

Adhezijska otpornost medicinskih polimera

Sirovec, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:387022>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering
and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Nikolina Sirovec

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Student:

Nikolina Sirovec

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na ukazanom povjerenju i prilici za pisanje diplomskog rada te na svim stručnim savjetima i pruženoj pomoći.

Jedno veliko hvala asistentu Draženu Mezdiću na danom strpljenju, svim korisnim savjetima i organizaciji eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se i tvrtki Instrumentaria na doniranim uzorcima za ispitivanje.

Za kraj, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom studija.

Nikolina Sirovec



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:

proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **NIKOLINA SIROVEC** Mat. br.: **0035205550**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Adhezijska otpornost medicinskih polimera**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The adhesion resistance of medical polymers**

Opis zadatka:

Biomaterijali su materijali koji se koriste za ugrađivanje te nadomještavanje u živom tkivu. Kod ugrađenih endoproteza dolazi do trošenja zbog trenja između kliznih površina. Kako bi se smanjilo trenje, kao dio tribopara u ortopediji, koriste se biokompatibilni polimerni materijali koji imaju nizak faktor trenja i dobra mehanička svojstva.

U ovom je radu potrebno:

- 1) Dati pregled polimernih materijala koji se primjenjuju u ortopediji.
- 2) Provesti ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje u suhom i vlažnom stanju
- 3) Komentirati dobivene rezultate te dati zaključak.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
30. travnja 2020.

Rok predaje rada:
2. srpnja 2020.

Predviđeni datum obrane:
6. srpnja do 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Suzana Jakovljević

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. POLIMERNI MATERIJALI ZA PRIMJENU U ORTOPEDIJI	4
2.1. Polietilen	4
2.2. Poliakrilati	6
2.3. Silikoni.....	8
2.4. Polipropilen.....	9
2.5. Fluorokarbonski polimeri.....	10
3. MEHANIZMI TROŠENJA POLIMERNIH BIOMATERIJALA	11
3.1. Abrazija.....	11
3.2. Umor površine.....	13
3.3. Adhezijsko trošenje.....	14
3.3.1. Metode ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje	15
3.3.1.1. Kuglica po ravnoj podlozi (eng. Ball on flat)	15
3.3.1.2. Kuglica na disku (eng. Ball on disc).....	16
3.3.1.3. Blok na prstenu (eng. Block on ring).....	16
3.4. Klizno trošenje polimera u kombinaciji s tvrdom dodirnom površinom	17
4. PREGLED LITERATURE.....	22
4.1. Trošenje UHMWPE-a prilikom klizanja po materijalima za izradu umjetnog kuka. 22	
4.2. Procjena korozijskog trošenja sustava UHMWPE/Co-Cr legure u kliznom kontaktu u fiziološkoj otopini	22
4.3. Eksperimentalna analiza tribološkog ponašanja UHMWPE-a s čelikom AISI 420C i titanijevom legurom Ti-6Al-4V	23
4.4. Istraživanje karakteristične površine nastale tijekom klizanja UHMWPE-a.....	23
4.5. Faktor trenja UHMWPE-a kod naizmjeničnog klizanja u suhom stanju.....	24
4.6. Istraživanje učinkovitosti modificiranja površine UHMWPE-a kemijskim jetkanjem i metodom elektrostatskog raspršivanja za izradu ortopedskih implantata.....	24
4.7. Utvrđivanje faktora trenja čelika AISI 316L na UHMWPE-u podmazan goveđim serumom kako bi se proučio učinak opterećenja i zahvaćanja kod visokih vrijednosti omjera klizanja i kotrljanja	24
5. EKSPERIMENTALNI DIO	26
5.1. Priprema za ispitivanje.....	26
5.2. Određivanje konstante opruge	30
5.3. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje	30
5.3.1. Ispitivanje u suhom stanju	31

5.3.2. Ispitivanje u vlažnom stanju	34
5.4. Mjerenje tvrdoće	37
5.5. Analiza rezultata	38
6. ZAKLJUČAK.....	40
LITERATURA.....	41
PRILOZI.....	44

POPIS SLIKA

Slika 1.	Primjena biomaterijala u ortopediji: a) dijelovi od nehrđajućeg čelika; b) dijelovi od titanijeve legure; c) proteze od keramičkih materijala; d) dijelovi proteze od polietilena (UHMWPE) [1].	2
Slika 2.	Ponavljajuća jedinica polietilena [6]	4
Slika 3.	Ponavljajuća jedinica akrilata [6]	6
Slika 4.	Ponavljajuća jedinica polipropilena [6]	9
Slika 5.	Ponavljajuća jedinica PTFE-a [6]	10
Slika 6.	Abrazijsko trošenje poliamida [11]	11
Slika 7.	Jedinični događaj abrazije [10]	12
Slika 8.	Plastično žljebljenje polimera [13]	12
Slika 9.	Umor površine [14]	13
Slika 10.	Pukotine na površini epoksidne smole uslijed umora materijala [12]	13
Slika 11.	Jedinični događaj adhezije [10]	14
Slika 12.	Debljina prijenosnog sloja PTFE-a ovisno o vremenu trošenja [15]	15
Slika 13.	Kuglica po ravnoj podlozi [17]	15
Slika 14.	Kuglica na disku [18]	16
Slika 15.	Blok na prstenu [19]	16
Slika 16.	Mehanizam trošenja klizanjem PTFE-a [16]	17
Slika 17.	Mehanizam "pijanog prijenosa" [16]	18
Slika 18.	Učinak površinske hrapavosti u triboparu UHMWPE-nehrđajući čelik [16]	18
Slika 19.	Proces trošenja na izrazito glatkoj površini i površini s optimalnom hrapavošću [16]	19
Slika 20.	Mehanizam trošenja polimera tvrdim metalnim izbočinama [16]	19
Slika 21.	Utjecaj površinske energije dodirnog materijala na trošenje polimera [16]	20
Slika 22.	"Trošenje taljenjem" polimera u kliznom kontaktu pri povišenoj temperaturi [16]	20
Slika 23.	Dimenzije ispitnog uzorka	26
Slika 24.	Prstenovi za ispitivanje	28
Slika 25.	Digitalna ultrazvučna čistilica YM-4820 2.5 l	29
Slika 26.	Laboratorijska vaga E. Mettler	29
Slika 27.	Ovisnost sile savijanja o progibu opruge	30
Slika 28.	Uređaj za ispitivanje adhezijskog trošenja metodom prizma po prstenu	31
Slika 29.	Grafički prikaz gubitaka mase uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju	33
Slika 30.	Grafički prikaz faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju	33
Slika 31.	Ispitivanje adhezijskog trošenja u vlažnom stanju	34
Slika 32.	Grafički prikaz gubitaka mase uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju	36
Slika 33.	Grafički prikaz faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju	36
Slika 34.	Uređaj za ispitivanje tvrdoće po Shore D	37
Slika 35.	Grafički prikaz faktora trenja i gubitka mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja u suhom stanju	38
Slika 36.	Grafički prikaz faktora trenja i gubitka mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja u vlažnom stanju isto kao gore	39

POPIS TABLICA

Tablica 1. Najčešće korišteni biomaterijali u ortopediji [5]	3
Tablica 2. Fizikalna svojstva polietilena [6]	5
Tablica 3. Faktori trenja UHMWPE-a i ostalih polimera na poliranom čeliku pri različitim uvjetima okoliša [8].....	6
Tablica 4. Sastav koštanog cementa [6]	7
Tablica 5. Fizikalna svojstva koštanog cementa [6].....	8
Tablica 6. Fizikalna svojstva guma [6]	9
Tablica 7. Svojstva polipropilena [6]	10
Tablica 8. Fotografije uzoraka za ispitivanje u suhom stanju	27
Tablica 9. Fotografije uzoraka za ispitivanje u vlažnom stanju	28
Tablica 10. Vrijednosti sile savijanja i progiba opruge.....	30
Tablica 11. Fotografije uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju.....	32
Tablica 12. Gubici mase uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju.....	32
Tablica 13. Vrijednosti faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju	33
Tablica 14. Fotografije uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju	35
Tablica 15. Gubici mase uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju	35
Tablica 16. Vrijednosti faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju	36
Tablica 17. Rezultati mjerenja tvrdoće po Shore D	37

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
F	N	Opterećenje
F_N	N	Normalna komponenta opterećenja
F_T	N	Tangencijalna komponenta opterećenja
v	m/s	Brzina
μ	-	Faktor trenja
d	μm	Debljina prijenosnog filma
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
C	N/mm	Konstanta opruge
F_s	N	Sila savijanja
ΔL	mm	Progib opruge
Δm	mg	Gubitak mase
t	min	Vrijeme

SAŽETAK

U teorijskom dijelu ovog rada prikazan je pregled biomaterijala koji se koriste u ortopediji, s naglaskom na polimerne biomaterijale. Navedeni su mehanizmi trošenja koji se najčešće javljaju zbog trenja između kliznih površina. Uz to, naveden je i kratak pregled korištene literature.

Eksperimentalni dio sadrži ispitivanje adhezijske otpornosti medicinskog polimera polietilena ultra-visoke molekulske mase. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje provedeno je u suhom i vlažnom stanju. Na kraju su prikazani rezultati ispitivanja i donesen je zaključak.

Ključne riječi: biomaterijali, polimeri u ortopediji, adhezijsko trošenje, polietilen ultra-visoke molekulske mase, UHMWPE

SUMMARY

The theoretical part of this paper presents an overview of biomaterials used in orthopedics, with an emphasis on polymeric biomaterials. The wear mechanisms that most often occur due to friction between sliding surfaces are listed. In addition, a brief overview of the literature used is provided.

The experimental part contains a test of the adhesion resistance of a medical polymer UHMWPE, ultra-high molecular weight polyethylene. The adhesion wear test was performed in the dry and wet state. At the end, the test results are presented and a conclusion is given.

Key words: biomaterials, polymers in orthopedics, adhesive wear, ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE

1. UVOD

Biokompatibilni materijali su materijali koji se primjenjuju u kontaktu s ljudskim tkivom. Najčešće se koriste za zamjenu ili nadogradnju koštanih dijelova u ljudskom organizmu koji su oštećeni kao posljedica starenja ili bolesti. Najvažniji zahtjevi koje materijal za izradu ortopedskih implantata mora ispuniti su biokompatibilnost, netoksičnost, otpornost prema koroziji i trošenju, čvrstoća, žilavost, niska vrijednost modula elastičnosti i izdržljivost. Biokompatibilnost podrazumijeva da organizam bez problema prihvća strano tijelo. Netoksičnost materijala je također važno svojstvo kako ne bi došlo do oslobađanja štetnih produkata koji izazivaju bakterijske infekcije i koji mogu imati kancerogeno djelovanje. Materijal u organizmu ne smije korodirati i mora imati dovoljnu otpornost na trošenje jer zamjena implantata nije jednostavan proces. Stoga se bira izdržljiv i dugotrajan materijal. Kako kosti u ljudskom tijelu čine čvrsti potporni sustav, materijal mora imati dovoljno visoku čvrstoću i žilavost kako bi izdržao sva nametnuta opterećenja. Iz svega navedenog, izbor materijala u medicinskoj ortopediji zahtjeva detaljno razmatranje pojedine vrste materijala. Način na koji se bira optimalan materijal prvenstveno ovisi o broju i važnosti postavljenih kriterija. S obzirom da biokompatibilni materijali primjenu imaju i u drugim područjima medicine, a to podrazumijeva interakciju sa živim tkivom, najvažniji kriteriji za odabir materijala su biokompatibilnost i netoksičnost [1].

Biokompatibilnost uglavnom ovisi o reakciji ljudskog tijela na implantat. Dva glavna čimbenika koja utječu na biokompatibilnost su reakcija domaćina koja je potaknuta materijalom i razgradnja materijala u tjelesnom okruženju. Bioaktivni materijali, kao što je hidroksiapatit, pružaju visoki stupanj integracije s koštanim tkivom. S druge strane, biotolerantni materijali, poput Co-Cr legura, legure titanija, PMMA-a i PTFE-a mogu dovesti do odbijanja implantata od strane domaćina, ali ipak se koriste za izradu proteza i implantata zbog jako dobrih mehaničkih svojstava [2].

