kopása következett be hanem a kopás mellett jelentős a deformáció is [42]. A különböző cégek által gyártott protéziseknek nem csak az alapanyagai, de a megmunkálás módja és még a sterilizációs eljárás módszere is eltérhet. A különböző fém, illetve kerámia fejek esetén számolnunk kell egy bizonyos kezdeti érdességgel, amely jelentősen befolyásolja a használat során a műanyag kopását [20].

4. A metil-metakrilát az orvoslásban

A polimetil-metakrilát biokompatibilitása az emberi szövetekkel kiemelkedő, többek között alkalmas a szemlencse pótlására a szem belsejében, ha annak eltávolítása szükséges. Ezt a kompatibilitást elsőként a II. világháborús Brit Királyi Légierő (RAF) pilótáinál fedezték fel, akiknek PMMA szilánkok ékelődtek a szaruhártyájába a 17. ábrán látható Supermarine Splitfire szélvédőjének darabjaiból [43].



17. ábra. A RAF 41. vadász-századának „Griffon-púpos” Spitfire Mk XII-esei kötelékezen [44]

A tapasztalatok értelmezése alapján már a szemüveglencsék után a kemény kontaktlencséket is PMMA-ból kezdték gyártani. Gyakran még a lágy kontaktlencséket is ugyanezen anyagból készítik, itt az akrilát monomerek egy-két hidroxil csoportot tartalmaznak, amely hidrofillá teszi az anyagot.

A protetikában a PMMA csontcementet a protézis rögzítésére és a hiányzó csontrészek pótlására használják. A beültetés előtt közvetlenül keverik össze a két komponenst, a por nagyrészt már polimerizált 20 és 80 μm nagyságú gyöngy alakú polimereket tartalmaz, valamint peroxid katalizátorokat, és röntgen kontraszt anyagot, amely a gyártótól függően lehet BaSO_4 vagy ZrO_2 . A folyadék MMA monomer, ami tartalmazhat bizonyos mennyiségű stabilizátort [45]. A rendszer összekeverés után egy gyorsan megszilárduló laza szerkezetű anyaggá polimerizál, miközben mintegy $82,5^\circ\text{C}$ -ra is melegekedhet. Annak ellenére, hogy a PMMA polimer biokompatibilis, a monomer irritatív, sőt akár karcinogén is lehet, valamint a műtét alatt keringési rendellenességeket is előidézhethet [46].

A csontcement nem tekinthető igazán ragasztó anyagnak, sem a csonthoz, sem a polimer felszínéhez nem tapad egészen. Ezért a vágások külső felszíne általában barázdált. A polimerizáció közben fellépő relatíve magas $82,5^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet a környező szövetek termikus nekrozisát okozza. Az iniciátor megfelelő adagolásával a polimerizáció sebessége és az általa termelt hő csökkenthető.

A PMMA cement fontos szerepet játszik az ízületben, mint feszültség elnyelő. A PMMA-nak ugyanis nagyobb a Young modulusa, mint az emberi csontnak, ezáltal az ízületben minden feszültséget elnyel, mivel a csont így nem kapja meg az addigi mechanikai jeleket, nem hogy nem nő tovább, nem áll helyre, hanem még a csontsorvadás is felléphet.

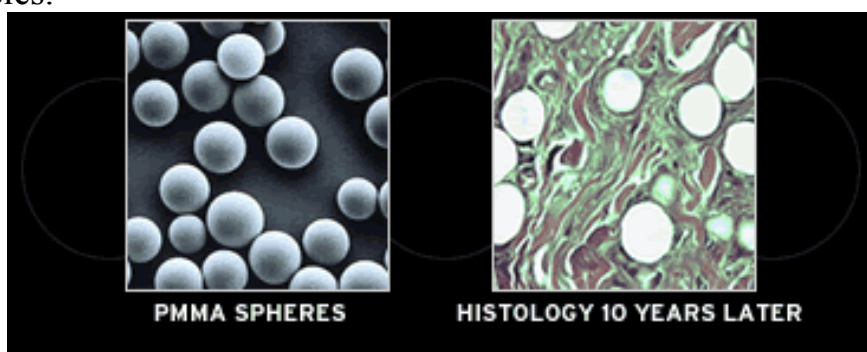


A PMMA széles körben használatos a fogászatban, ahol tetszőlegesen a páciens eredeti fogjaival egyezően színezhető. Fogprotézist vagy fogtömést is készítenek belőle. A tömések legfőbb szerves alapanyaga a PMMA, melynek köszönhetően a fogtömés gyorsan UV fény hatására szilárdul meg.

A PMMA kémiailag teljesen inert és biokompatibilis voltát azóta is rengeteg tanulmányban megerősítették [47; 48; 49].

Létezik olyan injektálható implantátum, amely a ráncok és más bőrdefektusok legtartósabb korrekciójára használható. A kilencvenes évek elején a Frankfurt-am-Main-i St. Markus klinikán dolgozó Gottfried Lemperle plasztikai sebész professzornak jutott eszébe, hogy a gyógyászatban 1945 óta széles körben használt PMMA-t esetleg erre a célra is fel lehetne használni [47; 48; 49]. Az Artecoll 32-40 átmérőjű tökéletesen simafalu PMMA mikroszférák szuszpenziója részben denaturált 3,5%-os kollagén oldatban.

1999 óta több mint egymillió kezelést végeztek eddig világszerte és a rendkívül alacsony szövődmény ráta a gyakorlatban is bebizonyította, hogy az Artecoll az egyik legbiztonságosabb tartós hatású injektálható implantátum, sőt késői mellékhatásokat is csak igen ritkán okoz (<0,1%), amennyiben a megfelelő indikációval és a megfelelő technikával történik a kezelés.



18. ábra. A PMMA szemcsék újonnan és 10 év múltán [50]

Az irha legalsó rétegébe (mélyen a bőr alá) történt befecskendezés után a kollagén vivőanyag 1-3 hónap alatt fokozatosan lebontásra kerül. A mikroszférák körül pedig kialakul 2-4 hónap alatt egy-egy finom fibrózus kapszula. Mivel a PMMA mikroszférák nem biodegradábilisak és ahhoz túl nagyok, hogy a fagociták áldozatául essenek vagy migráljanak, a töltő hatás igen tartós lesz (legalább 5-6 év) [50].

A MMA mellett, az akrilátok csoportjába tartozó két másik monomert is használtam a méréseim során az etilén-glikol- dimetakrilátot és a szintén szemüveg és napszemüveg alapanyagként használt dietilén-glikol-bisz-allilkarbonátot.

A PMMA gyakorta használatos PET, PC, PVC és PS blendelésére azok ütésállóságának javítására.



5. Polimerblendek, keverékek

A polimer keverékek tulajdonságai nagyban függenek az alappolimerek elegyíthetőségétől, amely fontos kérdése a polimerek alkalmazhatóságának. A komponensek között létrejövő kölcsönhatás befolyásolja az elegyedést, a keletkező fázisok számát, a szerkezetet és a mechanikai tulajdonságokat.

A keverékek tulajdonságait három tényező határozza meg:

- az összetétel,
- a szerkezet és
- a kölcsönhatások

A gyakorlatilag fontos polimerek termodinamikai értelemben ritkán elegyíthetők, így a polimerek nagy része heterogén, többfázisú rendszert alkot. A PE és a PMMA is egy ilyen összeférhetetlen rendszert alkot.

A legnépszerűbb eljárás az összeférhetőség növelésére, hogy egy harmadik komponenst adagolnak az összeférhetetlen polimerhez. Egy 2002-es kutatás során az etilén metakrilát diblokk kopolimer (PE-b-PMMA) segítségével javítja az összeférhetőséget PE és PMMA esetében [51; 52].

Másik lehetőség a reaktív kompaundálás. A reaktív eljárás feltételei

- a diszperzív és disztributív keverés,
- besugárzás,
- reaktív funkciós csoportok jelenléte,
- reakció a kompatibilizálandó polimerek között.

Az eljárás során szabad gyökök keletkeznek, és e szabad gyökök rekombinációjával kompatibilizáció jön létre. Sok esetben a reaktív kompaundálás magában foglalja a polimer alapanyag modifikálását, ami ebben az esetben ojtást jelent [53].

Az elegyíthetőség, a szerkezet és a tulajdonságok között szoros kapcsolat áll fenn, ezért sok kísérlet történt a polimerek elegyíthetőségének megállapítására. Több módszer létezik, amelyek kisebb-nagyobb pontossággal lehetővé teszik az elegyíthetőség közvetlen, vagy közvetett meghatározásait. A különböző módszereknek vannak előnyeik, hátrányaik, egyértelmű minden rendszerre alkalmazható módszer azonban nem létezik [54].

A polietilén és a polimetil-metakrilát keverékében kialakuló szerkezetet befolyásolja a polimerek elegyíthetősége. Elegyíthetőségről viszont csak abban az esetben beszélhetünk, amikor a keverékekben tökéletesen homogén szerkezet alakul ki, és a keveredés molekuláris szinten is végbemegy. A nem elegyedő polimerek heterogén szerkezetet alakítanak ki. Az oldhatósági paraméter meghatározásából következtethetünk a kialakuló szerkezetre [52; 55; 56; 57].



Az oldhatósági paraméter számítható, Small a molekula részletekhez járulékot rendelt melyet F_i -vel jelölünk [56].

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} \quad (1)$$

ahol

F_i az atomcsoportok közötti vonzóerőből adódó konstans,

ρ sűrűség (g/cm³),

M a monomer egység mőtömege (g/mol).

A fenti számítást alkalmazva az oldhatósági paraméter (δ) meghatározható. Ha a polimerkeverék alkotóelemeire számított oldhatósági paraméterek között a különbség kicsi, akkor a komponensek közötti kölcsönhatás megfelelő lesz.

3. táblázat. Oldhatósági paraméter (Small [56])

Polimer	Oldhatósági paraméter $\delta, \sqrt{\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}}$	Oldhatósági paraméter $\delta, 103 * \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{m}^3}}$
HDPE	7,93	16,2
LDPE	8,03	16,1
UHMWPE	8,1	16,5
PMMA	9,45	19,3
MMA	8,6	17,5

A négy oldhatósági paraméterei közül az UHMWPE és a PMMA közötti eltérés a legkisebb, tehát ez a két anyag a legesélyesebb az elegyíthetőségre.

A Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter (A és B komponensek között) a következő képlettel számítható ki az oldhatósági paraméterből:

$$\chi = \left[\frac{V_r (\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \right] \quad (2)$$

ahol,

V_r a referencia térfogat (100 cm³),

R az egyetemes gázállandó ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$)

T a vizsgálat hőmérséklete (25 °C).

Ha χ kis pozitív szám, általában 1 alatti, a komponensek elegyíthetők.



4. táblázat. A számított kölcsönhatási paraméter értékek

Anyagok	Kölcsönhatási paraméter
	χ
HDPE/PMMA	1,42
HDPE/MMA	0,72
LDPE/PMMA	1,24
LDPE/MMA	0,64
UHMWPE/PMMA	1,12
UHMWPE/MMA	0,48

A kölcsönhatási paraméter értékekből azt a következtetést vontam le, hogy az előállított polimerkeverékek esetén, amennyiben mindkét alkotó polimer, az összetevők heterogén rendszert alkotnak. Amennyiben azonban a polimer PE-hez MMA monomert adunk a keverék már összeférhető. Az MMA polimerizálódását követően azonban az alkotók szételegyedése eléggé valószínű.

A T_g meghatározására alkalmas módszerek: Kalorimetria (DSC), Mechanikai Spektroszkópia (DMTA), Dielektromos Spektroszkópia (TSD), Dilatometria.

A T_g mérése az egyik leggyakoribb módszer a polimerek összeférhetőségének meghatározására [54]. A korlátlanul elegyedő polimerek egyfázisú, molekuláris szinten homogén rendszerek. Az ilyen keverékek egyetlen T_g -vel rendelkeznek, ami a két polimer T_g -je között található az összetételnek megfelelően. A heterogén polimer keverékek ezzel szemben két T_g -vel rendelkeznek. Ebben az esetben a T_g -k vagy teljesen megegyeznek a tiszta polimerek T_g -jével, függetlenül az összetételtől, vagy némi összetételfüggést mutatnak. Kim és Burns [58] módszert dolgozott ki részlegesen elegyíthető keverékek kölcsönhatási paraméterének meghatározására a T_g összetétel függéséből.

Ha az elegyedés korlátozott mértékű vagy egyáltalán nincs elegyedés, akkor két vagy többfázisú keveréket kapunk. Ekkor a keverékek szerkezetére az a jellemző, hogy az egyik polimer a mátrix, amely a másik polimer diszpergált szemcséit tartalmazza. A részlegesen összeférhető polimer keverékekben a komponensek T_g értékei külön-külön mérhetők, de az üvegesedési átmenetek változnak a komponensek koncentrációjával, általában a két komponens T_g -je közeledik egymáshoz. Ezeknek a rendszereknek jellemző tulajdonsága, hogy a komponensek üvegesedési hőmérsékletei külön-külön megjelennek a keverék DMA görbéjén. Ha kismértékű elegyedést feltételezünk, akkor a komponensek görbéi összeadódnak, és egy közös a két komponens üvegesedési hőmérséklete közötti új T_g jelenik meg.



6. Kísérleteim

6.1. A vápa deformációjának meghatározása 3D módszerrel

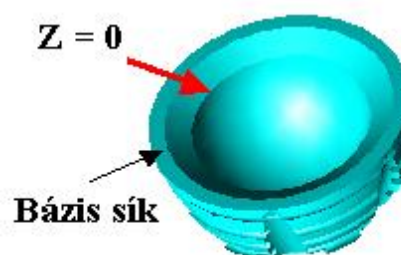
A visszahívott csípőízületi protéziseken végzett 3D- mérések segítettek meghatározni a csípőízületi protézisben fellépő deformációk jellegét.

Vizsgálataim megpróbálnak bepillantást enged a tribomechanikai károsodás folyamatába a páciensek életkora, testsúlya és a beültetési idő függvényében. Elsőként összegyűjtöttem a páciensek testéből kioperált mintadarabokat a B-A-Z Megyei Kórház orvosai, köztük Dr. Róde László jóvoltából. Az összegyűjtött protézisek adatait a 2. melléklet tartalmazza.

A vápák belső profiljának meghatározására a Miskolci Egyetem Gépgyártástechnológia Tanszékének DEA IOTA 0102 típusú 3D-s mérő berendezését használtuk. Ez egy számítógép által vezérelt, mechanikus, minden irányban szabadon mozgatható tapintófejjel ellátott berendezés, mely a mérési eredményeket egy adatfájl formájában bocsátja rendelkezésünkre. A kopott, rögzített vápát és a mérőfejet a berendezés működése közben a 19. ábra mutatja.



19. ábra. Előkészített vápa a Renishaw mérőfej alatt

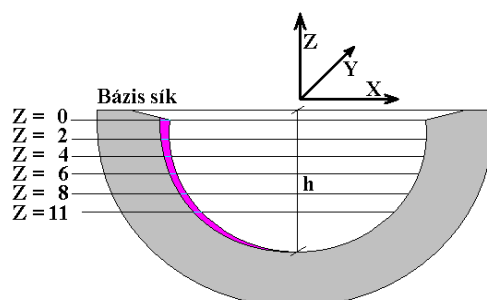


20. ábra. $Z=0$ érték helyzete a vápában

A méréseim során egy 1 mm átmérőjű, Renishaw márkájú, rubin tapintó fejet használtam, melyet a 3 koordináta mentén szabadon mozgathattam. A berendezést a mérés előtt 30 mm átmérőjű gömbbel kalibráltam és a vápát fixen rögzítettem. A vápa koordinátarendszerének meghatározásához a mérés előtt a vápa karimáján felvett pontokat használtam. A $Z=0$ értékű körvonal (lásd 20. ábra) a vápa szájnyílása mentén helyezkedett el. A mérési sorozatokat diszkrét Z értékeken X és Y koordináták felvétele mellett 40-50 mérési pontban végeztem el. A mérést

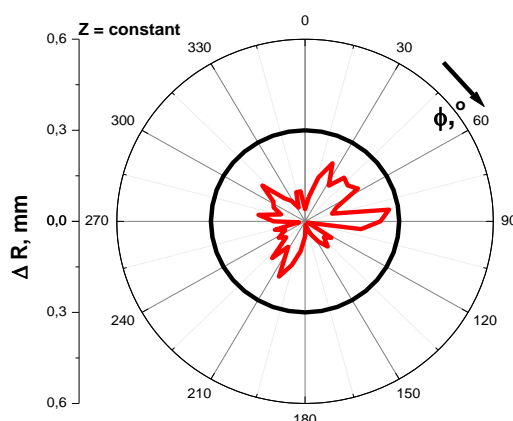


hat különböző Z érték esetén minden protézisnél elvégeztem. A mérés elvi sémája a 21. ábrán látható.



21. ábra. A kopásmérés elvi sémája

A vápa középpontjának meghatározása után a mért X-Y koordinátákat átszámítottam polár-koordinátákká. Az eredeti sugártól ($R = 16$ mm) való eltérést ΔR -rel jelöltük és minden ϕ pozícióban kiszámoltam, ezzel adva meg a protézis kopásának mértékét. A mérés eredményének ábrázolását a 22. ábrán mutatom be egy meghatározott Z értékre.



22. ábra. Sugáreltérés értéke egy adott Z érték esetén

Ha egy eredeti, újonnan legyártott protézist mérek meg ezzel az eljárással, eredményül a koordinátarendszer közepébe eső pontot kell kapnom. A 22. ábrán egy új protézis mérési eredménye látható a gyári tűrésértékkel együtt, melynek értéke 0,1-0,3 mm.

Az eredeti protézis felületének pontatlansága a megmunkálásból és az utólagos sugársterilizálás hatásaiból adódhat. A használt protézisek torzulásértékeit a betegekben elfoglalt valós helyzetük szerint ábrázoltam.

Végeztem egyszerűsített méréseket a Kompakt Gép Kft. jóvoltából egy DEA GLOBAL Silver Classic berendezésen, amely a fenti berendezéssel egyező működésű és felszereltségű.

Az egyszerűsített mérések során a fentiekhez hasonló mélységekben vettem fel 200 pontot a vápa belső felszínén. 200 mérési



pont alapján a berendezés képes megadni egy átlag gömb átmérőt, ezt jelöltem D-vel. A 200 mérési pontot a berendezés automatikusan méri le oly módon, hogy először manuálisan felvettem a megfelelő pontokat a vápa belső felszínén, majd a berendezés ezek után spirálisan kívülről befelé és lefelé haladva rögzíti a 200 mérési pont koordinátáit. A virtuális gömb középpontjához legközelebb és legtávolabb eső pontok adataiból megad egy úgynevezett gömbösségi értéket, amely mm-ben értendő és a virtuális gömb középpontjához legkisebb sugáron, illetve legnagyobb sugáron elhelyezkedő pontok különbségét jelenti.

6.2. Az általam fejlesztett új protézis anyag

Az eredmények alapján egy saját polimerkeverék előállításába kezdtem, amely reményeim szerint, javítja a mechanikai tulajdonságokat, ezáltal növelheti a csípőprotézis élettartamát. A kísérletek során akrilát monomereket vittem az UHMWPE anyagba és ennek hatását vizsgáltam. Az akrilát monomerek szobahőmérsékleten vízszerű és -sűrűségű anyagok, tehát egyszerű áztatásos módszerrel abszorbeáltattam őket az UHMWPE anyagba.

6.2.1. A felhasznált alapanyagok

Polimerek:

➤ UHMWPE (GUR)

A MetriMed Kft. jóvoltából a kísérletek egy részéhez Chirulen/GUR 1020 rudakat használtam, más részéhez a Ticona magyarországi képviselője által rendelkezésemre bocsátott GUR 4120 por alapanyagot.

5. táblázat. A felhasznált Chirulen 1020 ram extrudált rúdanyag fontosabb paraméterei:

Sűrűség	927-944 kg/m ³
Húzószilárdság a folyásnál	21,2 MPa
Húzószilárdság a szakadásnál	46,7 MPa
Szakadási nyúlás	439 %
Ütési szilárdság két oldalon bemetszett próbatest	203 kJ/m ²



6. táblázat. A felhasznált UHMWPE por GUR 4120 fontosabb paraméterei:

Sűrűség	930 kg/m ³
Kristályos olvadáspont	130-133 °C
Üvegesedési átmenet	-125 °C
MFI (190°C, 2,16 kg)	0,3 g/10 min
Átlagos molekulatömeg	5*10 ⁶ g/mol

A monomerek hatásmechanizmusának megismeréséhez a létrehozható felületi réteg tulajdonságait más PE esetén is vizsgáltam, ehhez a következő HDPE és LDPE anyagokat használtam:

- HDPE (Eltex 4009 MFN 1325)

7. táblázat. A felhasznált HDPE por Eltex 4009 fontosabb paraméterei:

Sűrűség	960 kg/m ³
Kristályos olvadáspont	136°C
MFI (190°C, 2,16 kg)	0,9 g/10 min
Átlagos molekulatömeg	140.000 g/mol

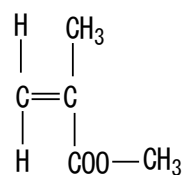
- LDPE (BASF Lupolen1800)

8. táblázat. A felhasznált LDPE por Lupolen 1800 fontosabb paraméterei:

Sűrűség	917 kg/m ³
Kristályos olvadáspont	108°C
MFI (190°C, 2,16 kg)	0,3 g/10 min
Átlagos molekulatömeg	28.000 g/mol

Monomerek:

- MMA (Norsocryl MAM)



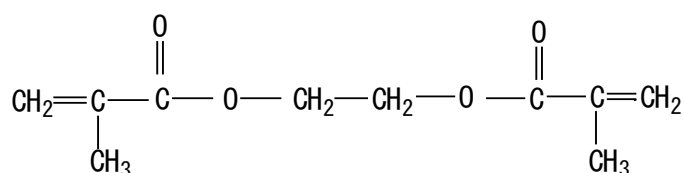
23. ábra. Metil-metakrilát (MMA) monomer szerkezeti képlete (Mw= 102 g/mol)



9. táblázat. A felhasznált Norsocryl MAM monomer fontosabb paramétereit:

Sűrűség	0,956 g/ml
Viszkozitás	0,489 mPas
Ütési szilárdság IZOD	0,2-0,4 lb/in ²
Moláris tömeg	86 g/mol

➤ EGDMA (Sartomer SR206)

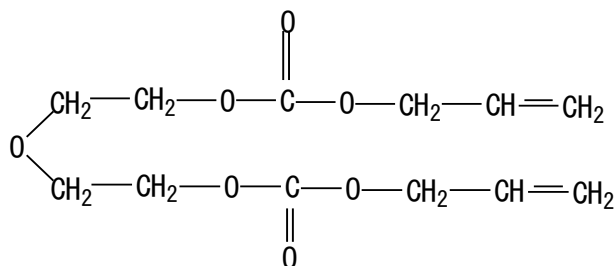


24. ábra. Etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA) monomer szerkezeti képlete (M_w= 198 g/mol)

10. táblázat. A felhasznált Sartomer SR206 monomer fontosabb paramétereit:

Sűrűség	1,05 g/ml
Viszkozitás	6 mPas

➤ DEGBA (RAV700)



25. ábra. Dietilén-glikol-bisz-allilkarbonát (DEGBA) monomer szerkezeti képlete (M_w=274 g/mol)

11. táblázat. A felhasznált RAV700 monomer fontosabb paramétereit:

Sűrűség	1,15 g/ml
Viszkozitás	16,5-18,5 mPas
Moláris tömeg	274,27 g/mol



6.2.2. A próbatestek előkészítéséhez használt eszközök

Az áztatáshoz használt laboreszközök:

- Analitikai mérleg
- Megfelelő méretű főzőpohár
- Pipetta

A térhálósítást többféle sugárberendezéssel végeztem:

- A FEMA Kft. LUE-8 típusú elektrongyorsító berendezésével, 20 kGy dózissal.
- A DispoMedicor Kft. gamma (Co_{60}) forrásával, 20 kGy dózissal.
- Az Argroster Kft. gamma (Co_{60}) forrásával, 20 kGy dózissal.
- Saját gyártású, nagy teljesítményű UV szekrényben.

6.2.3. A próbatestek előkészítése

A próbatestek egy részét a rendelkezésemre álló rúdanyag megfelelő próbatestekké való feldolgozása után úgynevezett áztatásos módszerrel állítottam elő. A kész próbatesteket legalább 72, de inkább 168 órán át monomerekbe áztattam, majd a β -, illetve γ -sugarazás helyszínén közvetlenül a beadagolás előtt vettem csak ki a monomerből. A 20%-os keverékhez a por alapanyagot használtam, amelyekhez 20 tömeg %-nyi desztillált MMA monomert adtam, 24 óra elteltével 20 percre UV szekrény helyeztem, hogy a MMA polimerizációja elinduljon. 175°C-on 5 perc alatt préslapokat készítettem belőle, majd utolsó lépésként 25 kGy γ -sugarazásos kezelést kaptak a minták [59; 60] .

A kísérleteknél felhasznált mintákat háromféleképpen állítottam elő:

- tömb anyagból előállítottam a megfelelő próbatesteket, majd legalább 168 óra áztatást követően valamelyik eljárással bepolimerizáltam az anyagba,
- fóliát készítettem a vizsgálni kívánt PE-ből, majd legalább 168 óra áztatást követően valamelyik eljárással bepolimerizáltam az anyagba,
- a felületi réteg modellezésére és jobb vizsgálhatósága érdekében por PE alapanyagba 20 m/m%-nyi MMA monomert adagoltam, majd UV szekrényben előpolimerizáltam. A por anyagokból 175°C-on 5 perc alatt préslapokat készítettem.



6.3. Az új protézis anyag vizsgálati módszerei

6.3.1. Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek

Konfokál RAMAN spektroszkóp

A MMA-val kezelt mintákat a BorsodChem ZRt. WiTec konfokál RAMAN spektroszkópjával is megvizsgáltam. Mikromennyiségű minták vizsgálatára szolgál a mikroszkóppal felszerelt RAMAN spektrométer, amelyben a gerjesztő lézersugár reflexiós optikai mikroszkóp objektívén keresztül jut a mintára és a szórt sugárzást ez a lencse gyűjti össze detektorra. Az erős fókuszálás miatt a mérés jóval hatékonyabb, μm nagyságrendű. A konfokális detektálás azt jelenti, hogy a minta felszíni rétege mellett a fókuszálás mélységi változtatásával a felülettel párhuzamos síkokban lehet mélységi spektrumot felvenni[38].

A RAMAN vizsgálatához az áztatott 0,091 mm vastag hártya mintát függőlegesen epoxigyantába ágyaztam, majd a vizsgálandó felületét megpolíroztam.

Fourier Transzformáció Infravörös (FTIR) spektroszkópia

Bruker Tensor 27 típusú Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával is végeztem méréseket. A berendezést reflexiós módban használtam, így intenzívebb spektrum kapható a vékony felületi rétegekről. A PE-hez pár jellemző IR csúcsához képest a PMMA sokkal többféle molekuláris kötéssel jelentkezik, tehát a két anyag spektruma jól elkülöníthető.

Scanning Elektron Mikroszkópia (SEM)

A SEM mikroszondás vizsgálatok a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében történtek Amray 1830I típusú pásztázó elektron mikroszkóppal. A vizsgálat azon alapszik, hogy az elektronsugárnyaláb röntgensugárzást gerjeszt. Minden kémiai elem csak rá jellemző karakterisztikus röntgenspektrumot ad, amely alapján az elemek azonosíthatóak.

Differenciál Scanning Kalorimetria (DSC)

A DSC olvadási görbék felvételét Setaram EVO 131 típusú készülékkel végeztem. A vizsgálatához a 20% PMMA-t tartalmazó, 1 mm vastag préslapokból kivágott mintákat használtam fel. A lapokból 5 mm átmérőjű korongokat szúrtam ki, melyek tömege 20-25 mg közötti volt.



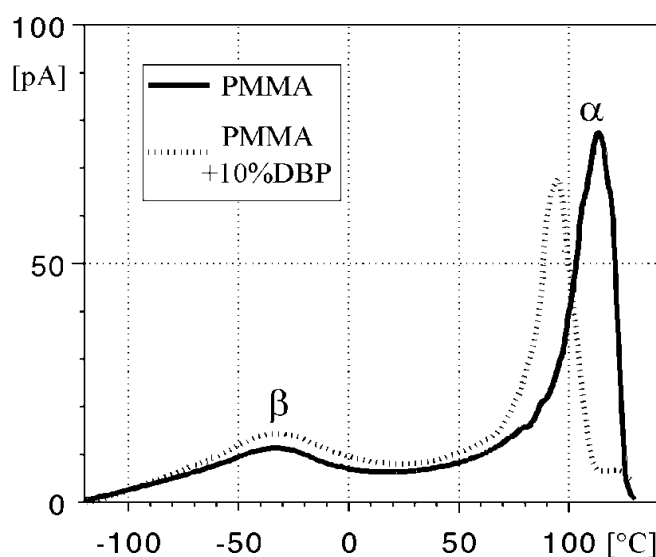
Fűtési sebesség: 5°C/min, a vizsgált tartomány -140°C – +180°C között volt.

Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) méréseket Metravib DMA 25 típusú készülékkel végeztem. A vizsgált darabok 10 mm x 20 mm méretűek voltak, az amplitúdó 5 µm volt. A vizsgált tartomány -40 - +140°C között volt, a fűtés sebessége 2°C/min volt, a frekvencia: 1 Hz

Depolarizációs Spektroszkópiás Vizsgálat (TSD)

Mivel a minta felületébe nagyon kis mennyiségű kezelő monomer diffundál be, az ebből képződött polimerek fizikai módszerekkel történő kimutatását depolarizációs spektroszkópiás (TSD – thermally stimulated discharge) technikával próbáltam meghatározni. Ennek a vizsgálatnak a lényege, hogy a mintából készült vékony, lemez alakú próbatestet két oldalán elektródákkal látjuk el és a legmagasabb vizsgálni kívánt átmenet hőmérséklete fölött egyen statikus elektromos térben polarizáljuk. A mintát elektromos térben lehűtjük, majd rövidre zárva a hőmérséklet fokozatosan növelve mérjük a mintából keletkező áramot, amely az egyes folyamatok polarizációjára befogott töltésekből ered. Ezeknek az áramoknak az elemzéséből minden egyes csoportra meg lehet állapítani az adott részekhez tartozó molekulák mozgékonyági adatait, illetve a folyamatok aktiválási energiáit [61; 62]. A PMMA-ra jellemző csúcs az 26. ábrán látható.



26. ábra. Lágyítatlan és 10% dibutilftalát tartalmú PMMA depolarizációs görbéje. Elektród: grafit [62]



A vizsgálatokat 20 m/m % PMMA-t tartalmazó 0,1 mm vastag PE mintákon végeztem el, a mintákat bearanyoztam. A vizsgálatokat a BorsodChem ZRt. Multirelax berendezésével végeztem. Az elektróda területe $0,636 \text{ cm}^2$, a polarizáló feszültség 300 V volt, a polarizációs hőmérséklet 100°C volt, melyet 7 K/min sebességgel értem el.

6.3.2. Az alkalmazott tribológiai módszerek

A csípőprotézisek esetében a legmegbízhatóbb mérési eljárás a különféle csípőszimulátorokban végzett mérés. A különböző berendezések által kapott eredmények csak nehezen összevethetőek, ezért a mérésekhez mindig használnunk kell egy kontrol anyagot. A gyors koptatási eredményekből is csak az anyag szerkezetének pontos ismeretében tudunk következtetni az anyag in vivo viselkedésére [63].

Kísérleti eredmények szerint az állati koncentrátumban lévő terheletlen vápa elemen is mérhető deformáció, valamint hogy a csípőízületi protézis rendkívül érzékenyen reagál a terhelés nagyságának változásaira [19], [64]. A létező csípőszimulátorok egy összefoglaló táblázata látható a 4. mellékletben. Ezek rendkívül időigényes és költséges mérések, sajnos Magyarországon egyelőre nem is létezik ilyen berendezés.

A gyors koptatási vizsgálatokhoz a számításoknál a femur fejét és a medencecsontot tökéletesen rugalmatlannak tekintik [65], úgyhogy az érintkezési felület nagyságát egyedül a porcréteg E rugalmassági modulusa határozza meg. A femurfejet gömb alakúnak tekinthetjük, a medencecsont felfekvő felületének alakjára két határesetet vettem számításba:

a, a medencecsont felfekvő felülete sík

A legnagyobb feszültség $\Psi = 0$ helyen a benyomódási felület tengelyében ébred, ennek értéke, mivel $\cos 0 = 1$:

$$\sigma_{\max} = \sigma_{(\Psi=0)} = -\frac{ER}{\nu} (1 - \cos \Psi^*) = -\sqrt{\frac{EF}{\pi R\nu}} = -0,564 \sqrt{\frac{EF}{R\nu}} \quad (3)$$

b, a medencecsont felfekvő felülete forgási paraboloid, melynek görbületi sugara a felfekvő felület tengelyében megegyezik a femurfej sugarával.

