

MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
Polimermérnöki Tanszék

KERPELY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK ÉS TECHNOLÓGIÁK
DOKTORI ISKOLA



UHMWPE-BIOPOLIMER FELÜLETÉNEK MÓDOSÍTÁSA POLIMERIZÁCIÓS TECHNOLÓGIÁKKAL

PhD értekezés tézisei

Zsoldos Gabriella
okleveles anyagmérnök

Témavezetők:

Dr. Czél György
egyetemi docens

Dr. Marossy Kálmán
egyetemi tanár

MISKOLC
2012



Bevezetés

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 hatszázezret. 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 is a 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 ismételt műtét a többszöri feltárás hegyszövetei miatt egyre nehezebbé válik, a betegkímélő műtéti technikák mellett is fennáll az embóliaveszély, nem szólva a többszöri műtét milliós nagyságrendű költségeiről.

Ekkor szükségessé válik a reoperáció, amely a páciensek számára ugyanakkora műtétet jelent, mint az eredeti beültetés.

Mivel a csípőprotéziseket manapság már a 20-30 éves korosztály betegeinél is alkalmazzák, ezért egyre égetőbb fontosságú a mostanában esedékes és a már beültetett és cserélt vápaelemek leváltása, új teherbíró anyagok fejlesztése.

A mesterséges csípőízület a medencecsontba rögzített vápából és az abba illeszkedő gömbfejből áll. A fej femurhoz rögzítése a combcsonti velőűrbe helyezett csípőprotézis szárral valósult meg. A műtét során eltávolítják a femur cellás szerkezetű proximális részét. A természet által kialakított „gótikus” cellás szerkezet legfontosabb funkciója a dinamikus terhelések csillapítása. Mivel a jelenlegi szármegoldások a feszültségkorróziós- fárasztóigénybevételek miatt nagy szilárdságú fémötvözetekből készülnek, a dinamikus terhelések csillapítására vált szükségessé egy rugalmas elem közbeiktatása. Jelenleg minden mesterséges ízület elengedhetetlen eleme - hátrányai ellenére - az eddig legjobb megoldásnak bizonyult polietilén.

A protézis sokéves működése során a mozgó felületek ízületi folyadékos kenése és a felületi érdesség minimálisra csökkentése ellenére a vápakopás miatt csökken a vápa terheléscsillapító képessége. Probléma az eredeti alak torzulása is. Ezekhez korábbi megoldásoknál a vápaanyag keményedése is hozzájárult. Másik jelenleg is fennálló probléma, hogy a kopástermék (debris) behatol a protézissel érintkező csontszövetek határfelületébe és fellazítja a beültetett elemeket, reoperáció válik szükségessé.



Polietilén alkalmazás esetén az érintkező felületek maximális kopásállósága és a csillapító hatás hosszú távú biztosítása a legfontosabb feladat. Ezt segítik a kopásállóság növelésére irányuló különböző megoldások.

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

A doktori értekezésben 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 megfelelését:

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

de a fejlesztés során ne romoljanak az anyag mechanikai tulajdonságai.

A kutatási eredmények rövid összefoglalása

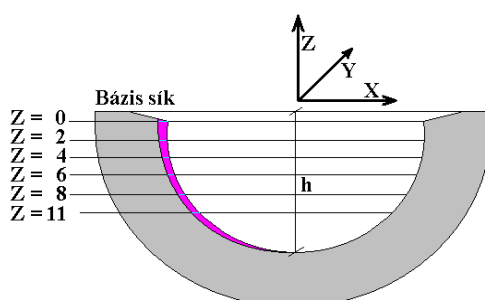
A revíziós vápák alaktorzulásának mérési eredményei

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

Vizsgálataim megpróbálnak bepillantást engedni 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.

A vápák belső profiljának meghatározására a Miskolci Egyetem Gépgyártástechnológia Tanszékének DEA IOTA 0102 típusú 3D-s mérő berendezését használtam. Ez egy számítógép által vezérelt, mechanikus, minden irányban szabadon mozgatható tapintófejjel ellátott berendezés, mely a mérési eredményeket egy adatfájl formájában bocsátja rendelkezésemre.

A vápa koordináta-rendszerének meghatározásához a mérés előtt a vápa karimáján felvett pontokat használtam. 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 vápa középpontjának meghatározása után a mért X-Y koordinátákat átszámítottam polár-koordinátákká. Az eredeti sugártól ($R = 16 \text{ mm}$) való eltérést ΔR -rel jelöltem és minden φ pozícióban kiszámoltam, ezzel adva meg a protézis kopásának mértékét.