S medicinskog gledišta, biomaterijali se mogu podijeliti u sljedeće kategorije [3]:

- sintetički (metali, polimeri, keramika i kompoziti),
- prirodno dobiveni (porijeklo od biljaka i životinja),
- polusintetički ili hibridni materijali.

Sve ove vrste materijala koriste se u medicini već duže vrijeme, a s razvojem i istraživanjem, njihova primjena postaje sve veća [3].

Kod umjetnog kuka, dijelovi femura se izrađuju od Co-Cr-Mo legura ili titanijeve legure. Polimeri kao ortopedski implantati se koriste za izradu proteza lica, umjetnih zglobova koljena, kuka i ramena dok šira primjena obuhvaća i izradu srčanih zalistaka [4].

Na slici 1 prikazani su slučajevi primjene ortopedskih biomaterijala u ljudskom tijelu.



Slika 1. Primjena biomaterijala u ortopediji: a) dijelovi od nehrđajućeg čelika; b) dijelovi od titanijeve legure; c) proteze od keramičkih materijala; d) dijelovi proteze od polietilena (UHMWPE) [1].

Biomaterijali u ortopediji imaju ogroman uspjeh u vraćanju mobilnosti i kvalitete života velikom broju ljudi svake godine. Stoga se posljednjih godina intenzivno provode istraživanja u potrazi za novim i boljim materijalom te unaprjeđenju već postojećih materijala. Zanimljiva je činjenica kako su ortopedski biomaterijali 2002. godine dominirali na svjetskom tržištu s prihodom od oko 14 milijardi \$ uz očekivanu stopu rasta od oko 8%. Poznavanje općih svojstava i upotrebe ortopedskih biomaterijala nužno je za unaprjeđenje značajki trenutnih materijala za izradu implantata te zašto samo nekoliko njih dominira na području medicine [5].

U tablici 1 prikazani su najvažniji predstavnici pojedine skupine i njihova primjena.

Tablica 1. Najčešće korišteni biomaterijali u ortopediji [5]

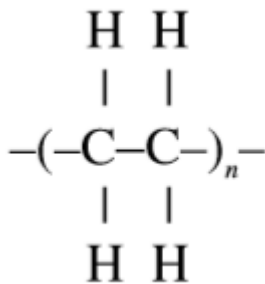
Materijal	Primjena
Metali	
Titanijeva legura (Ti-6Al-4V)	Pločice, vijci, dijelovi za potpunu zamjenu zgloba
Co-Cr-Mo legura	Dijelovi za potpunu zamjenu zgloba
Nehrđajući čelik	Dijelovi za potpunu zamjenu zgloba, pločice, vijci, žice
Polimeri	
Poli(metil metakrilat) (PMMA)	Koštani cement
Polietilen ultra-visoke molekulske mase (UHMWPE)	Ležajne površine s niskim faktorom trenja
Keramika	
Aluminijev oksid (Al_2O_3)	Ležajne komponente za potpunu zamjenu zgloba
Cirkonijev dioksid (ZrO_2)	Ležajne komponente za potpunu zamjenu zgloba

2. POLIMERNI MATERIJALI ZA PRIMJENU U ORTOPEDIJI

Polimerni materijali imaju široku primjenu u ortopediji zbog jako dobrih mehaničkih svojstava i zbog lake izrade u različitim oblicima: vlakna, folije, šipke. Po sastavu su vrlo slični prirodnim polimerima, poput kolagena. Zbog toga se jednostavno postiže veza između prirodnog i sintetskog polimera. Polimeri s dobrim adhezivnim svojstvima mogu se koristiti za oporavak kostiju nakon loma ili za fiksaciju proteza. Najčešće se koriste za izradu proteza kuka i koljena te ostalih zglobova. Vrsta polimera strogo je određena prema normama i ako je moguće, potrebno je provesti ispitivanje materijala prije ugradnje. Najvažniji predstavnici polimernih materijala u ortopediji su polietilen, poliakrilati, silikoni, polipropilen i fluorokarbonski polimeri [6].

2.1. Polietilen

Polietilen i njegovi kopolimeri dio su skupine poliolefina i imaju linearnu građu. Polietilen je komercijalno dostupan u tri glavna razreda: niske i visoke gustoće te ultra-visoke molekulske mase (UHMWPE, engl. *Ultra high molecular weight polyethylene*). Ima ponavljajuću jediničnu strukturu koje se može lako kristalizirati (slika 2). Zbog toga je gotovo nemoguće proizvesti nekristalni polietilen zbog malih bočnih skupina vodika, što uzrokuje veliku pokretljivost lanca [6].



Slika 2. Ponavljajuća jedinica polietilena [6]

Polietilen niske gustoće dobiva se reakcijom plina etilena pod visokim tlakom (100-300 MPa) uz prisustvo katalizatora za pokretanje reakcije. Korištenjem Zieglerovog katalizatora pri niskom tlaku (10 MPa) nastaje polietilen visoke gustoće. Neka značajna fizikalna svojstva polietilena dana su u tablici 2 [6].

Tablica 2. Fizikalna svojstva polietilena [6]

Svojstva	Mala gustoća	Visoka gustoća	UHMWPE	Poboljšani UHMWPE
Molekularna masa (g/mol)	$3\sim 4\times 10^3$	5×10^5	2×10^6	2×10^6
Gustoća (g/cm³)	0,90-0,92	0,92-0,96	0,93-0,94	0,93-0,94
Vlačna čvrstoća (MPa)	7,6	23-40	27	>27
Istezljivost (%)	150	400-500	200-250	200-250
Modul elastičnosti (MPa)	96-260	410-1240	~2200	2200
Udio kristalnosti(%)	50-70	70-80	>70	>>70

Polietilen ultra-visoke molekulske mase intenzivno se koristi za izradu ortopedskih implantata, kao što su proteze koljena i kuka. Poboljšani, tj. modificirani UHMWPE ima veći udio kristalnosti što mu osigurava veću tvrdoću i vlačnu čvrstoću. Modificirani također ima bolju otpornost na trošenje i prihvatljivije vrijednosti faktora trenja. Ovaj materijal proizvodi se isključivo sinteriranjem pri visokim temperaturama i tlakovima [6]. Norma koja određuje zahtjeve i ispitne metode vezane za izradu kirurških implantata od UHMWPE-a je ISO 5834 [7].

Posljednjih godina pažnja se posvećuje razvoju umreženog UHMWPE-a za izradu acetabularne čašice proteze kuka. Glavna prednost umreženog UHMWPE-a su manji iznosi trošenja u odnosu na konvencionalni UHMWPE. Umrežavanje se postiže ionizirajućim zračenjem ili kemijskim reakcijama. Nakon umrežavanja, smanjuje se kristalnost polietilena, a koristi se u čvrstom ili poroznom obliku. Ispitivanja biokompatibilnosti za neporozni (F981) i porozni polietilen (F639 i 755) provode se prema ASTM standardima [6].

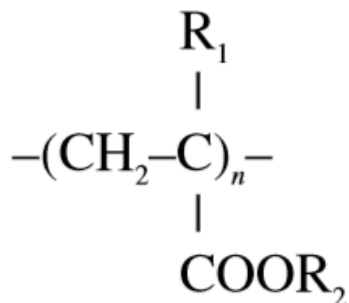
Izuzetno dugi molekularni lanac UHMWPE-a osigurava veliku molekularnu težinu čime se povećava otpornost na trošenje. Niski faktori trenja UHMWPE-a u različitim uvjetima okoliša pružaju ovom polimeru samopodmazivanje površine jer su statički i dinamički faktori trenja znatno niži u odnosu na čelik i ostale polimerne materijale (tablica 3). To ga čini idealnim kandidatom za primjene gdje se razmatra nisko trošenje i trenje [8].

Tablica 3. Faktori trenja UHMWPE-a i ostalih polimera na poliranom čeliku pri različitim uvjetima okoliša [8]

Vrsta polimera	Vrsta okolišnog medija		
	Suho	Mokro	Ulje
UHMWPE	0,10-0,22	0,05-0,10	0,05-0,08
Poliamid 6,6	0,15-0,40	0,14-0,19	0,02-0,11
PA/ molidbenov sulfid	0,12-0,20	0,10-0,12	0,08-0,10
PTFE	0,04-0,25	0,04-0,08	0,04-0,05
Acetalni kopolimer	0,15-0,35	0,10-0,20	0,05-0,10

2.2. Poliakrilati

U ortopediji, ova skupina polimera se najčešće koristi kao cement za fiksiranje proteza zglobova. Proteze za područje lica, čeljusti i usta (maksilofacijalna kirurgija) izrađuju se također od akrilata zbog dobrih fizičkih svojstava i zbog lake izrade. Kemijska struktura ponavljajuće jedinice prikazana je na slici 3 [6].

**Slika 3. Ponavljajuća jedinica akrilata [6]**

Glavna razlika između poli(metil metakrilata) (PMMA) i poli (metil akrilata) (PMA) je u R skupini. Kod PMA, na mjestu R_1 i R_2 nalaze se atom vodika i metilna skupina (CH_3), a kod PMMA-a na mjestu obje R skupine se nalazi metilna skupina. Ovi polimeri nastaju adicijskom polimerizacijom ili pomoću slobodnih radikala. Imaju amorfnu strukturu te su prozirni. PMMA ima veću vlačnu čvrstoću (60 MPa) i temperaturu mekšanja ($125^\circ C$) od PMA-a (vlačna čvrstoća 7 MPa i temperatura mekšanja $33^\circ C$). PMMA ima izvrsnu propusnost svjetlosti i relativno visok indeks loma (1,49). Ovaj materijal se može lijevati i strojno obrađivati. Ima izvrsnu kemijsku otpornost te je biokompatibilan u izvornom obliku. Naspram drugih polimera, vrlo je tvrd i krhak [6].

Koštani cement se u ortopediji koristi za čvrsto fiksiranje proteza koljena i kuka. Sastoji se od praha poli(metil metakrilata) i monomera tekućine metil metakrilata kao što je prikazano u tablici 4. Hidrokinon (derivat benzena) se dodaje kako bi se spriječila prerana polimerizacija koja može nastupiti pri povišenoj temperaturi ili izlaganju svjetlosti. N,N-dimetil-p-toluidin je vrsta katalizatora koji se dodaje kako bi se ubrzalo stvrdnjavanje gotovog spoja. Proces započinje pripremom tekuće i čvrste komponente. Tekuća komponenta se sterilizira membranskom filtracijom. Čvrsta komponenta je fino mljeveni bijeli prah, a to je mješavina poli(metil metakrilata), kopolimera metil metakrilata i stirena, barijevog sulfata i benzoil peroksida [6].

Tablica 4. Sastav koštanog cementa [6]

Tekuća komponenta (20 ml)	
Metil metakrilat (monomer)	97,4 % volumena
N,N-dimetil-p-toluidin	2,6% volumena
Hidrokinon	75±1,5 ppm
Čvrsta komponenta (40 g)	
Poli(metil metakrilat)	15,0% mase
Kopolimer metil metakrilata i stirena	73,5% mase
Barijev sulfat (BaSO₄), USP	10,0% mase
Benzoil peroksid	1,5% mase

Nakon što se prah umiješa u tekućinu, započinje proces polimerizacije. Tekućina monomera vlaži čestice praha te ih jednoliko povezuje. ASTM standard F451 utvrđuje karakteristike smjese praha i tekućine očvrsnulog polimera. U tablici 5 prikazana su najvažnija fizikalna svojstva koštanog cementa [6].

Tablica 5. Fizikalna svojstva koštanog cementa [6]

Svojstvo	
Vlačna čvrstoća (MPa)	28,9±1,6
Tlačna čvrstoća (MPa)	91,7±2,5
Youngov modul (MPa)	2200±60
Granica izdržljivosti (MPa)	0,3 uts*
Gustoća (g/cm ³)	1,10-1,23
Upijanje vode (%)	0,5
Skupljanje nakon fiksiranja (%)	2,75-5
*uts (engl. <i>ultimate tensile strength</i>) = maksimalna vlačna čvrstoća	

Najvažniji faktor koji kontrolira svojstva akrilnog koštanog cementa je poroznost koja se razvija tijekom stvrdnjavanja. Velike pore štetno utječu na mehanička svojstva. Udio poroznosti se može smanjiti izlaganjem vakuumu i centrifugiranjem tijekom miješanja tekućeg monomera i praha. Obje tehnike imaju nedostatke – otežano miješanje u vakuumu i segregacija sastojaka kod centrifugiranja te visoki troškovi opreme kod obje tehnike [6].