A σ feszültség maximuma itt is $\Psi = 0$ helyen ébred, ennek nagysága



$$\sigma_{\max} = \sigma_{(\Psi=0)} = -\frac{ER}{\nu} \left[1 - \cos \Psi^* + \frac{1}{2} \sin^2 \Psi^* \right] = -\frac{1}{2} \sqrt[3]{\left(\frac{3F}{2\pi}\right)^2 \frac{E}{\nu R^3}} = -\frac{0,305}{R} \sqrt[3]{EF^2 \nu} \quad (4)$$

A (3) és (4) képleteket számszerűen is kiértékelve a következő adatokkal:

A femurfej görbületi sugara: $R = 16 \text{ mm}$

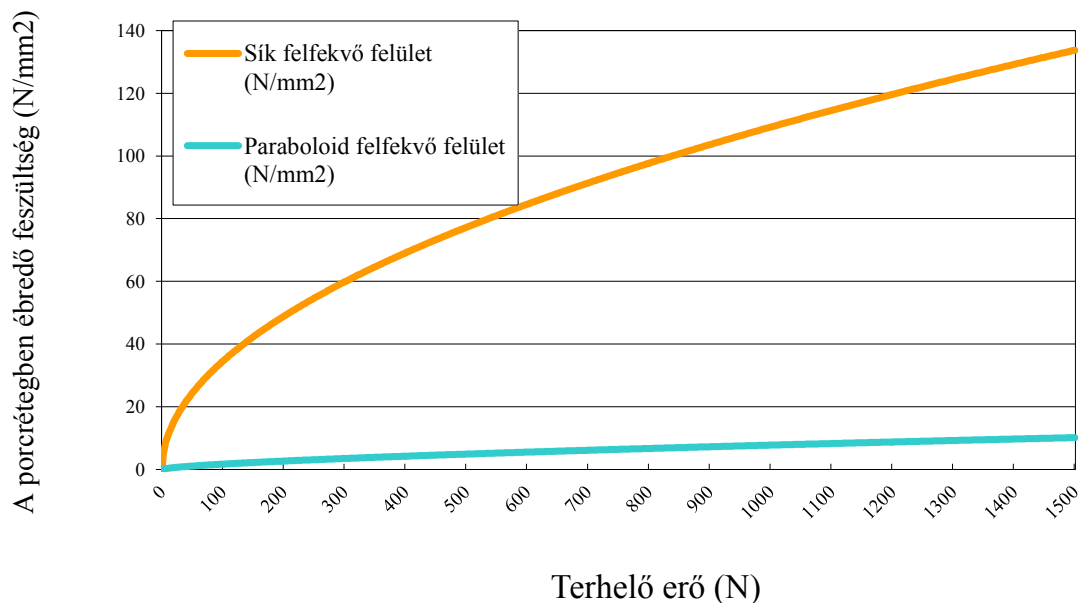
A porcréteg vastagsága: $\nu = 3 \text{ mm}$

A porcréteg rugalmassági modulusa: $E = 200 \text{ N/mm}^2$,

az adatokat táblázatban összefoglalva, majd kiértékelve a 26. ábrán látható az eredmény.

A 27. ábra diagramjaiból, valamint a (1) és (2) képletek alakjából az alábbi következtetések vonhatók le.

Az összefüggés a femur fején ébredő legnagyobb, σ feszültség között az összefüggés nem lineáris. A (1) képlet négyzetgyökös összefüggést mutat, a (2) képlet szerint pedig az erő 2/3-ik hatványával arányos a σ_{\max} .



27. ábra. Az ébredő feszültség a terhelő erő függvényében a különböző felfekvő felületek esetén

A σ_{\max} értéke erősen függ a medencecsont felfekvő felületének alakjától. Mivel a felfekvő felület – ismereteink szerint – nem a femurfej görbületi sugarához simuló görbe, valószínűleg a (1) képlet adja a tényleges viszonyokat jobban megközelítő értékeket. Pontosabb eredményeket csak a medencecsont pontos felmérése után a tényleges felfekvési felület alakját leképező számítás adhat.

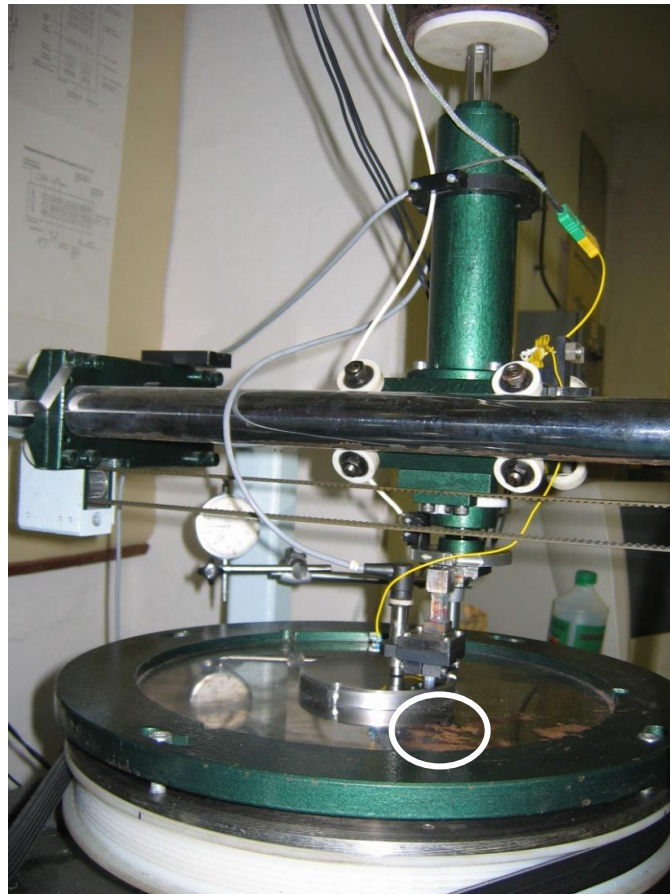


Ismert Pauwels teóriája, hogy az egy lábon álló ember csípőízületének belsejében az izmok által kifejtett erő hatására 4-4,5 szeres terhelés is ébredhet [66].

Pin-on-Disk (POD SZIE)

A Szent István Egyetem Gépipari Technológiai Intézetének, pin-on-disk rendszerű, Triboteszter berendezése. Edzett acéllemez forog a berendezés aljában, amelyre adott terheléssel nyomódik rá a vizsgálandó anyagból készült „pin”.

A mintákon 120N terheléssel 0,1m/s kerületi sebességgel 10.000 sec-ig súrlódásos koptatási vizsgálatokat végeztem, majd szintén 10.000 sec időtartamig statikus deformáció vizsgálatokat is végeztem. Így a két mérés különbségeként a valódi deformáció értékét is meg tudtam adni. A 28. ábrán látható Triboteszter berendezéshez 6 mm átmérőjű 15 mm hosszú hengeres próbatesteket készítettem.



28. ábra. A gödöllői Szent István Egyetem Triboteszter elnevezésű tribológiai vizsgálatok elvégzésére kifejlesztett berendezése (A fehér körrel jelölt területen látható a befogott UHMWPE minta)

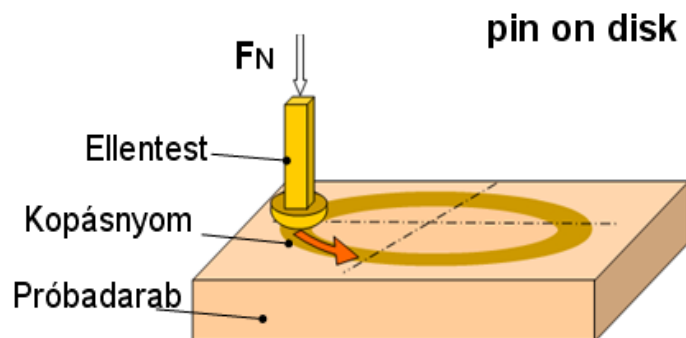


Pin-on-Disk (POD ME-PMTSZ)

A Miskolci Egyetem Polimermérnöki Tanszékének CSM típusú pin-on-disk elrendezésű koptatóberendezésen elvégzett kísérletek paramétereit táblázatban foglaltam össze. A pin anyaga 6Cr100-as króm csapágyacél 6 mm-es átmérőjű polírozott gömbfelülettel, melynek felületi érdessége (r_a) $\sim 0,01 \mu\text{m}$. A terhelő normálerő 10 N volt a forgási sebesség 10 cm/s, a mérés ideje 2,78 h. Előzetes számításaim alapján összevettem a beültetésre kerülő UHMWPE anyagból készülő protézisen ébredő átlagos felületi nyomást és a pin-on-disk mérés szerint - a 12. táblázat paramétereinek alkalmazásával - kialakuló átlagos felületi nyomást. Számításaimat a Hertz-féle elméletet felhasználva végeztem el. Ha egy átlagos gömb alakú ízületi vápa és az ahhoz csatlakozó acél gömbcsukló méretei $\sim \varnothing S32^{+0,05}_{-0,02}$ és az UHMWPE vápa anyagának modulusza $E \sim 700$ MPa, Poisson tényezője $\nu = 0,3$, a terhelőerő pedig $F_N \sim 735,75$ N (75 kg), akkor a kialakuló átlagos felületi nyomás mértéke $PS \cong 0,487$ MPa. Pauwels elmélete szerint a csípőízületet körülvevő izmok hatására ez a terhelés akár 4,5-5-szörös értéket is elérhet, tehát $PS_P \cong 2$ MPa.

Ezzel szemben a pin-on-disk elrendezésen - a 12. táblázat adataival és az UHMWPE előbb felsorolt anyagállandóival számolva - a kialakuló érintkezési nyomás 21 MPa. Ez azt jelenti, hogy a méréseim során jóval nagyobb koptató terhelésnek tettem ki a vizsgált anyagokat, mint ami azokat a beültetett környezetükben éri. A számításokhoz szükséges azonban megjegyezni, hogy a kezelésnek kitett UHMWPE anyagok moduluszváltozásával a megfelelő nyomási viszonyok is változnak!

Figyelembe véve még azt a ténytet, hogy száraz súrlódást vizsgáltam, világossá válik, hogy többszörös biztonsági tényezővel készültek a méréseim.



29. ábra. A pin-on-disk rendszerű mérési elrendezés vázlata



12. táblázat. A pin-on-disk elrendezésű koptatóvizsgálat mérési paraméterei

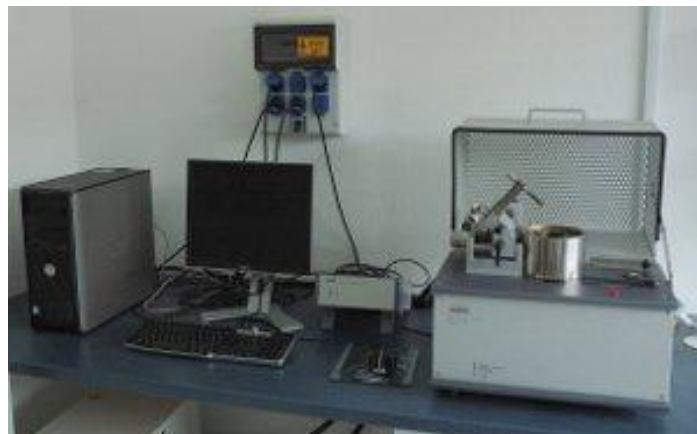
Az ellentest anyaga:	6Cr100
Az ellentest felületi érdessége:	$r_a = 0,01 \text{ (}\mu\text{m)}$
A pin átmérője:	$d = 6 \text{ (mm)}$
A normál erő (F_N):	$F_N = 10 \text{ (N)}$
A kerületi sebesség:	$v = 10 \text{ (cm/s)}$
A mérési idő:	$t = 10\,000 \text{ (s)} = 2,78 \text{ (h)}$

A mérés után a kapott árok mélységéből és szélességéből meghatároztuk a deformálódott térfogatot.

Pin-on-Disk (POD KFKI)

A tribológiai vizsgálatok egy részét az MFA Vékonyréteg-fizika osztályának a Polimermérnöki Tanszékéhez hasonló CSM márkájú, a 30. ábrán is látható tribométerén végeztem.

A tribológiai méréseket 6 mm sugarú kör mentén 50000 ciklus alatt, 10 N terhelő erővel, 8,88cm/s sebességgel végeztük. A pin ez esetben is 6Cr100-as króm csapágyacél 6 mm-es átmérőjű polírozott gömbfelülettel, melynek felületi érdessége (r_a) $\sim 0,01 \mu\text{m}$.



30. ábra. Az MFA CSM tribométere

Kereszt-nyírásos koptatás (CSW SZIE)

A csípőszimulátorban végzett mérések rendkívül időigényesek átlagosan 5-6 hónap, ezáltal a fejlesztett anyagok kopási eredményeiről késleltetve kapunk eredményt. A lineáris POD kopási módszerek nem tükrözik híven a beültetett protézisben ébredő terheléseket.



A 31. ábrán látható többféle eljárás közül az ötágú csillag mentén körbefutó, az úgynevezett kereszt-nyírásos koptatási (Cross-Shear Wear) eljárást választottam [67].

Wear Test Method	Location of Polymer	Motion of Bearing Surfaces	Relative Motion of Shear Forces w.r.t. Polymer	Shear on Polymer			Bearing Contact at Discrete Points on Polymer	Resultant Damage Track on Polymer
				Multi-directional?	Change path?	Cross path?		
Rotating POD	Pin			<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	Continuous	N/A (whole poly surface in contact)
	Disc	Same as above		<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	Intermittent	Circular
Reciprocating POD	Pin			<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	Continuous	N/A (whole poly surface in contact)
	Disc	Same as above		<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	Intermittent	Linear
CPTOD	Pin	See Figure 9		<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	Continuous	N/A (whole poly surface in contact)
Change path POD	Pin			<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	Continuous	N/A (whole poly surface in contact)
Multi-axial POD	Pin			<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	Continuous	N/A (whole poly surface in contact)
	Disc	Same as above		<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	Intermittent	Linear
Cross path POD	Disc			<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	Intermittent	Discrete areas of separable cross-path, change-path, and linear damage track
Total Knee or Hip	Analogous to Disc			<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	Intermittent	Complex; distributed over discrete areas[6]

31. ábra. Ízületi protézisek esetén alkalmazható koptatási elrendezések

A 32. ábrán látható Szent István Egyetem Gépipari Technológiai Intézetének háromtengelyű CNC berendezésén Mach3 CNC program segítségével végeztem el a méréseket. Ennél a mérésnél 100 N terhelőerővel, 6,75 mm-es polírozott felületű edzett acél golyóval, 1200 mm/perc sebességgel ciklusonként 75 mm-es úthosszal dolgoztam 5000 ciklus után a metszéspontokat mikroszkóp segítségével megvizsgáltam. A méréseket másik próbatesten 10 N terhelő esetén is elvégeztem.



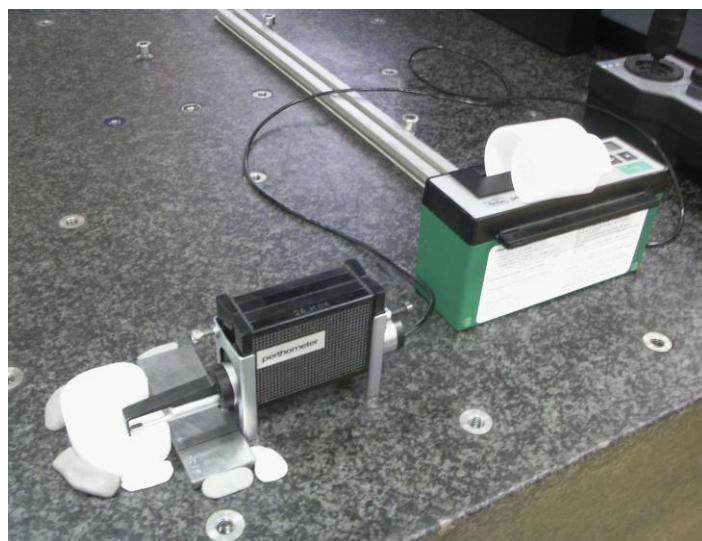
32. ábra. A SZIE háromtengelyű CNC berendezése

Profilometria

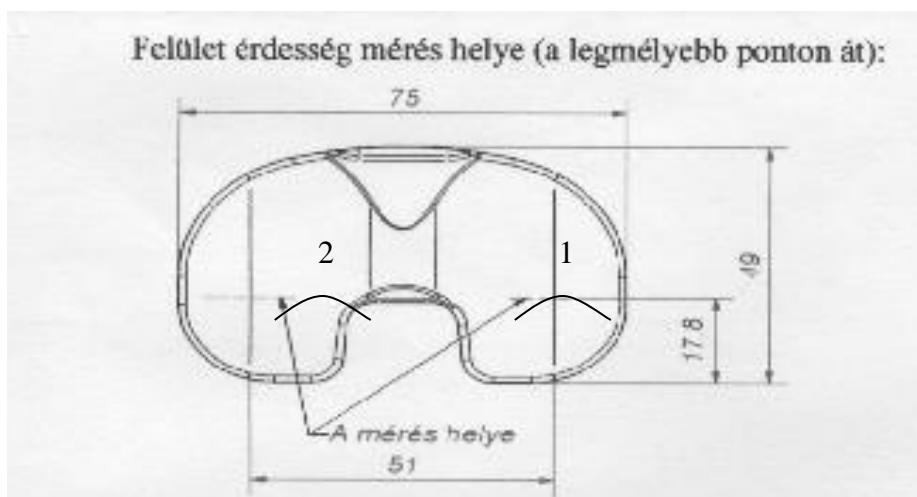
A koptatás után a deformálódott térfogatok meghatározásához a Polimermérnöki Tanszék Taylor and Hobson márkájú profilométerét használtam, az egyes mintákon több helyen vettem fel profilt és azokat átlagoltam. A nyomvályú térfogatát OriginPro 8 program segítségével számítottam ki.

A MetriMed Kft. kérésére felületi érdességmérést végeztem tibia inzerteken a 33. ábrán látható PERTHOMETER M4Pi készülékkel 4,80 mm hosszon enyhe ív mentén végeztem. A 34. ábrán látható jelölés szerint mértem minden egyes próbatesten a kezelés előtt és után.

Ezek a mérések lehetővé tették a csípőízületi vápa belső felszínének modellezését és ez által a fejlesztett anyag felületi érdességre gyakorolt hatásának vizsgálatát.



33. ábra PERTHOMETER M4Pi felület érdesség mérő berendezés



34. ábra A mérési hely bemutatása a tibia inzerten

6.3.3. Az alkalmazott egyéb vizsgálati módszerek

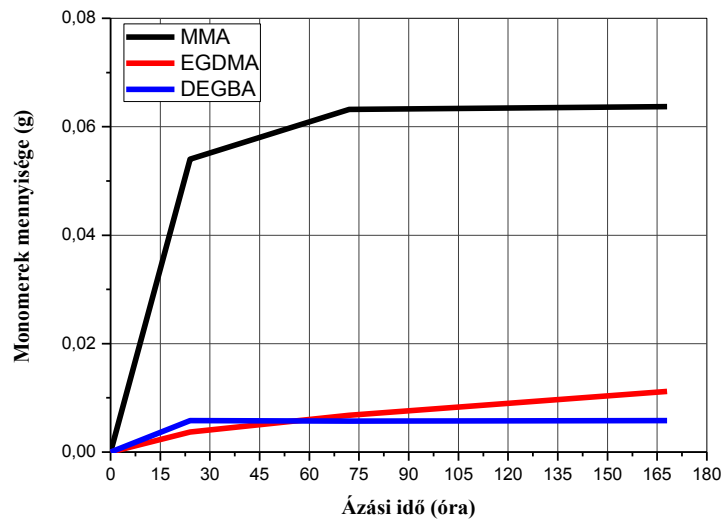
Az UHMWPE telítettségi értékének meghatározása

Elsőként megvizsgáltam, hogy az UHMWPE mennyi anyagot tud áztatással felvenni az egyes térhálósítókból, ehhez 1 mm vékony hárttyákat készítettem a RAM-extrúzióval előállított, nagy tisztaságú, protetikai célra gyártott Chirulen rúdból. A minták tömegét analitikai mérleg segítségével meghatároztam, majd nagy tisztaságú dietilén-glikol bisz-allil-karbonát, etilén-glikol dimetakrilát és metil-metakrilát monomerbe helyeztem. A mintákat tömegállandóságig áztattam, ennek meghatározására 24, 72 és 168 óra elteltével a szárazra törölt minták tömegét ismét lemértem. A mintákat 20 kGy elektronsugárral kezeltem.

A sugárzás utáni tömegből meghatároztam a felületre vonatkoztatott elnyelt anyagmennyiségét. A vékony minták alkalmazására azért volt szükség, hogy minél gyorsabban telített anyagot kapjak. A kapott adatokat a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat. Az áztatott minták felvett anyagmennyiségének meghatározása

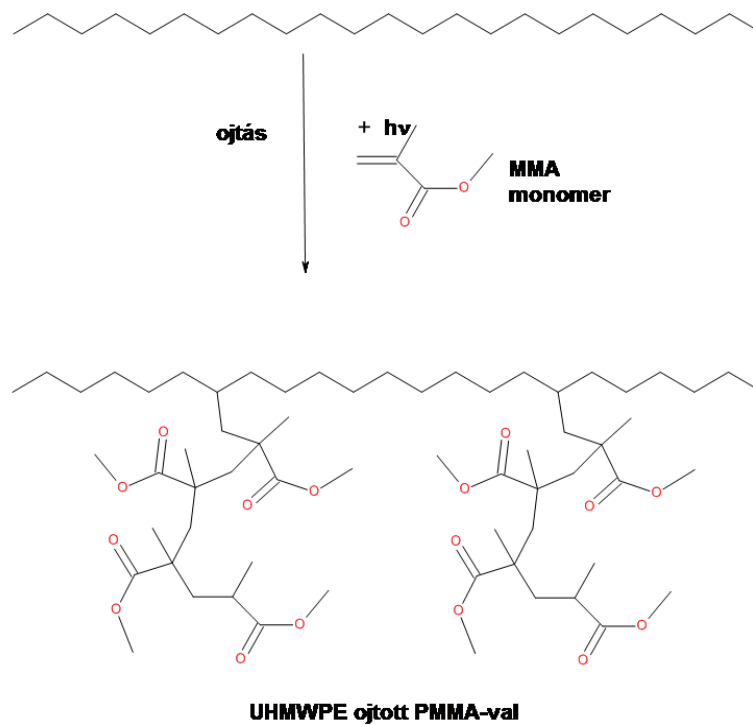
Monomer típusa	Száraz tömeg (g)	24h ázás utáni tömeg (g)	72h ázás utáni tömeg (g)	168h ázás utáni tömeg (g)	Béta sugárzás utáni tömeg (g)	Felvett anyagmennyiség (mg/mm ²)
DEGBA	1,5792	1,5850	1,5849	1,5850	1,5849	0,001119
EGDMA	1,3566	1,3603	1,3634	1,3678	1,3676	0,002159
MMA	1,7540	1,8080	1,8172	1,8177	1,8155	0,012071



35. ábra. Az UHMWPE által felvett monomerek tömegének változása az idő függvényében

Az UHMWPE a legtöbbet a MMA-ból abszorbeálta, 0,012 mg-ot mm^2 -enként, EGDMA-ból 0,0022 mg-ot vett fel az anyag, míg DEGBA-ból mindössze csak 0,0012 mg-ot.

A sugárkezelés során a második fázis polimerizál és eközben az alaplátrix UHMWPE-vel „kötérhálót” is létesít, ezt mutatja be a 36. ábra.



36. ábra. UHMWPE PMMA ojtott polimerizációja



Csontcementtel végzett ragasztási szilárdság vizsgálat

A 20% PMMA-t tartalmazó és a tiszta UHMWPE porból sajtolt, majd sugarazott mintákból 10 mm széles próbatesteket vágtam ki. Majd ezeket 20 mm hosszon CEMEX_{RX} csontcement segítségével 10 mm széles PMMA lemezhez ragasztottam. Az elkészült mintákon Instron univerzális szakítóberendezés segítségével 1 mm/min sebességgel ragasztási szilárdság meghatározást végeztem.

Biológiai vizsgálatok

Alapanyagok, gyógyszerek biokompatibilitásának, pirogenitásának és egyéb élő szervezetbeli hatásainak vizsgálatához elengedhetetlenek az állatkísérletek. Különösen fontos ez az implantátumok élő szervezetbeli viselkedésének, elsősorban azok felületének és a kapcsolódó szövetek együttműködésének vizsgálatához.

Implantátum felületek csontszövethez rögzülését többek között ún. „pull out” szakítóvizsgálattal tanulmányozzák. Az alapanyag korong homlokfelületét élő csontszövethez illesztik, majd bizonyos „csontosodási” időtartam után kiszakítják azt a csontszövetből, mérve az erő és a nyúlás mértékét, a maximális szakítóerőt, felvéve a szakító diagramot. A vizsgálat elvégzéséhez a gyakorlat szerint legalább 2 mm vastag, 8 mm átmérőjű próbatest szükséges.

Értékelhető vizsgálatokhoz a humán csontszövethez közel álló, a próbatesteket befogadó méretű és a gazdaságossági követelményeknek megfelelő állatok szükségesek. A gyakorlatban az ún. sterilen kezelt „csüngőhasú” vietnami sertések használata terjedt el. Alkalmasságukat a lapos, viszonylag nagyméretű (kb. 50-60 cm²) homlokcsontfelületük és a kb. 8-12 mm-es csontvastagság eredményezi.

A „bio-surf” projekt állatkísérleteit a Szegedi Tudományegyetem végezte. A beültető és kivételi műtéteket a SZTE Sebészeti Műtéttani Tanszék, a szakító („pull-out”) vizsgálatokat az SZTE Mérnöki Kar és az SZTE Fogászati Klinika, a kísérletek kiértékelését az SZTE Fogorvosi Klinika és az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutatóintézet végezte. Az értékeléshez szükséges speciális metszetkészítés a HIK-Hannover német cég munkája. A folyamatszervezés a METRIMED tevékenysége, a mechanikai vizsgálatokban a METRIMED együttműködött a Mérnöki Karral, többek között a vizsgálatot segítő eszközöket is gyártott. Az igen költséges állatkísérletek összehangolása nem egyszerű tevékenység. A kísérleti állatokból kivett csont-blokkok állapotát megőrizve a lehető legrövidebb idő alatt kellett azt a szakítóvizsgálat helyére szállítani, ott a sebésznek kellett a blokkban a próbatestről a teflonvédő burkolatot



eltávolítani, majd a vizsgálatot követően a kivett próbatestet és a csontblokkot a hisztometriai értékeléshez konzerválni.

A MetriMed Kft. beültette az általam előkészített két mintadarabot a fenti eljárással. Műanyagminták esetében a fent említett csontosodásnak kicsi a valószínűsége inkább az anyag biokompatibilitását szerettem volna igazolni.



7. Eredmények

7.1. Revíziós vápák 3D mérési eredményei, ME-GGYTT

A használt protéziseket a Borsod-Abaúj-Zemplén Megyei Kórháztól kaptuk, olyan páciensektől, akiknél steril kilazulás miatt szükségessé vált a reoperáció. 11 vápát válogattam össze, amelyek közül 6 női, 5 férfi páciensektől származott. A használt protézisek mind a MetriMed Kft. által egyforma alapanyagból (Chirulen 1020 ram extrudált UHMWPE rúd), ugyanazon technológiával készültek, de különböző ideig voltak beültetve és a páciensek eltérő súlyából adódóan különbözően terheltek.

A vápák helyzetét az emberi testben az orvos által bejelölt alsó pont alapján utólag is meg tudtam határozni. Az általam készített ábrákon a vápák tényleges helyzetét ábrázoltam.

14. táblázat. A használt vápák adatai

A vápák jelölése	Élettartam (év)	Nem	Életkor (év)	Testsúly (kg)	Műtéti oldal
6	0,66	Férfi	80	77	bal
13	1,5	Férfi	58	59	jobb
15	10,33	Nő	56	67	bal
17	5,66	Nő	66	59	bal
20	8	Nő	68	68	bal
29	16	Nő	64	57	bal
33	8	Nő	68	100	bal
35	4	Férfi	70	90	jobb
36	7	Férfi	62	90	bal
39	9	Férfi	71	80	bal
45	7	Nő	71	76	jobb

Néhány vápa esetében a belső felszín karcos volt, ezek mentén a mérési eredmények tévesek lehetnek, így ezeket a pontokat kihagytam az ábrázolás során, ezeken a helyeken a vonal nem folytonos. A vápák eredeti átmérője a $Z=0$ szinten mérve 32 mm. Az eredményeket az élettartalom függvényében vizsgáltam.

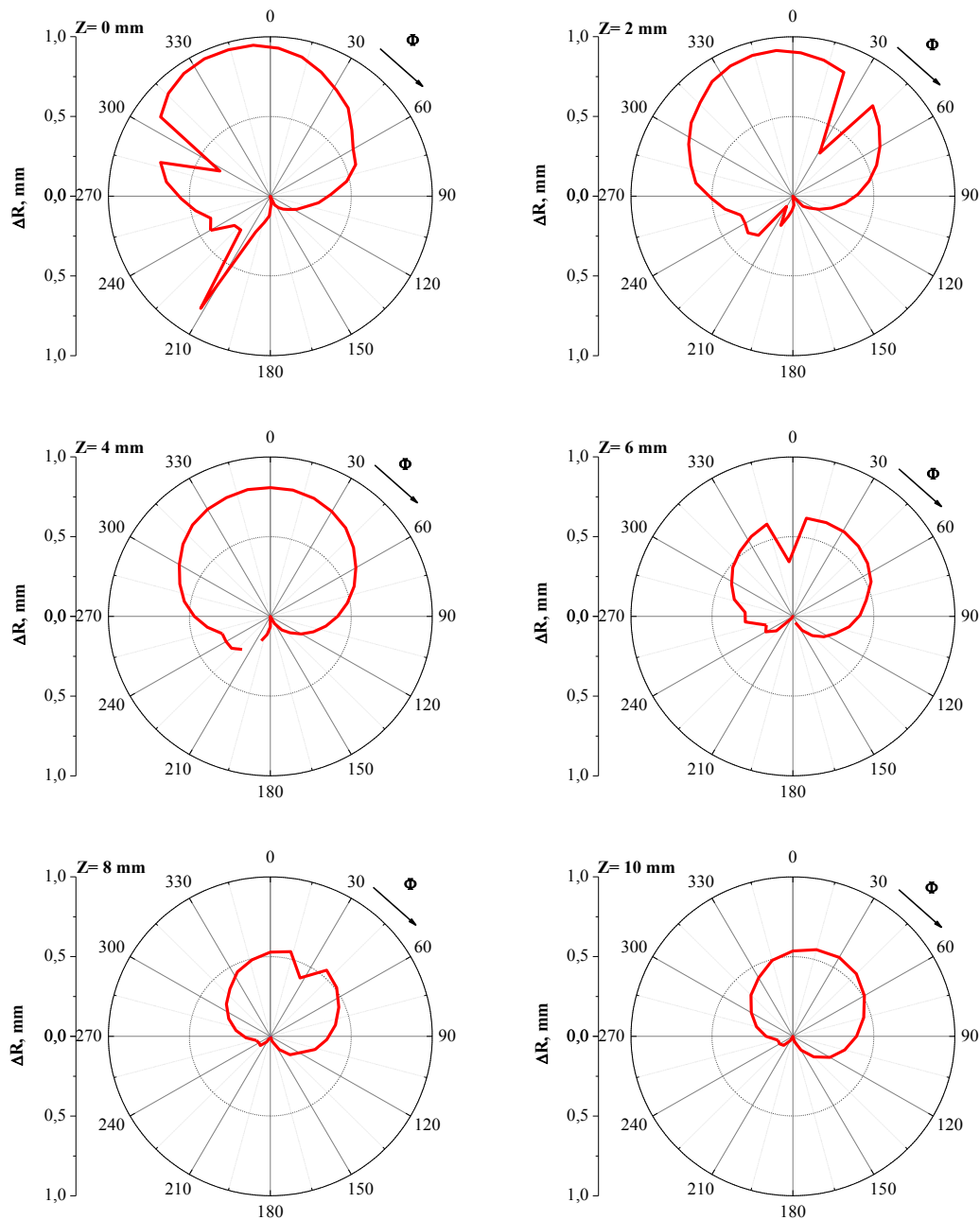
Az ábrákon a pozitív változást (hiányzó anyag) piros színnel jelöltem, míg a negatív eltérést, keresztmetszet csökkenést (anyag növekmény) kék szín jelöli.

Azokban az esetekben, ahol a protézisek hosszabb ideig voltak beültetve, összességében negatív értékeket mértem. A 17-es számú protézis viszonylag rövidebb élettartam miatt kisebb negatív értékeket mutatott, amit az anyag vándorlásából adódó erős pozitív érték takar el.