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

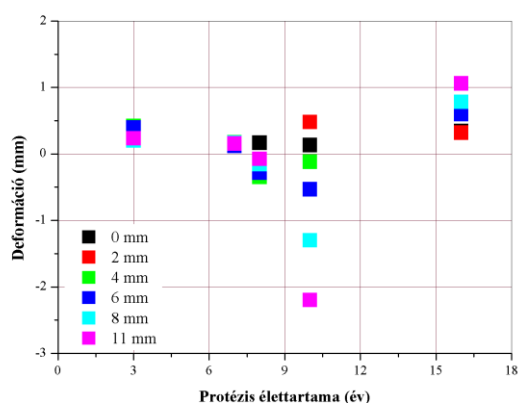
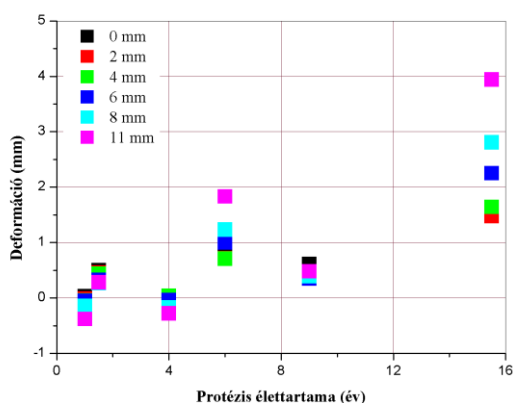
Végeztem egyszerűsített méréseket a Kompakt Gép Kft. jóvoltából egy DEA GLOBAL Silver Classic berendezésen, amely a fenti berendezéssel egyező működésű és felszereltségű.

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.

A kapott eredményeket közös ábrázolva megfigyelhető, hogy az első 10 évben a torzulás értéke átlagosan 0,5 mm körülnek mondható.

Amennyiben a mért adatokat a páciensek neme szerint ábrázoljuk, ismét eltéréseket tapasztalhatóak. A férfiaknál 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 mértem főleg a mélyebb részeken, amelyek lerakódásokra, odakúszott anyagra és képlékeny alakváltozásra utalnak, és ez okozhatja az implantátum fej részének „kilökődését” a vápából.



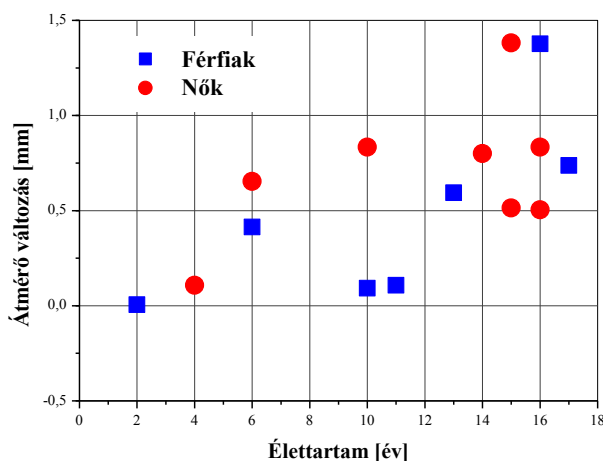
A két ábra alapján megállapítható, hogy a deformáció mértéke az első 10 évben körülbelül 0,5 mm.

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

Az egyszerűsített mérésekhez eredetileg 32 mm belső átmérőjű 16 db vápát választottam ki.

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



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 nagyobb mértékben játszik szerepet a tönkremenetelben, a kopásállóság javítása a fontosabb feladat. 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 [1; 2].

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 vápák gyártása, akár csak a térdprotézisek esetében [3].

Az 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.

A próbatestek előkészítése

A próbatestek egy részét a rendelkezésemre álló rúdanyag megfelelő próbatestékké való feldolgozása után úgynevezett áztatásos módszerrel állítottam elő. A kész próbatesteket legalább 72, de általában 168 órán át monomerekbe áztattam, majd a β -, illetve γ -sugárzás 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.

A felhasznált anyagok:

Polimerek:

- UHMWPE (GUR)
- HDPE (Eltex 4009 MFN 1325)
- LDPE (BASF Lupolen1800)

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

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

Monomerek:

- MMA (Norsocryl MAM)
- EGDMA (Sartomer SR206)
- DEGBA (RAV700)

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.