2.3. Silikoni

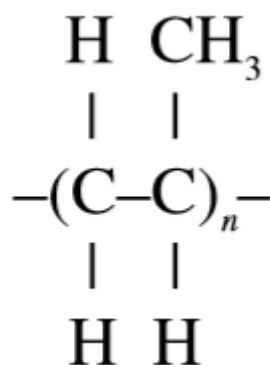
Silikonske, prirodne i sintetičke gume također se koriste za izradu implantata, najčešće zglobova prstiju. Najviše ih odlikuje svojstvo dobre istezljivosti koja se kontrolira količinom umrežavanja prirodne gume. Dodatkom 2 do 3% sumpora postaju istezljive, a s količinom od 30% postaju tvrde. Sadrže antioksidanse koji ih štite od oksidacije stoga su dugotrajne. Prirodna guma je u svom izvornom obliku kompatibilna s krvlju stoga je razumna njihova upotreba u medicini. Također, umrežavanje rendgenskim i organskim peroksidima stvara gumu vrhunske kompatibilnosti s krvlju u usporedbi s gumama proizvedenim konvencionalnom vulkanizacijom sumpora. Sintetičke gume razvijene su kao zamjena za prirodnu te se rijetko koriste za izradu implantata. Jedan od tih guma je neopren. Silikonske gume se rijetko koriste, ali dodatkom punila poput čađe ili silicijevog dioksida značajno se poboljšavaju fizikalna svojstva ovih materijala. Poliuretani su obično termoreaktivni polimeri; naširoko se koriste za oblaganje implantata. U tablici 6 prikazana su fizikalna svojstva navedenih guma [6].

Tablica 6. Fizikalna svojstva guma [6]

Svojstvo	Prirodna	Neopren	Silikonska	Uretan
Tlačna čvrstoća (MPa)	7-30	20	6-7	35
Istezljivost (%)	100-700	-	350-600	650
Tvrdoća (Shore A)	30-90	40-95	-	65
Gustoća (g/cm³)	0,92	1,23	1,12-1,23	1,1-1,23

2.4. Polipropilen

Polipropilen nastaje sintezom pomoću Zieglerovog katalizatora koji kontrolira položaj svake bočne skupine tijekom polimerizacije. Time se omogućuje stvaranje pravilne strukture lanca iz asimetrične ponavljajuće jedinice (slika 4) [6].



Slika 4. Ponavljajuća jedinica polipropilena [6]

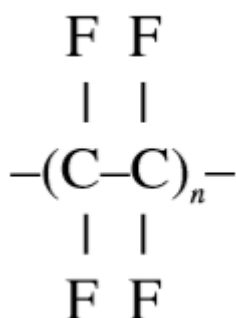
Postoje tri vrste strukture ovisno o položaju metilne skupine (CH₃) duž polimernog lanca. Nasumična raspodjela metilnih skupina u aktivnom polimeru sprječava tijesno formiranje lanaca i rezultira amorfnom strukturom polipropilena. Postotak kristalizacije rijetko prelazi 50%. U tablici 7 su navedena neka tipična svojstva polipropilena. U ortopediji, često se koristi za izradu proteza prstiju. Propusnost polipropilena za vodenu paru i plinove se nalazi između vrijednosti za polietilen niske i visoke gustoće [6].

Tablica 7. Svojstva polipropilena [6]

Svojstvo	Vrijednosti
Gustoća (g/cm ³)	0,90-0,91
Vlačna čvrstoća (MPa)	28-36
Istezljivost (%)	400-900
Modul elastičnosti (GPa)	1,1-1,55
Temperatura mekšanja (°C)	150

2.5. Fluorokarbonski polimeri

Najpoznatiji fluorokarbonski polimer za primjenu u ortopediji je politetrafluoretilen (PTFE), obično poznat kao Teflon. Najčešće služi za izradu proteza ligamenata u koljenu i ostalim zglobovima. PTFE se proizvodi od tetrafluoretilena pod pritiskom s peroksidnim katalizatorom uz prisutnost vode. Ponavljajuća jedinica je slična onoj iz polietilena samo što su atomi vodika zamijenjeni atomima fluora (slika 5) [6].



Slika 5. Ponavljajuća jedinica PTFE-a [6]

Ovaj polimer ima visoki stupanj kristalnosti (preko 94%), visoku gustoću (~2,2 g/cm³) te niski modul elastičnosti (0,5 GPa) i vlačnu čvrstoću (14 MPa). Također ima malu površinsku napetost i nizak faktor trenja (0,1). Standardne specifikacije PTFE-a za izradu implantata daje norma ASTM F754. Zbog jako dobrog prodiranja u mikroporozni materijal, služi kao toplinski izolator. Za izradu implantata koristi se postupak sinteriranja praha [6].

3. MEHANIZMI TROŠENJA POLIMERNIH BIOMATERIJALA

Tijekom posljednjih nekoliko godina provedeno je mnogo istraživanja na području trenja i trošenja prirodnih i umjetnih zglobova kako bi se dobili tribološki podaci vezani za izradu ortopedskih implantata. Njihova izrada ovisi o mehaničkom naprezanju tijekom opterećenja koje se primjenjuje u velikom broju ciklusa hodanja i drugih aktivnosti. Promatrajući mehaniku gibanja zgloba, neke njegove komponente su podložne konstantnom klizanju jedne površine po drugoj, stvarajući trenje i trošenje. Nastale krhotine mogu se utisnuti u mišićno tkivo koje okružuje implantat i uzrokovati bakterijsku infekciju. Stoga je trošenje jedan od ograničavajućih čimbenika za dugotrajnost ortopedskih implantata [9].

Trošenje se definira kao postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim tijelom. Mehanizmi trošenja se opisuju jediničnim događajima. Jedinični događaj je slijed zbivanja koji dovodi do odvajanja jedne čestice trošenja s trošene površine. Razmatrajući trošenje polimernih biomaterijala, prisutna su tri mehanizma trošenja: abrazija, adhezija i umor površine [10]. U posljednjem dijelu ovoga poglavlja obrađeno je trošenje polimera u kombinaciji s čelikom što je slučaj kod ortopedskih implantata.

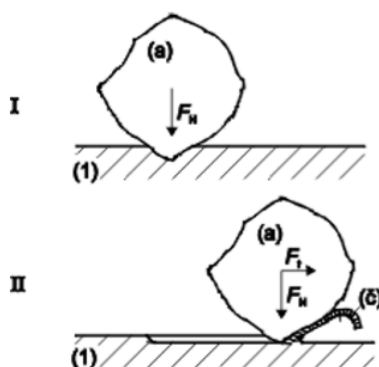
3.1. Abrazija

Abrazijsko trošenje se može definirati kao trošenje istiskivanjem materijala, uzrokovano tvrdim česticama. Na površini ostaju karakteristični tragovi trošenja koji izgledaju poput žljebova. Na slici 6 je prikazana površina poliamida nakon klizanja po suhom čeliku. Žljebovi se protežu po površini uzorka paralelno sa smjerom klizanja [11].



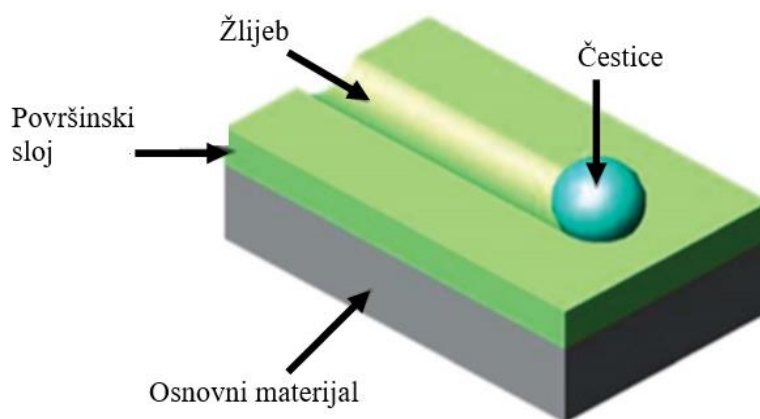
Slika 6. Abrazijsko trošenje poliamida [11]

Prema slici 7, jedinični događaj abrazije sastoji se od dvije faze od kojih je prva prodiranje abraziva (a) u površinu materijala (1) pod utjecajem normalne komponente opterećenja F_N . U drugoj fazi dolazi do istiskivanja materijala u obliku čestica trošenja (č) djelovanjem tangencijalne komponente opterećenja F_T [10].



Slika 7. Jedinični događaj abrazije [10]

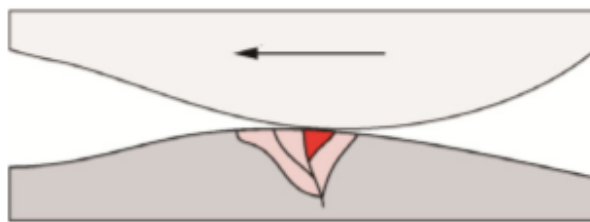
Većina modela povezanih sa abrazijskim trošenjem uključuje geometrijske opise svih dijelova koji sudjeluju u trošenju. Stoga trošenje prvenstveno ovisi o obliku abrazivnih čestica koje se kreću po površini materijala, odnosno imaju li zaobljene ili naoštrene vrhove. Vezano za oblik čestice, postoje dva različita načina deformacije kada abrazivna čestica djeluje na polimerni materijal. Prvi način se zove plastično žljebljenje (engl. *plastic grooving*) gdje se polimerni materijal pomiče u stranu prilikom prolaska čestice (slika 8). Kod ovog načina nema uklanjanja materijala s površine. Drugi način je rezanje gdje prolaskom abrazivne čestice dolazi do uklanjanja materijala [12].



Slika 8. Plastično žljebljenje polimera [13]

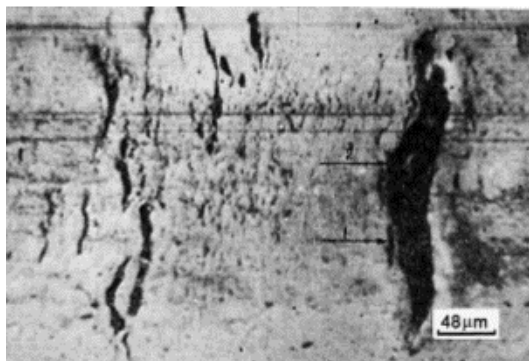
3.2. Umor površine

Umor površine je odvajanje čestica s površine uslijed cikličkih promjena naprezanja. Kada naprezanja dosegnu kritičnu vrijednost na površini materijala nastaje inicijalna pukotina (slika 9). Propagiranjem pukotine nastaju krhotine osnovnog materijala te nastaje lom materijala [14].



Slika 9. Umor površine [14]

Kako bi se objasnio mehanizam nastanka trošenja uslijed umora, potrebno je razumjeti trenje uslijed cikličkih promjena naprezanja kod klizanja i kotrljanja. Primjenom opterećenja na polimerni materijal, u površinskim i podpovršinskim mjestima nastaju različita polja naprezanja koja su odgovorna za nastanak trenja u tim područjima. Gubitak materijala s čvrste površine materijala uslijed tog trenja predstavlja trošenje umorom materijala. Poznato je da se pukotine uslijed umora javljaju na mjestima gdje su najveća tangencijalna naprezanja. Položaj tangencijalnog naprezanja najviše ovisi o faktoru trenja. Kod niskih vrijednosti faktora trenja ($\mu < 0,3$), tangencijalno naprezanje nalazi se ispod površine. Ako se vrijednosti faktora trenja povećaju ($\mu > 0,3$), naprezanje izlazi na površinu. Na slici 10 prikazane su pukotine na površini epoksidne smole koje su nastale kod faktora trenja $\mu = 0,17$. Naprezanja koja su inicirala pukotine nalaze se ispod površine [12].