A kapott eredmények több érdekes feltevésre adnak lehetőséget. A női páciensekből kioperált vápák esetében a fém gömbfejet rögzítő perem átmérője erőteljesen megnövekedett és a fém fej gyakorlatilag kilökődött a vápából. Az összegyűjtött adatok nem korrelálhatóak egyszerűen a vápa élettartam, a testtömeg és a deformáció mértéke területén.

A nonspecifikus jelenség szemléltetésére a következő ábrákon bemutatok két jellemzően kapott férfi és női vápát.

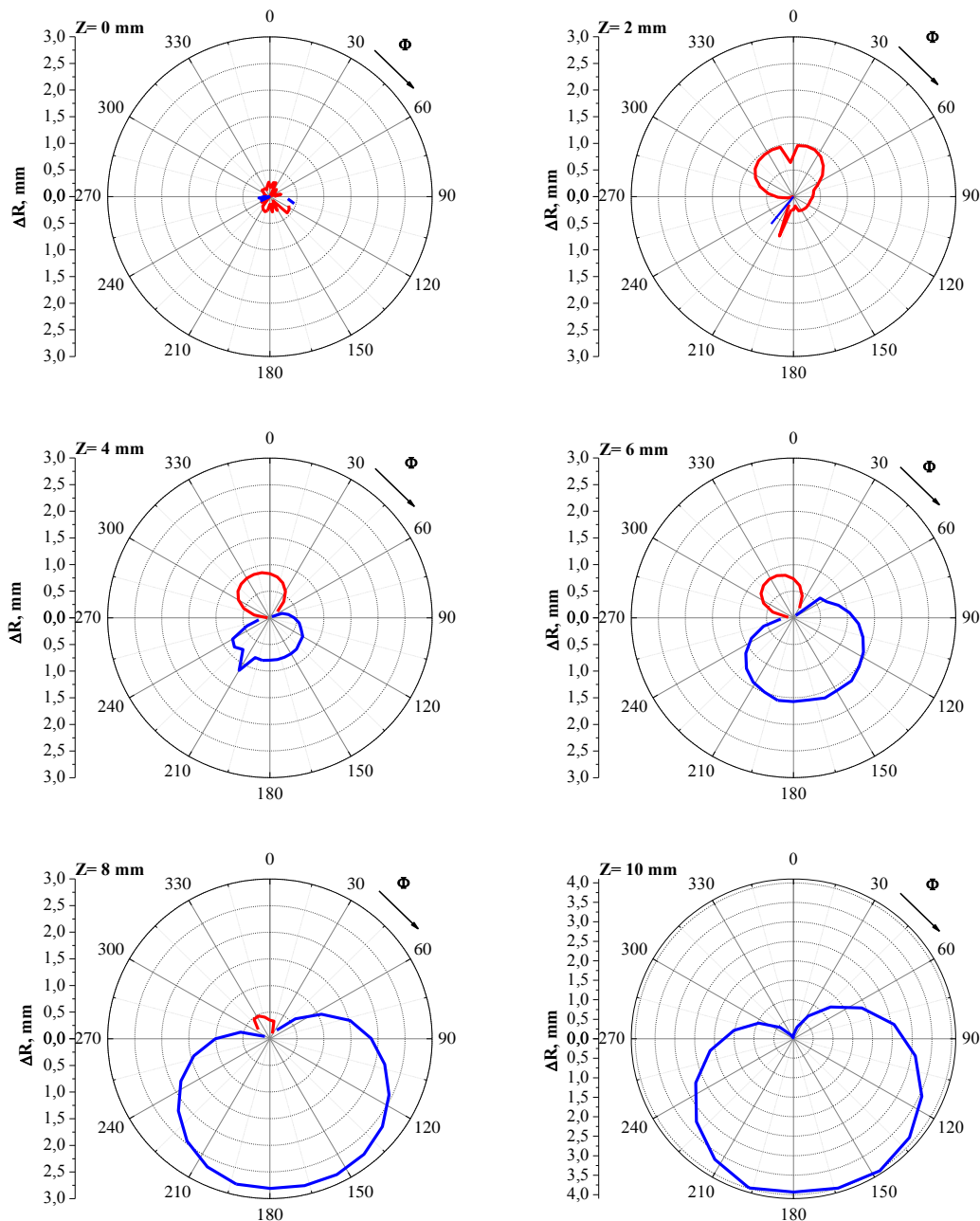


37. ábra. A 13-as jelű protézis vápa deformációja



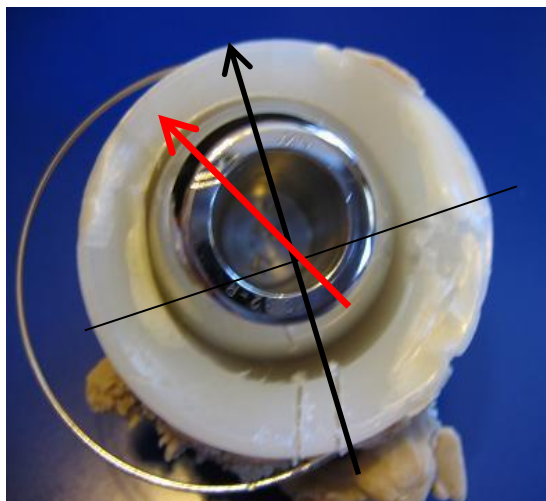
A 13 jelű minta mindössze 1,5 évig volt beültetve egy férfi páciensbe. A vápa üregének mélyebb részein is jelentős méretváltozásokat láthatunk, mintha a gömbfej üreget vajt volna magának.

A 15. vápa élettartama 10,33 év volt és egy 65 éves hölgyből operálták ki. Ebben az esetben a vápa alsó felén nagy a felhordott anyag mennyisége, ezért itt jelentős negatív értékek jelentkeznek.



38. ábra. A 15-ös jelű protézis vápa deformációja

Az implantátumokat az operáló kórház rendszerezte. Voltak jobb- és baloldali minták is. A legnagyobb mértékű deformációt a csésze felső részén laterális irányban kb. 15°-ban találjuk mind a férfiak és a nők esetében is, ez jól megfigyelhető a 39. ábrán és ezt jól magyarázza a csípőízület cirkumdukciós mozgása.

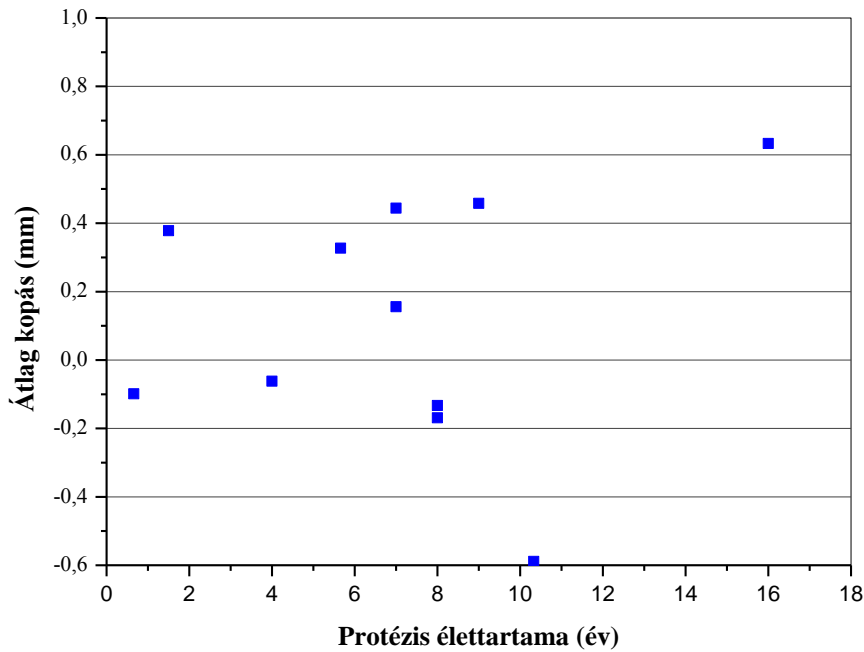


39. ábra. A vápa legnagyobb deformációjának iránya

15. táblázat. A használt vápák 3D mérési eredményei

Vápa jele	Élettartam (év)	Nem	Súly (kg)	Deformáció a szájnyílásnál (mm)	Átlag deformáció (mm)
6	0,66	F	77	0,032	-0,099
13	1,5	F	59	0,500	0,378
15	10,33	N	67	0,132	-0,589
17	5,66	N	59	0,300	0,327
20	8	N	68	0,110	-0,133
29	16	N	57	0,344	0,633
33	8	N	100	0,186	-0,169
35	4	F	90	0,040	-0,062
36	7	F	90	0,230	0,444
39	9	F	80	0,614	0,458
45	7	N	76	0,159	0,156

A 15. táblázatban megtalálható eredményeket közös diagramban ábrázolva a 40. ábra görbét kapjuk. Megfigyelhető, hogy az első 10 évben a torzulás értéke átlagosan 0,5 mm körülnek mondható.

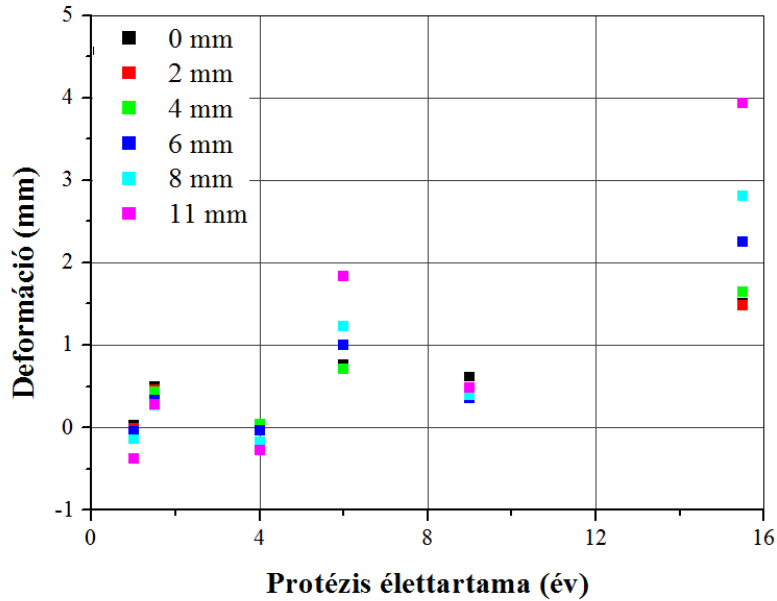


40. ábra. A vizsgált protézisek torzulásának átlagértékei

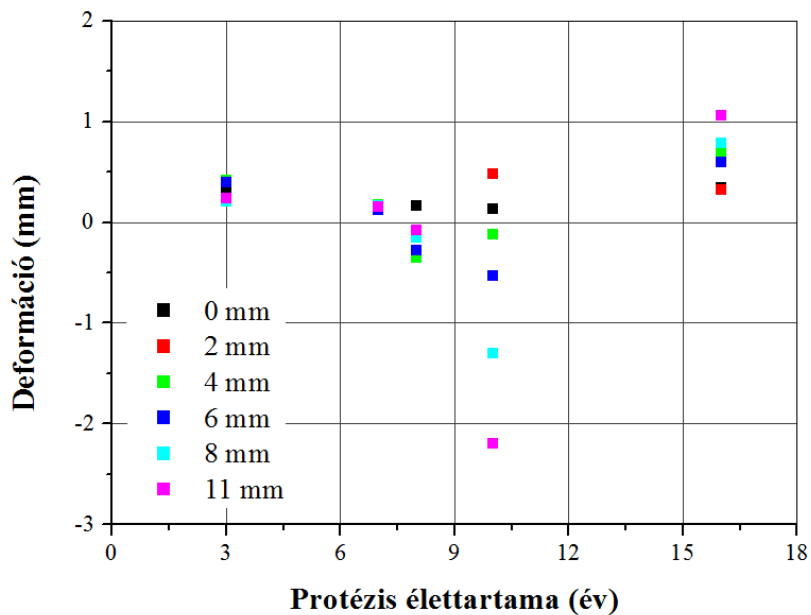
Azonban ha a mért adatokat a páciensek neme szerint ábrázoljuk, ismét eltéréseket tapasztaltam. A férfiaknál a 41. ábrán láthatóan a várt eredményt kaptam, vagyis a torzulás mértéke a bent töltött idővel arányosan növekszik, és a protézis belseje felé haladva szintén egyre jelentősebb. A nők esetében azonban negatív értékeket is mértünk főleg a mélyebb részeken, amelyek lerakódásokra, odakúszott anyagra és képlékeny alakváltozásra utalnak, és ez okozhatja az implantátum feji részének kilökődését a vápából.

A két ábra alapján megállapítható, hogy a deformáció mértéke az első 10 évben körülbelül 0,5 mm.

Minden esetben látható azonban, hogy hagyományos UHMWPE esetében az implantátumok 10 év elteltével már jelentősen torzulnak.



41. ábra. A férfiak protéziseinek deformációja különböző mélységekben



42. ábra. A nők protéziseinek deformációja különböző mélységekben

7.2. Revíziós vágák 3D mérési eredményei, Kompakt Gép

Az egyszerűsített mérésekhez eredetileg 32 mm belső átmérőjű 16 db vágát választottam ki. A 16 db vápa közül 14-et a korábbiakban nem mértem. 2 db vágát mind a két módszerrel megvizsgáltam. Az eredményeket összefoglalva a 16. táblázat tartalmazza.



16. táblázat. A Kompakt Gép Kft-nél megmért Metrimeses vágók mérési eredményei

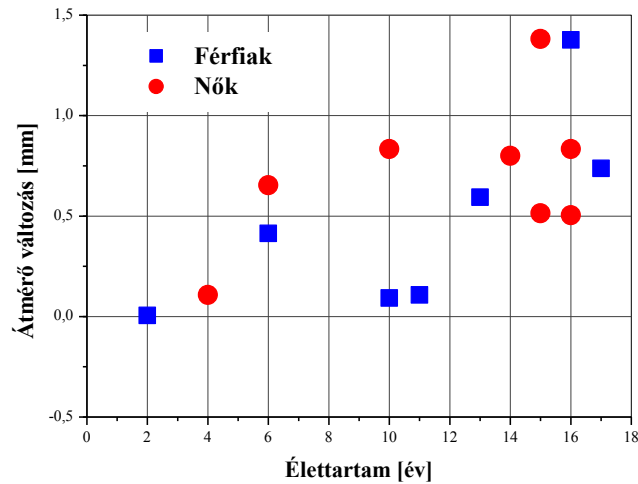
Nő		Élettartam (év)	Férfi	
Méret	Ssz		Ssz	Méret
		2	13	D = 32,006 mm M = 0,175 mm
D = 32,108 mm M = 0,378 mm	8	4		
D = 32,654 mm M = 0,525 mm	17	6	56	D = 32,414 mm M = 0,301 mm
D = 32,834 mm M = 0,690 mm	15	10	65	D = 32,092 mm M = 0,224 mm
		11	16	D = 32,108 mm M = 6,580 mm
D = 31,898 mm M = 1,513 mm	61	13	48	D = 32,594 mm M = 0,500 mm
D = 32,800 mm M = 0,981 mm	32	14		
D = 33,382 mm M = 1,279 mm	11	15		
D 32,514 mm M = 0,353 mm	34			
D 32,504 mm M = 0,678 mm	29	16	10	D = 33,377 mm M = 1,804 mm
D = 32,834 mm M = 0,521 mm	62			
		17	37	D = 32,737 mm M = 1,025 mm

A táblázat adatait a protézis élettartamának függvényében ábrázoltam. Az előzőleg végzett mérések alapján a mérési eredményeket közösen és nemek szerint is ábrázoltam. Az összes mért protézis átmérőjének az élettartamtól való függését a 43. ábra, gömbösségét a 44. ábra mutatja be.

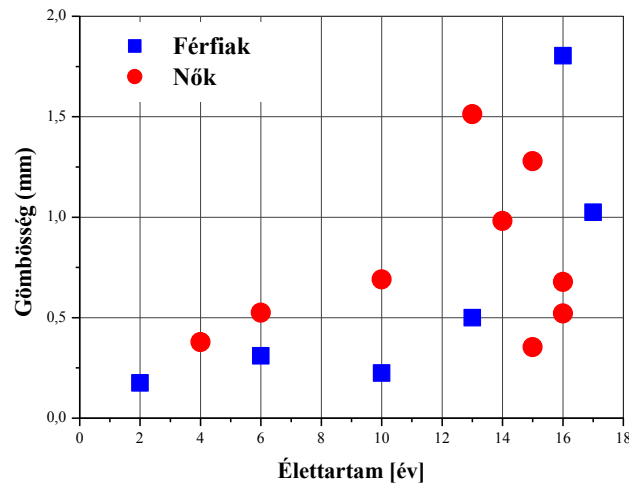
Mindkét görbén jól látható, hogy a változás egy kissé eltérő tendenciát mutat a két nem esetében. A férfiak esetében mind az átlagos átmérő mind a gömbtől való eltérés értéke növekszik az eltelt idővel.

A hölgyeknél sem az átmérő, sem a gömbösség változása nem mutat egyértelmű változást.

A 45. ábrán jól látható, hogy férfiak esetében ismét egyértelműen sikerült kimutatnom a vápa átmérőjének növekedését az élettartam függvényében, továbbá látható, hogy férfiak esetében a gömbösség értéke nagyjából tíz év elteltével exponenciálisan növekszik, tehát a vápa egyre excentrikusabbá válik, a kúszás egyre erőteljesebbé válik.



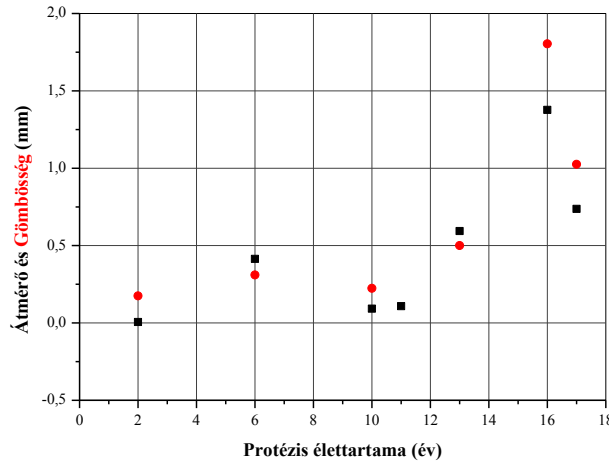
43. ábra. A kopott vágák átmérőjének változása a protézis élettartamának függvényében



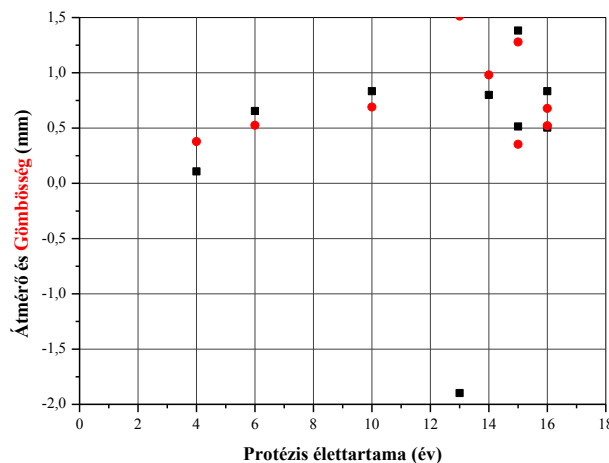
44. ábra. A kopott vágák gömbösségének változása a protézis élettartamának függvényében

A 46. ábra alapján elmondható, hogy nők esetében a vápa átlagos belső átmérőjének növekedése nem lineárisan változik, inkább egy maximum értékhez közelítő görbe jellegét mutatja. Továbbá kijelenthető, hogy a nők esetén a gömbösség lineárisan növekszik, viszonylag kis meredekséggel. Bár a gömbösség értékének szórása 14 éves élettartam esetén már 1 mm is lehet.

A méréseket tehát két különböző sorozatban összesen 25 db vágán végeztem el.



45. ábra. Kopott vápák átmérőjének és gömbösségének változása az élettartam függvényében férfiak esetében



46. ábra. Kopott vápák átmérőjének és gömbösségének változása az élettartam függvényében nők esetében

Méréseim alapján mind a kúszás, mind a kopás jelentős szerepet játszik a vápák tönkremenetelében, így a vápák ezekkel szembeni ellenállását kell javítani. Mivel a kopás játszik nagyobb mértékben a tönkremenetelben, a kopásállóság javítása a fontosabb paraméter. Ennek javulásával valószínűleg a kúszási ellenállás is javulni fog, és növekszik a termék élettartama. Reménykedhetünk abban, hogy a gyűjtött adatok elősegítik a bioanyagok továbbfejlesztését és elindítanak a nemek közötti különbségeket figyelembe vevő kutatásokat [68; 69].

A 3D-s mérések igazolták, hogy a férfiak és a nők esetében a más jellegű mozgás és terhelés hatására a csípőprotézisek másképpen koptak. Tehát



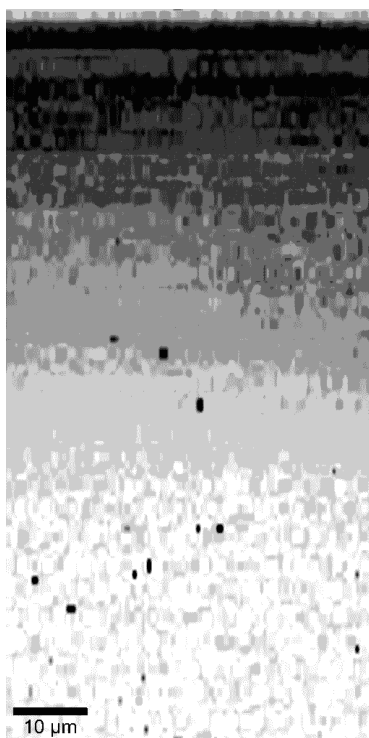
javallott lehet nemek szerint megkülönböztetett csípőízületi vágák gyártása, akár csak a térdprotézisek esetében [17].

7.3. A szerkezetvizsgálatok mérési eredményei

RAMAN spektroszkóp mérési eredményei

A három monomerbe áztatott pogácsát készítettem, a pogácsákat egy hétig áztattam, majd 20 kGy béta-sugárral polimerizáltam. A pogácsákat kettévágtam és metszetet készítettem belőlük. A pogácsa felszínétől haladva mélységi szkennelést végeztem RAMAN mikroszkóppal. A PMMA-val kezelt minta esetén a 47. ábrán látható eredményt kaptam.

Az EGDMA és a DEGBA esetében nem kaptam értékelhető eredményt az egy tömegszázaléknál kisebb mennyiségben jelenlevő második fázis miatt.



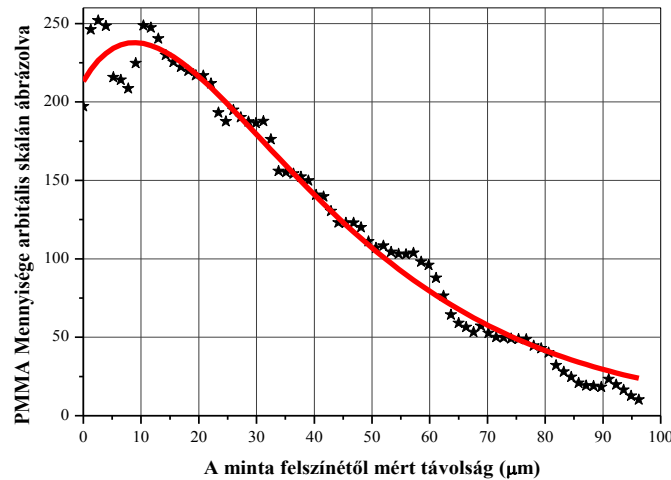
47. ábra. A MMA-val kezelt UHMWPE tömbanyag felszínének mélységi RAMAN spektruma

A képen fehér szín jelöli az UHMWPE-t és fekete jelöli a PMMA-t. A képen képelemzést hajtottam végre, hisztogramot vettem fel, amely a 48. ábrán látható.

A görbén a feketeség mértékét határoztam meg a felülettől mért távolság függvényében. Minél sötétebb a képpont, annál nagyobb a PMMA



koncentrációja. A hisztogram az adott mélységértéken meghatározott átlagértéket mutatja.



48. ábra. Az UHMWPE PMMA tartalmáról kapott hisztogram és a ráillesztett függvény

Az adatokat a mért adatok 20 mikrométer fölötti részére egyszerű exponenciális illesztéssel adtam meg. Az egyenlet konstansainak meghatározása a legkisebb négyzetek módszerével iterációval történt SLIDE programmal a (3) függvény négy konstansának megkeresésével.

$$C = a_0 * e^{a_1 x} - a_2 * e^{a_3 x} \quad (5)$$

A beáztatás során kialakul a felülettől való távolság függvényében egy exponenciális eloszlás. Amikor kivesszük az UHMWPE-t a monomerből, az elkezd kidiffundálni a felületből. A kialakuló koncentráció-eloszlás a két folyamat eredője lesz. Feltételezve, hogy a be- és kidiffundálás azonos anyagokon megy végbe (még nem oligomer), a két egyenlet konstansainak legalább közelítőleg azonosnak kell lenni.

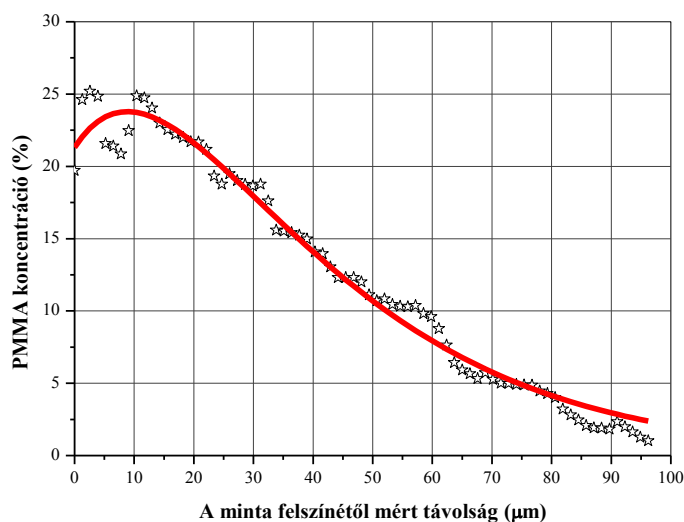
$$C = 1382 * e^{-0,0392 * x} - 1169 * e^{-0,0518 * x}, \quad (6)$$

ahol C a PMMA koncentrációval arányos feketedés. A két preexponenciális tényező 12%-ban, a kitevő 22%-ban tér el, ami ez esetben jó közelítéssel elfogadható, $R^2 = 0,9815$.

Mivel a feketedés és a tényleges koncentráció közötti arányossági tényező nem ismert, diffúzióállandót nem tudtam meghatározni belőle, de sikerült jól leírni a kapott hisztogram alakját.



A tömegméréssel meghatározott $1,2 \text{ mg/cm}^2$ tömegű anyag $0,1 \text{ mm}$ vastag rétegben oszlik el. Az UHMWPE sűrűsége $9,25\text{-}9,44 \text{ g/cm}^3$ az MMA monomeré $9,54 \text{ g/ml}$, tehát közel azonos, ami azt jelenti, hogy az adott $0,1 \text{ mm}$ vastag felület rétegben, jó közelítéssel 10%-nyi PMMA kötődik meg.

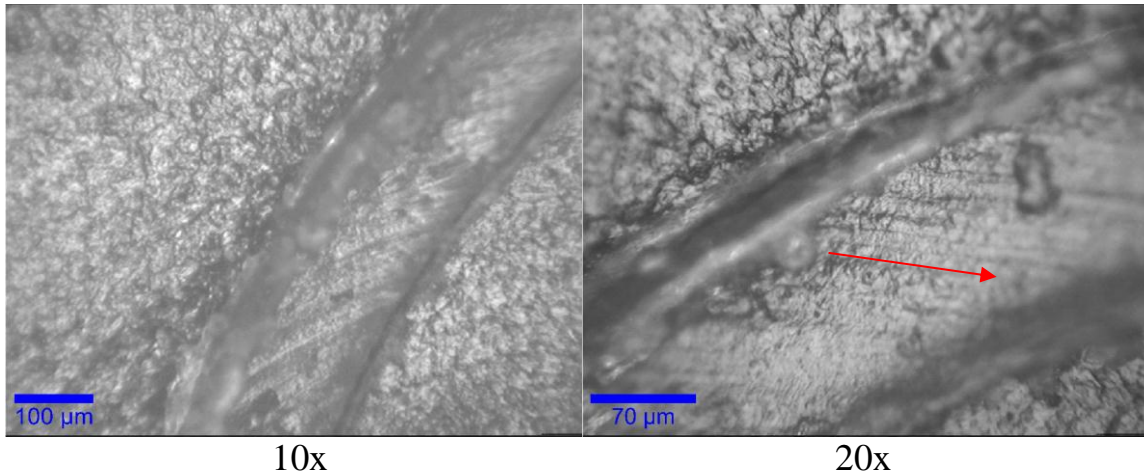


49. ábra. A PMMA mélységi koncentráció eloszlása az UHMWPE-ben

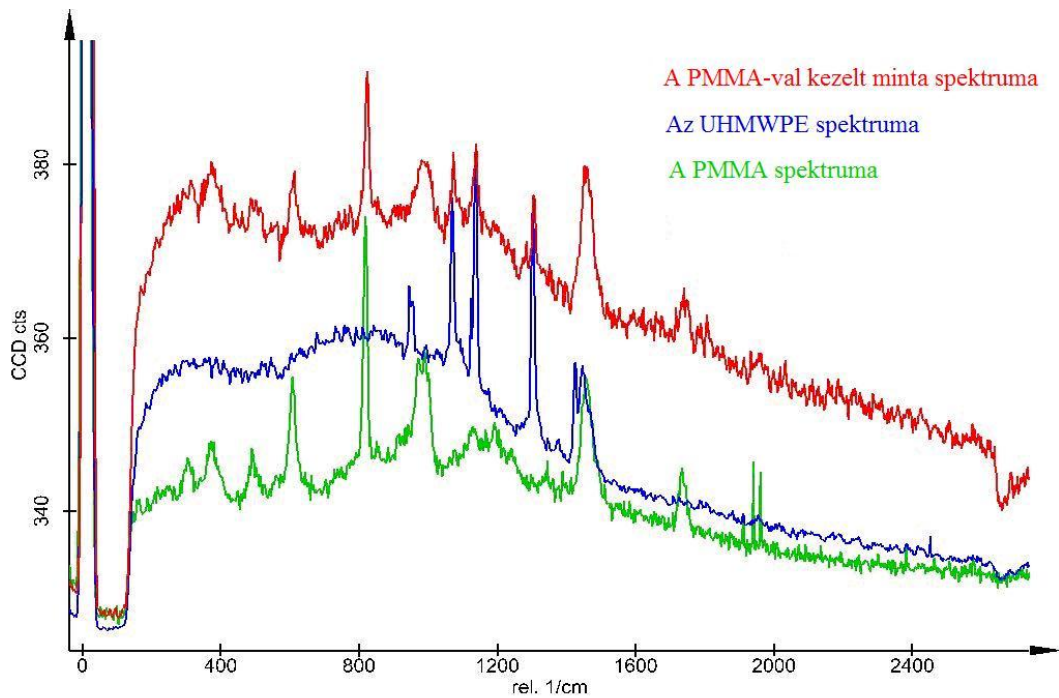
A fenti képlet segítségével megállapítható, hogy a felületen 15% MMA képes abszorbeálódni, amely a folyadékból való kiemelést követően folyamatosan csökken. A beállt végső koncentráció a 49. ábrán figyelhető meg.

A további RAMAN vizsgálatokhoz $0,1 \text{ mm}$ vastag fóliát üveg kapillárisba hajtogattam, áztattam 1 hétig a beiniciált monomerekben, majd 25 kGy béta sugárzással a FEMA Kft-nél az anyagba polimerizáltam. Ezáltal a fólia körül az adott monomer polimerjébe ágyazott fóliamintát kaptam. A RAMAN vizsgálatához a mintát függőlegesen epoxigyantába ágyaztam, majd a vizsgálandó felületét megpolíroztam.

Az 50. ábrán piros nyíl mutatja, hogy a minta mely részén készült az 51. ábrán látható spektrum.



50. ábra. A MMA-val kezelt fólia minta mikroszkópos (10X és 20X) felvétele



51. ábra. PMMA-val kezelt fólia minta RAMAN spektruma tiszta UHMWPE-vel és PMMA-val együtt mutatva

A PMMA-val kezelt minta spektruma mellé referenciának a tiszta UHMWPE és PMMA spektrumát is beillesztettem, a minta spektrumán jól látható az UHMWPE-re és a PMMA-ra jellemző csúcs is.

Az EGDMA, és a DEGBA esetében nem kaptam értékelhető eredményt az egy tömegszázaléknál kisebb mennyiségben jelenlevő második fázis miatt.