A kísérleteknél felhasznált mintákat háromféleképpen állítottam elő:

- tömb anyagból előállítottam a megfelelő próbatesteket, majd legalább 168 óra áztatást követően valamelyik eljárással belepolimerizáltam az anyagba,
- fóliát készítettem a vizsgálni kívánt PE-ből, majd legalább 168 óra áztatást követően valamelyik eljárással belepolimerizáltam 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.

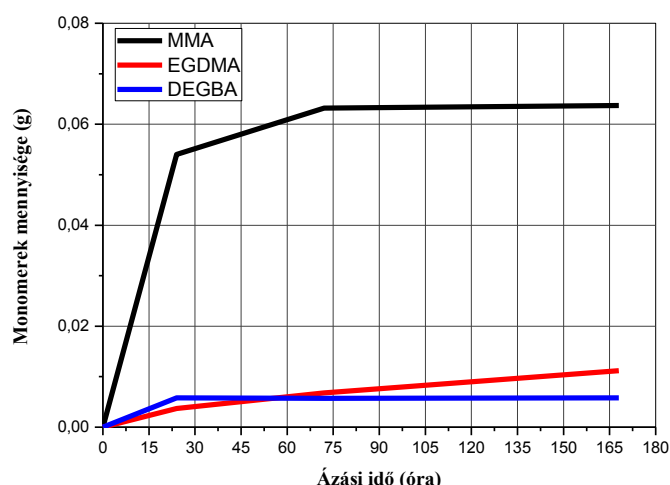
Az új protézis anyag vizsgálati módszerei

Az UHMWPE telítettségi értékének meghatározása

Elsőként megvizsgáltam, hogy az UHMWPE mennyi anyagot tud áztatással felvenni az egyes térhálósítók közül, 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.

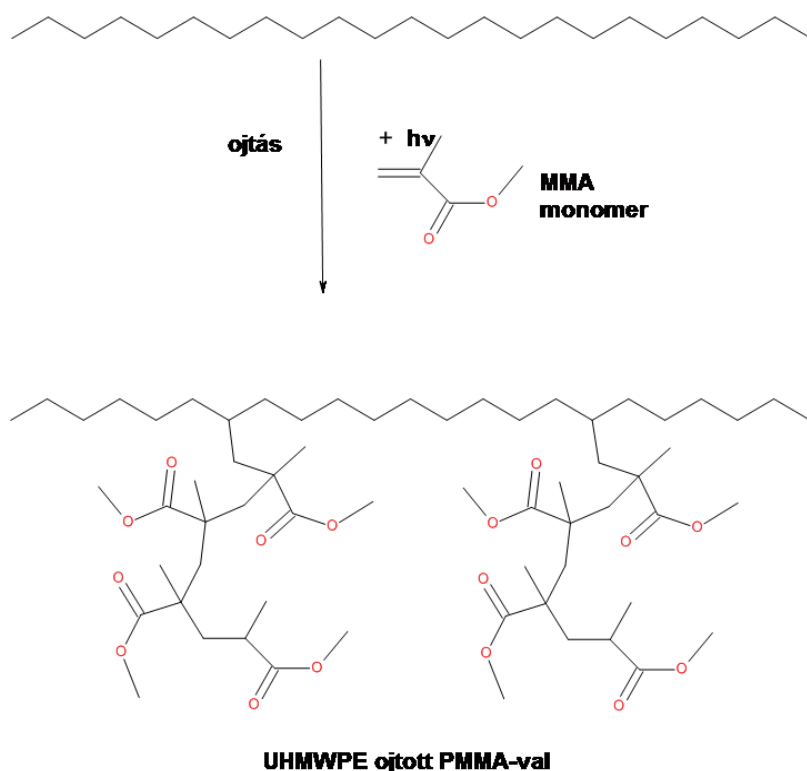
A sugárzás utáni tömegből meghatároztam a felületre vonatkoztatott elnyelt anyagmennyiséget. A vékony minták alkalmazására azért volt szükség, hogy minél gyorsabban telített anyagot kapjak.

Monome- r 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 anyag- mennyiség (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



Az UHMWPE a legtöbbet a MMA-ból abszorbeálta, 0,012 mg-ot mm²-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 közben az alpmátrix UHMWPE-vel „kotérhálót” is létesít.



Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek

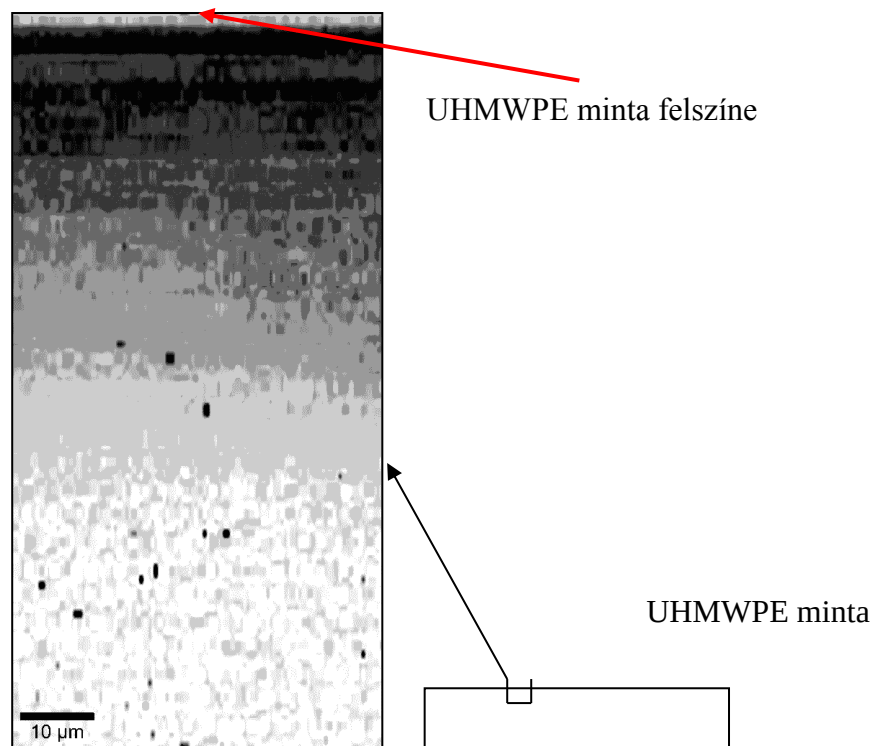
Konfokál RAMAN spektroszkóp

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 [4].

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

A monomerekbe áztatott pogácsákat készítettem, majd 1 hét elteltével 20 kGy béta-sugárzással polimerizáltam. A pogácsákat kettévágtam és metszetet készítettem belőlük. A pogácsa felszínétől haladva mélységi szkennelést végeztem RAMAN mikroszkóppal. A PMMA-val kezelt minta esetén az ábrán látható eredményt kaptam.

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



A fehér területek a tiszta UHMWPE-t jelölik a fekete/szürke a PMMA tartalmat mutatja.



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

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.

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.

A két tiszta anyag spektruma között található spektrum is bizonyítja a PMMA beépülését az UHMWPE anyagba.

Scanning Elektron Mikroszkópia (SEM)

A SEM mikroszkopos 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.

A mikroszkóphoz kapcsolt EDAX (energia diszperzív röntgen analízátor) mikroszkopos 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 mikroszkopos igazolja a PMMA jelenétét a polietilénben.

Differenciál Scanning Calorimetria (DSC)

A DSC olvadási görbék felvételét Setaram EVO 131 típusú készülékkel végeztem. A vizsgálathoz 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.

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

	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

Összevetve 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.

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 kapott kristályos anyagmennyiség az UHMWPE esetében 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 alapjában 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)

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

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

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.

Az LDPE esetében a MMA-val kezelés az anyag ridegedését, felkeményedését okozza. Az olvadáspont mindhárom PE esetében csökkent az MMA-val történt kezelés után.

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 hőmérsékletet 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 [5; 6].

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.

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.

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 [7].

Kísérleti eredmények szerint az állati koncentráumban lévő terheletlen vápa elemen is mérhető deformáció, valamint hogy a csípőízületi protézis rendkívül érzékenyen reagál a terhelés nagyságának változásaira [8], [9]. 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 [10], úgyhogy az érintkezési felület nagyságát egyedül a porcréteg E rugalmassági modulusa határozza meg. Valamint ismert Pauwels teóriája, hogy az egy lábon álló ember csípőízületének belsejében az izmok által kifejtett erő hatására 4-4,5 szerez terhelés is ébredhet [11].

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 tű (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.

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 fenti adatokból jól látható, hogy a legkisebb deformációkat az MMA-val és az EGDMA-val kezelt Chirulen mintáknál tapasztaltam.