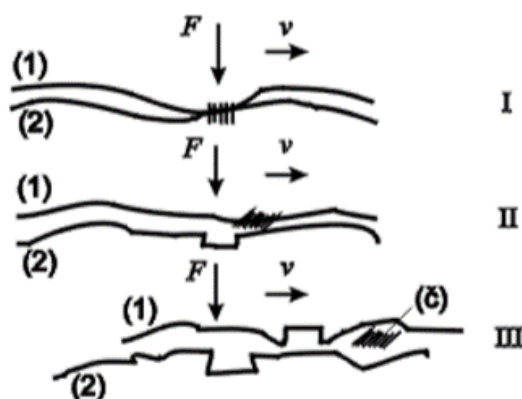


Slika 10. Pukotine na površini epoksidne smole uslijed umora materijala [12]

3.3. Adhezijsko trošenje

Adhezijsko trošenje uzrokuju sile trenja sklizanja koje mogu biti veličinom različite. Do trošenja dolazi ako su te sile jače od kohezijskih sila u materijalu. Za adhezijsko trošenje karakterističan je prijelaz materijala s jedne tarne plohe na drugu pri relativnom gibanju zbog zavarivanja krutih faza. Jedinični događaj adhezije prikazan je na slici 11, a opisuju ga tri faze [10]:

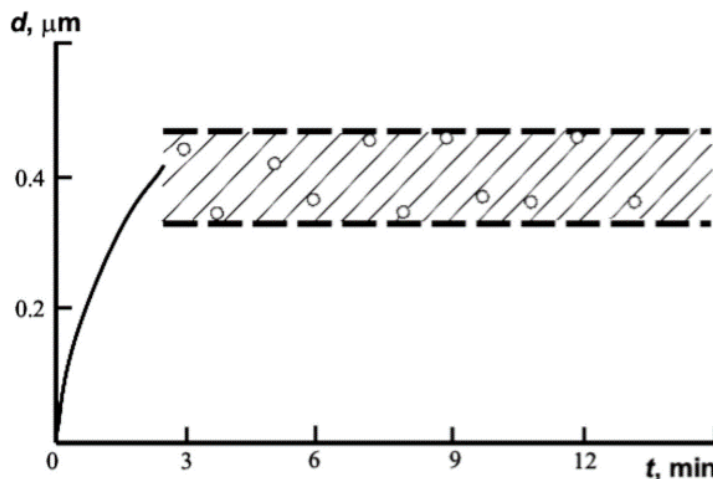
- faza I – na dodiru izbočina nastaje adhezijski spoj,
- faza II – dolazi do raskidanja adhezijskog spoja, a čestica trošenja ostaje spontano na jednom članku kliznog para,
- faza III – otkidanje čestice.



Slika 11. Jedinični događaj adhezije [10]

Budući da u prvoj fazi adhezijskog trošenja nastaju mikrozavareni spojevi, sklonost stvaranju tih spojeva i jakost uspostavljenih adhezijskih veza određivat će otpornost na adhezijsko trošenje tarnog para. Materijali koji nisu skloni mikrozavarivanju u međusobnom dodiru su tribološki kompatibilni, tj. prikladni za rad u paru. Može se zaključiti da je tribološka kompatibilnost tarnog para jedan od osnovnih kriterija za procjenu otpornosti na adhezijsko trošenje [10].

Polimerni materijali su najpodložniji nastanku i prijenosu trenja prilikom klizanja po površini metala ili nekog drugog polimera. Provedeno je ispitivanje adhezijskog trošenja PTFE-a metodom blok na prstenu. Utvrđeno je da se tijekom početnog razdoblja trošenja počinju stvarati jako male čestice PTFE-a koje zatim tvore prijenosni film u kontaktnoj zoni. Debljina prijenosnog filma polako raste i nakon nekog vremena oscilira oko srednje vrijednosti (slika 12). Veličina i amplituda oscilacija ovise o uvjetima ispitivanja, najviše o opterećenju i brzini klizanja [15].



Slika 12. Debljina prijenosnog sloja PTFE-a ovisno o vremenu trošenja [15]

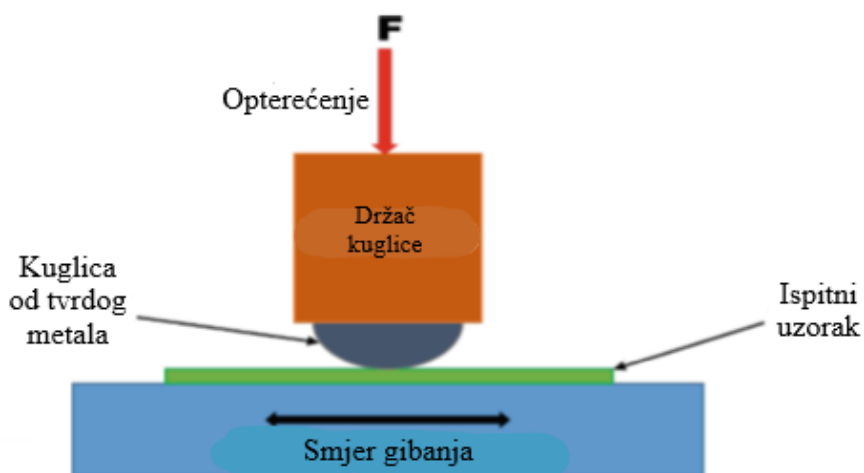
3.3.1. Metode ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje

U ovom radu pažnja je na adhezijskoj otpornosti polimernih biomaterijala, a za provedbu ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje postoji nekoliko metoda [16]:

- Kuglica po ravnoj podlozi (engl. *Ball on flat*),
- Kuglica na disku (engl. *Ball on disc*),
- Blok na prstenu (engl. *Block on ring*).

3.3.1.1. Kuglica po ravnoj podlozi (engl. *Ball on flat*)

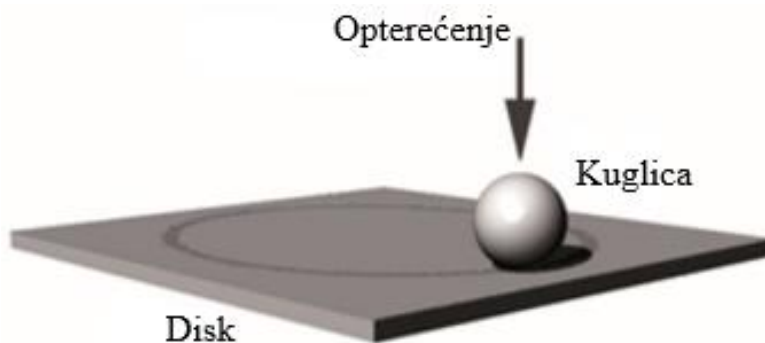
Glavne značajke koje se mjere u ovom ispitivanju su: gubitak mase ploče, smanjenje promjera kuglice, profil traga trošenja i sila trenja. Provodi se prema normi ASTM G 133-95. Na slici 13 prikazana je provedba ispitivanja [16].



Slika 13. Kuglica po ravnoj podlozi [17]

3.3.1.2. Kuglica na disku (engl. Ball on disc)

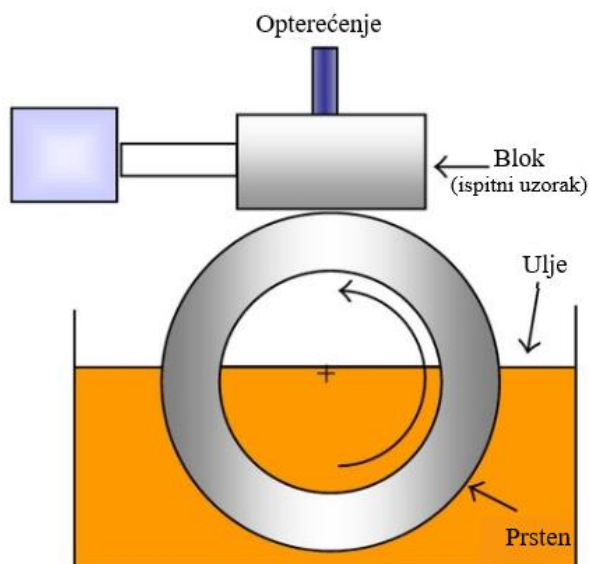
Ovo ispitivanje provodi se pri niskim ili visokim temperaturama (od -40 do 800°C) u kontroliranoj atmosferi. Materijal kuglice je najčešće od metala ili keramike. Primijenjeno opterećenje je do 1000 N , a maksimalna brzina vrtnje kuglice po disku 14 m/s . Mjere se faktor trenja i faktor trošenja [16]. Na slici 14 prikazano je ispitivanje kuglice na disku.



Slika 14. Kuglica na disku [18]

3.3.1.3. Blok na prstenu (engl. Block on ring)

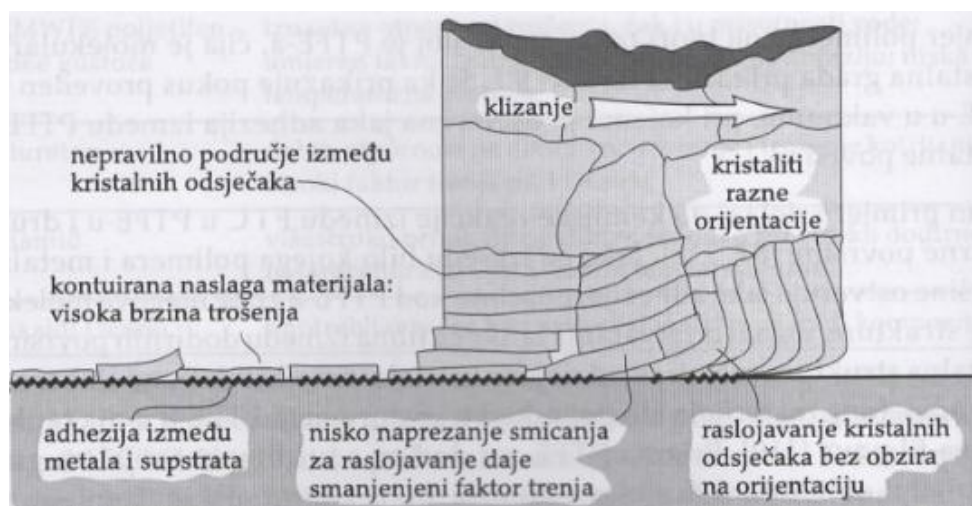
Ispitivanje se provodi prema normi ASTM G 77, slika 15. Glavne značajke koje se mjere su: gubitak mase ispitnog bloka, gubitak mase prstena, širina traga trošenja, sila trenja te izdržljivost mazivnog filma [16].



Slika 15. Blok na prstenu [19]

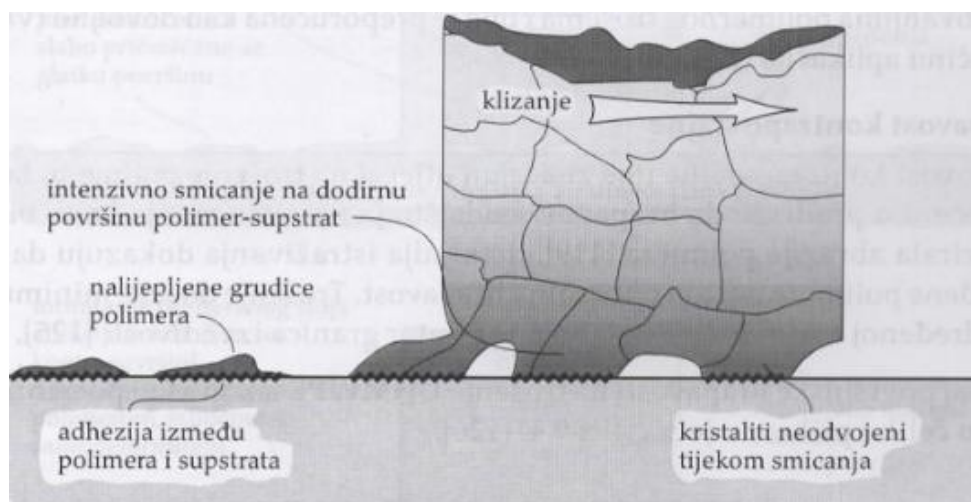
3.4. Klizno trošenje polimera u kombinaciji s tvrdom dodirnom površinom

Većina polimernih površina troši se u dodiru s tvrdom površinom kada se koriste kao ležajni materijali.. Polimer se najčešće primjenjuje u kombinaciji s metalnom površinom zbog učinkovitog dodira te konstrukcijskih zahtjeva. Karakteristika gotovo svih polimera je da stvaraju tanki film kod klizanja po tvrđoj površini što rezultira dobrim tribološkim svojstvima polimera. Iako se između bilo kojeg polimera i metalne površine ostvaruje jaka adhezija, polimer koji se ističe po stvaranju tankog filma između dodirnih površina je PTFE. Prizma ovog polimera u dodiru s tvrdim materijalom gubi materijal u obliku tankih slojeva, što za posljedicu snizuje trenje, ali povećava trošenje. Na slici 16 prikazan je mehanizam trošenja klizanjem PTFE-a [16].