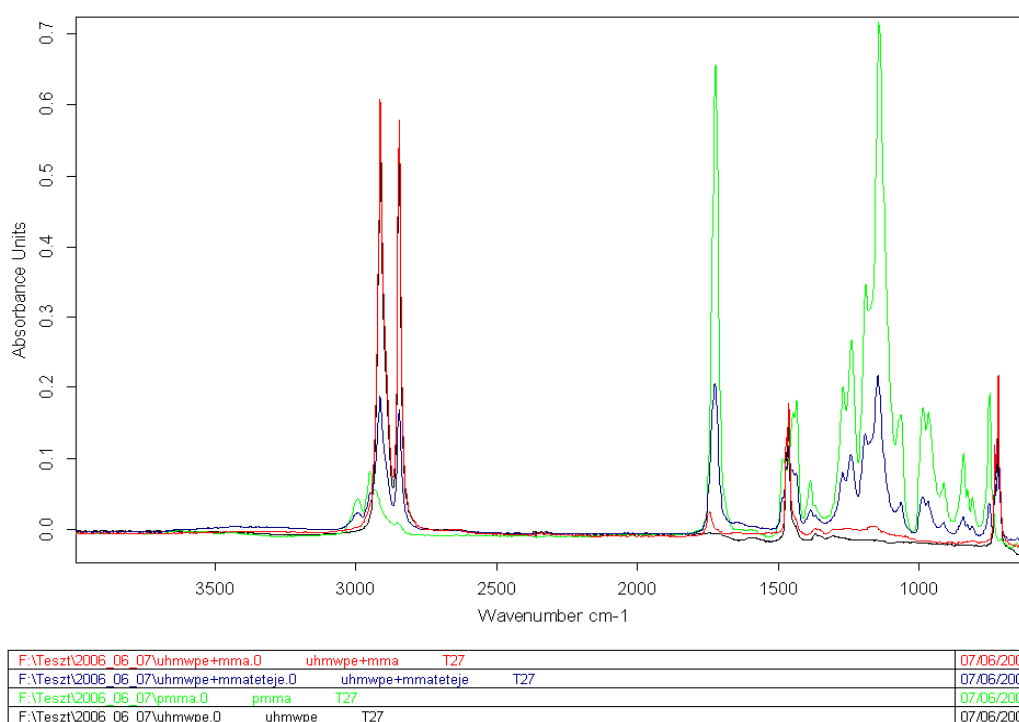
A további RAMAN spektrumokat és felvételeket a 3. mellékletben adom közre.



Fourier Transzformációs Infravörös (FTIR) vizsgálat eredménye

A FTIR vizsgálat eredményei láthatóak az 52. ábrán. A fekete görbe a 100%-os UHMWPE anyaghoz, míg a zöld a 100%-os PMMA-hoz tartozik. Jól látható az ábrán a két tiszta anyag spektruma között elhelyezkedő piros és kék görbe, melyek között az a különbség, hogy a piros görbéjű mintát a sugarazás előtt szárazra töröltem, míg a kék görbével jelzett minta nedvesen került besugarazásra, ennek a felszínén egy vékony, a FTIR számára áttetsző PMMA réteg keletkezett.

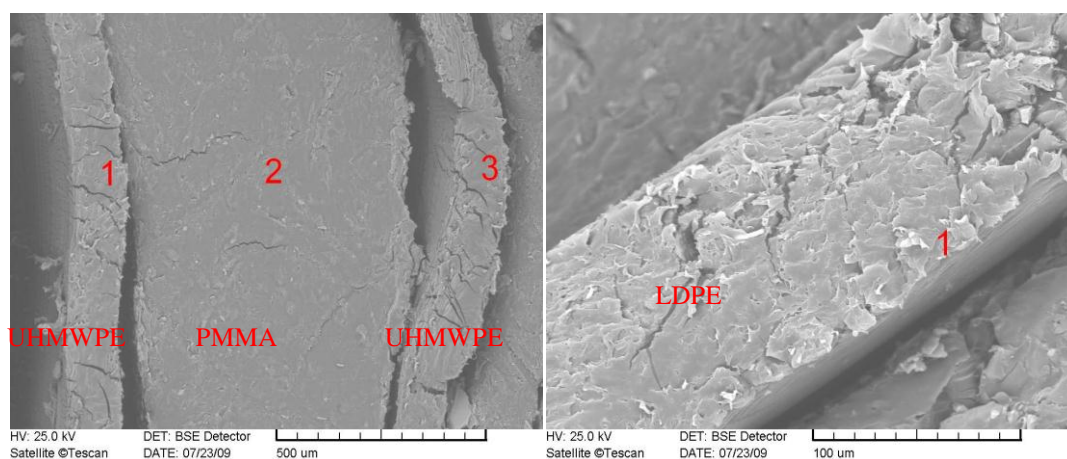
A MMA-val kezelt szárazra törölt mintában a FTIR számára is látható mennyiségű PMMA található.



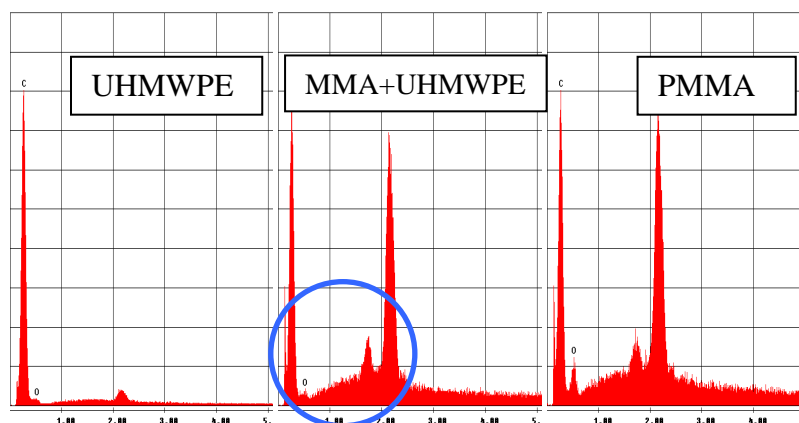
52. ábra. Az MMA-val kezelt minta FTIR spektruma

Scanning Elektron Mikroszkóp (SEM) eredménye

A PMMA kimutatására megpróbáltam alkalmazni a SEM mikroszondáját. Ehhez 0,1 mm vastag UHMWPE és LDPE fóliát egy hétre MMA monomerbe áztattam, a metil-metakrilátba iniciátort kevertem, hogy gyorsítsam a polimerizációját. Az elkészült mintából megfelelő próbatesteket készítettem és megpolíroztam. A mintákat Scanning Electron Mikroszkóppal vizsgáltam. A PMMA O atomját kerestem a PE-ekben.



53. ábra. PMMA-ba ágyazott PMMA-val kezelt polietilén minták SEM-mel készült felvétele

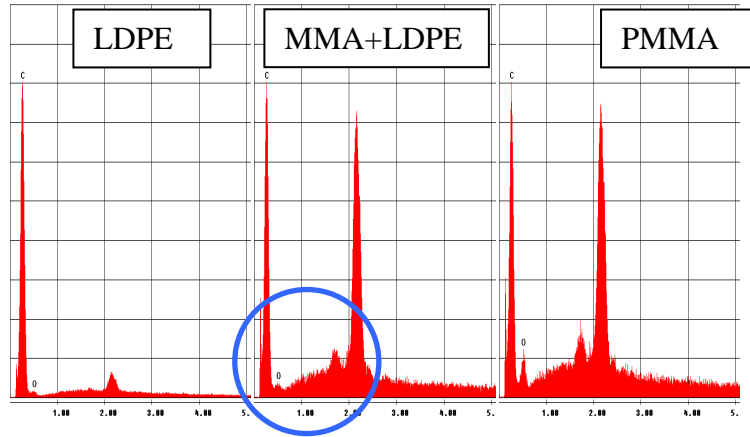


54. ábra. Tiszta UHMWPE, a MMA-tal kezelt UHMWPE, és tiszta PMMA mikroszondás vizsgálati eredménye

A mikroszkóphoz kapcsolt EDAX (energia diszperzív röntgen spektroszkóp) mikroszonda eredményei alapján megállapítható, hogy a polietilén egyszerű spektrumához képest (C röntgen csúcs) mind az UHMWPE, mind a LDPE esetében a MMA-val kezelt mintáknál extra



csúcsok jelentek meg (O röntgen csúcs). Összehasonlítva a kezelt minták EDAX spektrumát a tiszta PMMA spektrumával megállapítható, hogy az új csúcsok aránya hasonló a PMMA-éhoz, tehát a mikroszonda igazolja a PMMA jelenét a polietilénben.



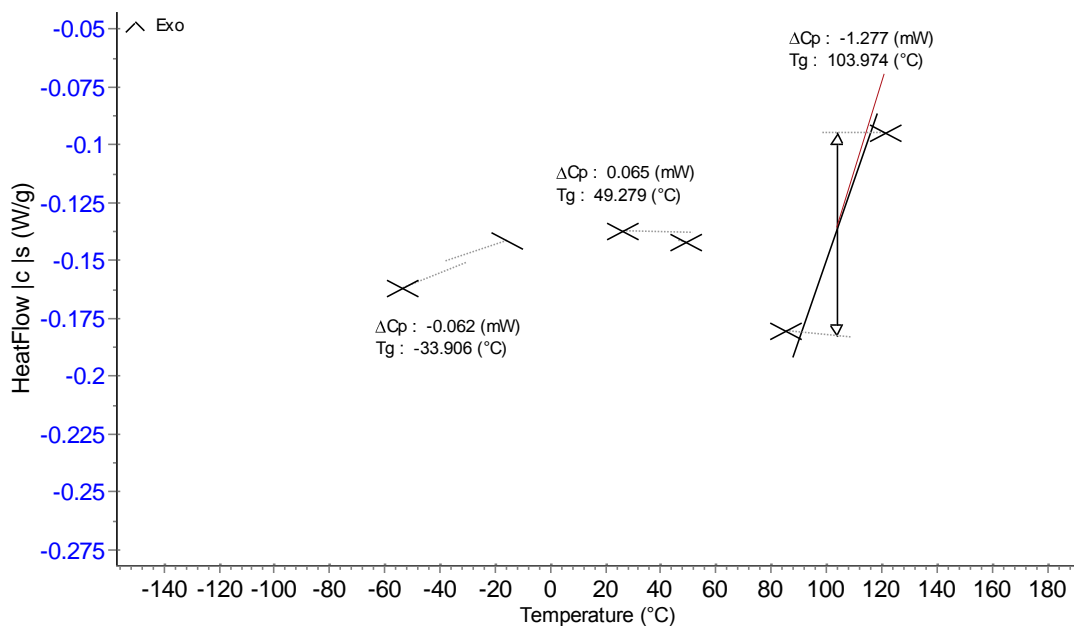
55. ábra. Tiszta LDPE, MMA-tal kezelt LDPE és tiszta PMMA mikroszondás vizsgálati eredménye



Differenciális Páztázó Kalorimetriás (DSC) vizsgálat eredményei

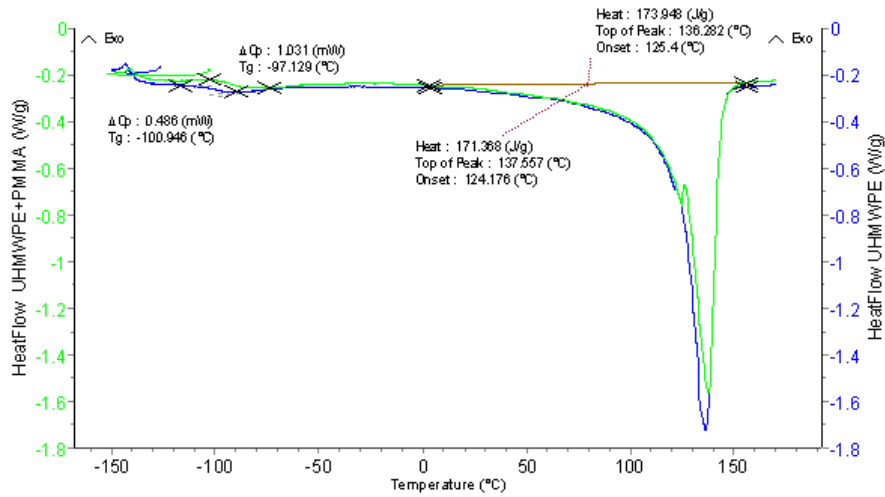
A DSC vizsgálatokkal követhetők a műanyagokban lejátszódó különböző termodinamikai és relaxációs átmenetek. Blendek esetében a DSC vizsgálattal meghatározhatjuk az üvegesedési hőmérsékletek eltolódásával, hogy a komponensek között fellép-e elegyedés.

Az alappolimerek T_g -je között 200°C különbség van, ami bőven elegendő ahhoz, hogy a két komponens üvegesedési hőmérséklete megkülönböztethető legyen. Azonban a PMMA T_g -je 104°C -on található, ami már belesik a PE-k olvadási csúcsába, így a PE-k T_g értékének elmozdulását kell figyelniük.

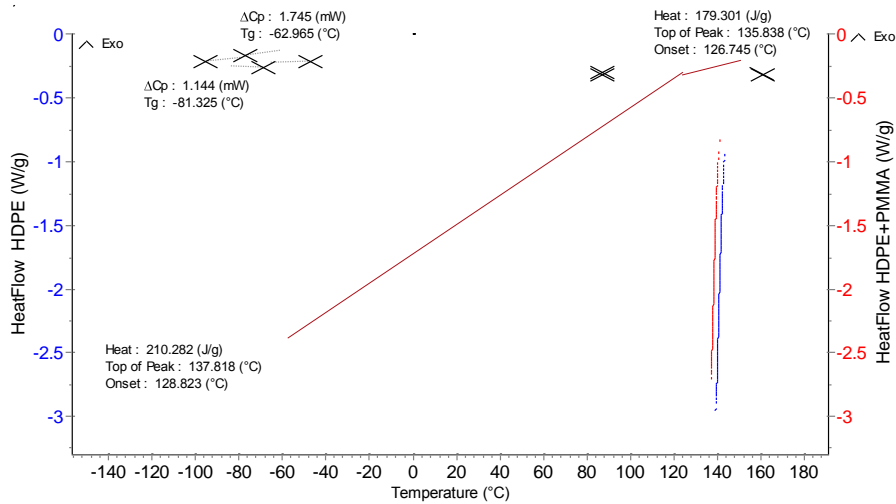


56. ábra. Az általam használt polimerizált Norsocryl MAM DSC termogramja

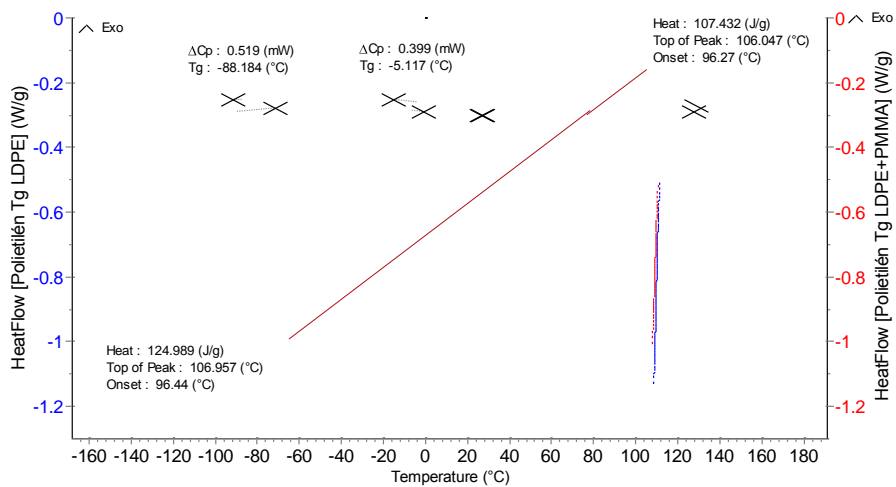
Az 56. ábrán a keverékekben alkalmazott PMMA DSC felvétele látható. Az alkalmazott PMMA T_g je 104°C , β relaxációs átmenete -34°C , szekunder β relaxáció 49°C .



57. ábra. A préselt UHMWPE és az MMA-val kezelt UHMWPE DSC termogramja



58. ábra. A préselt HDPE és az MMA-val kezelt HDPE DSC termogramja



59. ábra. A préselt LDPE és az MMA-val kezelt LDPE DSC termogramja



Ha összevetem a tiszta polietilén alapanyagok T_g -jét a PMMA -t tartalmazó keverékekkel, azt tapasztaltam, hogy az UHMWPE és az LDPE esetében a magasabb hőmérsékleti tartomány felé tolódtak el, míg a HDPE esetében a T_g a negatív hőmérsékletek felé.

17. táblázat. A DSC termogramokból kapott üvegesedési hőmérséklet értékek tiszta és 20% PMMA-t tartalmazó keverékek esetén.

	T_g °C	MMA-val kezelt PE T_g °C	PMMA T_g °C
LDPE	-88	-5	104
HDPE	-63	-81	104
UHMWPE	-100,9	-97,1	104

A HDPE esetében valószínűleg szételegyedés következett be. Míg a másik két esetben tényleges elegyedés figyelhető meg. Az LDPE sok harmadrendű C atomot tartalmaz, ahová a MMA mono- és polimerek könnyen rá tudnak csatlakozni a sugárkezelés során. A nagyenergiájú sugárzás hatására a terciér atomoknál a lánc könnyen felszakadhat. Az UHMWPE esetében pedig a nagy reakciókészség következtében a nagy energiájú sugárzás által leszakított H atomok helyére kapcsolódnak a mono- és polimer MMA/PMMA molekulák. Ténylegesen ojtás következik be.

A kristályos anyagmennyiség meghatározásához a 293 J/g hőmennyiség értéket használtam.

18. táblázat. A tiszta és 20% PMMA-t tartalmazó keverékek kristálytartalma DSC vizsgálat alapján

	Tiszta anyag		20% MMA-val kezelt minta		
	Olvadáshő (J/g)	Kristálytartalom (%)	Várható kristálytartalom, az eredeti 80 %-a (%)	Olvadáshő (J/g)	Kristálytartalom (%)
LDPE	125,00	42,66	34,13	107,43	36,66
HDPE	210,28	71,77	57,42	179,3	61,2
UHMW-PE	173,95	59,37	47,50	171,37	58,48



A kapott kristályos anyagmennyiség az UHMWPE esetében szinte alig változott miközben a keverék csak 80%-ban tartalmaz PE-t. A MMA monomerek méretük folytán az UHMWPE amorf fázisában férnek el, az UV sugárzás hatására itt polimerizálódtak. A kifelé irányuló diffúzió lassabban ment végbe, mint a polimerizáció, ezáltal az UHMWPE amorf részei és a PMMA fizikailag egymásba gabalyodtak. A préselés során felmelegített anyagban a kristályos fázisok így nagyobb mennyiségben tudtak rendeződni, ugyanis a „hibás”, elágazó molekularészeket a PMMA összetartotta a molekulákban, a nagyenergiájú sugárzás pedig szükségszerűen kotérhálósította a két polimert. Erre, azaz nagyobb molekulákra utal a megnövekedett T_g . A nem összeférhető polimereket tehát sikerült egymásba elegyíteni.

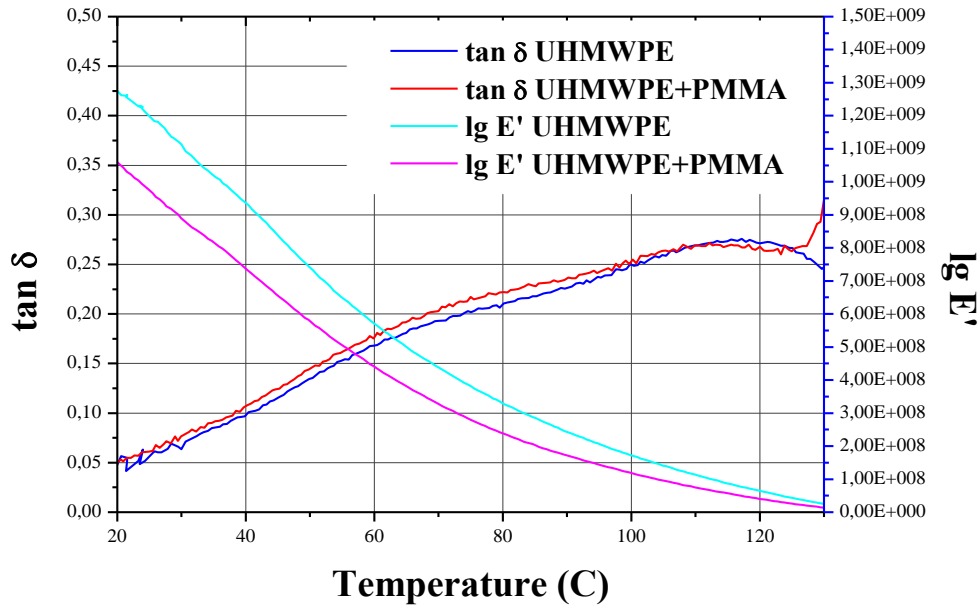
Az LDPE molekulái szintén összekapcsolódtak a PMMA molekulákkal a molekulák mérete ugyanis jócskán megnövekedett, de az alapján kismértékű kristályosság értéke csak alig növekedett.

A HDPE esetében ezek a folyamatok csak nehézkesen mennek végbe, ebben az esetben sem a kristálytartalom növekedése, sem az elegyedés nem figyelhető meg.



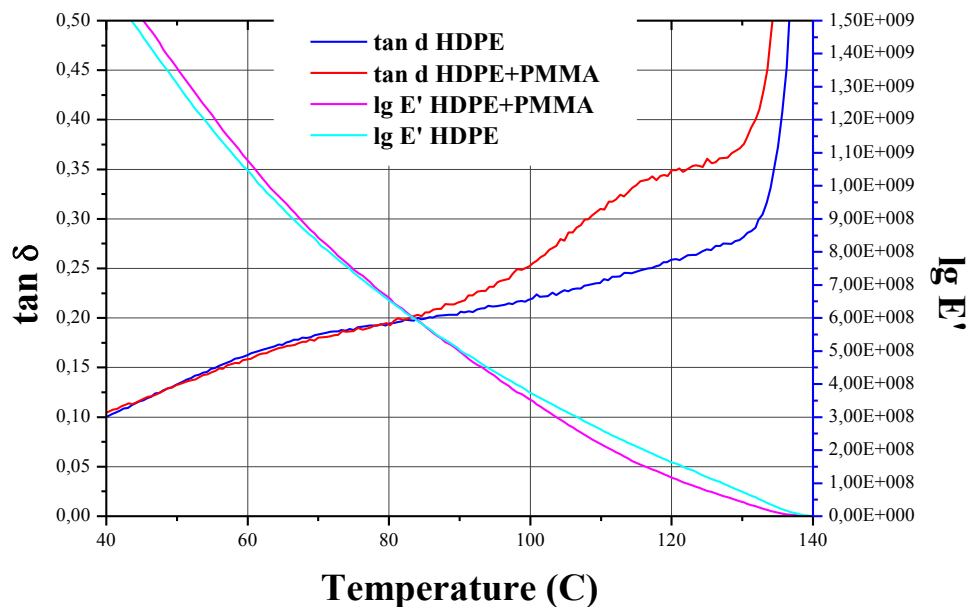
Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA) eredménye

A vizsgálatok során a rugalmassági modulusz E' , illetve a veszteségi tényező ($\tan\delta$) változását mértük a hőmérséklet függvényében.



60. ábra. A MMA-val kezelt és tiszta UHMWPE DMA görbéje

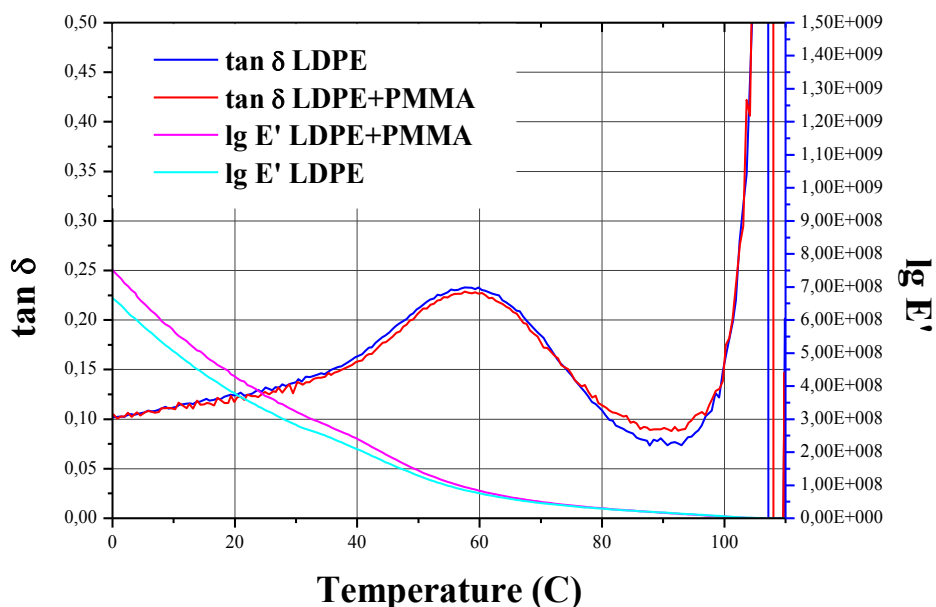
Az UHMWPE esetében a rugalmassági modulus értéke kisebb a MMA-val kezelt minta esetében, mint a tiszta UHMWPE-é. Tehát az anyag rugalmasabban viselkedik, ha PMMA-t tartalmaz



61. ábra. A MMA-val kezelt és tiszta HDPE DMA görbéje



A HDPE esetében a rugalmassági modulus értéke a MMA-val kezelt anyagnál alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb. 80°C fölött azonban az UHMWPE-hez hasonlóan a MMA-val kezelt minta rugalmasabban viselkedik a tiszta UHMWPE-nél.



62. ábra. A MMA-val kezelt és tiszta LDPE DMA görbéje

AZ LDPE esetében a MMA-val kezelés az anyag ridegkedését, felkeményedését okozza.

19. táblázat. A tiszta és 20% PMMA-t tartalmazó keverékek olvadás pontja DMA vizsgálat alapján

	T_m °C	MMA-val kezelt PE T_m °C	PMMA T_m °C
LDPE	107,05	106	180
HDPE	138	136	180
UHMWPE	137,5	135,65	180

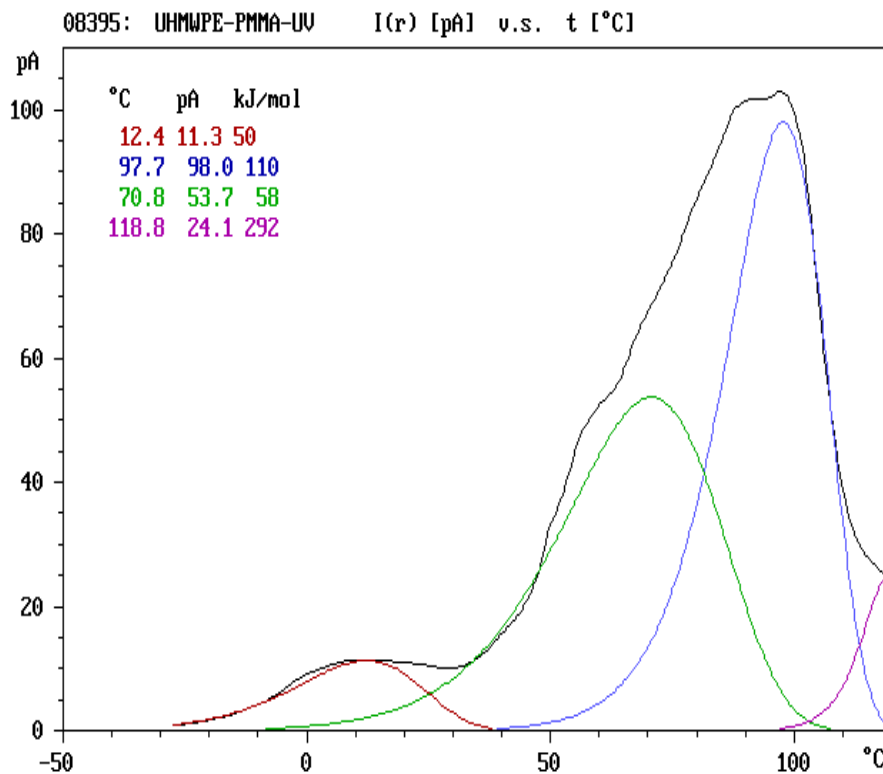
Az olvadáspont mindhárom PE esetében csökkent az MMA-val történt kezelés után.



Depolarizációs Spektroszkópiás vizsgálat eredményei (TSD)

Ennél a vizsgálatnál a PE általában a 0-120°C tartományban nem ad jelet, tehát valószínű, hogy az alkalmazott UHMWPE tartalmaz valamilyen poláris módosító polimert.

Az elvégzett mérések alapján mennyiségi következtetéseket nem tudtam levonni. A felbontott görbe alapján, amely a 63. ábrán látható, azonban egyértelműen meghatározható a PMMA-ból keletkezett térhálós polimer jelenléte a PE szövetszerkezetében.



63. ábra. A vizsgált minta összefoglaló TSD görbéje az egyes komponensek aktiválási energiájával

A PE-re jellemző csúcs területe a MMA-val történt kezelés hatására csökkent, miközben a PMMA-ra jellemző csúcs a kis anyagmennyiség ellenére határozottan megjelenik.

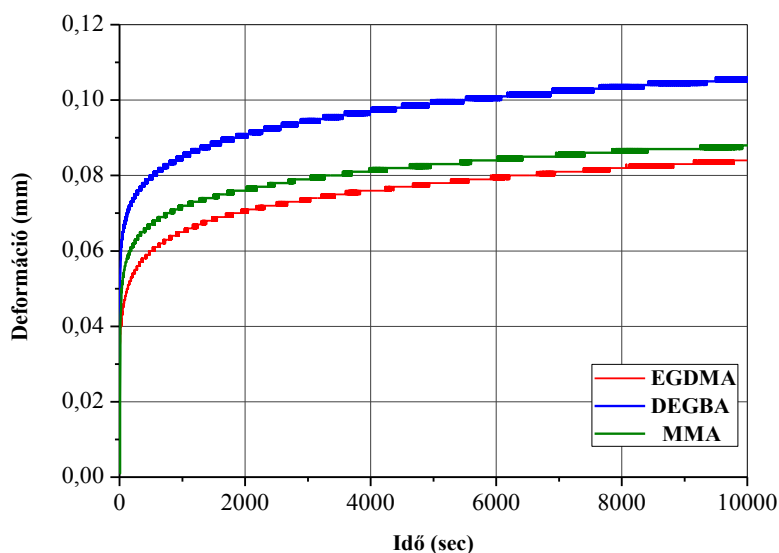


7.3. Az elvégzett tribológiai vizsgálatok

Pin-on-Disk (POD SZIE)

A penetrációs minták tribológia méréseit Triboteszter berendezésen végeztem. A vizsgálatokhoz 6 mm átmérőjű, 15 mm magas hengeres próbatesteket készítettem esztergálással. A penetrálás után 20 kGy elektronsugárzással térhálósítottam.

A Triboteszter befogó fejébe egyesével helyeztem be az előkészített hengereket. A henger aljától 1 mm-re furatot készítettem, amely segítségével a minta hőmérsékletének változása is detektálható volt. Ennél a berendezésnél a mozgó alkatrész a koptató tárcsa, amely rozsdamentes acélból készült. A tárcsa felületét frissen políroztam és megmértem a felületi érdességét a kopásvizsgálat előtt és után is.



64. ábra. A különböző akrilátokkal kezelt minták tribológiai görbéi

A mintákon először 120 N terheléssel 0,1m/s kerületi sebességgel 10.000 sec-ig kopás vizsgálatokat végeztem, majd szintén 10.000 sec időtartamig statikus deformáció vizsgálatokat végeztem, a két mérés különbségeként a valódi deformáció értékét is meg tudtam adni, ezeket a következő ábrán mutatom be.

20. táblázat. A 10.000.-ik másodperchez tartozó deformáció értéke

10.000 sec	Chirulen	MMA	EGDMA	DEGBA
Kopási deformáció	0,103	0,088	0,084	0,105
Statikus deformáció	0,067	0,074	0,081	0,085
Különbség	0,036	0,014	0,003	0,020



A 20. táblázat a tribológiai vizsgálatok eredményeit összefoglalva tartalmazza.

A fenti görbe és a táblázat adataiból jól látható, hogy a legkisebb deformációkat az MMA-val és az EGDMA-val kezelt Chirulen mintáknál tapasztaltam.

Pin-on-Disk (POD ME-PMTSZ)

A CSM gyártmányú pin-on-disk berendezésén is elvégeztem a méréseket. A vizsgálatokhoz 55 mm átmérőjű és 5 mm vastag korongokat készítettem, melyeket tömeg-állandóságig tiszta monomerbe áztattam, majd nagy energiájú sugárzással polimerizáltam, térhálósítottam. A vizsgálat során a berendezés az ébredő súrlódó erőt folyamatosan regisztrálta, a deformációt utólag határoztam meg. A mérések száraz körülmények között, kenés alkalmazása nélkül kerültek kivitelezésre. A kapott eredményeket a 21. táblázatban foglaltam össze.