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 során 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 $E \sim 700 \text{ MPa}$, Poisson tényezője $\nu = 0,3$, a terhelőerő pedig $F_N \sim 735,75 \text{ N}$ (75 kg), akkor a kialakuló átlagos felületi nyomás mértéke $PS \cong 0,487 \text{ MPa}$. Pauwels elmélete szerint a csípőízületet körülvevő izmok hatására ez a terhelés akár 4,5-5-szörös értéket is elérhet, tehát $PS_p \cong 2 \text{ MPa}$. Ezzel szemben a pin-on-disk elrendezésen 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 modulusváltozásával 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.

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



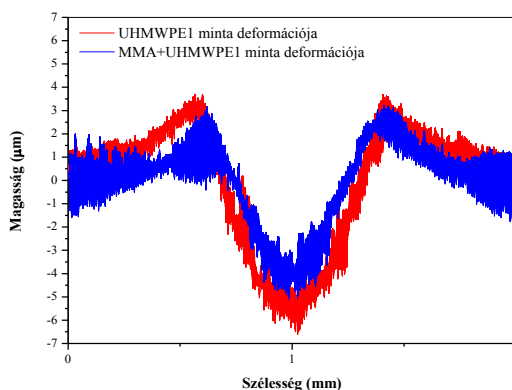
	Chirulen + (mm ³)			
		MMA	EGDMA	DEGBA
Deformálódott térfogat	0,51	0,32	0,33	0,31

Pin-on-Disk (POD, KFKI)

A tribológiai vizsgálatok egy részét az MFA Vékonyréteg-fizika osztályának a Polimermérnöki Tanszékéhez hasonló CSM márkájú 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) $\sim 0,01 \mu\text{m}$.

	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



Az eredmények alapján a deformációval szembeni legnagyobb ellenállást a MMA-val itatott minták mutatják, ez mind a deformálódott térfogatból $4,58 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$ helyett $3,38 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$, mind a koptató fej maximális benyomódási mélységéből látható 3,745 mm helyett 3,07 mm.

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-nyírási 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 Szent István Egyetem Gépipari Technológiai Intézetének háromtengelyű CNC berendezésén Mach3 CNC program segítségével végeztem el a kereszt-nyírási koptatási vizsgálatot. 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.

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.





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 PERTHOMETER M4Pi készülékkel 4,80 mm hosszon, enyhe ív mentén végeztem.

Ezek a mérések lehetővé tették a csípőízületi vápa belső felszínének modellezését és ez által a fejlesztett anyag felületi érdességre gyakorolt hatásának vizsgálatát. A görbe felszín és az oligomer maradványok miatt nem tapasztaltam mérhető felület érdesség változást, de optikailag simább felszínt kaptam.

Az alkalmazott egyéb vizsgálati módszerek

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. Az elvégzett mérések ragasztási szilárdsági görbéje alapján megállapítható, hogy a 20 % PMMA-t tartalmazó minta ragasztott kötésének leválasztásához majd kétszer akkor erő szükséges.

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.

A „bio-surf” projekt keretében a Szegedi Tudományegyetem Sebészeti Műtéttani Tanszék, a Mérnöki Kar és Fogászati Klinika és az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutatóintézet elvégezte az általam készített minták vizsgálatát.

A 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.

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 berendezéssel 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 kotérhálós 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 the 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 co-polymer.

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.



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.

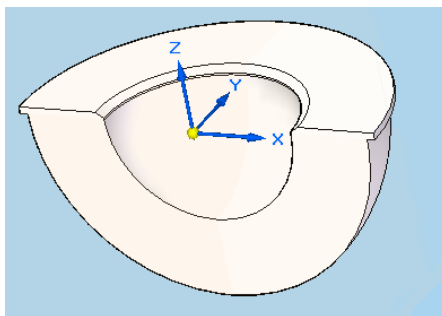
Az előállított új kotérhálós UHMWPE-PMMA rendszer alkalmas hosszabb élettartamú ízületi protézis anyagának.