Slika 16. Mehanizam trošenja klizanjem PTFE-a [16]

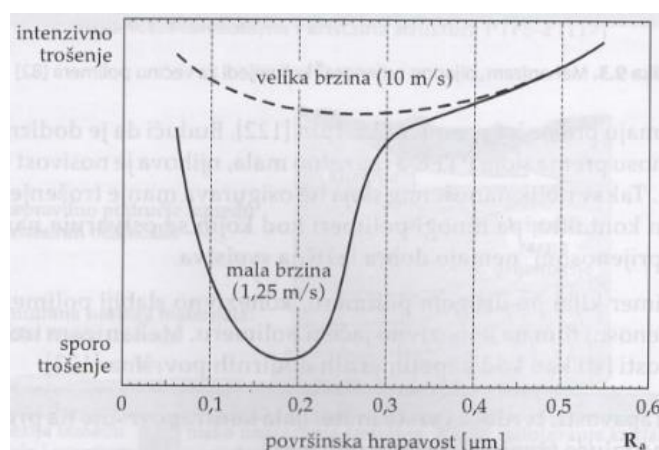
Drugi mehanizam trošenja koji vrijedi za većinu polimera je mehanizam "pijanog prijenosa". Postoji nekoliko iznimki od ovog pravila, a to su HDPE i UHMWPE koji se ponašaju slično kao PTFE. Mehanizam "pijanog prijenosa" prikazan je na slici 17, a karakteriziraju ga nalijepljene grudice polimera za podlogu s prosječnim promjerom oko 1 μm [16].



Slika 17. Mehanizam "pijanog prijenosa" [16]

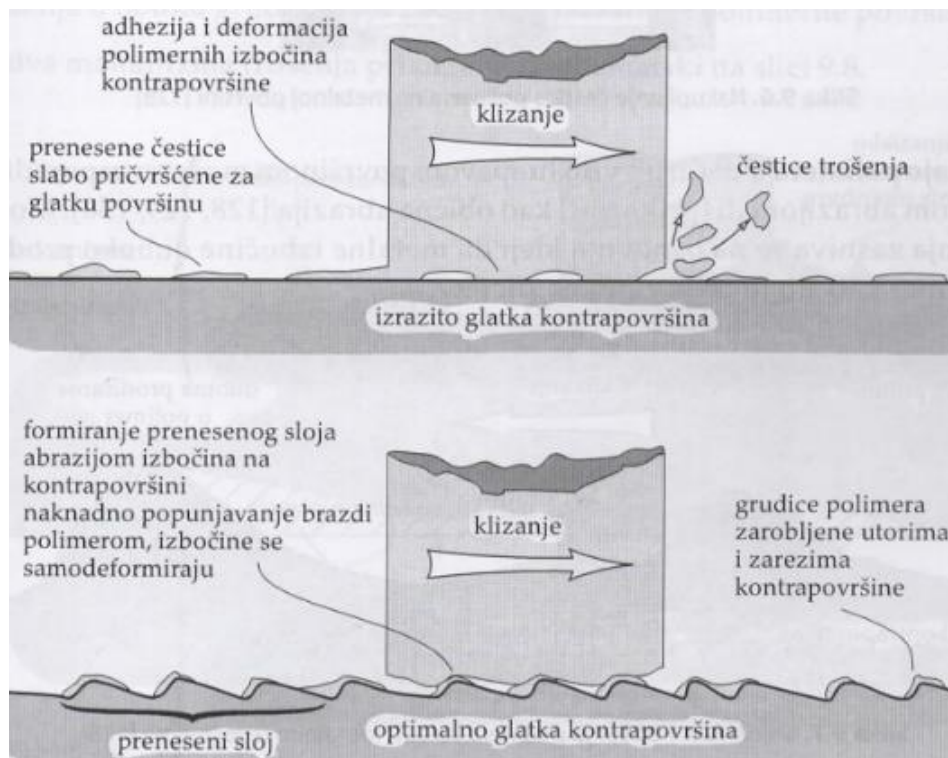
Na trošenje polimera značajan utjecaj ima kontrapovršina stoga konstrukcija ležaja mora sadržavati sve specifikacije kontrapovršine. Za materijal kontrapovršine preporučuje se kaljeni čelik jer kontrapovršina mora biti dovoljno tvrda kako abrazivno djelovanje neke zalutale čestice ne bi oštetilo polimer. Na trošenje polimera utječe i hrapavost kontrapovršine, a istraživanja dokazuju da za neke polimere postoji optimalna hrapavost. Trošenje doseže minimum na određenoj razini hrapavosti koja je unutar granica izvedivosti [16].

Na slici 18 grafički je prikazano kako površinska hrapavost utječe na trošenje UHMWPE-a prilikom klizanja po nehrđajućem čeliku. Vidljivo je da je optimalna površinska hrapavost za male do umjerene brzine klizanja od 1 do 5 m/s, dok iznos trošenja prestaje ovisi o površinskoj hrapavosti kod brzine od oko 10 m/s [16].



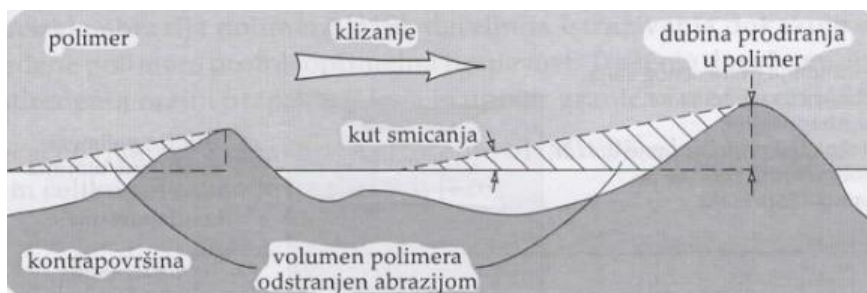
Slika 18. Učinak površinske hrapavosti u triboparu UHMWPE-nehrđajući čelik [16]

Kod velikih brzina klizanja, mehanizam trošenja se može objasniti modelom kontrolirane abrazije ostrim izbočinama (slika 19). Ostrugane polimerne čestice najčešće se zadržavaju u ostrim utorima hrapave površine ili su odbačene kao čestice trošenja. U eksploatacijskim uvjetima, odlijepljene čestice najčešće stvaraju prijenosni film koji smanjuje trenje i trošenje [16].



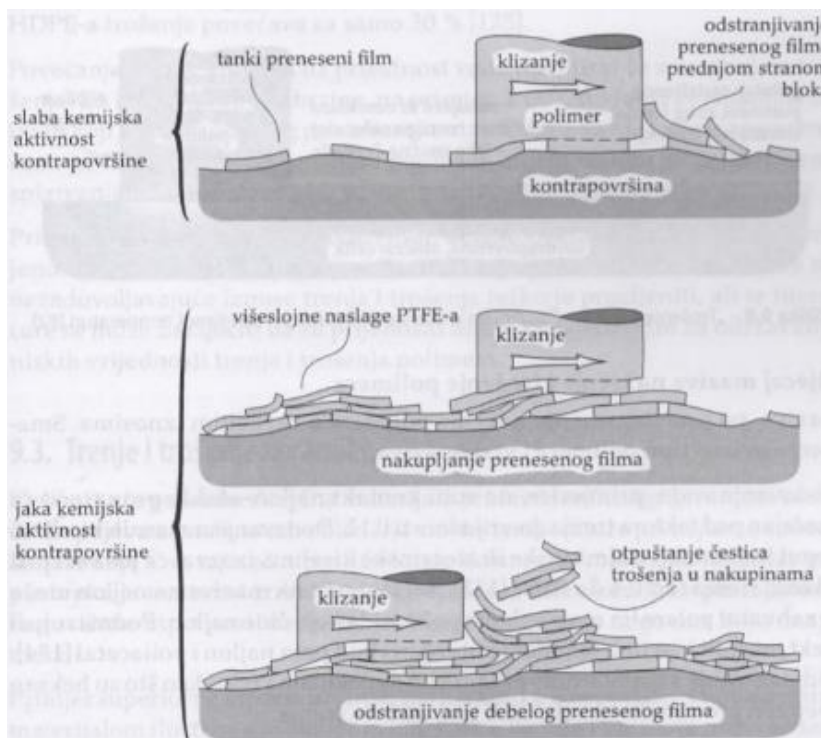
Slika 19. Proces trošenja na izrazito glatkoj površini i površini s optimalnom hrapavošću [16]

U slučaju izrazito hrapave površine, trošenje se povećava te se može prikazati kao obična abrazija (slika 20). Metalne izbočine duboko prodiru u polimer, a iznos trošenja ovisi o dubini prodiranja metalnih izbočina, kutu smicanja polimera i duljinom puta klizanja. Nakon početnog ubrzanog trošenja, veličina trošenja se smanjuje jer izbočine s vremenom postaju prekrivene polimerom [16].



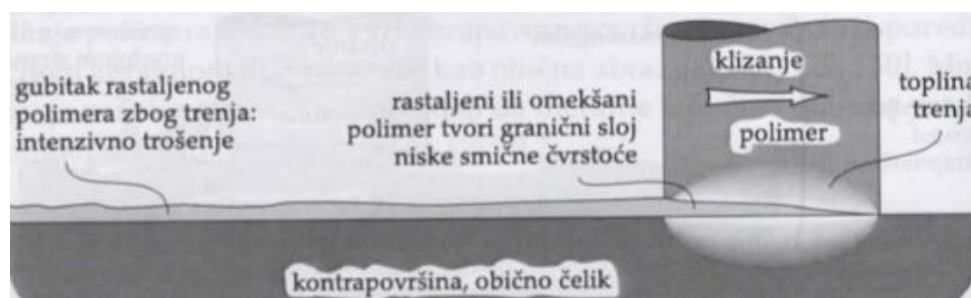
Slika 20. Mehanizam trošenja polimera tvrdim metalnim izbočinama [16]

Ispitivanjem je uočeno da površinska energija drugog člana tribopara također utječe na trošenje polimera. Na slici 21 prikazano je trošenje PTFE-a i formiranje prijenosnog filma PTFE-a. U slučaju slabo reaktivnih metala, koji proizvode manje čestice trošenja, prijenosni film ne pokriva cijelu površinu jednolično. Jače reaktivni metali formiraju deblji i višeslojan prijenosni film te se čestice trošenja otpuštaju u nakupinama [16].



Slika 21. Utjecaj površinske energije dodirnog materijala na trošenje polimera [16]

Još jedan mehanizam trošenja polimera koji se javlja u kliznom kontaktu pri povišenim temperaturama naziva se "trošenje taljenjem" (slika 22). Polimeri su materijali s niskom toplinskom vodljivošću. U kliznom kontaktu temperatura može toliko narasti da uzrokuje taljenje površine materijala. Uslijed taljenja polimera, dolazi do značajnog pada faktora trenja i trošenja [16].