21. táblázat. A pin-on-disk rendszerű mérés eredményei

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

Pin-on-disk (POD KFKI)

A MetriMed Kft. által készített 10 mm átmérőjű, polírozott mintákat 168 órán át MMA-ban áztattam, majd UV szekrényben 15 perc alatt polimerizáltam a MMA-ot, végül a nem áztatott mintákkal együtt az Agroster Kft.-nél 20 kGy gamma sugárkezelésen esett át.

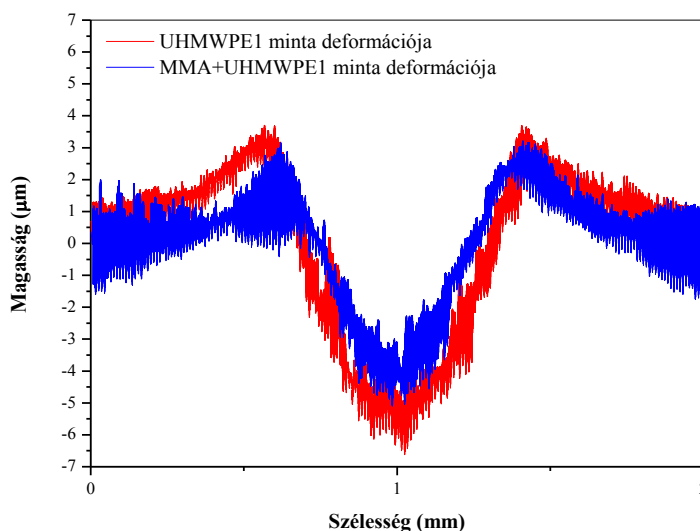
A deformálódott profilokból számítottam ki a deformálódott térfogatokat. Az eredményeket az 22. táblázat tartalmazza.

Az eredmények alapján a deformációval szembeni legnagyobb ellenállást a MMA-val itatott minták mutatják, ez mind a deformálódott térfogatból, $4,58 \cdot 10^{-4}$ mm³ helyett $3,38 \cdot 10^{-4}$ mm³, mind a koptató fej maximális benyomódási mélységéből látható 3,745 mm helyett 3,07 mm. A mérési görbéket és a mikroszkóppal készült felvételeket a melléklet tartalmazza.



22. táblázat. A tribológiai mérés eredményének kiértékelése

	Mért terület (μm^2)	Számított deformálódott térfogat (mm^3)	μ - Állandósult súrlódási együttható	A koptatófej maximális benyomódási mélysége (mm)
UHMWPE1	4,6129	5,21E-04	0,12	3,8
UHMWPE2	3,5925	4,06E-04	-	3,74
UHMWPE3	3,9551	4,47E-04	0,11	3,7
MMA+UHMWPE1	2,9983	3,39E-04	0,07	3,05
MMA+UHMWPE2	3,2434	3,67E-04	0,09	3,12



65. ábra. Az UHMWPE1 és az MMA+UHMWPE1 minták deformációjának profilometriás mérési eredménye

A 65. ábrán látható, hogy az MMA-val történt kezelés hatására hogyan csökken a deformáció a POD vizsgálat során.

Szintén ezen a berendezésen került sor a 20% PMMA-t tartalmazó LDPE, HDPE és UHMWPE minták összehasonlító vizsgálatára ugyanilyen beállítások mellett.

23. táblázat. A pin-on-disk rendszerű mérés eredményei

1000 m	UHMWPE		HDPE		LDPE	
		+MMA		+MMA		+MMA
Deformálódott térfogat (mm^3)	0,06	0,03	1,92	1,24	6,67	4,12



Kereszt-nyírásos koptatás (CSW SZIE)

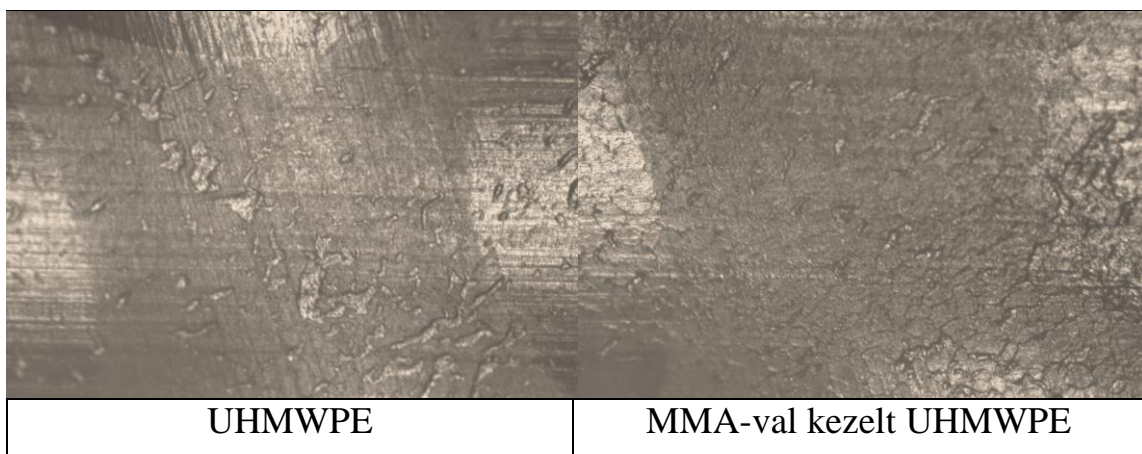
A csípőszimulátorra leginkább hasonlító kereszt-nyírásos koptatási eljáráshoz a 20m/m % MMA-tal kezelt préselt mintákból 20*20 mm-es négyzeteket vágtam ki.



66. ábra. UHMWPE minta a kereszt-nyírásos koptatás közben

A koptatás után a mintákról 200-szoros nagyításban fényképfelvételeket készítettem. A 66. ábra felvételein az egymásnak megfelelő keresztnyomatok egymás mellett figyelhetőek meg.

A MMA-tal kezelt mintán jellemzően kevesebb debris figyelhető meg ugyan olyan körülmények között végzett koptatás során, mint a tiszta UHMWPE felszínén, valamint az orientáció sem annyira szembeötlő a MMA-val kezelt minta felületén, mint a normál UHMWPE esetében. Ez valószínűleg nagyobb rugalmasságra, kisebb plasztikus deformációra utal.



67. ábra. A minták felülete a kereszt-nyírásos koptatás után



Az 5. és 6. melléklet tartalmazza az unidirekcionális és a kereszt-nyírással koptatás mikroszkópos felvételeit, melyeken jól láthatóak a normál UHMWPE esetében a debriserek.

7.4. A PMMA kezelés felületérdességre gyakorolt hatása

Az UHMWPE protézisek kapcsán orvosok részéről időről-időre felmerülő kérdés, hogy a protézis felülete egyenletesen csillogjon. A METRIMED Kft-től kaptam négy különböző mértékben megmunkált tibia platót. A mintákon felületi érdesség mérést végeztem íves felületen lehetőség szerint a legmélyebb ponton át, majd az új monomeres kezelés után megismételtem a felületi érdességmérést.

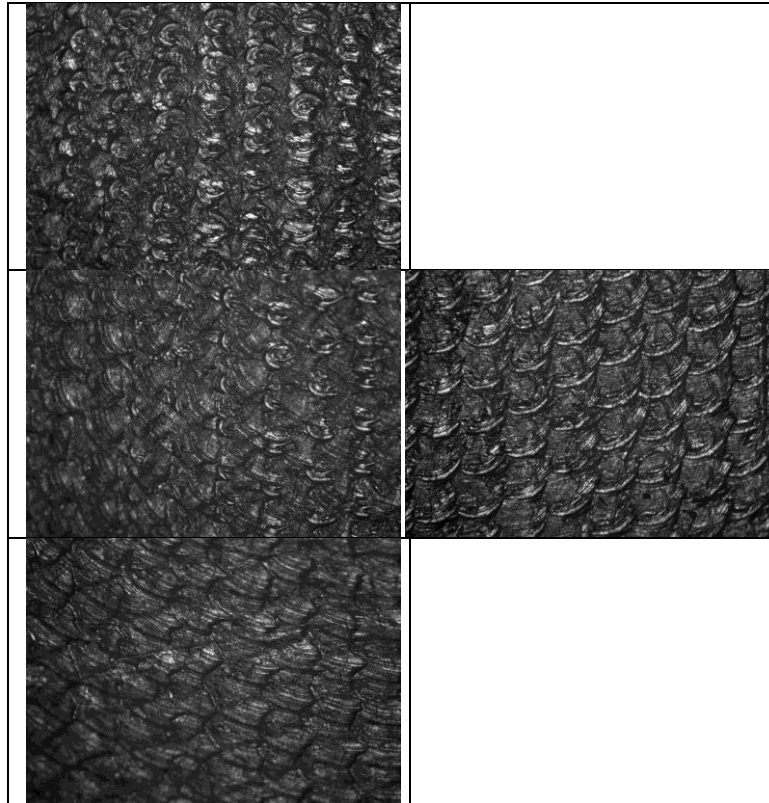
Az első felületi érdességmérés után több mint egy hetes, monomerben való áztatás után a mintákat 1,5 órára UV lámpa alá helyeztem. Az áztatás előtt és az UV kezelés után tömegméréssel ellenőriztem a tibiák monomer felvételét. A mérési eredményeket a 24. táblázat tartalmazza.

A tibiákban kis üreg található ezt minden esetben teli töltöttem monomerral az UV kezelés elején.

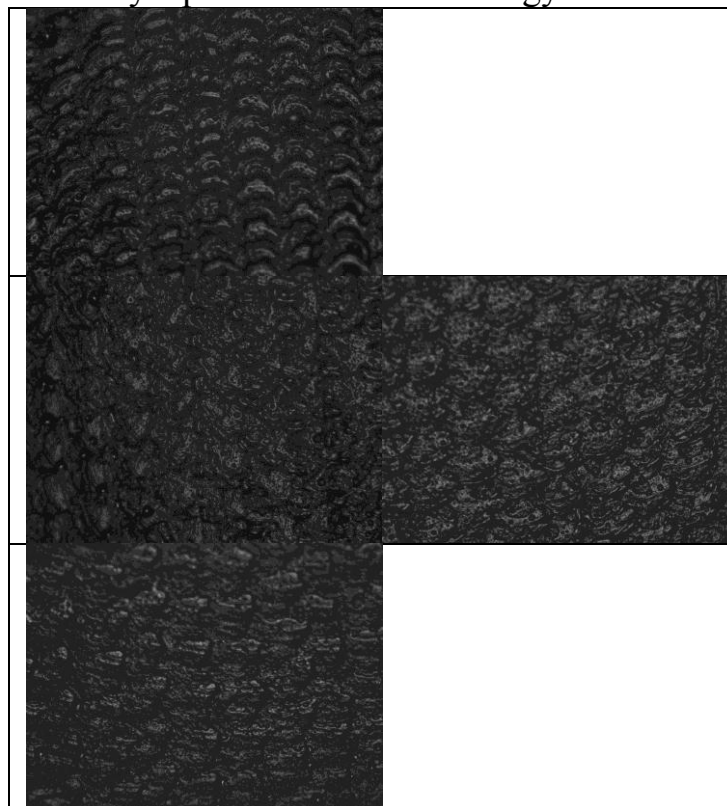
24. táblázat. A monomeres kezelés során mért tömegek

A tibia száma	Tömeg (g)	Kezelés utáni tömeg (g)	Felvett monomer (g)
1	68,707	69,291	0,584
2	39,991	40,295	0,304
3	34,096	34,390	0,294
4	23,250	23,600	0,350

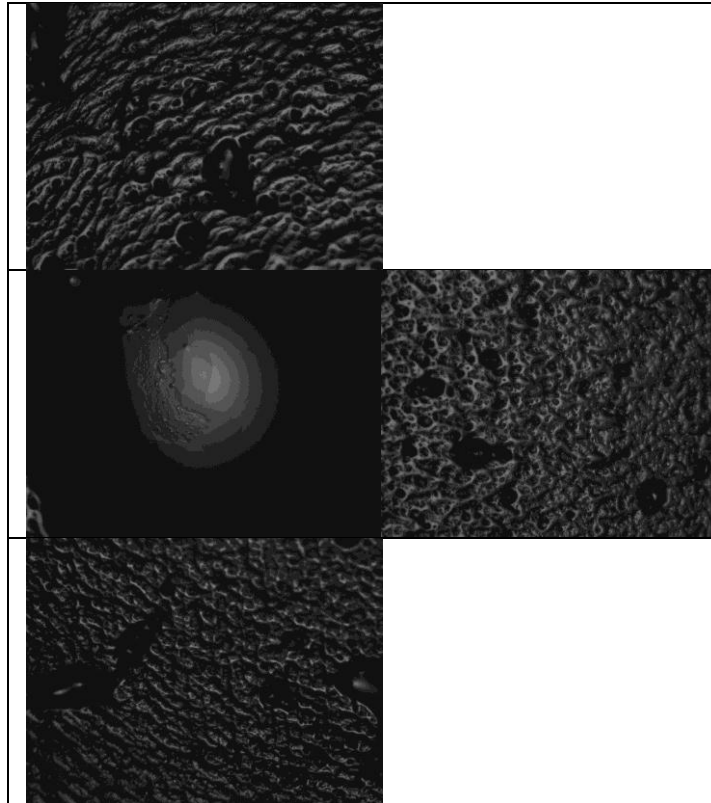
A mérési eredmények alapján a tibia működő felszínén a kezelés hatására nem, illetve csak kismértékben javul a felületi érdesség, az eredmények a 7. mellékletben találhatóak. A minták felszínét Carl Zeiss sztereo mikroszkóppal 200X-os nagyításban is vizsgáltam és felvételeket készítettem. A felvételeket rendre a legmélyebb ponton, a legmélyebb pont felett, tőle jobbra és alatta 5 mm-rel készítettem. Az optikai mikroszkóppal készült felvételeket a 68-70. ábrák mutatják be.



68. ábra. Az eredeti felszín optikai mikroszkóppal készített fényképfelvételei 200X-os nagyításban



69. ábra. A monomerrel és UV lámpával kezelt szárazra törölt felszín optikai mikroszkóppal készített fényképfelvételei 200X-os nagyításban



70. ábra. A monomerrel és UV lámpával kezelt felszín optikai mikroszkóppal készített fényképfelvételei 200X-os nagyításban

A 70. ábrán látható, hogy történt optikai változás a tibia felszínén és ez még szembeötlőbb, ha a 71. ábrán is látható módon nem töröljük le a tibia monomerrel kezelt felszínét, de ebben az esetben, mivel még nem történt meg az elektronsugár kezelés, a műanyag felszíne ragadós maradt a monomerek és oligomerek miatt és ez zavarta/megakadályozta a felületi érdesség meghatározását, mert beleragadt a mérőfej. A 71. ábrán látható, hogy oligomer csepp maradt vissza a tibia felszínén.

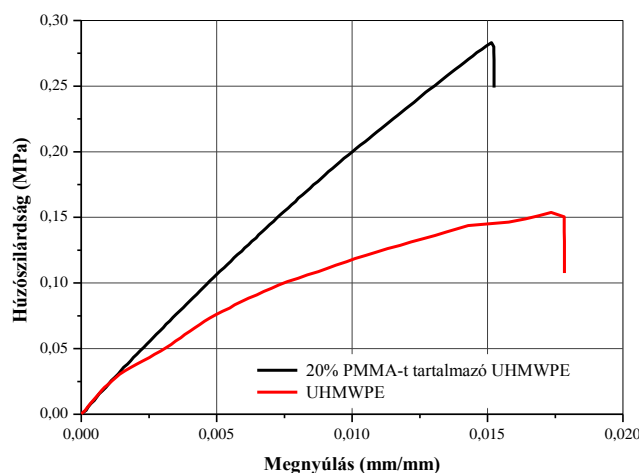


71. ábra. Tibia a monomeres és UV kezelés után



7.5. Csontcementtel végzett ragasztási szilárdság vizsgálat

A csontcementtel végzett 20% PMMA-t tartalmazó és tiszta UHMWPE ragasztási szilárdsági görbéje a 72. ábrán látható. Jól látható, hogy a 20 % PMMA-t tartalmazó minta ragasztott kötésének leválasztásakor majd kétszer akkor a feszültség ébred.



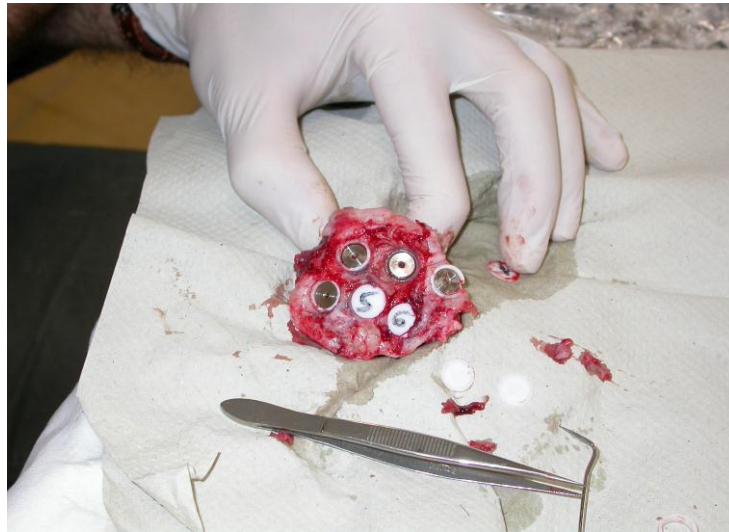
72. ábra. A tiszta és a 20% PMMA-t tartalmazó UHMWPE CEMEX csontcementtel történő ragasztott kötésének görbéje

7.6. Biológiai vizsgálat eredménye

A kísérleteket a Szegedi Tudományegyetem ÁOK Sebészeti Műtéttani Intézetében, Fogorvostudományi Karán és Mérnöki Karán folytak. A klinikai beültetéseket 2010.12.14 és 2011.01.14 között történtek kilenc vietnámi csüngőhasú (27-37 kg, 4 nőstény és 3 hím) sertésen. Sertésenként általában 6-7 korong került beültetésre.

A műtéti terület előkészítése, subcutan rétegek és a periosteum feltárása után ki a koponyacsontban speciális fészekfúróval 6 csontfészkek kerültek kialakításra. A korongokat és a teflon sapkák ezekbe a furatokba kerültek. A teflon gyűrű és a sapka, a nem kívánt területek becsontosodását akadályozta meg. A periosteum összevarrása után a sebzárás, a seb ellátása és kötözése történt meg. A Műtéti jegyzőkönyvek tartalmazzák a műtét előkészítését, a műtét menetét, a narkózishoz, fájdalomcsillapításhoz és antibiotikus védelemhez használt szereket és ezek beadásának időpontját

30 napos gyógyulási (osszeintegrációs) időszak után történt a próbatesteket tartalmazó csontfészkek feltárása. A csontfészkek helyének feltárása után a koponyacsont eltávolítása következett. A feltárt területen semmilyen gyulladás nem volt tapasztalható.



73. ábra. Csontblokk a beépült próbatestekkel



Összefoglalás

Habár az UHMWPE önmagában is kiemelkedő kopási tulajdonságokkal rendelkező biokompatibilis anyag, a világon számos kutatás és fejlesztés foglalkozik ezen protézisanyag élettartamának hosszabbítási lehetőségeivel.

Az új protézisanyagokkal szemben a következő elvárásokat állították fel:

- legyen biokompatibilis,
- csökkenjen a kopása,
- kevesebb debris keletkezzen,
- miközben nem romlanak a mechanikai tulajdonságai.

Első lépésben megpróbáltam felderíteni a csípőprotézisek kopás mechanizmusát. Ehhez a MetriMed Kft. által 2003 és 2006 között visszahívott csípőízületi protéziseket használtam, ezeken 3D berendezésen torzulásmérést végeztem. Az általam kidolgozott eljárás kapott eredményei alapján világossá vált, hogy férfiak és nők esetében a torzulás jellegzetes eltérést mutat. A férfiak esetében inkább mélyül a vápafej ürege, míg nők esetében kiszélesedik a fej nyílása és anyagtöbblet figyelhető meg a mélyebb rétegben. A vápa torzulása tehát nem is annyira kopási, mint inkább kúszási jelenség.

Második lépésként egy új anyag kifejlesztésébe kezdtem, azon ötlet alapján, hogy a protézisbeépítéshez úgyis MMA monomer alapú ragasztót használnak. Ezért vizsgálni kezdtem a két anyag kölcsönhatását, egyszerűen a folyékony MMA monomerbe áztattam az elkészült UHMWPE vápát. Az MMA monomerbe áztatott minták tömege megnövekedett, miközben a méretük nem változott. Az MMA mellett más hasonló akrilát monomereket (DEGBA, EGDMA) is kipróbáltam. A folyékony monomerek megkötéséhez a protézis sterilizálására használt nagy energiájú sugárzás polimerizáló, térhálósító hatását használtam ki.

Szerkezetvizsgálati módszerekkel megpróbáltam feltárni a keletkezett anyag struktúráját. Az UHMWPE a MMA-ból abszorbeáltam a legtöbbet, ezért ezen minták szerkezetvizsgálati eredményei bizonyultak a leginformatívabbnak. A RAMAN, SEM és FTIR vizsgálatok bebizonyították, hogy a PMMA az UHMWPE amorf fázisába épül be és az anyagban gradiens réteget képez.

Ezután kezdtem el vizsgálni e réteg tulajdonságjavító hatását. Ehhez POD rendszerű különböző koptató berendezéseket használtam. A többféle vizsgálattal végzett mérési eredmények azt mutatták, hogy az unidirekcionális POD vizsgálatok esetében a kikopott térfogat 30-35 %-kal csökkent.



A felületi réteg jobb vizsgálhatósága érdekében por alapanyagból 20 m/m % MMA tartalmú keveréket készítettem másik két PE típusból is. Az így elkészített mintákon DMA és DSC vizsgálatokat végeztem, melyek bebizonyították, hogy az UHMWPE és PMMA molekulák között kötések alakulnak ki, tehát ko-térhálós szerkezet keletkezik. Ezeken a mintákon a csípőszimulátorokkal végzett vizsgálathoz leginkább hasonlító kereszt-nyírásos koptatási eljárás igazolta, hogy sokkal kevesebb leváló darabka, azaz debris keletkezik a MMA-val való kezelés hatására.

Összességében, tehát sikerült megállapítanom, hogy a csípőízületi protézisek deformációjának jellege a páciensek nemétől függő. Férfiaknál a fej szinte befürja magát a protézisbe, nőknél plusz felrakódások tapasztalhatóak és a vápa mintegy kilöki magából a fejet. Tehát a vápa deformációja közben az emberi szervezetben jelentős plasztikus deformáció tapasztalható.

A szilárd UHMWPE-t MMA monomerbe áztatva kialakítható egy közel 0,1 mm vastagságú, átlag $1,2 \text{ mg/cm}^2$ koncentrációjú, kívülről befelé csökkenő PMMA tartalmú polimer tartomány – gradiens réteg.

Szerkezet vizsgálati módszerekkel sikerült igazolnom a PMMA beépülését az anyagba. Az általam kifejlesztett új UHMWPE-PMMA ko-térhálós anyag esetében a PMMA az UHMWPE amorf fázisába épül be.

Az elvégzett POD és kereszt-nyírásos koptatási mérések alapján kijelenthető, hogy az új gradiens anyag kopási tulajdonságai jobbak az eredeti UHMWPE anyagénál. A keletkezett debrisek mennyiségét sikerült csökkenteni, miközben az anyag biokompatibilis maradt. A keletkezett kopásnyomok arra utalnak, hogy az új kotérhálós polimer rugalmasabb viselkedésű az UHMWPE-nél.



Summary

Although UHMWPE in neat form already possesses excellent wear properties besides its biocompatibility, there are significant research efforts to improve its lifetime under in vivo conditions.

The following requirements are defined for medical applications:

- biocompatibility
- enhanced wear resistance
- limited debris formation
- while maintaining mechanical properties.

During my research I started out with mapping and understanding the mechanism of failure (wear). I was provided with extracted implants manufactured by MetriMed Ltd. from revision surgeries between 2003 and 2006. Using a touching 3D coordinate measuring device I have determined the geometry distortion of the acetabular cups. Evaluating the collected data indicated significant differences on the distortion phenomenon between male and female samples. For male patients the main distortion of the acetabular cups occurs at the middle, the depth of the cavity increases. For female patients on the other hand the depth of the cavity decreases while its radii at the rim area increase forcing the stems head out of its place. The results also showed that failure is less of the result of wear than creep and deformation.

To improve the lifetime of the material the research continued on developing new material containing acrylate type components as the bone cement used during operations as also a methylmethacrylate polymer system. The work started out on the evaluation of the interactions between the two used materials. UHMWPE samples were submerged in acrylate type (MMA, EGDMA, DEGBA) monomers and the absorbed amounts were determined via weighting and size determination. The system was fixated using high energy radiation also used as sterilization.

Multiple methods were used to determine structure of the obtained material. Since the UHMWPE absorbed the MMA best I used this system for the structure investigations as it was assumable the most representative of all. RAMAN, SEM and FTIR measurements were used to prove the presence of a PMMA gradient layer at the edge of the UHMWPE sample. The PMMA was included in the amorphous phase of the ethylene polymer. Mechanical tests to evaluate the wear resistance were also carried out. Using unidirectional POD wear tribological tests it has been found that the volume of the wear path has decreased 30-35 % compare to the neat samples.



Powder samples with increased MMA content (up to 20%) were prepared using soaking, high energy polymerization and hot pressing to improve the sensitivity of the tests. Similar samples were prepared using other polyethylene types like HDPE and LDPE. DMA and DSC measurement carried out of the samples indicated the presence of a graft copolymeric system between the UHMWPE and PMMA molecules with some crosslinks. Using Cross Shear wear tribological tests, – these more closely simulate the actual conditions of the hip movements – we have noticed a significant decrease in debris formation for the treated samples.

All in all following conclusions can be drawn; the failure trough deformation is different for male and female patients. In the case of males the head digs itself into the bottom of the cup causing the most distortion of the bottom. For females the cups rim opens up the radius increases, at the same time material is transferred to the bottom literally popping the head out of the cup. Significant plastic deformation can be measured on the removed samples.

Submerging UHMWPE into MMA an approximately 0.1 mm thick layer with an average concentration of 1.2 mg/cm^2 can be prepared. The layer shows gradient properties as the PMMA concentration decreases with depth. The used methods support the incorporation of PMMA into the amorphous phase of the UHMWPE as a slightly crosslinked graft copolymer.

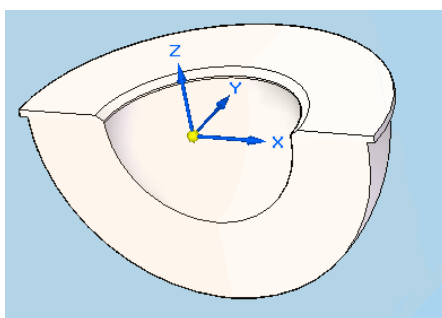
Both tribological measurements – unidirectional POD and Cross Shear Wear method – indicate improved properties compared to neat UHMWPE material. The amount of debris was successfully decreased by maintaining biocompatibility. Wear paths indicate a more elastic and less plastic behavior for the modified polyethylenes compared to the unmodified ones.



Új tudományos eredmények

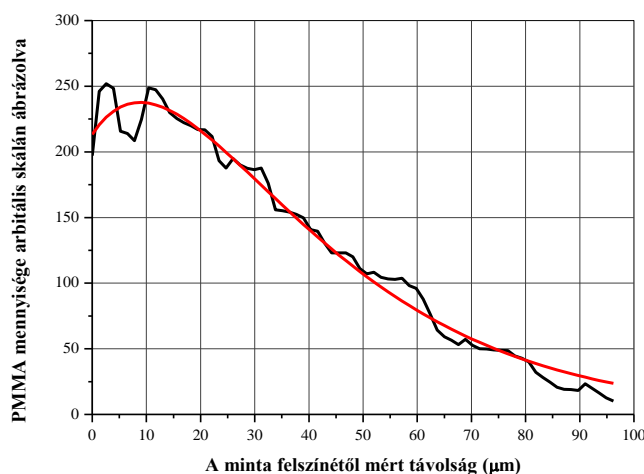
1. tézis

A revíziós csípőprotézisek 3D vizsgálatával igazoltam, hogy a csípőprotézis *in vivo* tönkremenetelét az UHMWPE anyagból készült vápa geometriájának jellegzetes deformációja kíséri. Ez a deformáció összefügg a páciens nemével. Férfiaknál a -Z irányú deformáció a jelentősebb, mintegy 10–15 % a fej szinte befűrja magát a protézisbe, nőknél a vápa nyílásánál jelentősebb az X–Y irányú deformáció: 5–10 %, míg a -Z irányban plusz felrakódások tapasztalhatóak és a vápa mintegy kilöki magából a fejet.



2. tézis

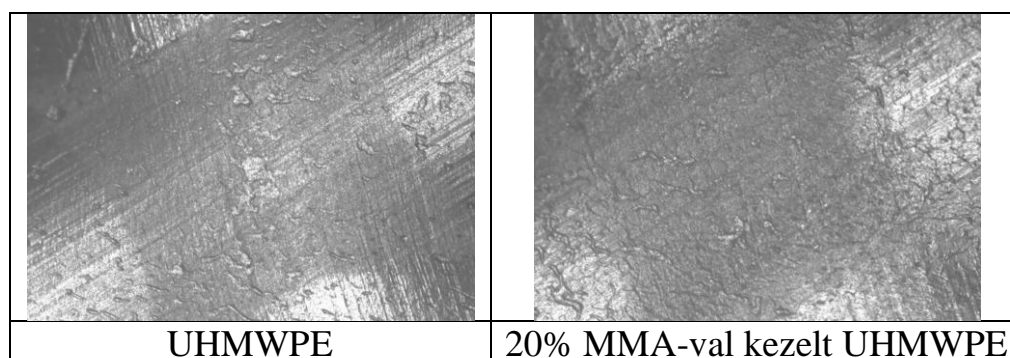
A szilárd UHMWPE felületi rétegében szobahőmérsékleten, 168 órán át tiszta MMA monomerbe áztatással, majd az azt követő nagyenergiájú sugárzással iniciált, gyökös polimerizációval kialakítható egy közel 0,1 mm vastagságú, átlag 1,2 mg/cm² koncentrációjú, méretváltozást nem okozó, kívülről befelé csökkenő PMMA tartalmú polimer tartomány – azaz gradiens réteg. Ez egy új polimer alapú gradiens réteg.





3. tézis

MMA in-situ polimerizációjának segítségével sikerült az UHMWPE-re ráójtott kopolimert előállítani. Ezáltal egy ko-térhálós szerkezetnek jön létre, amelynek hatására csökken az UHMWPE nagyenergiájú sugárzás okozta degradációja, továbbá a használat során csökken a debrisek száma.



4. tézis

Az új szerkezetű UHMWPE–PMMA felület POD rendszerű, acél ellentestet alkalmazó, unidirekcionális kopásállósága 30-35 %-kal jobb, mint az eredeti UHMWPE kopásállósága. A kereszt-nyírási koptatási eljárás során keletkezett nyomok mikroszkópos felvételei azt mutatják, hogy a MMA-tal kezelt minta esetében kevesebb leváló törmelék (debris) keletkezik.

5. tézis

Az UV sugárzással fixált, 20% MMA-t tartalmazó por PE mintákból préseléssel és nagy energiájú sugárzással próbatestek készültek. A minták DSC és DMA mérései alapján megállapítható, hogy az MMA-val kezelt PE-nek mind a T_g -je, mind a T_m -je eltolódik a tiszta PE-hez képest. Ez azt jelenti, hogy valamilyen közös struktúra alakul ki, bár a Flory–Huggins egyenlet alapján a két polimer közötti elegyedés nem számottevő. Az is megállapítható, hogy az üvegesedési hőmérséklet változása a különböző típusú PE-k esetében (LDPE, HDPE és UHMWPE) más és más – tehát az MMA elegyedésének mértéke függ a PE kristályosságától és molekuláris szerkezetétől. Az MMA-val való kezelés növeli az UHMWPE kristályossági hajlamát.



Hasznosíthatóság

A 3D-s mérések igazolták, hogy a férfiak és a nők esetében a más jellegű mozgás és terhelés hatására a csípőprotézisek másképpen deformálódtak, azaz javallott lehet a nemek szerint különböző geometriájú csípőízületi vágások gyártása, akár csak a térdprotézisek esetében.

Az előállított új kotérhálós UHMWPE-PMMA rendszer alkalmas hosszabb élettartamú ízületi protézis anyagának.

Az előállított új kotérhálós UHMWPE akrilát rendszerek alkalmasak lehetnek az UHMWPE kopásállóságának javítására bármely felhasználási területen



Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Cziel Györgynek és Dr. Marossy Kálmánnak munkám irányításukért, útmutatásukért, az értekezésem összeállításához adott segítségükért és baráti tanácsaikért.

Hálás köszönettel tartozom mentoromnak, Dr. Bárczy Pál tanár úrnak a sok segítségért, célirányos útmutatásáért és a dolgozat végső összeállításában nyújtott támogatásért.