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

Új tudományos eredmények

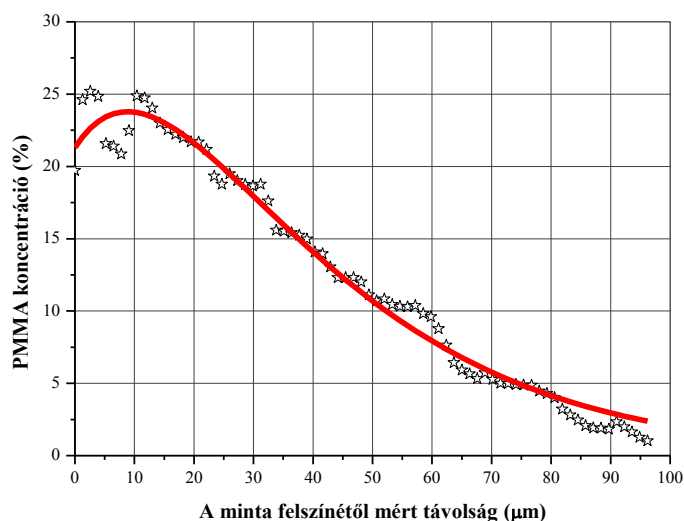
1. tézis

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 befürja 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.



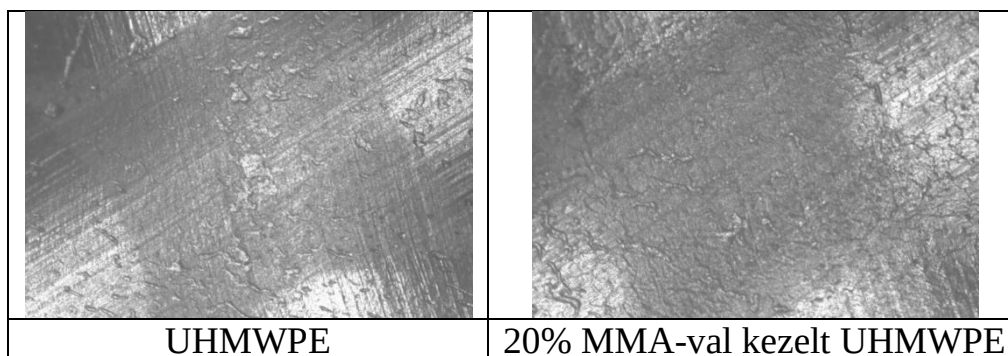
2. tézis

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 $1,2 \text{ mg/cm}^2$ 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 ráoltott 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-nyírásos 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 molekulaszervezetétől. Az MMA-val való kezelés növeli az UHMWPE kristályossági hajlamát.



Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Czél 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 Hörsik Renátának a 3D mérésben nyújtott segítségükért. A Kompakt Gép Kft.-nek és Sándor Máténak a további 3D-s mérési lehetőségeikért. A Modine Hungária Kft.-nek és Sipeki Jánosnak a téli felületi érdesség mérésében nyújtott segítségéért.

A Dispomedicor Kft., a FEMA Kft. és az Agroster Kft. munkatársainak a sugárzásos 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 Röntgendiffrakciós Spektrométer
UV	Ultraibolya
XLPE	Térhálós Polietilén



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

Zsoldos Gabriella, Dr. Cél 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 Cél: 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. Czel György: Csípőprotézis műanyag vápaelemének fejlesztése, OAAKK4, Balatonfüred, 2003/10/12-14

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

Zsoldos Gabriella Dr. Czel 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 Czel, 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 vágák 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 vágák 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 vágak öregedésének vizsgálata DSC módszerrel, MicroCAD 2012. március 29-30., Miskolc

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

Irodalomjegyzék

- [1] R.C. Nelson P.E. Martin, The effect of carried loads on the walking pattern of men and women. *Ergonomy* 29 (1986) 1191-1202.
- [2] 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.
- [3] Zimmer 2012, www.zimmer.com
- [4] Marosi György Bertóti Imre, Tóth András, Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai, B+V Lap- és Könyvkiadó, 2003.
- [5] K. Marossy, Assessment of activation energies of transitions by thermally stimulated discharge current (TSD) experiments,. *Polymer Bulletin* 22 (1989) 213-220.
- [6] K. Marossy, Depolarizációs spektroszkópia alkalmazása poláris polimerek vizsgálatára, Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest, 1997.
- [7] W. Leardini S. Affatato, M. Zavalloni, Hip Joint Simulators: State of the Art, *Tribology*, 2005, pp. 171-180.
- [8] A. Bellare Mary B. Turell, A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene. *Biomaterials* 25 (2004) 3389-3398.
- [9] 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.
- [10] F. Thamm, Femurfej és medencecsont közötti porcrétegben fellépő feszültség számítása, BME Budapest, 1971.
- [11] F. Pauwels, *Biomechanics of the Locomotor Apparatus*, Springer Verlag, New York, 1980.