Slika 22. "Trošenje taljenjem" polimera u kliznom kontaktu pri povišenoj temperaturi [16]

Maziva, poput vode, masnih kiselina ili nepolarnih-organskih molekula tvari, smanjuju trenje polimera u različitim iznosima. Smanjenje ovisi o vrsti polimera i odabiru maziva. Učinak maziva ovisi o polaritetu molekula polimera. Npr., masne kiseline uzrokuju značajan pad faktora trenja ako se dodaju najlonu, a sve zbog polarnih molekula poliamida koje čine najlon. Polietilen, koji sadržava manje polarni polimer od najlona, ne pokazuje značajnu promjenu faktora trenja u slučaju istog maziva. Voda također smanjuje trenje te može uzrokovati mekšanje površinskog sloja polimera koji se počinje lako trošiti. Uz to, utvrđeno je da voda utječe na iznos trošenja pri malim brzinama klizanja od oko 1 mm/s. Trošenje svih polimera se povećava, ali je različito od polimera do polimera. Prisutnost fluida, posebno vode, obično onemogućuje stvaranje prijenosnog filma, koji je bitan za održavanja niskih vrijednosti trenja i trošenja polimera [16].

4. PREGLED LITERATURE

U ovom poglavlju prikazane su kratke analize znanstvenih članaka korištenih za bolje razumijevanje teme rada. Većina ih opisuje klizno trošenje i tribološke značajke medicinskog polimera UHMWPE-a, polietilena ultra-visoke molekulske mase koji se primjenjuje za izradu proteza i implantata u ortopediji.

4.1. Trošenje UHMWPE-a prilikom klizanja po materijalima za izradu umjetnog kuka

U ovom radu provedeno je ispitivanje trošenja polietilena ultra-visoke molekulske mase na diskovima izrađenim od dvije vrste keramike. U ispitivanju su proučavana svojstva poput faktora trenja i faktora trošenja, nastale krhotine i površinski sloj UHMWPE-a. Svojstva su ovisila o vrsti materijala diska (cirkonijev dioksid i aluminijski oksid), mazivu, vrsti dodirne površine prstenova od UHMWPE-a te površinskoj hrapavosti diskova. Mehanizmi trošenja UHMWPE-a prilikom klizanja po cirkoniju kategorizirani su s dvije vrste površina koje su se razlikovale po kritičnoj hrapavosti R_a . Zaključilo se kako smanjenjem početne hrapavosti UHMWPE-a, nanošenjem prijenosnog sloja na diskove i upotrebom fiziološke otopine kao maziva dolazi do smanjenja faktora trenja UHMWPE-a te poboljšanja otpornost na trošenje ove vrste polimera [20].

4.2. Procjena korozijskog trošenja sustava UHMWPE/Co-Cr legure u kliznom kontaktu u fiziološkoj otopini

U radu je analizirano nekoliko tribokorozijskih sustava materijala metal/metal i metal/keramika kako bi se razumjelo njihovo ponašanje kod primjene u medicini, odnosno ortopediji. Relativno je mali broj istraživanja o sustavu koji čine metal i polimer. Cilj ovog ispitivanja bio je proučiti tribokorozijsko ponašanje između Co-Cr legure i UHMWPE-a pod malim kontaktnim opterećenjem. Provedena su naizmjenična ispitivanja trošenja koristeći pločice od Co-Cr legure i igle od UHMWPE-a pod opterećenjem od 1,84 N (dodirni pritisak između dvaju tijela iznosi 39 kPa) u fiziološkoj otopini s 0,9% NaCl-a u trajanju od 1 h. Tribokorozijska ispitivanja provedena su pri potencijalu otvorenog kruga tijekom skeniranja anodne polarizacije i pri potencijostatskim uvjetima od -150, -100, 200 i -800 mV. Iznosi elektrokemijskog trošenja procijenjeni su pomoću Faradayeve jednadžbe. Rezultati su

pokazali dramatičan pad potencijala prilikom mehaničkog kontakta dok skeniranje anodne polarizacije otkriva rast iznosa struje prilikom kontakta. U konačnici, testovi provedeni na -150, -100 i -200 mV pokazuju rast struje na anodi tijekom dodira, dok kod -800 mV dolazi do rasta struje na katodi. Svi rezultati pokazuju da prilikom mehaničkog kontakta između Co-Cr legure i UHMWPE-a dolazi do trošenja iako je primijenjeno opterećenje bilo relativno malo [21].

4.3. Eksperimentalna analiza tribološkog ponašanja UHMWPE-a s čelikom AISI 420C i titanijevom legurom Ti-6Al-4V

U ovom istraživanju provedeno je ispitivanje tribološkog ponašanja UHMWPE-a prilikom klizanja po austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 420C, a zatim po titanijevoj leguri Ti-6Al-4V u suhim i mokrim uvjetima. Za ispitivanje u mokrim uvjetima korištena je tekućina natrijevog hijaluronata. Razmatran je gubitak mase uzorka UHMWPE-a prilikom trošenja. Ustanovilo se da dolazi do značajnog smanjenja trenja zbog prisustva UHMWPE-a te podmazujućeg sloja u kontaktnoj zoni koji stvara ovaj polimer. Također, dokazano je da sustav UHMWPE/AISI 420C u suhim uvjetima čini bolji tribopar nego sustav UHMWPE/Ti-6Al-4V, što se tiče vrijednosti faktora trenja i trošenja materijala [9].

4.4. Istraživanje karakteristične površine nastale tijekom klizanja UHMWPE-a

Polietilen ultra-visoke molekulske mase, UHMWPE, jedan je od najčešće korištenih polimernih materijala za izradu ortopedskih implantata. Razne tehnike, poput umrežavanja polimera, koriste se za povećanje otpornosti na trošenje. Međutim, jako malo podataka je poznato o mehanizmima trošenja koji dovode do otkidanja čestica s površine materijala. Nakon višesmjernog klizanja UHMWPE-a uočena je prisutnost jednoliko raspoređenih paralelnih linija (žljebova) koje ostaju nakon otkidanja čestica. Ispitivanje trošenja provedeno je na dvoosnom uređaju gdje je polimer bio podvrgnut višekutnom klizanju. Rezultati ispitivanja pokazali su da se na površini UHMWPE-a javljaju paralelna valovita udubljenja koja na početku imaju veće duljine, a nakon nekog vremena se jednoliko raspoređuju po površini i poprimaju kraće duljine. Uzrok trošenju su naprezanja na površini koja su dovoljno velika da izazovu plastičnu deformaciju te u konačnici oštećenja na površini materijala. Promjena veličine ovih oštećenja najviše su povezana sa svojstvima materijala, a ne sa parametrima klizanja kao što se pretpostavilo [22].

4.5. Faktor trenja UHMWPE-a kod naizmjeničnog klizanja u suhom stanju

U ovom radu ispitivano je klizno trošenje UHMWPE-a po aluminijskom oksidu (Al_2O_3) u suhom stanju. Tijekom ispitivanja primijenjeno je pet vrijednosti normalne sile u rasponu od 100 do 1000 mN i tri vrijednosti klizne brzine u rasponu od 4 do 12 m/s. Vrijednosti sile i klizne brzine odabrane su kako bi se simulirali uvjeti prisutni kod uobičajenog gibanja zgloba kuka u ljudskom tijelu. Za svaki test izmjereni su faktori trenja ovisno o vremenu. Krivulje dinamičkog faktora trenja pokazale su prilično ujednačeno ponašanje za sve ispitne uvjete. Nešto veće vrijednosti trenja mogu se primijetiti tijekom razdoblja pokretanja u slučaju malih iznosa opterećenja (100-250 mN) i najmanje brzine (4 m/s). U slučaju većih opterećenja i klizne brzine, faktor trenja dostiže ustaljene vrijednosti ubrzo nakon početka ispitivanja [23].

4.6. Istraživanje učinkovitosti modificiranja površine UHMWPE-a kemijskim jetkanjem i metodom elektrostatskog raspršivanja za izradu ortopedskih implantata

Jedan od glavnih izazova kod zamjene kuka je izbjeći bakterijsku infekciju zbog interakcije kosti i implantata. To dovodi do narušavanja stabilnosti implantata te u konačnici do njegovog propadanja. Kako bi se izbjegle bakterijske infekcije, najčešće se primjenjuje modificiranje površine acetabularne obloge za čašice. Cilj ovog istraživanja je utvrditi kako kemijska modifikacija površine implantata utječe na njegova mehanička i tribološka svojstva. Pomoću metoda kemijskog jetkanja i elektrostatskog raspršivanja, na površini UHMWPE-a je stvoren tanki mikroporozni sloj. Kod obje metode, površine su pokazale manji faktor trenja. Ipak, elektrostatski nanosen premaz je podložniji trošenju. Obje modificirane površine pokazale su neznatno smanjenje tvrdoće i modula elastičnosti. U konačnici, obje metode modificiranja površine ukazuju na smanjeni rizik od pojave bakterijske infekcije nakon ugradnje implantata [24].

4.7. Utvrđivanje faktora trenja čelika AISI 316L na UHMWPE-u podmazan goveđim serumom kako bi se proučio učinak opterećenja i zahvaćanja kod visokih vrijednosti omjera klizanja i kotrljanja

Određivanje režima podmazivanja između kontaktnih površina zgloba proteze primjenom teorije elastohidrodinamičkog podmazivanja prilično je nepraktično zbog prepreka koje se javljaju kod mjerenja debljine sloja maziva na mjestu kontakta. Ovu tvrdnju podupiru stručnjaci koji pomoću optičke interferometrije provode ovakva mjerenja koristeći sinovijalnu

tekućinu. Uz to, istraživanje je pokazalo da složena reologija sinovijalne tekućine komplicira izravnu primjenu teorije elastohidrodinamičkog podmazivanja. U ovom eksperimentu, u svrhu određivanja režima podmazivanja, izmjeren je učinak opterećenja i zahvaćanja na koeficijent trenja između kontaktnih površina. Kugla od nehrđajućeg čelika AISI 316L pod opterećenjem djeluje na disk od UHMWPE-a uz mazivo goveđeg seruma, pri visokim vrijednostima omjera klizanja i kotrljanja. Koristeći statističku analizu, dobiva se model koji najbolje prikazuje režim podmazivanja, a taj model podrazumijeva gladak prijelaz iz mješovitog režima podmazivanja u podmazivanje punog filma [25].

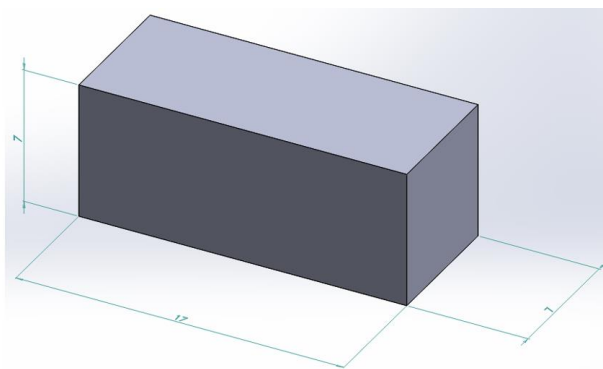
5. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio diplomskog rada proveden je u Laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitana je otpornost na adhezijsko trošenje konvencionalnog i umreženog polietilena ultra-visoke gustoće, UHMWPE-a (engl. *Ultra high molecular weight polyethylene*), metodom prizma po prstenu u suhom i vlažnom stanju. Za ispitivanje u vlažnom stanju korištena je 0,9% otopina NaCl. Za svaki uzorak utvrđen gubitak mase i faktor trenja prilikom trošenja nakon 15, 30, 60 i 120 minuta. U Laboratoriju za polimere i kompozite izmjerena je tvrdoća uzoraka metodom ShoreD.

Cilj ispitivanja bio je utvrditi tribološka svojstva konvencionalnog i umreženog UHMWPE-a u suhom i vlažnom stanju razmatrajući gubitak mase i faktor trenja prilikom adhezijskog trošenja.