Köszönettel tartozom kollégáimnak a Polimermérnöki Tanszék munkatársainak, hogy munkámban támogattak.

A Borsod-Abaúj-Zemplén Megyei Kórház orvosainak, köztük Dr. Róde Lászlónak és asszisztenseinek a revíziós vágók összegyűjtésében nyújtott segítségükért.

A Miskolci Egyetem Gépgyártástechnológia Tanszékének és Monostoriné Hörcsik Renátának a 3D mérésben nyújtott segítségükért. A Kompakt Gép Kft.-nek és Sándor Máténak a további 3D-s mérési lehetőségekért. A Modine Hungaria Kft.-nek és Sipeki Jánosnak a tibiák felületi érdesség mérésében nyújtott segítségéért.

A Dispomedicor Kft., a FEMA Kft. és az Agroster Kft. munkatársainak a sugarazásos kísérleteim során nyújtott segítségüket.

A Szatunaplex Kft.-nek és Novákné Rácz Ilonának a MMA monomerért. A BorsodChem ZRt. Fejlesztési és Alkalmazástechnikai Osztály munkatársainak a RAMAN vizsgálatokban nyújtott segítségükért és polarizációs mikroszkóppal készült felvételeikért. Dr. Marossy Kálmánnak a TSD vizsgálatok lehetővé tételéért.

A Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetének és Kovács Árpádnak a Scanning Elektronmikroszkópos vizsgálatban nyújtott segítségéért.

A FTIR, DSC és DMA vizsgálatok értékelésben nyújtott segítségükért Dr. Kollár Mariannak és Dr. Szabó Tamásnak.

A koptatási vizsgálatokban nyújtott segítséget az MFA Vékonyréteg-fizika osztályának, Dr. Lábár Jánosnak, Sáfrán Györgynek és Osváth Valériának valamint Szent István Egyetem Gépipari Technológiai Intézetének, Dr. Kalácsa Gábornak és Dr. Keresztes Róbertnek.

A Szegedi Tudományegyetem, ÁOK Sebészeti Műtéttani Intézetének, Fogorvostudományi Karának és Mérnöki Karának a biológiai vizsgálatokért.

Szeretném köszönetemet kifejezni a METRIMED Kft. minden munkatársának és Blaskovics Ferenc úrnak, Venglovecz Erzsébetnek valamint Kotormán Istvánnak a részemre nyújtott segítségükért, ötleteiket.

Szeretném megköszönni nővéremnek, Zsoldos Mariannának és vőlegényemnek, Chromy Zsoltnak türelmüket és szeretetüket, nélkülük ez a dolgozat nem jött volna létre.



Rövidítések jegyzéke

AMTI	Advanced Material Technology Incorporation
ASTM	American Society for Testing and Materials
DEGBA	Dietilén-glikol-bisz-allilkarbonát
DMA	Dinamikus Mechanikai Analízis
DSC	Differenciál Scanning Kalorimetria
EGDMA	Etilén-glikol-dimetakrilát
FDA	Food and Drug Administration
FGM	Funkcionálisan Gradiens-anyag
FTIR	Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkóp
GGYTTSZ	Gépgyártástechnológia Tanszék
HDPE	Nagy Sűrűségű Polietilén
ICI	Imperial Chemical Industries
ISO	International Organization for Standardization
KFKI	Központi Fizikai Kutató Intézet
LDPE	Kis Sűrűségű Polietilén
LLDPE	Kis Sűrűségű – Lineáris Polietilén
MDPE	Közepes Sűrűségű Polietilén
ME	Miskolci Egyetem
MFA	Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
MMA	Metil-metakrilát
ORKI	Orvos- és Kórháztechnikai Intézet
PC	Polikarbonát
PE	Polietilén
PET	Polietilén-tereftalát
PLAD	Pulsed Laser Ablation Deposition
PMMA	Polimetil-metakrilát
PMTSZ	Polmermérnöki Tanszék
POD	Pin-on-Disk
PP	Polipropilén
PS	Polisztirol
PVC	Polivinilklorid
RAF	Brit Király Légierő
SEM	Scanning Electron Mikroszkóp
SZIE	Szent István Egyetem, Gödöllő
TEP	Teljes Endoprotézis
UHMWPE	Ultra Nagy Molekulatömegű Polietilén
USA	Amerikai Egyesült Államok
USAXS	Ultra Kiszögű Röntgendiffakciós Spektrométer
UV	Ultraibolya
XLPE	Térhálós Polietilén



Ábrajegyzék

1. ábra. A polietilén molekula keletkezése	6
2. ábra. Egyetlen UHMWPE molekula konfigurációja [3].....	7
3. ábra. Kristályos lamellák az UHMWPE-ben (transzmissziós elektronmikroszkóp [3]).....	8
4. ábra. A por kúpszerű előrehaladása a szerszámban [12]	10
5. ábra. Alakos melegsajtolással készített térdprotézis és a sajtoló szerszám [3].....	12
6. ábra. Lineáris és térhálósított UHMWPE szerkezete [14]	14
7. ábra. A sugarazótartály felépítése	15
8. ábra. A DePuy Marathon [®] nevű UHMWPE-jének kopása [26].....	17
9. ábra. A Zimmer Longevity [®] nevű UHMWPE-jének kopása.....	17
10. ábra. Az α -tocopherol szerkezeti képlete[24]	17
11. ábra. Az α -tocopherolt tartalmazó UHMWPE vizsgálati eredményei.....	18
12. ábra. Csípőízület [33].....	20
13. ábra. A csípőízület cirkumdukciós mozgása [33]	21
14. ábra. Az ember ízületeinek helyes elhelyezkedése [36]	22
15. ábra. A P-típusú csípőízületi protézis fényképfelvétele.....	25
16. ábra. Kopott csípőprotézis vápa	28
17. ábra. A RAF 41. vadász-századának „Griffon-púpos” Spitfire Mk XII-esei kötelékeznek [44].....	29
18. ábra. A PMMA szemcsék újonnan és 10 év múltán [50]	30
19. ábra. Előkészített vápa a Renishaw mérőfej alatt	34
20. ábra. Z=0 érték helyzete a vápában.....	34
21. ábra. A kopásmérés elvi sémája.....	35
22. ábra. Sugáreltérés értéke egy adott Z érték esetén	35
23. ábra. Metil-metakrilát (MMA) monomer szerkezeti képlete (Mw= 102 g/mol) ...	37
24. ábra. Etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA) monomer szerkezeti képlete (Mw= 198 g/mol).....	38
25. ábra. Dietilén-glikol-bisz-allilkarbonát (DEGBA) monomer szerkezeti képlete (Mw=274 g/mol).....	38
26. ábra. Lágýítatlan és 10% dibutilftalát tartalmú PMMA depolarizációs görbéje. Elektrod: grafit [62]	41
27. ábra. Az ébredő feszültség a terhelő erő függvényében a különböző felfekvő felületek esetén.....	43
28. ábra. A gödöllői Szent István Egyetem Triboteszter elnevezésű tribológiai vizsgálatok elvégzésére kifejlesztett berendezése	44
29. ábra. A pin-on-disk rendszerű mérési elrendezés vázlata	45
30. ábra. Az MFA CSM tribométere	46
31. ábra. Ízületi protézisek esetén alkalmazható koptatási elrendezések.....	47
32. ábra. A SZIE háromtengelyű CNC berendezése.....	48
33. ábra PERTHOMETER M4Pi felület érdesség mérő berendezés.....	48
34. ábra A mérési hely bemutatása a tibia inzeren	49
35. ábra. Az UHMWPE által felvett monomerek tömegének változása az idő függvényében.....	50
36. ábra. UHMWPE PMMA ojtott polimerizációja	50
37. ábra. A 13-as jelű protézis vápa deformációja.....	54
38. ábra. A 15-ös jelű protézis vápa deformációja.....	55
39. ábra. A vápa legnagyobb deformációjának iránya.....	56
40. ábra. A vizsgált protézisek torzulásának átlagértékei	57



41. ábra. A férfiak protéziseinek deformációja különböző mélységekben	58
42. ábra. A nők protéziseinek deformációja különböző mélységekben.....	58
43. ábra. A kopott vágák átmérőjének változása a protézis élettartamának függvényében.....	60
44. ábra. A kopott vágák gömbösségének változása a protézis élettartamának függvényében.....	60
45. ábra. Kopott vágák átmérőjének és gömbösségének változása az élettartam függvényében férfiak esetében	61
46. ábra. Kopott vágák átmérőjének és gömbösségének változása az élettartam függvényében nők esetében	61
47. ábra. A MMA-val kezelt UHMWPE tömbanyag felszínének mélységi RAMAN spektruma.....	62
48. ábra. Az UHMWPE PMMA tartalmáról kapott hisztogram és a ráillesztett függvény	63
49. ábra. A PMMA mélységi koncentráció eloszlása az UHMWPE-ben.....	64
50. ábra. A MMA-val kezelt fólia minta mikroszkópos (10X és 20X) felvétele.....	65
51. ábra. PMMA-val kezelt fólia minta RAMAN spektruma tiszta UHMWPE-vel és PMMA-val együtt mutatva	65
52. ábra. Az MMA-val kezelt minta FTIR spektruma.....	66
53. ábra. PMMA-ba ágyazott PMMA-val kezelt polietilén minták SEM-mel készült felvétele.....	67
54. ábra. Tiszta UHMWPE, a MMA-tal kezelt UHMWPE, és tiszta PMMA mikroszondás vizsgálati eredménye	67
55. ábra. Tiszta LDPE, MMA-tal kezelt LDPE és tiszta PMMA mikroszondás vizsgálati eredménye.....	68
56. ábra. Az általam használt polimerizált Norsocryl MAM DSC termogramja.....	69
57. ábra. A préselt UHMWPE és az MMA-val kezelt UHMWPE DSC termogramja	70
58. ábra. A préselt HDPE és az MMA-val kezelt HDPE DSC termogramja	70
59. ábra. A préselt LDPE és az MMA-val kezelt LDPE DSC termogramja	70
60. ábra. A MMA-val kezelt és tiszta UHMWPE DMA görbéje	73
61. ábra. A MMA-val kezelt és tiszta HDPE DMA görbéje	73
62. ábra. A MMA-val kezelt és tiszta LDPE DMA görbéje	74
63. ábra. A vizsgált minta összefoglaló TSD görbéje az egyes komponensek aktiválási energiájával.....	75
64. ábra. A különböző akrilátokkal kezelt minták tribológiai görbéi	76
65. ábra. Az UHMWPE1 és az MMA+UHMWPE1 minták deformációjának profilometriás mérési eredménye.....	78
66. ábra. UHMWPE minta a kereszt-nyírásos koptatás közben	79
67. ábra. A minták felülete a kereszt-nyírásos koptatás után.....	79
68. ábra. Az eredeti felszín optikai mikroszkóppal készített fényképfelvételei 200X-os nagyításban	81
69. ábra. A monomerrel és UV lámpával kezelt szárazra törölt felszín optikai mikroszkóppal készített fényképfelvételei 200X-os nagyításban.....	81
70. ábra. A monomerrel és UV lámpával kezelt felszín optikai mikroszkóppal készített fényképfelvételei 200X-os nagyításban.....	82
71. ábra. Tibia a monomeres és UV kezelés után	82
72. ábra. A tiszta és a 20% PMMA-t tartalmazó UHMWPE CEMEX csontcementtel történő ragasztott kötésének görbéje.....	83
73. ábra. Csontblokk a beépült próbatestekkel	84



Táblázatok jegyzéke

1. táblázat. Az ultra nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) átlagos fizikai tulajdonságai	9
2. táblázat. A nagy térhálóságú UHMWPE alapanyagok gyártási eljárásai	16
3. táblázat. Oldhatósági paraméter (Small [56])	32
4. táblázat. A számított kölcsönhatási paraméter értékek	33
5. táblázat. A felhasznált Chirulen 1020 ram extrudált rúdanyag fontosabb paramétere:.....	36
6. táblázat. A felhasznált UHMWPE por GUR 4120 fontosabb paramétere:.....	37
7. táblázat. A felhasznált HDPE por Eltex 4009 fontosabb paramétere:	37
8. táblázat. A felhasznált LDPE por Lupolen 1800 fontosabb paramétere:	37
9. táblázat. A felhasznált Norsocryl MAM monomer fontosabb paramétere:	38
10. táblázat. A felhasznált Sartomer SR206 monomer fontosabb paramétere:	38
11. táblázat. A felhasznált RAV700 monomer fontosabb paramétere:	38
12. táblázat. A pin-on-disk elrendezésű koptatóvizsgálat mérési paramétere:	46
13. táblázat. Az áztatott minták felvett anyagmennyiségének meghatározása	49
14. táblázat. A használt vápák adatai	53
15. táblázat. A használt vápák 3D mérési eredményei	56
16. táblázat. A Kompakt Gép Kft-nél megmért Metrimedes vápák mérési eredményei	59
17. táblázat. A DSC termogramokból kapott üvegesedési hőmérséklet értékek tiszta és 20% PMMA-t tartalmazó keverékek esetén.	71
18. táblázat. A tiszta és 20% PMMA-t tartalmazó keverékek kristálytartalma DSC vizsgálat alapján.....	71
19. táblázat. A tiszta és 20% PMMA-t tartalmazó keverékek olvadás pontja DMA vizsgálat alapján.....	74
20. táblázat. A 10.000.-ik másodperchez tartozó deformáció értéke.....	76
21. táblázat. A pin-on-disk rendszerű mérés eredményei	77
22. táblázat. A tribológiai mérés eredményének kiértékelése.....	78
23. táblázat. A pin-on-disk rendszerű mérés eredményei	78
24. táblázat. A monomeres kezelés során mért tömegek	80



Tudományos közlemények

A témában született szabadalmak

HU0800753 (A2) — 2010-09-28 Kopásálló gradiens polimer anyag és eljárás előállítására

Feltaláló(k): BLASKOVICS FERENC, 10%; VENGLOVECZ ERZSÉBET, 10%; ZSOLDOS GABRIELLA, 48%; MAROSSY KÁLMÁN DR, 24%; CZÉL GYÖRGY DR, 8%

Tulajdonos(ok): METRIMED ORVOSI MŰSZERGYÁRTÓ KFT

EP2196171 (A1) — 2010-06-16 Wear resistant gradient polymeric material and process for the preparation of the same

Inventor(s): BLASKOVICS FERENC, 10%; VENGLOVECZ ERZSEBET, 10%; ZSOLDOS GABRIELLA, 48%; MAROSSY KALMAN DR, 24%; CZEL GYOERGY DR, 8%

Applicant(s): METRIMED ORVOSI MUESZERGYARTO KFT

Folyóiratcikkek

György Czél, Gabriella Zsoldos: Acetabular Cup Deformation and Strength Improvement by Physical Crosslinking, Materials Science Forum Vols. 473-474 pp. 441-446, 2005

Zsoldos Gabriella, Dr. Czél György: Nagy molekula tömegű polietilén és kevlar erősítésű műanyag vágók a gyógyászatban, Műanyag és Gumi 41. évf. 2004/5 szám 187-191

Gabriella Zsoldos, György Czél: Hardening of Plastic Acetabular Cup by Beta Irradiation, A Miskolci Egyetem közleményei Anyagmérnöki Tudományok II. sorozat 29. kötet 2. füzet 2004

Zsoldos Gabriella, Dr. Szabó Tamás: Új módosított UHMWPE protézis anyag eredményeinek bemutatása Biomechanika Hungarica III. évf. 2. szám 2010

Zsoldos Gabriella, Dr. Szabó Tamás: Háromféle monomer alkalmazásával, ojtással módosított, javított kopásállóságú UHMWPE előállítása és vizsgálata, Műanyag és Gumi 48 évf. 2011/12 szám



Zsoldos Gabriella, Keresztes Róbert, Osváth Valéria: Módosított UHMWPE protézisanyag összehasonlító kopásvizsgálata, A Miskolci Egyetem közleményei Anyagmérnöki Tudományok 37. kötet 1. füzet 2012, ISSN 2063-6784

Gabriella Zsoldos, Pál Bárczy, Tamás Szabó: In vivo Failure Phenomena of UHMWPE Acetabular Cups, Materials Science Forum Vol.729 pp. 521-526, 2013

Gabriella Zsoldos, Mariann Kollar: Structural Analysis of Polyolefine-Polymethyl-metacrylate blends. Investigation of Immiscible polymer blends by Thermal Methods, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (megjelenés alatt)

Tamas Szivos, Gabriella Zsoldos: Tribological Testing Results Comparison by Microscope Techniques, Materials Science Forum (megjelenés alatt)

Más témában megjelent folyóirat cikkek

Mariann Kollár, Gabriella Zsoldos: Investigating Poly-(Vinyl-Chloride)/Polyethylene Blends by Thermal Methods, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012 107:645-650 DOI 10.1007/s10973-011-1939-1

Konferencia részvételek

Zsoldos Gabriella: A csípőprotézis meghibásodásának vizsgálata, TDK Konferencia, Miskolci Egyetem, 2003

Zsoldos Gabriella: A csípőprotézis meghibásodásának vizsgálata, OTDK Konferencia, Debrecen, 2003

Zsoldos Gabriella, Dr. Czél György: Csípőprotézis műanyag vápaelemének fejlesztése, OAAAKK4, Balatonfüred, 2003/10/12-14

Zsoldos Gabriella, Dr. Czél György: Mechanical Strength Improvement of Acetabular Cup, MicroCad konferencia, Miskolc, 2004/03/18-19

Zsoldos Gabriella Dr. Czél György: Nagy molekula tömegű polietilén és kevlar erősítésű műanyagok a gyógyászatban, Erősített Műanyagok Konferencia, Balatonvilágos, 2004/05/25-27



Zsoldos Gabriella: Csípőprotézis vápaelemének technológiai fejlesztése, GTE Doktorandusz Fórum, Budapest, 2004/06/10

György Czél, Gabriella Zsoldos: Strength Improvement of Acetabular Cup by Physical Crosslinking, 1. Magyar Biomechanikai Konferencia, Budapest, 2004/06/11-12

Zsoldos Gabriella, Dr. Czél György: Developement of Plastic Hip Joint Element, Junior Euromat 2004, Lausanne, 2004/09/06-09

Zsoldos Gabriella, Dr. Czél György: Műanyag protézis vápák méretstabilitása és kopási vizsgálata Mechanoplaszt 2005, Gyula, 2005/03/08-10

Zsoldos Gabriella, Dr. Czél György: A csípőprotézis torzulásának mérése 3D-s módszerrel, F.M.T.Ü. 2005, Kolozsvár, 2005/03/17-20

Zsoldos Gabriella: Wear Determination of Acetabular Cup, EPF Summer School 2005, Nancy 2005/05/22-27

Zsoldos Gabriella: Oval Shaped Wear Determination of Accetabular Cup, Biomech 2005, Regensburg, 2005/06/01-03

Zsoldos Gabriella: UHMWPE anyagból készített csípőprotézis háromdimenziós alakhibája, OAAAKK5, Balatonfüred, 2005/10/09-11

Zsoldos Gabriella: Műanyag csípőprotézis vápa háromdimenziós alaktorzulása, Doktorandusz Fórum, Miskolc, 2005/11/09

Zsoldos Gabriella: Csípőprotézis vápa háromdimenziós deformációja, GTE Doktorandusz Fórum, Budapest, 2005/12/09

Zsoldos Gabriella: A csípőprotézis vápák élettartam alatti torzulása, 2. Biomechanikai Konferencia, Debrecen, 2006/06/30

Zsoldos Gabriella: Distortion determination of used acetabular cup, Junior Euromat 2006, Lausanne, 2006/09/04-10

Zsoldos Gabriella, Keresztes Róbert: A teljes csípőízületi protézis belső felszínének erősítési lehetőségei, Mechanoplaszt 2007, Gyula, 2007/03/20-22



Zsoldos Gabriella: Módosított protézis alapanyagok, VI. Országos Anyagtudományi Konferencia, Siófok, 2007/10/14-16

Zsoldos Gabriella: UHMWPE polietilének öregedése, VII. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese, 2009/10/11-13

Zsoldos Gabriella: Új módosított UHMWPE protézis anyag eredményeinek bemutatása, IV. Magyar Biomechanikai Konferencia, Pécs, 2010/05/07-08

Gabriella Zsoldos, Tamás Szabó: Introduction of a Novel Modified UHMWPE Prosthetic Material; Test Result, 5th UHMWPE International Meeting, 2011. szeptember 22-23

Gabriella Zsoldos, Pál Bárczy, Tamás Szabó. In vivo Failure Phenomena of UHMWPE Acetabular Cups, VIII. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese 2011. október

Zsoldos Gabriella, Oláh Judit: UHMWPE vágók öregedésének vizsgálata DSC módszerrel, MicroCAD 2012. március 29-30., Miskolc

Zsoldos Gabriella, Kollar Mariann: Structural Evaluation of Novel, Graft Polymeric Prosthetic Material, 2012 május 27-31. BIPOCO2012, Siófok



Irodalomjegyzék

- [1] R.H. Olley, The Story of Polythene the World's No. 1 Plastic, University of Reading Polymer Physics Centre J. J. Thomson Physical Laboratory, Whiteknights, 2002.
- [2] Mihaela Pascu Cornelia Vasile, Practical Guide to Polyethylene, 2005.
- [3] Steven M. Kurtz, UHMWPE Biomaterials Handbook, Academic Press, 2009.
- [4] Burstein AH. Li S, Ultra-high molecular weight polyethylene. The material and its use in total joint implants. J Bone Joint Surg Am 76 (1994) 1080-1090.
- [5] H. Oonishi, Long term clinical results of THR. Clinical results of THR of an alumina head with a cross-linked UHMWPE cup. Orthopaedic Surgery and Traumatology 38 (1995) 1255-1264.
- [6] S. Li A.R. Champion, K. Saum, E. Howard, W. Simmons, The effect of crystallinity on the physical properties of UHMWPE. Transactions of the 40th Orthopedic Research Society 19 (1994) 585.
- [7] Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, Plastic Design Library, 1995.
- [8] T. Lorriot F.X. Kromm, B. Coutand, R. Harry, J.M. Quenisset, Tensile and creep properties of ultra high molecular weight PE fibres. Polymer Testing 22 (2003) 463–470.
- [9] R.J. van der Hooft A.J. Pennings, A.R. Postema, W. Hoogsteen, and G. ten Brinke, High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene. Polymer Bulletin 16 (1986) 167-174.
- [10] ToteSystems, Dyneema, 2012, <http://www.tote.com.au/dyneema.htm>
- [11] Lou Dolinar Monty Phan, Outfitting the Army of One - Technology has given today's troops better vision, tougher body armor, global tracking systems - and more comfortable underwear. in: N.a.Q. edition, (Ed.), 2003.
- [12] Wear is the Issue, <http://www.biomet.com>
- [13] Jr. Fred W. Billmeyer, Textbook of Polymer Sciences, Wiley, New York, 1984.
- [14] Roberto S Benson, Use of radiation in biomaterials science. Nuclear Instruments and Methods in Physics research B 191 (2002) 752-757.



- [15] Daniel O'Connor Orhun K. Muratoglu, Charles R. Bragdon, John Delaney, Murali Jasty, Willian Harris, Edward Merril, Premnath Venugopalan, Gradient crosslinking of UHMWPE using irradiation in molten state for total joint arthroplasty. *Biomaterials* 23 (2001) 717-723.
- [16] H. Kim K.Y. Lee, D.J. Kim, M.H. Lee, W.S. Seo, Wear of UHMWPE against Zirconia/Alumina Composites. *Key Engineering Materials* 288-289 (2005) 625-628.
- [17] Zimmer 2012, www.zimmer.com
- [18] C.M. Rimnac S.J. Gencur, S.M. Kurtz, Failure micromechanisms during uniaxial tensile fracture of conventional and highly crosslinked UHMWPEs used in total joint replacements. *Biomaterials* 24 (2003) 3947-3954.
- [19] A. Bellare Mary B. Turell, A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene. *Biomaterials* 25 (2004) 3389-3398.
- [20] T. Goswami A. Buford, Review of wear mechanism in hip implants: Paper I - General. *Materials and Design* 25 (2004) 385-393.
- [21] Gladius Lewis, Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Biomaterials* 22 (2001) 371-401.
- [22] G. Bersaglia S. Affatato, D. Emiliani, I. Foltran, A. Toni, Sodium-azide versus ProClin 300: influence on the morphology of UHMWPE particles generated in laboratory tests. *Biomaterials* 25 (2004) 835-842.
- [23] K. Lederer C. Wolf, U. Müller, Tests of biocompatibility of α -tocopherol with respect to the use as a stabilizer in ultra-high molecular weight polyethylene for articulating surfaces in joint endoprostheses. *Journal of Materials Science, Materials in Medicine* 13 (2002) 701-705.
- [24] T. Krivec C. Wolf, J. Blassing, K. Lederer, W. Schneider, Examination of the suitability of α -tocopherol as a stabilizer for ultra-high molecular weight polyethylene used for articulating surfaces in joint endoprostheses. *Journal of Materials Science, Materials in Medicine* 13 (2002) 185-189.
- [25] N. Aust M. Parth, K. Lederer, Studies on the effect of electron beam radiation on the molecular structure of ultra-high molecular weight polyethylene under the influence of α -tocopherol with respect to its application in medical implants. *Journal of Materials Science, Materials in Medicine* 13 (2002) 917-921.
- [26] Johnson and Johnson, 2012, www.depuuy.com
- [27] 5th UHMWPE International Meeting. in: S.M. Kurtz, (Ed.), 5th UHMWPE International Meeting, USA, Philadelphia (PA) 2011.



- [28] A. Mishra Roy Chowdhury, B. Pradhan, D. Saha, , Wear characteristic and biocompatibility of some polymer composite. *Wear* (2003).
- [29] F J Medel V Martínez-Nogués, M D Mariscal, J L Endrino, J Krzanowski, F Yubero and J A Puértolas, Tribological performance of DLC coatings on UHMWPE *J. Phys* (2010).
- [30] K. Ozeki S. Kobayashi, K.K. Hirakuri, Hideyuki Aoki, Improvements of Wear Properties DLC Coated UHMWPE and PMMA for Biomaterial. *Key Engineering Materials Bioceramics* 18 (2006) 1289-1292.
- [31] M. Mohai A. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, Hydrogen plasma immersion ion implantation of ultra-high molecular weight polyethylene. *Surface and Interface Analysis* 18 (2006) 898–902.
- [32] *Anatómiai atlasz, Napraforgó, 2000.*
- [33] Ibrahim A. Kapandji, *Az ízületek élettana, Medicina Könyvkiadó, 2005.*
- [34] Elaine Atkins Monica Kesson, *The hip, Orthopaedic Medicine, 2004.*
- [35] Lakatos J. Szendrői M., *Mozgásszervek rombolása és korrekciója 2005,*
<http://www.sulinet.hu/termesztvilaga/archiv/2000/0013/17.html>
- [36] Sulypont Klinika honlapja, <http://www.sulypont.hu/magyar.html>
- [37] Termék prospektus, MetriMed Orvosi Műszergyártó Kft., Hódmezővásárhely, 2009.
- [38] Marosi György Bertóti Imre, Tóth András, *Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai, B+V Lap- és Könyvkiadó, 2003.*
- [39] Czvikovszki-Nagy, *Polimerek az orvostechikában, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2003.*
- [40] S J.S. Wu, Hsu, J.Chen, Wear patterns of, and wear volume for, hemispherical acetabular cup liners. *Wear* 268 (2010) 481-487.
- [41] D.D.R. Naudie M.G. Teeter, K.D. Carron, D. W. Holdsworth, Three-dimensional surface deviation maps for analysis of retrieved polyethylene acetabular liners using micro-computed tomography. *The Journal of Arthroplasty* 25 (2010) 330-332.
- [42] E.S. Greenbaum Orhun K. Muratoglu, Charles R. Bragdon, Surface analysis of early retrieved acetabular polyethylene liners. *The Journal of Arthroplasty* 19 (2004).
- [43] Robert A. Meyers, *Molecular biology and biotechnology: a comprehensive desk reference, Wiley-VCH, 1995.*
- [44] Wikipédia - A szabad enciklopédia, 2012, <http://hu.wikipedia.org>
- [45] John Dumbleton, *Tribology of natural and artificial joints, Elsevier, New York, 1981.*



- [46] M.E. Jensen T.J. Kaufmann, G. Ford, L.L. Gill, W.F. Marx, D.F. Kallmes, Cardiovascular Effects of Polymethylmethacrylate Use in Percutaneous Vertebroplasty. *American Journal of Neuroradiology* 23 (2002) 601-604.
- [47] Hazan-Gauthier N. Lemperle G., Lemperle M., PMMA-microspheres (Artecoll) for skin and soft-tissue augmentation: Part II, clinical investigations. *Plast. Reconst. Surg.* 96 (1995) 627.
- [48] Nischan T. Lemperle G., Lemperle M. , PMMA-microspheres (Artecoll) for longlasting correction of wrinkles. Part III: refinements and statistic results. *Aesth. Plast. Surg.* 21 (1997).
- [49] Ott H. Lemperle G., Charrier U., Hecker J., Lemperle M. , PMMA-microspheres for intradermal implantation: Part I, animal research. *Ann. Plast. Surg.* 26 (1991) 57.
- [50] A PMMA szemcsék újonan és 10 év múlva, <http://www.bringoutyourbest.com/index.cfm/fuseaction/new.view/id/66.html>
- [51] R. Yasumitsu Y. Kobori, S. Akiyama, I. Akiba, H. Sano, Orientation of crystalline lamellae in the vicinity of interface of immiscible polyethylene/poly(methyl methacrylate) blends containing Polyethylene-block-poly (methyl methacrylate) *Polymer* 43 (2002) 6065–6067
- [52] Mohammad M. Hossain Muhammad Atiqullah, Muhammad S. Kamal, Mamdouh Al-Harhi, Anwar Hossaen, Masiullah J. Khan, and Ikram Hussain, Metallocene-Catalyzed Diblock Copolymerization of Methyl Methacrylate with Ethylene, 21st Annual Saudi-Japan Symposium Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, Dhahran, Saudi Arabia, 2011.
- [53] Mariann Kollár, PVC-alapú polimer keverékek előállítása és vizsgálata, Miskolci Egyetem, Miskolc, 2010.
- [54] Tóth Judit Eszter, A PVC, a CPVC és a CPE összeférhetősége, valamint keverékeik szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálata, Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2004.
- [55] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press Itchaca, 1953.
- [56] R. Scott Hildebrand J., *The solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publ. Co, New York, 1966.
- [57] P.A. Small, *Journal of Applied Chemistry* 3 (1953) 71.
- [58] C.M. Burns W.N. Kim, *Macromolecules* 9 (1976) 780.



- [59] G. Zsoldos; K. Marossy; F. Blaskovics; E. Venglovecz; Gy. Czel; Kopásálló gradiens polimer anyag és eljárás előállítására, 2009, HU0800753 (A2)
- [60] G. Zsoldos; K. Marossy; F. Blaskovics; E. Venglovecz; Gy. Czel; Wear resistant gradient polymeric material and process for the preparation of the same, 2009, EP2196171 (A1)
- [61] K. Marossy, Assessment of activation energies of transitions by thermally stimulated discharge current (TSD) experiments., *Polymer Bulletin* 22 (1989) 213-220.
- [62] K. Marossy, Depolarizációs spektroszkópia alkalmazása poláris polimerek vizsgálatára, Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest, 1997.
- [63] W. Leardini S. Affatato, M. Zavalloni, Hip Joint Simulators: State of the Art, *Tribology*, 2005, pp. 171-180.
- [64] M.P. Laurent J.Q. Yao, L.N. Gilbertson, The effect of minimum load on fluid uptake and wear of highly crosslinked UHMWPE total hip acetabular components. *Wear* 250 (2001) 140-144.
- [65] F. Thamm, Femurfej és medencecsont közötti porcrétegben fellépő feszültség számítása, BME Budapest, 1971.
- [66] F. Pauwels, *Biomechanics of the Locomotor Apparatus*, Springer Verlag, New York, 1980.
- [67] J. M. Gordon J. D. DesJardins, M. LaBerge, M. R. Gevaert, The Quantification of Physiologically Relevant Cross-Shear Wear Phenomena on Orthopaedic Bearing Materials Using the MAX-Shear Wear Testing System. *Journal of Tribology* 127 (2005) 740-749.
- [68] R.C. Nelson P.E. Martin, The effect of carried loads on the walking pattern of men and women. *Ergonomy* 29 (1986) 1191-1202.
- [69] T. L. Chmielewski W. J. Hurd, M. J. Axe, I. Davis, L. Snyder-Macker, Differences in normal and perturbed walking kinematics between male and female athletes. *Clinical Biomechanics* 19 (2004) 165-472.



Mellékletek



1. melléklet: A világ csípőprotézis gyártóinak termékei és a gyártási módszereik

Cég UHMWPE	Gyártási módszer	Sterilizálás Csomagolás	Protézis termékek	A gyártók igényei
Aesculap (Chirulen)	Száraz C.N.C. megmunkálás nyomásos öntéssel készült darabokból	Gammasugárzás nitrogén közegben	Plasma Cup vápa betét; BipolarCup és minden cementes vápa; Search tibiális összetevő; Blauth térd ízület	Kalcium sztearátmentes; oxidációnak ellenálló; nagyon jó mechanikai tulajdonságú nyomásos öntéssel készült darabok.
Argomedical	Precíziós C.N.C.	Gammasugárzás	Argocup, M-típuú vápák	
Biomet Merck (Arcom)	Izosztatikus és direct nyomásos öntés	Gammasugárzás argon közegben. Jelölés oxigén mentes közegben. Oxigénálló csomagolás.	Ringloc vápabetét; BiomEx, Mallory-Head Universal és minden porózus felszínű házhöz; Stanmore, SHP, Müller vápák; AGC, Oxford egydarabos and TMK, Maxim, Performance, Alpina and Ascent tibiális darab és patella; iBP, Kudo könyök ízület; Nottingham, Copeland Bio-Modular, Bi-Angular és Integrated váll-; lábujj ízület	47% kopási tulajdonság növekedés a hagyományosan gyártott protézisekkel szemben. Az 1900 db Hidrogénnél nagyobb öntött termékek nagyon magas ellenállóságot mutatnak az oxidációval szemben.
Biopro	Ram extrúzióval és nyomásos öntéssel készített	EtO	Cox Comb vápa; Townley All Poly vápa; Providence, Horizon csípőízület; Townley Total/ Unicondyláris térd ízület; Townley váll- és könyök ízület	Az általában használt EtO-os csomagolás; nem eredményez szabadgyököket vagy oxidációt. GUR1050-et használnak (kalcium sztearátmentes); a nyomásos öntéssel készült anyagok részlegesen térhálósak.
Ceraver	Nyomásos öntéssel és megmunkálással készített	Gammasugárzás Argon közegben	Osteal, Cerafit vápa	



Cég UHMWPE	Gyártási módszer	Szterilizálás Csomagolás	Protézis termékek	A gyártók igényei
Corin Medical (Duralene)	C.N.C.-vel megmunkált	Gammasugárzás/ vákuumban jelölés egy inert gázban	Bio-Conical, Cenator, CTi, Hi- Nek, C-Fit vápa; DC-Fit, SLF vápa betét; CSR térd tibiális betét; Minns, Rotaglide térd összetevő; Nuffield térd ízület; Oxford váll ízület; Hardinge vérér lezáró	Az inert gáz minimalizálja az UHMWPE oxidációját és degradációját. Szterarát mentes..
DePuy (Enduron)	Ram extrúzió	Gáz plazma vagy gammasugárzás semleges közegben védőgáz csomagolással	Gáz plazma: Duraloc, Solution vápa betét; Charnley, Elite Plus cementes vápák; AMK, CRT Ultra, LCS térd ízület; Agility boka ízület; Biax csukló ízület; ERS, Mark II könyök ízület; Global vállízület. Gamma sugárzás: Charnley, Elite Plus Flanged and Ogee cementes vápák	A gáz plazma kiküszöböli a gammasugárzás oxidatív hatásait. Kiváló hosszú távú eredmények a gamma sterilizált Enduronnal.
DePuy (GVF)	Ram extrúzió vagy nyomásos öntéssel készült darabok	Gammasugárzás vákuumban, főliába csomagolva	Ram extrúziós: P.F.C., ZTT, Arthropor, Oblong vápa betét; Ultima all-poly vápa. Nyomásos öntéses darabok: P.F.C., Sigma, Noiles S-ROM térd ízületek	Gyártási eredmények térhálós termékekkel. Vákuum fóliás csomagolás elősegíti a térhálósodást és a hidrogén rekombinációt csökkentve az abráziós és a kifáradásos kopást.
Encore Ortopedics	Ram extrúzió, Kalcium- sztearát mentes	Gammasugárzás/ nitrogén	FMP vápa; Foundation térd ízület; Foundation váll ízület	Gamma térhálósítás nitrogénben, megőrzi a keménységet és csökkenti az oxidációt.
Endotec	Ram extrúzió	EtO	Buechel-Pappas Integrated csípőízület; Buechel-Pappas vállízület	Az EtO-os sterilizés, csomagolás; nem eredményez szabadgyököket és oxidációt. ezzel kiküszöböli a sugárzás okozta degradációt.



Cég UHMWPE	Gyártási módszer	Sterilizálás Csomagolás	Protézis termékek	A gyártók igényei
Exactech	Nyomásos öntés	Gammasugárzás vákuumban	Optetrak térd ízület; MCS váparendszer; AcuMatch bipólusú protézis	Tradicionalis sterilizációs eljárás eredménye térhálós termék, amely megőrzi a mechanikai tulajdonságokat.
Fournitures Hospitalieres Industrie	Ram extrúzió; nagy sebességgel megmunkált calcium-sztearát nélkül	EtO sterilizálás/ Klimatizált szobában, argon közegben megmunkált	Atlas csípőízületek; Academia térdízület; Ramses bokaízület	EtO sterilizáció használatos a szabadgyökök és az oxidáció kiküszöbölésére. A gyors megmunkálás $R_a < 0.8$ alatti felületi érdességet biztosít, csökkenti a kopást.
Group Lepine	Nyomásos öntés	Élettartam stabilizált/ dátum ellenőrzött EtO	Albatros boka ízület; Galica térd ízület; B2C, Tetras, MBA vápa összetevők	Orvosi eredmény függő minőség ellenőrzési rendszer. Kalcium sztearát mentes. Hosszú távú klinikai visszahívás.
Hayes Medical	Ram extrúzió	EtO	Consensus csípő- és térdízület	EtO csomagolás használatos a szabadgyökök és az oxidáció kiküszöbölésére.
Implex	Direkt nyomásos öntéssel & nyomásos öntéssel készült darabok, precíziós megmunkálással	Gammasugárzás, inert környezetben/ vákuumban	Hedrocel vápa; minden Continuum csípőízület; minden Continuum térdízület	Részben térhálós, kalcium sztearát mentes; számítógéppel ellenőrzött gyártás, tisztaszoba környezet.
Joint Replacement Instrumentation	Ram extrudált; kalcium-sztearát mentes; precíziós C.N.C. alakítás	Gammasugárzás/ vákuumban	Furlong csípőízület; Furlong térdízület	A sterilizációs eljárás ellenáll az oxidációnak és megőrzi az anyag kopási tulajdonságait.
Lima-Lto (SPA)	Nyomásos öntéses darabok	EtO	SPH vápa betét; Kalix és cementes vápák; bipoláris fej betétek; Multigen and K térdízület; minden Randelli összetevő	Chirulen 1120-at használnak, amely ellenáll minden testnedvnek és abrációnak. A darabok technikai követelményei megfelelnek a DIN 58836/ISO 5834 szabványnak.
OsteoImplant Technology	Ram extrúzió	Gammasugárzás/ vákuumban	Alfa, Omega, Biometric, Triad csípőízület; Anatomic/ Teljes condyláris térdízület; Teljes vállízület	Részben térhálós; CE jelű.



Cég UHMWPE	Gyártási módszer	Sterilizálás Csomagolás	Protézis termékek	A gyártók igényei
Smith & Nephew	Ram extrúzió; kalcium-sztearát mentes	EtO	Reflection vápa; Genesis II and Profix térs ízület	Az EtO megőrzi a jó tulajdonságokat és klinikailag igazolt a kis kopás.
Stelkast	Ram extrúzió	EtO	Proform, Provident vápa betét; All Poly vápa; Proven tibiális összetevő, patella térd összetevők	A szokásos sterilizációs eljárás amely nem okoz oxidációt és szabad gyököket.
Stryker Howmedica Osteonics (Crossfire)	Ram extrúzió	Gammasugárzás; Nitrogénben / vákuumban	II sorozatú betétek Secur-fit, Secur-fit X'tra, PSL, GAP, Threaded vápákhoz	Magas térhálóságú; csökkentett kopású, magnövelt szilárdságú; alacsony sztearát tartalmú. Összehasonlítva a N ₂ /vákuum, 78%-kal kevesebb relatív kopás abráziós közegben és 90%-kal kevesebb relatív kopás normál közegben.
Stryker Howmedica Osteonics (N2/vacuum)	Ram extrúzió	Gammasugárzás; Nitrogénben / vákuumban	UHR, Constrained Belső, MC1 II sorozatú betét Secur-fit, Secur-fit X'tra, PSL, GAP Threaded vápákhoz; Scorpio térd ízület; Solar teljes könyök és váll ízület	Részben térhálós; alacsony sztearát tartam.
Stryker Howmedica Osteonics (Duration)	Ram extrúzió	Gammasugárzás; Nitrogénben / vákuumban	System 12 betétek Osteolock Vitalock vápa komponensekhez; ABGII belsők; Exeter vápák; Modern peremes és sisakos, Charnley/Kerboull vápák; Duracon térd ízület	Részben térhálós; alacsony sztearát tartalmú, stabilizációs eljárás maximális oxigén ellenállóság.



2. melléklet: A kioperált vágák adatai

Sz	A beteg			Primer műtét			Kilazulás oka	A revízió		Megjegyzések: (terhelés, protézis élettartama, beültetési életkor-kivételi életkor)
	születési ideje	nem	foglalkozása	ideje, protézis	oldala	testsúly (kg)		ideje	testsúly (kg)	
0.		ff.		Aesculap NA 901		90	steril		90	nagy terhelés 6 év 35-41
1.	1936. 01. 21.	ff.	nyug. csőszerelő	1988. MetriMed X07, C	bal	80	fertőzés	2002. 11.	80	könnyű terhelés 14 év 52-66
2.	1935. 05. 06.	Nő	nyug. takarító	1992. 02. MetriMed X07, C	bal	105	steril	2004. 02.	105	könnyű terhelés 12 év 57-69
3.	1944. 07. 04.	ff.	nyug. gépkocsi- vezető	2003. 12. Aesculap Müller- cs.	jobb	120	steril	2004. 02.	120	közepes terhelés 2 hónap 59-60
4.	1950. 04. 25.	ff.	rokkant nyug. lakatos	1999. 11. DePuy	jobb	85	gennyes fertőzés	2004. 03.	90	közepes terhelés 4 év 4 hónap 49-54
5.	1939. 04. 15.	Nő	nyug. vegyelemző	1989. 06. MetriMed X07, C	jobb	76	steril	2004. 01. 19.	76	könnyű terhelés 14 év 7 hónap 50-65
6.	1924. 05. 24.	ff.	r. nyug fodrász	2003. 06. MetriMed PC	bal	77	fertőzés	2004. 02.	77	közepes terhelés 8 hónap 79-80
7.	1929. 11. 13.	ff.	nyug. kohász	1989. Aesculap mono- block, C	bal	80	steril	2004. 02.	80	közepes terhelés 15 év 60-75
8.	1948. 08. 12.	nő	Gépkezelő	2000. 06. MetriMed PC N vápa PH 4 szár	bal	80	steril	2004. 04. 14.		közepes terhelés 3 év 10 hónap 52-56
9.	1945. 07. 23.	ff.	r. nyug. gépész,	2002. 10. 18. Aesculap	bal	100	fertőzés	2004. 02.	100	közepes terhelés 1 év 4 hónap 57-59
10.	1936. 03. 09.	ff.	Nyug. villany- szerelő	1988 MetriMed N vápa, C	jobb	70	steril	2004. 03.	68	közepes terhelés 16 év 52-68
11.	1959. 12. 07.	nő	r. nyug. házfelügyelő	1989 MetriMed X07, C	jobb	78	steril	2004. 02.	78	könnyű terhelés 15 év 30-45



Sz	A beteg			Primer műtét			Kilazulás oka	A revízió		Megjegyzések: (terhelés, protézis élettartama, beültetési életkor-kivételi életkor)
	születési ideje	neve	foglalkozása	ideje, protézis	oldala	testsúly (kg)		ideje	testsúly (kg)	
12.	1964. 01. 24.	ff.	r. nyug. kalauz	2001. 12. DePuy	bal	80	steril	2002. 11.	78	közepes terhelés 11 hónap 37-38
13.	1944. 03. 14.	ff.	nyug. növény- védő-szer gy.	2002. 11. MetriMed	jobb	59	steril	2004. 05.	59	könnyű terhelés 18 hónap 58-60
14.	1948. 11. 19.	nő	nyug. bizt. üzletk.	2002. 02. Aesculap	jobb	72	steril	2004. 05.	80	közepes terhelés 2 év 3 hónap 54-56
15.	1938. 05. 14.	nő	nyug. segéd munkás	1994. 01. MetriMed PC	bal	67	steril	2004. 05.	67	közepes terhelés 10 év 4 hónap 56-66
16.	1933. 08. 25.	ff.	nyug. hegesztő	1993. 03. MetriMed	jobb	59	steril	2004. 06.	62	közepes terhelés 11 év 3 hónap 60-71
17.	1932. 08. 25.	nő	nyug. varrónő	1998. 10. MetriMed	bal	62	steril	2004. 06.	59	könnyű terhelés 5 év 8 hónap 66-72
18.	1947. 03. 20.	nő		2001. 09. 17. Aesculap	jobb	53	steril	2004. 06. 21.	50	könnyű terhelés 2 év 9 hónap 54-57
19.	1956. 11. 04.	ff.		2004. 01. 13. DePuy, Triloc	bal	80	infekt. gennyes	2004. 06. 16.	80	közepes terhelés 5 hónap 49
20.	1928. 11. 17.	nő	Háztartásbeli	1996. 06. MetriMed, C	bal	82	streil	2004. 06. 20.	82	könnyű terhelés 8 év 68-76
21.	1934.08. 19		Nyugdíj diszpécser	2002. 10. 16 MetriMed PC 54	bal	68	steril	2004. 08. 27.	67	könnyű terhelés 2 év 68-70
22.	1925.09. 29.		Nyugdíjas tanár	1998. 09. 08 MetriMed PC 54	bal	73	fertőzött	2004. 10. 05.	71	könnyű terhelés 6 év 73-79
23.	1948.02. 10.		Nyugdíjas lakkozó	1992. 02. 21. Protetim	jobb	69	steril	2004. 10. 18.	80	könnyű terhelés 12 év 54-66
24.	1941.09. 12.		nyug. postai üi.	1992 Protetim	bal	65	steril	2004. 11. 26.	65	könnyű terhelés 12 év 51-63
25.	1933.04. 19.		nyug. hegesztő	1993 Aesculap	bal	61	steril	2004. 12. 13.	61	könnyű terhelés 11 év 60-71



Sz	A beteg			Primer műtét			Kilazulás oka	A revízió		Megjegyzések: (terhelés, protézis élettartama, beültetési életkor-kivételi életkor)
	születési ideje	neve	foglalkozása	ideje, protézis	oldala	testsúly (kg)		ideje	testsúly (kg)	
26.	1949.07.18.		nyug. varrónő	1993 Aesculap	bal	65	steril	2004.12.18.	65	könnyű terhelés 11 év 44-55
27.	1926.07.16.		nyug. traktor vezető	1989 Aesculap	bal	61,5	steril	2004.12.21.	72	könnyű terhelés 15 év 63-78
28.	1935.02.15.		nyug. TSZ dolgozó	2000 Aesculap	bal	77	fertőzött	2002.07.03.	72	könnyű terhelés 2 év 65-67
29.	1941.06.12	nő	r. nyug.	1989 MetriMed	bal	57	steril	2005.01.24.	56	könnyű terhelés 16 év 48-64
30.	1941.11.10.		nyug. kézbesítő	2004. 7. 20. MetriMed PC	bal	73	steril	2005.02.02.	56	könnyű terhelés 1 év 63-64
31.	1952.05.04.	nő	eladó	1993. 09. 05. Protetim	jobb	62,5	steril	1999	56	könnyű terhelés 6 év 41-47
32.	1936.11.22.	nő	nyug. takarító	1991 MetriMed X07	jobb	66	steril	2005.03.01.	74	könnyű terhelés 14 év 65-73
33.	1937.06.09.	nő	nyug. háztartásbeli	1997. 06. 04. MetriMed PC	bal	95	steril	2005.03.09.	106	könnyű terhelés 8 év 60-68
34.	1932.02.14.		nyug. varrónő	1990. 10. 12. Aesculap	jobb	82	steril	2005.03.30.	88	könnyű terhelés 15 év 58-73
35.	1935.10.23.	ff	Vegyész	2001. 05. 28. MetriMed PC	jobb	86	fertőzött	2005.04.04.	96	könnyű terhelés 4 év 66-70
36.	1943.05.18.	ff		MetriMed PC 1998	bal	90	steril	2005.04	90	könnyű terhelés 7 év 45-62
37.	1940.10.18.		Nyugdíjas TSZ dolgozó	1988. 04. 26. MetriMed X07	bal	70	steril	2005.04.25.	82	könnyű terhelés 17 év 48-65
38.	1931.01.22.		Nyugdíjas raktárkezelő	1992. 06. 18. MetriMed PC	bal	84	steril	2005.05.06	69	könnyű terhelés 13 év 61-74
39.	1934.02.19.	ff	Nyugdíjas gépkezelő	1996. 03. 06. MetriMed PR	bal	79	steril	2005.05.09.	80	könnyű terhelés 9 év 62-71
40.	1930.10.06.		Nyugdíjas kereskedő	1992. 10. 06. MetriMed X07	jobb	61,6	steril	2005.05.17.	74	könnyű terhelés 13 év 62-75

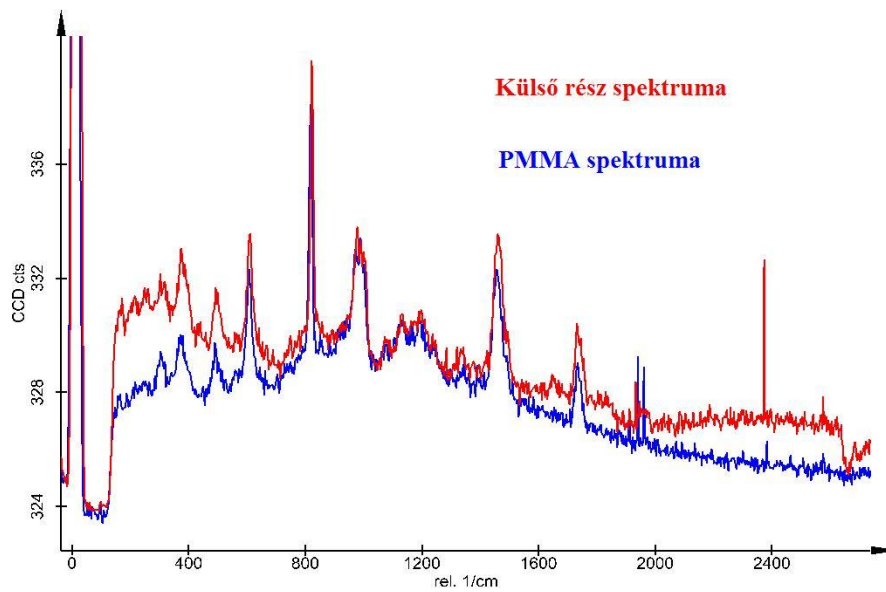
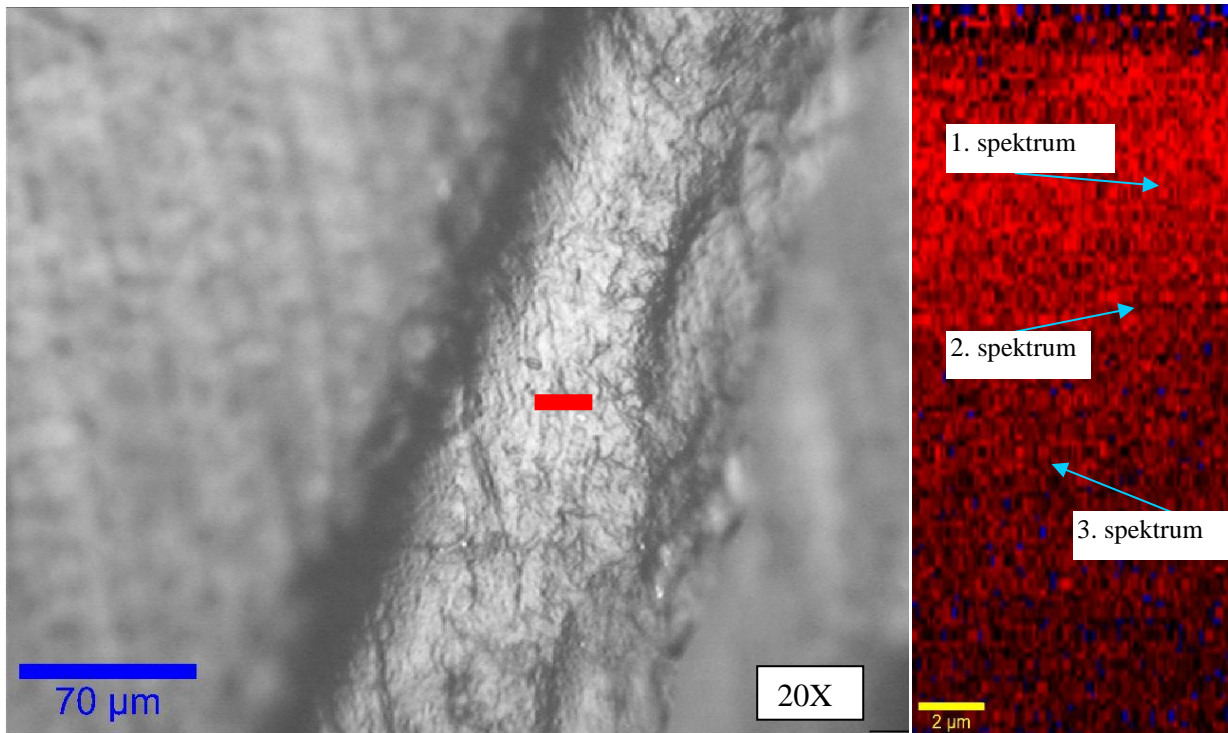


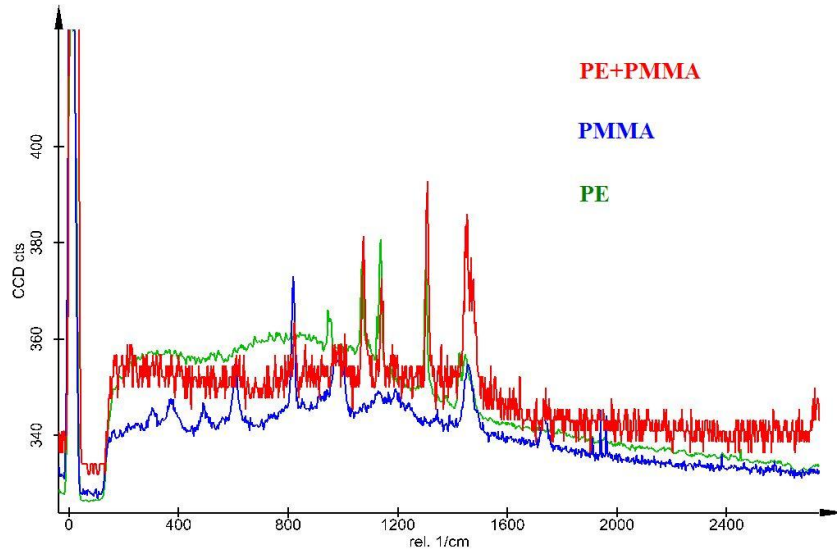
Sz	A beteg			Primer műtét			Kilazulás oka	A revízió		Megjegyzések: (terhelés, protézis élettartama, beültetési életkor-kivételi életkor)
	születési ideje	neve	foglalkozása	ideje, protézis	oldala	testsúly (kg)		ideje	testsúly (kg)	
41	1935.04.22.		Nyugdíjas mezőg. dolgozó	1988. 01. 14. Howmedica	bal	84	steril	2005.06.01.	88	könnyű terhelés 17 év 53-70
42	1933.10.24.		Rokkant nyugdíjas üi.	2003. 03. 14. DePuy	jobb	98	steril	2005.06.15.	98	könnyű terhelés 2 év 70-72
43	1949.01.29.		Nyugdíjas bányász	2000. 04. 21. Aesculap	bal	100	fertőzött	2004.10.05.	122	könnyű terhelés 4 év 51-55
44	1942.12.26.		Nyugdíjas mezőg. dolgozó	1993 Johnson Ultima	bal	92	steril	2005.06.27.	91	könnyű terhelés 12 év 51-63
45	1934.11.03.		Nyugdíjas háztartásbeli	1998. 09. 01. MetriMed PC	jobb	76	steril	2005.06.28.	77	könnyű terhelés 7 év 64-71
46	1939.	nő		1992. Bp.	bal		steril	2006.01.09.		könnyű terhelés 14 év 53-67
47	1943.	ff		1995. 03. csavaros vápa		100	steril	2005.12.	105	könnyű terhelés 10 év 52-62
48	1955.	ff		1992. 09. csavaros vápa		115	steril	2005.11.	125	könnyű terhelés 13 év 37-50
49	1926.	nő		1991. 12. MetriMed			steril	2005.11.		könnyű terhelés 14 év 65-79
50	1932.			1995. 11. Johnson		72	steril	2005.12.	71	könnyű terhelés 7 év 63-73
51	1939.	nő		2001.02. Duraloc vápa, AML szár		90	fertőzött	2005.11.23.	90	könnyű terhelés 4 év 60-64
52	1947.	nő		2004. 07. cementes vápa			fertőzött	2005.09.		könnyű terhelés 1 év 57-58
53	1940.	nő		1998.04. cementes MetriMed		59	steril	2006.02.	61	könnyű terhelés 8 év 58-66
54	1925.	ff		1992. 11. cementes Aesculap		88	steril	2006.02.	72	könnyű terhelés 14 év 67-81
55	1942.	nő		2004.06. cementes MetriMed		83	fertőzött	2006.02.	83	könnyű terhelés 2 év 62-64



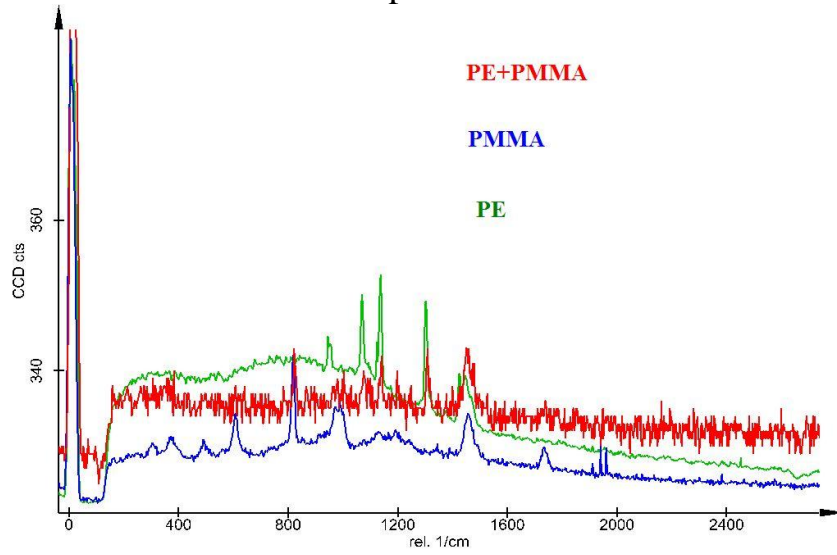
Sz	A beteg			Primer műtét			Kilazulás oka	A revízió		Megjegyzések: (terhelés, protézis élettartama, beültetési életkor-kivételi életkor)
	születési ideje	neme	foglalkozása	ideje, protézis	oldala	testsúly (kg)		ideje	testsúly (kg)	
56.	1928.	ff		2000. 09. cementes MetriMed		97	steril	2006.01.	82	könnyű terhelés 6 év 72-78
57.	1925.	ff		2004.07. cementse Howmedica		74	steril	2006.03.	70	könnyű terhelés 2 év 69-71
58.	1947.	nő		2005. 12. cementes MetriMed	bal	46	fertőzött	2006.03.	46	könnyű terhelés 4 hónap 66-67
59.	1960	nő		2003. 04. Duraloc vápa		88	steril	2005.07.	88	könnyű terhelés 2 év 43-45
60.	1941.	nő		Cementes MetriMed		54	steril	2005.07.	56	könnyű terhelés 13 év 64
61.	1931.			1992. 04. cementes MetriMed		80	steril	2005.08.	87	könnyű terhelés 13,5 év 60-74
62.	1931.			1989. cementes			steril	2005.09.	90	könnyű terhelés 16 év 58-74
63.	1942.			1991. cementes			steril	2005.07.	71	könnyű terhelés 14 év 49-63
64.	1947.	nő		2001. 02. cementes Aesculap		58	steril	2005.07.	47	könnyű terhelés 4 év 75-79
65.	1926.	ff		2000. 04. cementes		87	steril	2005.09.	91	könnyű terhelés 10 év 52-62
66.	1951.	nő		1993.10. CN csavaros vápa		60	steril	2005.09.		könnyű terhelés 13 év 42-54

3. melléklet: A RAMAN vizsgálat felvételei és görbéi

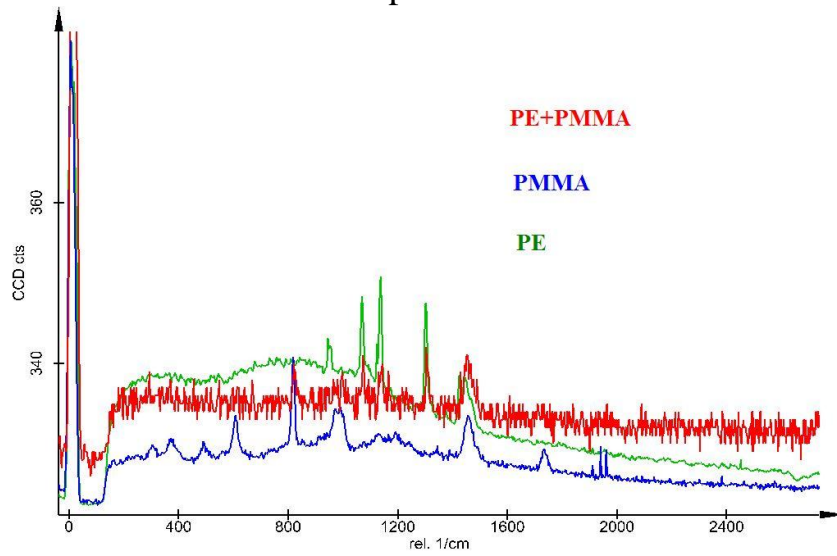




1. spektrum



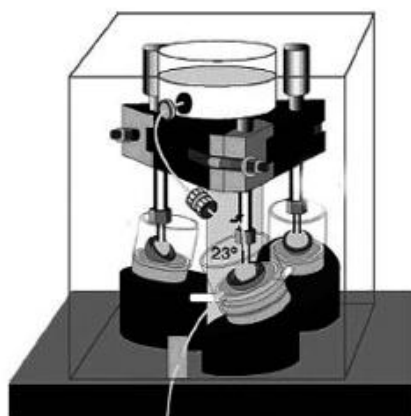
2. spektrum



3. spektrum

4. melléklet: A világ különböző részein használt csípőszimulátorok karakterisztikája [63]

Szerző	Szimulátor	Mérő helyek	Osztályozás	Szimulált mozgások	Kopás	A fej helyzete
Bragdon et al. (2003)	AMTI	12	3 tengelyű	FE ($\pm 25^\circ$), AA ($\pm 9^\circ$), IN-EX ($\pm 20^\circ$)	$4,8 \pm 1,1$ ng/Mc	anatómiai
Saikko (2005)	HUT-4	12	2 tengelyű	FE (46°), AA (12°)	8,2 mg/Mc	anatómiai
Smith (2001)	Mark II Durham	5	2 tengelyű	FE ($+30^\circ/-15^\circ$), IN-EX ($\pm 10^\circ$)	$50,32 \pm$ $7,07$ mm^3/Mc	anatómiai
Nevelos (2001)	Leeds PA II	6	2 tengelyű	FE ($+30^\circ/-15^\circ$), IN-EX ($\pm 10^\circ$)	$0,11 \pm$ $0,04$ mm^3/Mc	anatómiai
Barbour (2000)	PROSIM Limited	10	2 tengelyű	BI-AX ($\pm 30^\circ$)	42 ± 1 mm^3/Mc	anatómiai
McKellop (2004)	EW08 MMED	16	2 tengelyű	FE ($\pm 22,5^\circ$), AA ($\pm 22,5^\circ$)	0,4 mm^3/Mc	nem anatómiai
Clarke (2005)	SW	12	2 tengelyű	BI-AX ($\pm 23^\circ$)	$0,032 \pm$ $0,028$ mg/Mc	nem anatómiai
Affatato (2006)	SW	12	2 tengelyű	BI-AX ($\pm 23^\circ$)	0,17 mg/Mc	nem anatómiai