5.1. Priprema za ispitivanje

Ispitivanje se provodilo na dva različita uzorka: konvencionalni UHMWPE (uzorak A) i umreženi UHMWPE (uzorak B). Umreženi UHMWPE je ozračen dozom gamma zračenja u iznosu od 75 kGy pri sobnoj temperaturi. Doza zračenja mora biti između 50 i 100 kGy jer se ispod 50 kGy provodi gamma sterilizacija i tada ne dolazi do umreženja reakcijama radikalima. Uzorci su izrezani u oblik prizme dimenzija 17x7x7 mm (slika 23). U tablici 8 nalaze se fotografije uzoraka koji će se ispitivati u suhom stanju, a u tablici 9 fotografije uzoraka za ispitivanje u vlažnom stanju. Za obje vrste ispitivanja, uzorci su pripremljeni na jednaki način, ali su prikazani odvojeno kako bi se nakon ispitivanja mogle uočiti promjene na površini, odnosno pojava tragova trošenja.



Slika 23. Dimenzije ispitnog uzorka

Tablica 8. Fotografije uzoraka za ispitivanje u suhom stanju

Stanje	Vrijeme ispitivanja	Uzorak A	Uzorak B
Suho	15 min		
	30 min		
	60 min		
	120 min		

Za ispitivanje u vlažnom stanju korištena je 0,9% otopina NaCl kako bi se što vjernije predočili realni uvjeti. Naime, natrijev klorid je sol koja je sastavni dio tjelesnih tekućina. Stoga se otopina natrijevog klorida 9 mg/ml (0,9%) često koristi jer je po svojem sastavu veoma slična sastavu tjelesnih tekućina. To je bistra, bezbojna otopina bez vidljivih čestica. U 1000 ml sadrži 9 g natrijevog klorida [26].

Tablica 9. Fotografije uzoraka za ispitivanje u vlažnom stanju

Stanje	Vrijeme ispitivanja	Uzorak A	Uzorak B
Vlažno	15 min		
	30 min		
	60 min		
	120 min		

Drugi dio tribosustava čini prsten od ugljičnog čelika legiranog kromom i molibdenom, 100Cr6 (slika 24). Lijevi prsten je korišten za ispitivanje u suhom stanju, a desni za ispitivanje u vlažnom stanju. Prstenovi su prije ispitivanja očišćeni pomoću 70% etanola i ultrazvučne čistilice (slika 25).



Slika 24. Prstenovi za ispitivanje



Slika 25. Digitalna ultrazvučna čistilica YM-4820 2.5 l

Prije svakog ispitivanja na svim uzorcima se mjerila početna masa pomoću vage prikazane na slici 26. Također, ovom vagom su se mjerili gubici mase uzoraka nakon ispitivanja.



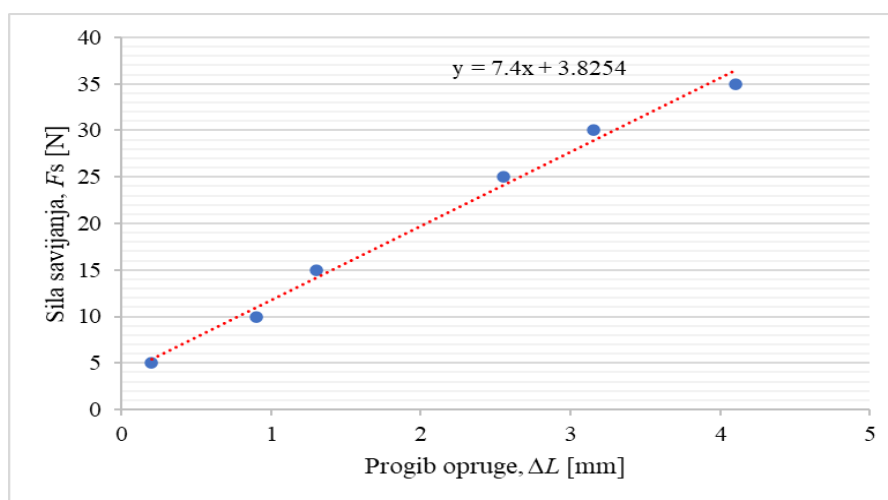
Slika 26. Laboratorijska vaga E. Mettler

5.2. Određivanje konstante opruge

Prije samog ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje određena je konstanta opruge na uređaju. Da bi se dobio podatak o konstanti opruge, potrebno je poznavati progib opruge i silu koja uzrokuje taj progib. Uz pomoć dinamometra, opruga se savija određenom silom kod koje se bilježi progib na mjernoj uri. U tablici 10 prikazane su vrijednosti sile i očitane vrijednosti progiba. Konstantu opruge definira linearni pravac koji je provučen kroz dobivene vrijednosti kao što je prikazano na slici 27. Konstanta opruge iznosi $C=7.4 \text{ N/mm}$.

Tablica 10. Vrijednosti sile savijanja i progiba opruge

Sila savijanja, F_s [N]	Progib opruge, ΔL [mm]
5	0,2
10	0,9
15	1,3
25	2,55
30	3,15
35	4,1



Slika 27. Ovisnost sile savijanja o progibu opruge

5.3. Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje provedeno je metodom prizma (engl. *block*) po prstenu na uređaju koji je prikazan na slici 28. Ispitni uzorak oblika prizme postavlja se u držač. Zatim se stavlja uteg određene mase koji preko poluge djeluje normalnom silom F_N na ispitni uzorak u kontaktu s rotirajućim prstenom. Brzina rotacije prstena iznosi 1,5 okr/min. Uslijed kontakta pri rotaciji javlja se sila trenja koja uzrokuje pomak (otklon) opruge.

Poznavajući konstantu opruge i vrijednosti pomaka opruge može se izračunati sila trenja. Ispitivanjem se dobiva trag trošenja na ispitnom uzorku.

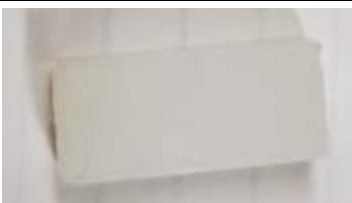


Slika 28. Uređaj za ispitivanje adhezijskog trošenja metodom prizma po prstenu

5.3.1. Ispitivanje u suhom stanju

Uzorci su bili podvrgnuti ispitivanju adhezijskog trošenja u vremenskom intervalu od 15, 30, 60 i 120 minuta. Za svaki vremenski interval, ispitivanje je provedeno na novom uzorku. Na svakom uzorku provedena su tri ponavljanja za određeno ispitno vrijeme i nakon svakog ponavljanja utvrđen je gubitak mase (laboratorijska vaga E. Mettrel) te faktor trenja. Npr. uzorak A podvrgnut je ispitivanju u trajanju od 15 minuta i po isteku tog vremena izmjeren mu je gubitak mase i faktor trenja. Na istom uzorku ispitivanje se ponavlja još dva puta u trajanju od 15 minuta (ukupno tri ponavljanja). Iznosi gubitaka mase i faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja prikazani su kao prosječne vrijednosti od ta tri ponavljanja. U tablici 11 prikazani su ispitni uzorci nakon ispitivanja u suhom stanju. Na nekim uzorcima se lako mogu primijetiti tragovi trošenja.

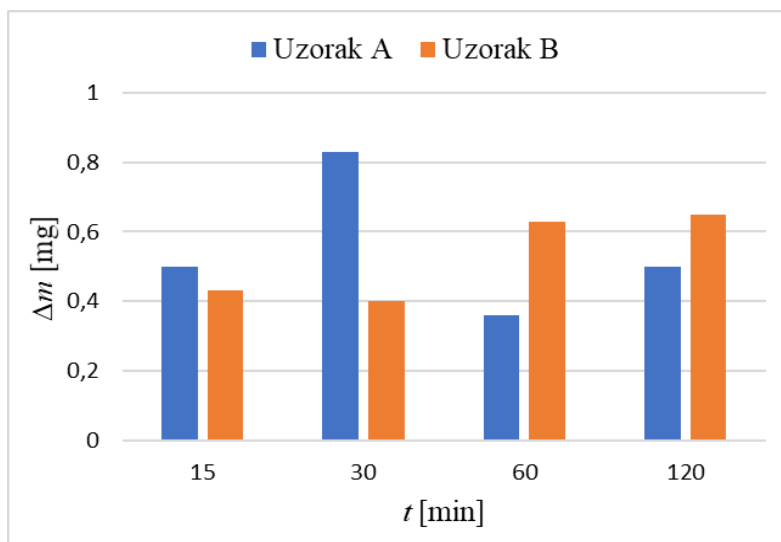
Tablica 11. Fotografije uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju

Stanje	Vrijeme ispitivanja	Uzorak A	Uzorak B
Suho	15 min		
	30 min		
	60 min		
	120 min		

U tablici 12 prikazan je gubitak mase uzorka A i uzorka B kao prosječna vrijednost za pojedino vrijeme ispitivanje, a na slici 29 se nalazi grafički prikaz gubitaka mase uzoraka ovisno o vremenu.

Tablica 12. Gubici mase uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju

Masa uzoraka - suho stanje		
Vrijeme ispitivanja, t [min]	Δm [mg]	
	Uzorak A	Uzorak B
15	0,50	0,43
30	0,83	0,40
60	0,36	0,63
120	0,50	0,65



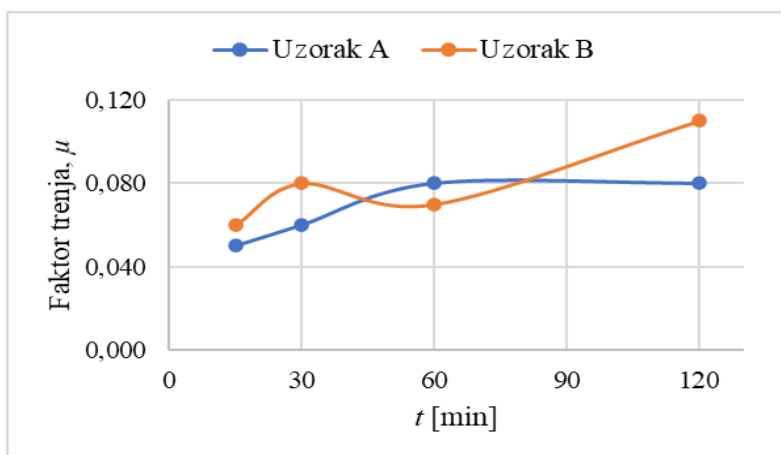
Slika 29. Grafički prikaz gubitaka mase uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju

Prema histogramu na slici 29 može se zaključiti da nakon 15 i 30 minuta uzorak B ima manji gubitak mase, ali nakon 60 i 120 minuta njegov gubitak mase je veći u odnosu na uzorak A.

U tablici 13 nalaze se vrijednosti faktora trenja uzoraka nakon pojedinog vremenskog perioda. Na slici 30 grafički je prikazana ovisnost faktora trenja u vremenu kod ispitivanja uzoraka u suhom stanju.

Tablica 13. Vrijednosti faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju

Faktor trenja, μ				
Vrijeme, t [min]	15	30	60	120
Uzorak A	0,050	0,060	0,080	0,080
Uzorak B	0,060	0,080	0,070	0,110



Slika 30. Grafički prikaz faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u suhom stanju

Prema dijagramu na slici 30 vidljivo je da uzorak A ne pokazuje značajna odstupanja vrijednosti faktora trenja tijekom ispitivanja, dok uzorak B nakon 120 minuta pokazuje nagli rast. Do povećanja faktora trenja nakon 120 minuta ispitivanja je došlo zbog nepravilnosti na površini koje su nastale prilikom pripreme uzoraka na potrebne dimenzije reznim alatima.

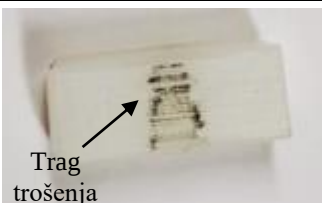
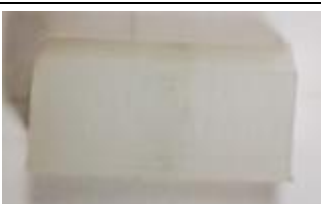
5.3.2. Ispitivanje u vlažnom stanju

Kao što je spomenuto, za ispitivanje u vlažnom stanju korištena je otopina natrijevog klorida (slika 31). Ispitivanje se provodilo na isti način kao i za suho stanje. U tablici 14 prikazani su uzorci nakon ispitivanja u vlažnom stanju te se ponovno na njima može primijetiti trag trošenja.