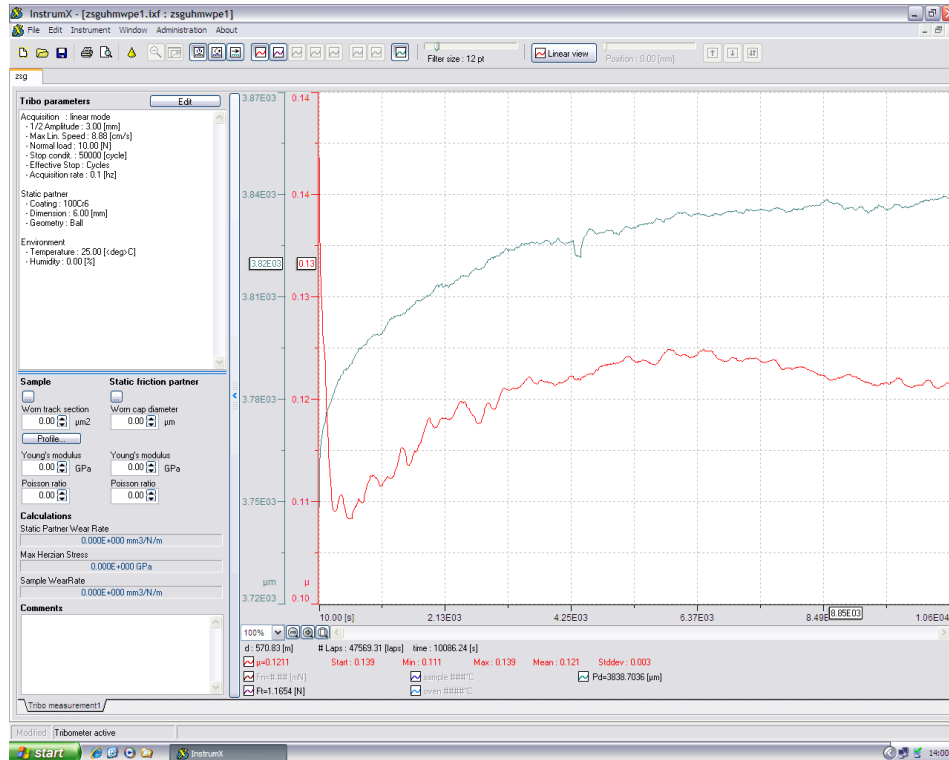


A Shore Western csípőszimulátor működési sémája [63]

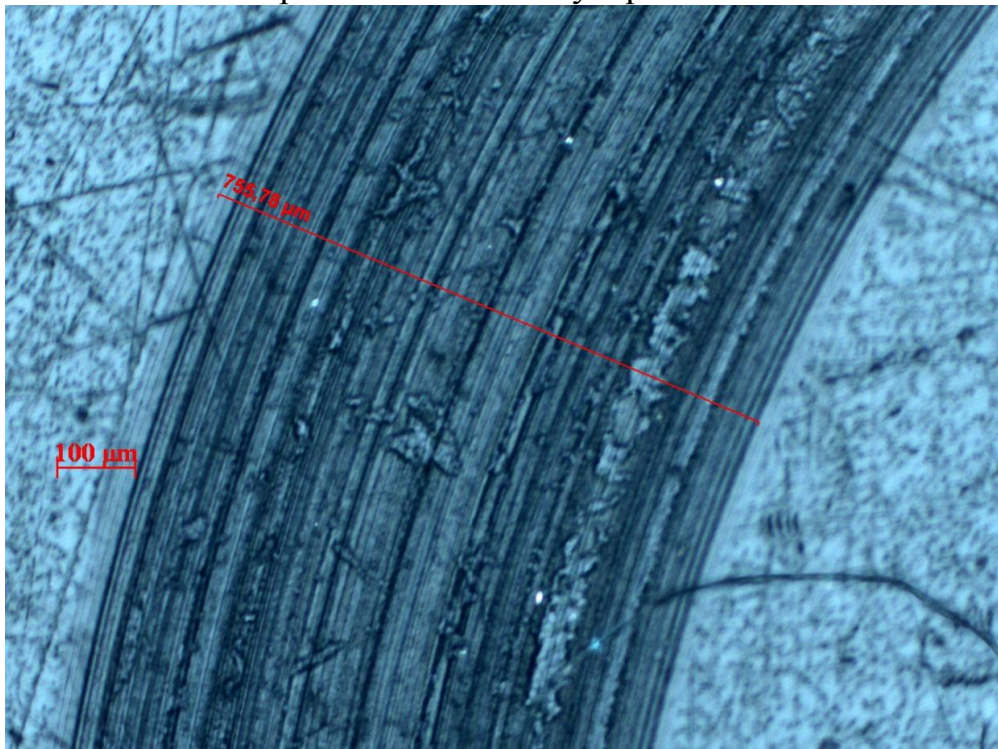


5. melléklet: Az unidirekcionális kopás vizsgálat eredményei

Az UHMWPE1 minta tribológiai görbéje (kék – a koptató fej benyomódási mélysége, piros – a súrlódási együttható értéke)

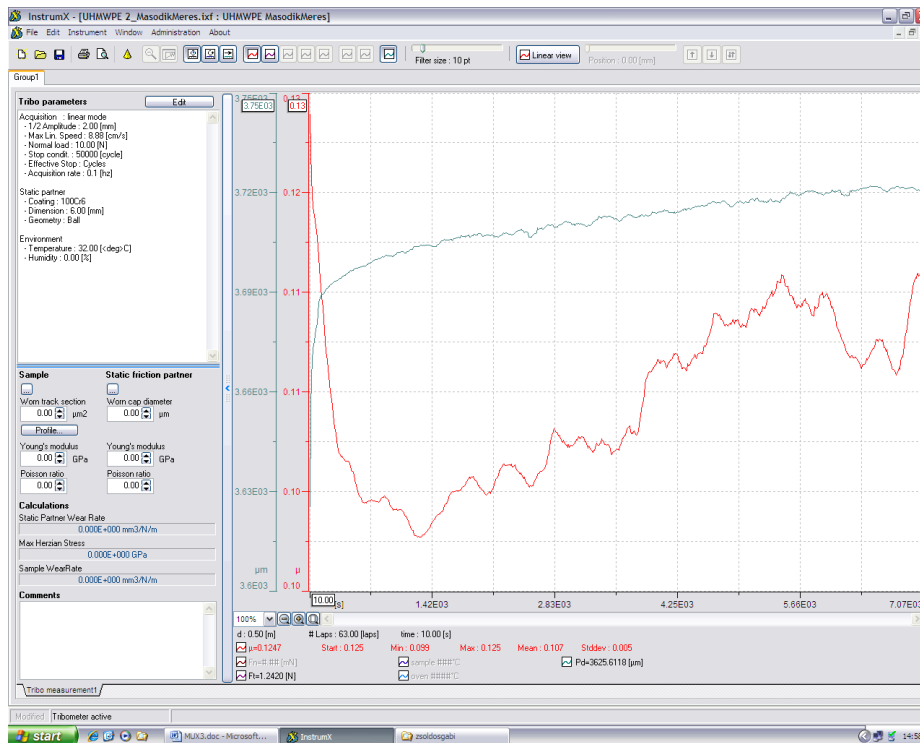


Az UHMWPE1 minta kopási felületének fénykép felvétele 100X

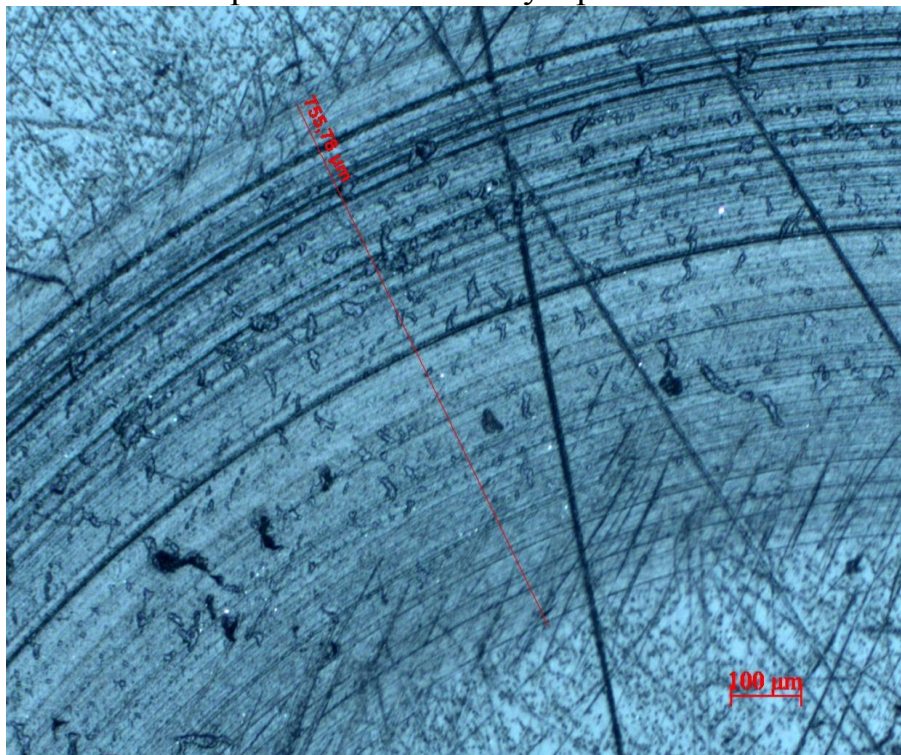




Az UHMWPE2 minta tribológiai görbéje (kék – a koptató fej benyomódási mélysége, piros – a súrlódási együttható értéke)

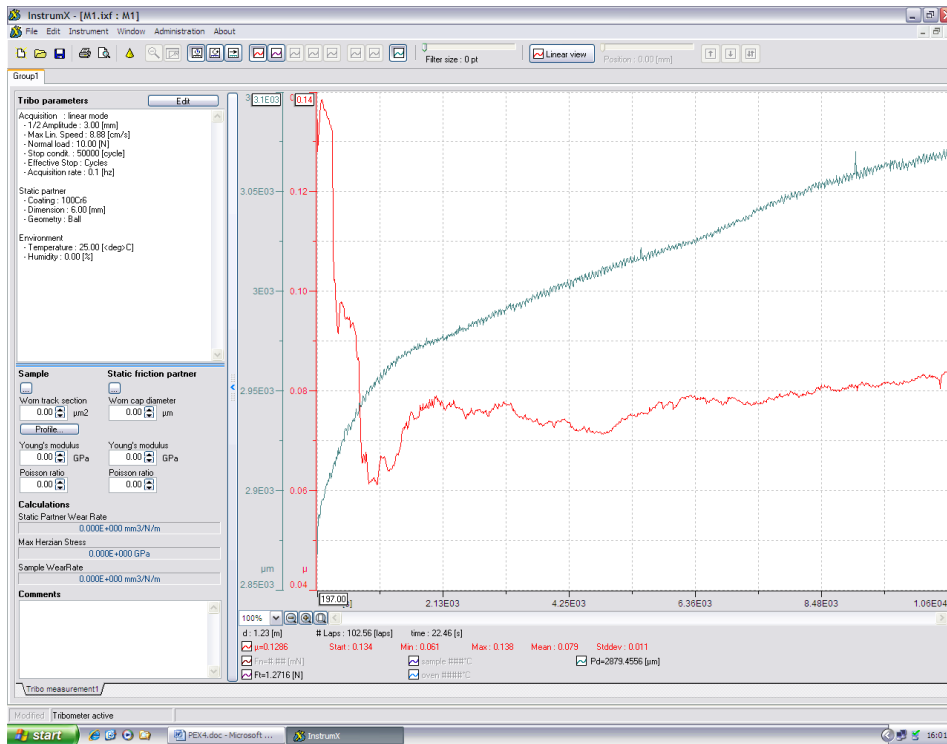


Az UHMWPE2 minta kopási felületének fénykép felvétele 100X

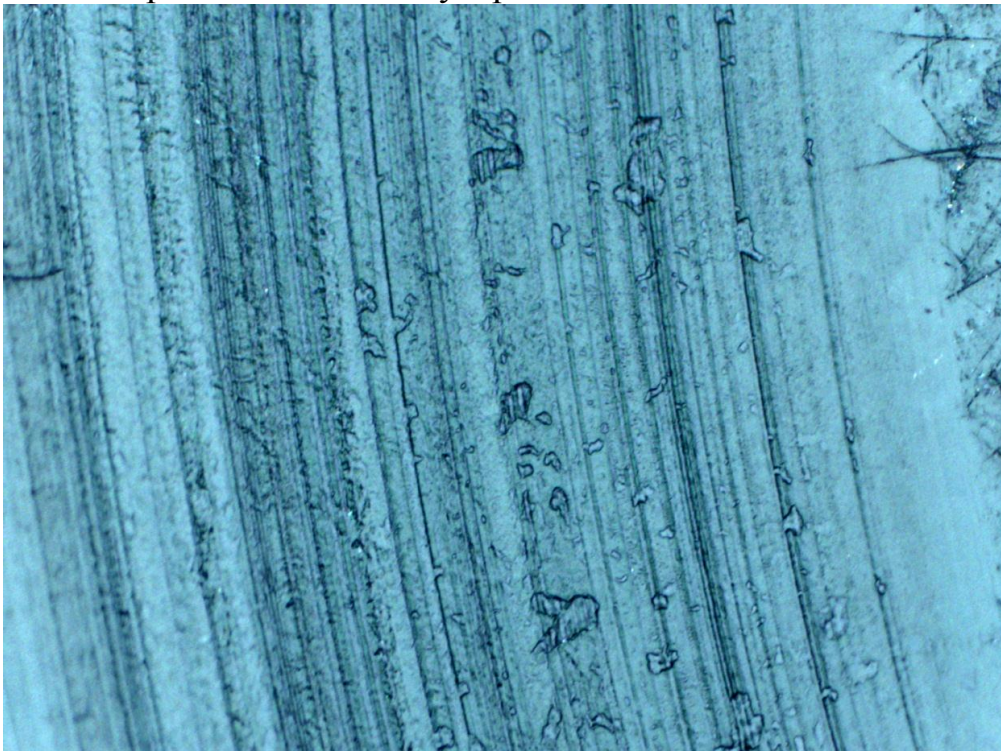




Az M1 minta tribológiai görbéje (kék – a koptató fej benyomódási mélysége, piros – a súrlódási együttható értéke)

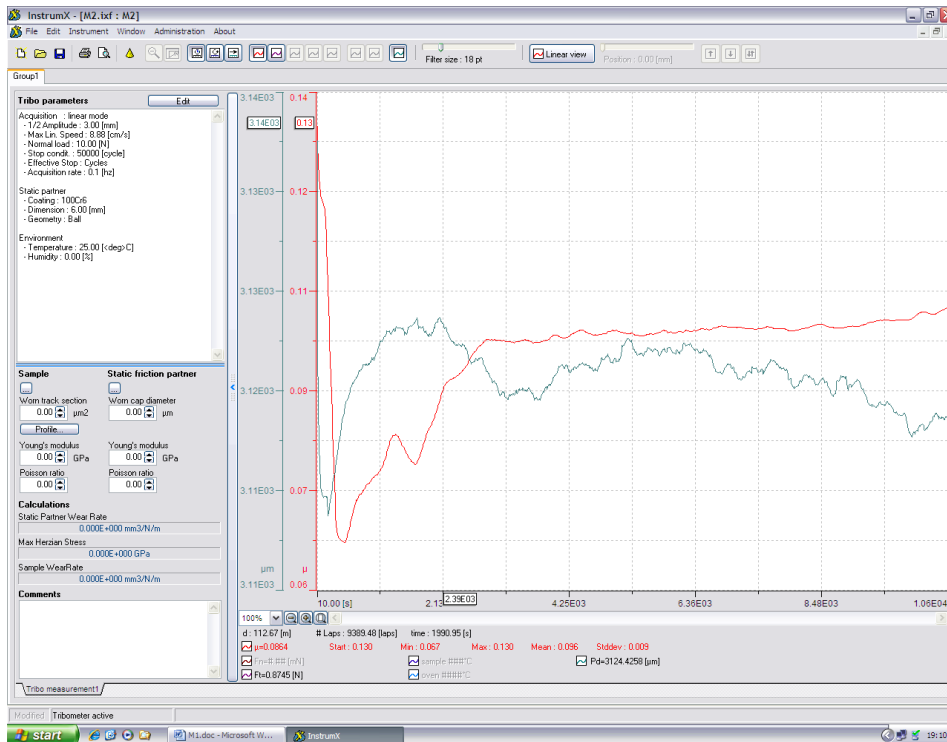


Az M1 minta kopási felületének fénykép felvétele 200X

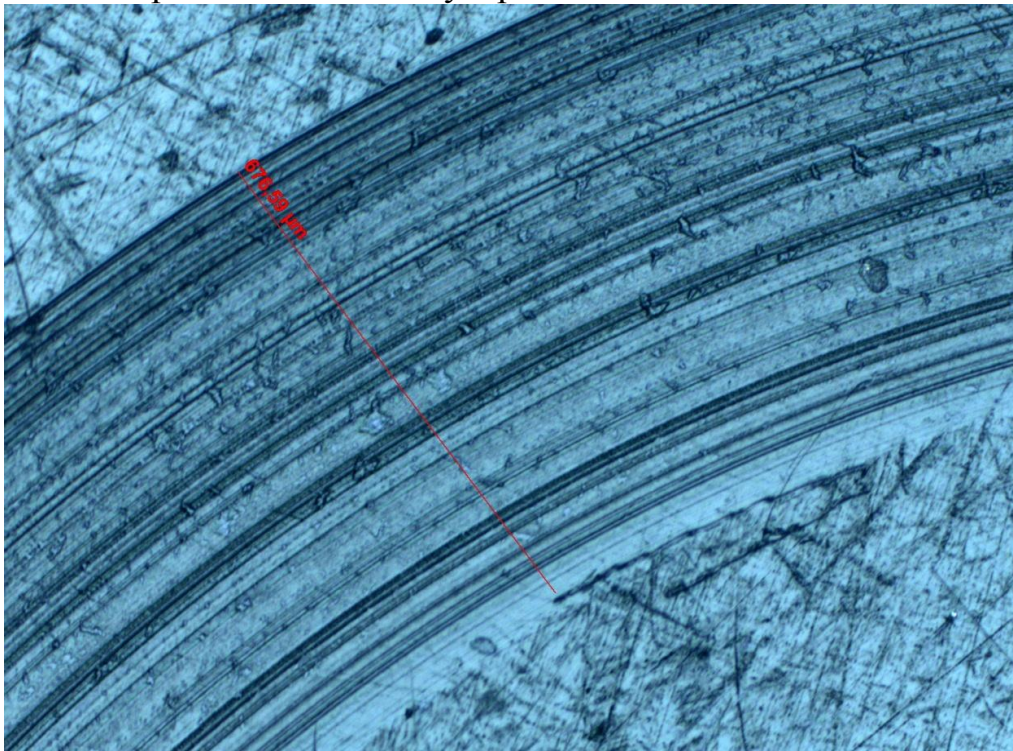




Az M2 minta tribológiai görbéje (kék – a koptató fej benyomódási mélysége, piros – a súrlódási együttható értéke)



Az M2 minta kopási felületének fénykép felvétele 100X



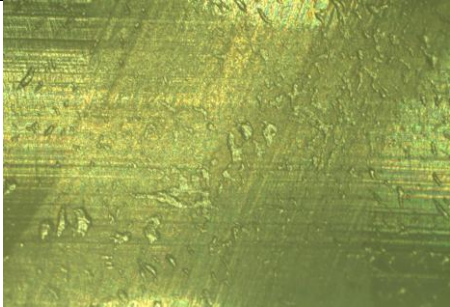
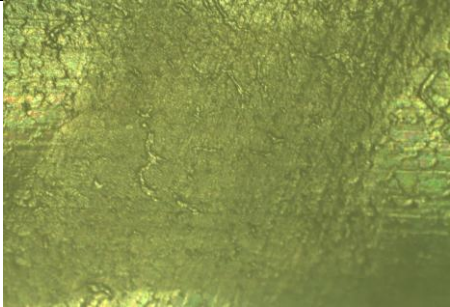
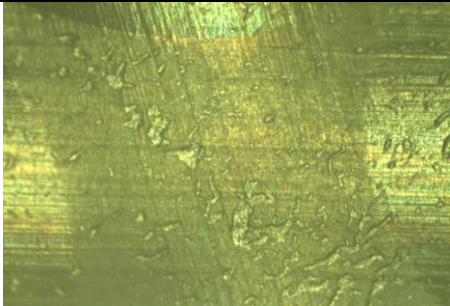
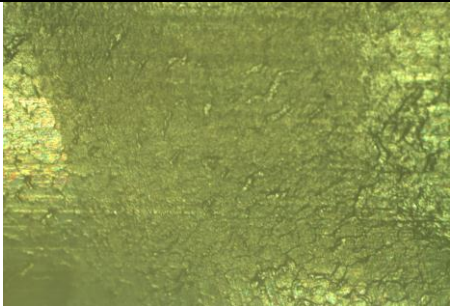
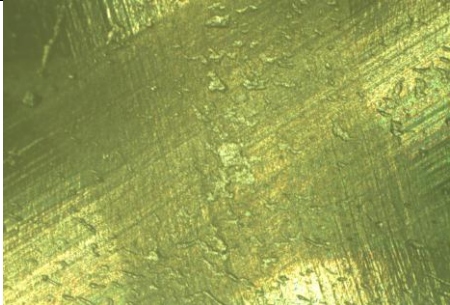
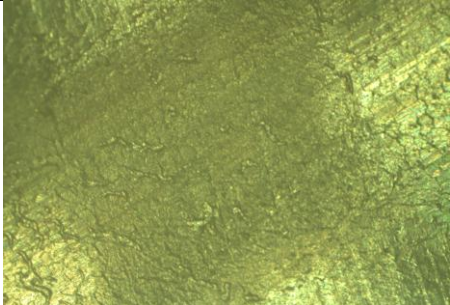
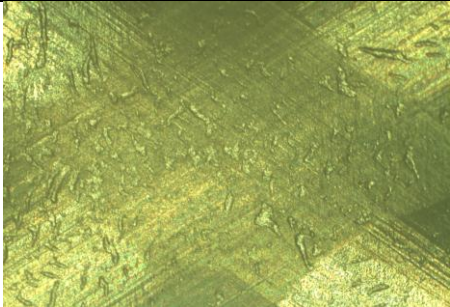
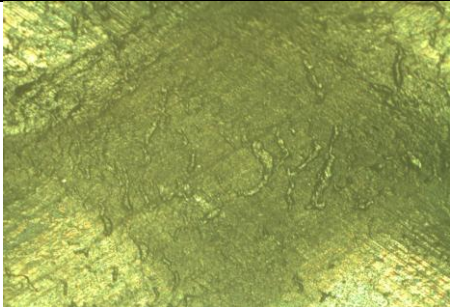
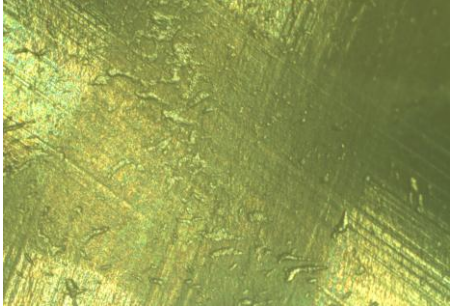
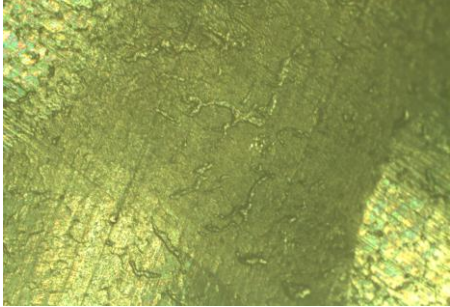


6. melléklet: A 10N és 100N terheléssel készült kereszt-nyírási koptatási vizsgálat eredményei

1		1	
2		2	
3		3	
4		4	
5		5	
UHMWPE		20% MMA-val kezelt UHMWPE	

A 10N terheléssel készült kereszt-nyírási koptatási vizsgálat eredménye



1		1	
2		2	
3		3	
4		4	
5		5	
UHMWPE		20% MMA-val kezelt UHMWPE	

A 100N terheléssel készült kereszt-nyírásos koptatási vizsgálat eredménye



7. melléklet: A térd tibia felületi érdesség mérés eredményei MMA kezelés előtt és után

TIBIA	1		1kezelt		2		2kezelt	
Mérési hely	2	1	2	1	2	1	2	1
R_a	1,87	1,51	2,29	1,67	3,7	3,17	2,83	2,86
átlag		1,69		1,98		3,44		2,85
R _q	2,34	1,83	2,97	2,11	4,38	3,62	3,61	3,31
R _z	10,3	8,34	10,8	9,12	17,5	13,8	16	12,2
átlag		9,32		9,96		15,65		14,1
R _{max}	14,2	11,3	14,6	10,8	23,7	14,9	21	14,8
R _p	1,8	5	6,37	4,68	9,94	7,35	9,72	6,9
R _t	14,2	11,9	17,1	12,1	23,7	16,2	24,3	14,9
R _{3z}	6,25	5,26	5,28	6,1	11,6	6,77	8,06	7,96
R _{ziso}								

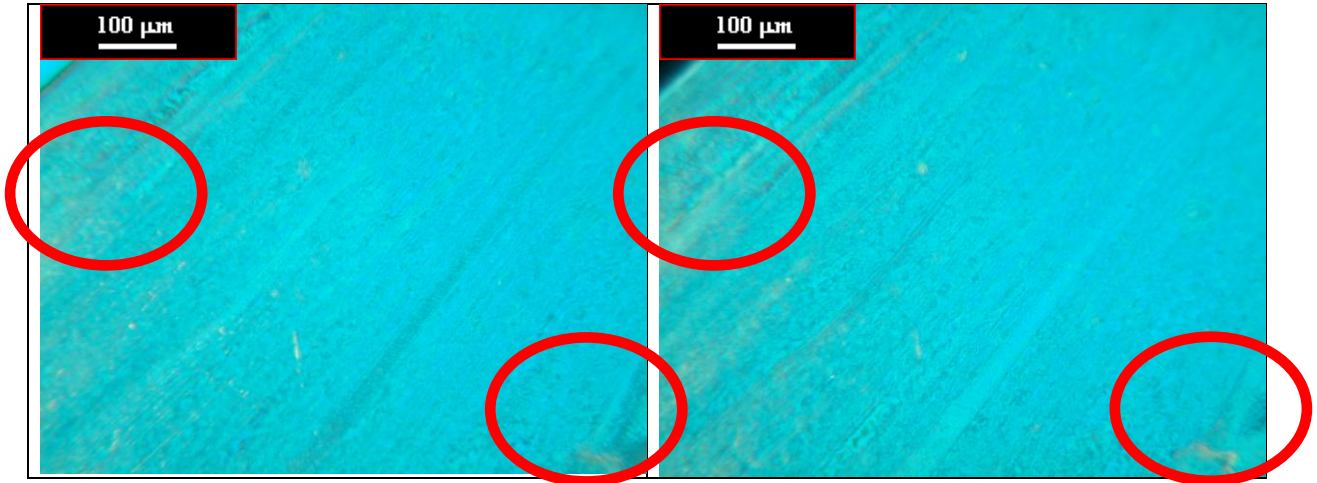
TIBIA	3		3kezelt		4		4kezelt	
Mérési hely	2	1	2	1	2	1	2	1
R_a	2,02	2,61	2,17	2,45	2,34	2,12	2,31	2,63
átlag		2,31		2,31		2,23		2,47
R _q	2,56	3,13	2,78	2,94	2,97	2,61	2,88	3,09
R _z	11,7	12,4	11,9	12	12,5	10,8	11,7	11,1
átlag		12,05		11,95		11,65		11,4
R _{max}	14,4	14	15,4	15,6	15,8	12,2	16,5	12,5
R _p	6,55	6,45	5,83	6,59	6,86	4,51	5,83	5,53
R _t	16,2	15,7	16,2	15,6	16,2	12,8	16,5	12,8
R _{3z}	6,79	7,17	8,15	4,26	6,67	6,45	6,78	6,01
R _{ziso}	5,87		7,06					



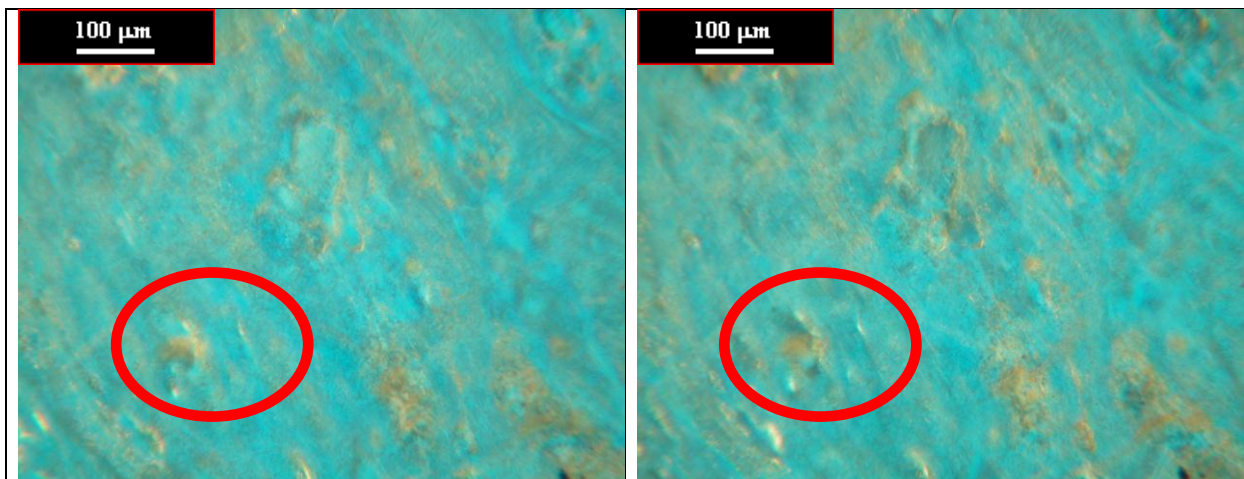
8. Melléklet: Polarizációs mikroszkópos vizsgálat

NIKON Coolpix 995 kamera segítségével 113X nagyítással, Zeiss mikroszkóppal polarizált fényben 0° és 90° helyzetben felvételeket készítettem.

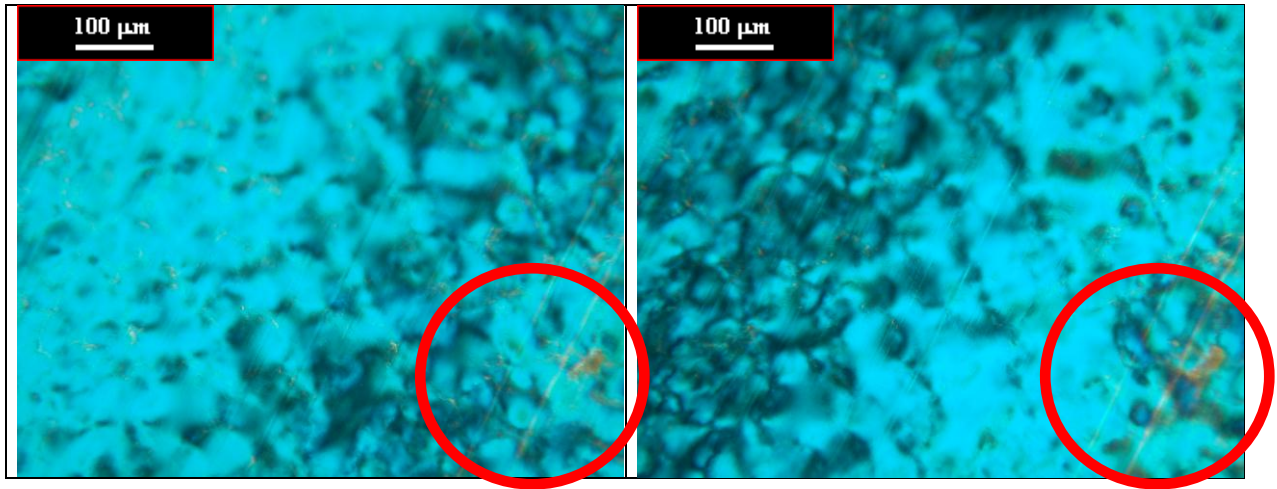
A 20% metil-metakriláttal készült mintákból metszetet készítettem és NIKON Coolpix 995 kamera segítségével 113X nagyítással, Zeiss mikroszkóppal polarizált fényben 0° és 90° helyzetben felvételeket készítettem.



8.1. ábra. 20%-os LDPE polarizációs mikroszkóppal készült felvétele 0° és 90° Nagyítás 113X



8.2. ábra. 20%-os HDPE polarizációs mikroszkóppal készült felvétele 0° és 90° Nagyítás 113X



8.3. ábra. 20%-os UHMWPE polarizációs mikroszkóppal készült felvétele 0° és 90° Nagyítás 113X

A PE kristályok jellegzetesen fénylenek polarizált fény hatására. A sárgás színű területek melyek mindkét szögből azonos színűnek látszanak a PMMA tartalmú amorf fázisok