Slika 31. Ispitivanje adhezijskog trošenja u vlažnom stanju

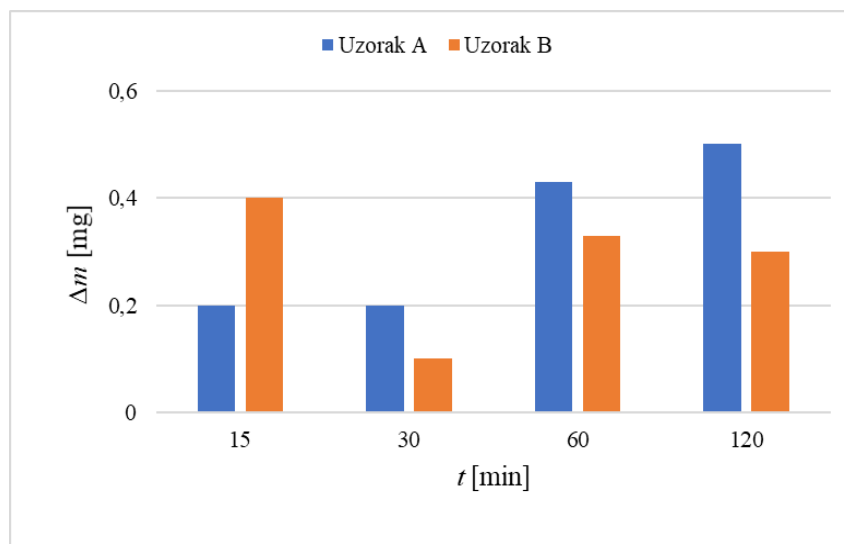
Tablica 14. Fotografije uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju

	Vrijeme ispitivanja	Uzorak A	Uzorak B
Vlažno	15 min		
	30 min		
	60 min		
	120 min		

U tablici 15 prikazan je gubitak mase uzorka A i uzorka B kao prosječna vrijednost za pojedino vrijeme ispitivanje, a na slici 32 se nalazi grafički prikaz gubitaka mase uzoraka ovisno o vremenu.

Tablica 15. Gubici mase uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju

Masa uzoraka – vlažno stanje		
Vrijeme ispitivanja, t [min]	Δm [mg]	
	Uzorak A	Uzorak B
15	0,20	0,40
30	0,20	0,10
60	0,43	0,33
120	0,50	0,30



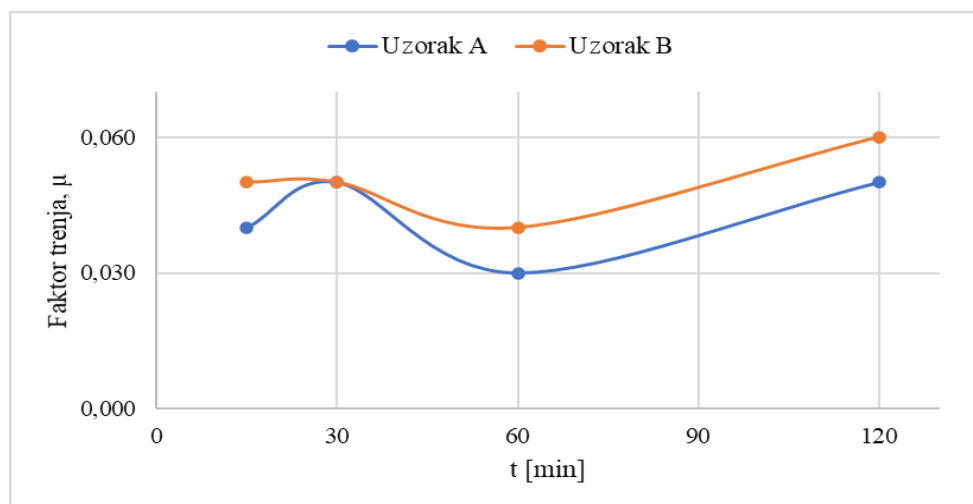
Slika 32. Grafički prikaz gubitaka mase uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju

Uspoređujući vrijednosti, zaključuje se da uzorak B ima manje gubitke mase od uzorka A.

U tablici 16 nalaze se vrijednosti faktora trenja uzoraka nakon pojedinog vremenskog perioda.

Tablica 16. Vrijednosti faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju

Faktor trenja, μ				
Vrijeme, t [min]	15	30	60	120
Uzorak A	0,040	0,050	0,030	0,050
Uzorak B	0,050	0,050	0,040	0,060



Slika 33. Grafički prikaz faktora trenja uzoraka nakon ispitivanja u vlažnom stanju

Na slici 33 grafički je prikazano kako se faktor trenja uzoraka mijenja kroz ispitivanje. Može se primijetiti da su vrijednosti faktora trenja veće kod uzorka B. Kod oba uzoraka nema značajnih odstupanja vrijednosti trenja tijekom ispitivanja.

5.4. Mjerenje tvrdoće

Na uzorcima je provedeno ispitivanje tvrdoće po Shore-u. Ovaj postupak se koristi za mjerenje tvrdoće polimera i guma. Dvije vrste mjerenja su najčešće: Shore A i Shore D. Shore A se uglavnom koristi kod mekih polimera i guma, a Shore D kod tvrdih polimera i guma [27]. U ovom slučaju korištena je Shore D ljestvica. Uređaj za ispitivanje prikazan je na slici 34, a rezultati mjerenja prikazani su u tablici 17.



Slika 34. Uređaj za ispitivanje tvrdoće po Shore D

Tablica 17. Rezultati mjerenja tvrdoće po Shore D

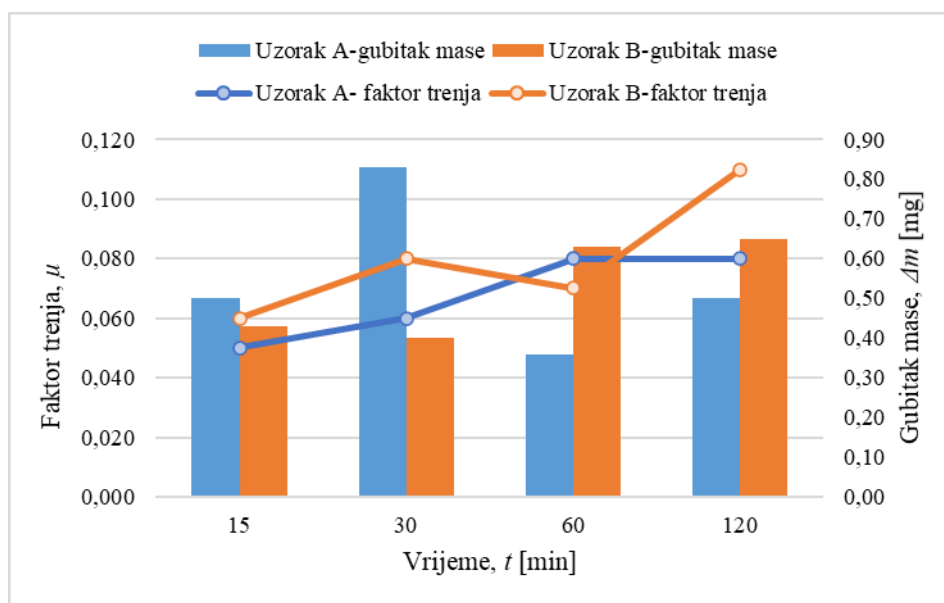
	Shore D					
Broj mjerenja	1	2	3	4	5	6
Uzorak A	68	69	71	71	69	71
Uzorak B	71	71	72	71	72	72

Za uzorak A, granice tvrdoće po Shore D su od 68 do 71, a za uzorak B od 71 do 72. Vidljivo je da nema značajne promjene tvrdoće uzoraka tijekom ispitivanja.

5.5. Analiza rezultata

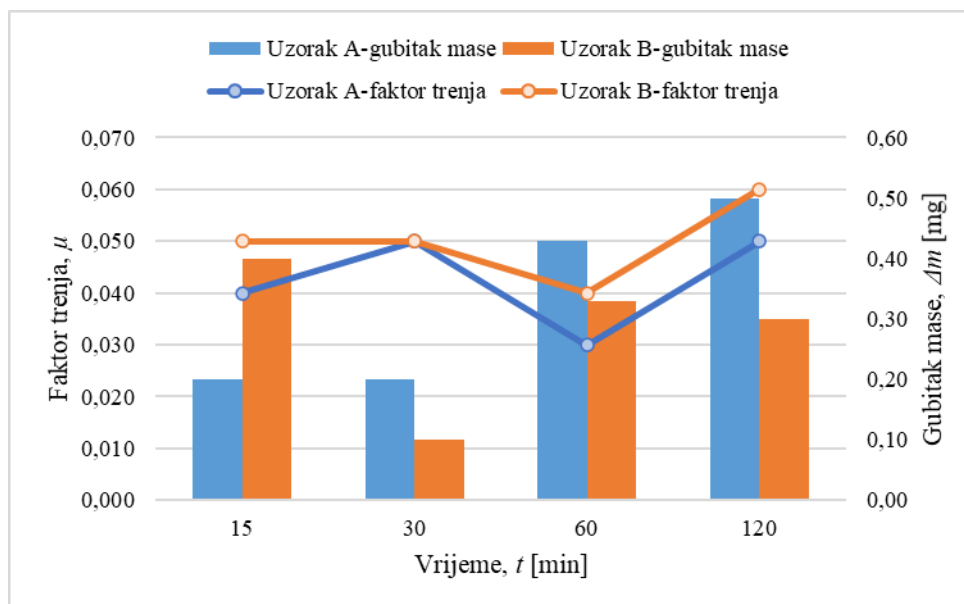
Prije ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje određena je konstanta opruge na uređaju te ona iznosi $C=7,4 \text{ N/mm}$.

Iz rezultata dobivenih nakon ispitivanja u suhom stanju, vidljivo je da se na svim uzorcima pojavio trag trošenja (tablica 11). Nakon 15 i 30 minuta uzorak A ima veće gubitke mase nego uzorak B dok se nakon 60 i 120 minuta veći gubitak mase pojavljuje kod uzorka B. Razmatrajući faktore trenja uzoraka tijekom ispitivanja u suhom stanju, uzorak B pokazuje veće vrijednosti. Razlog povećanja gubitka mase te faktora trenja nakon 120 minuta ispitivanja su nepravilnosti površine nastale prilikom pripreme uzoraka na potrebne dimenzije reznim alatima. Kod oba uzorka nema značajnih odstupanja vrijednosti tijekom ispitivanja. Na slici 35 dan je prikaz faktora trenja te gubitka mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja u suhom stanju.



Slika 35. Grafički prikaz faktora trenja i gubitka mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja u suhom stanju

Nakon ispitivanja u vlažnom stanju, također su vidljivi tragovi trošenja na uzorcima (tablica 14). Uzorak A pokazuje manji gubitak mase nakon 15 i 30 minuta u odnosu na uzorak B kod kojeg nakon 60 i 120 minuta ispitivanja dolazi do smanjenja gubitka mase u odnosu na uzorak A. Vrijednosti faktora trenja veće su kod uzorka B, no u odnosu na uzorak A nema većih odstupanja vrijednosti trenja tijekom ispitivanja. Na slici 36 dan je prikaz faktora trenja te gubitka mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja u vlažnom stanju.



Slika 36. Grafički prikaz faktora trenja i gubitka mase u ovisnosti o vremenu ispitivanja u vlažnom stanju

Referirajući se na teorijske vrijednosti faktora trenja u suhom i vlažnom stanju, prema kojima faktor trenja UHMWPE-a u suhom stanju iznosi 0,10-0,22, a u vlažnom stanju 0,05-0,10 [8], iz dobivenih rezultata mjerenja može se zaključiti da teorijske vrijednosti odgovaraju vrijednostima dobivenim ovim eksperimentom.

Ispitivanjem tvrdoće po Shore D, utvrdilo se da nema značajne promjene tvrdoće uzoraka. To pokazuje da je tvrdoća pojedinog uzorka po cijeloj površini približno jednakog iznosa.

Razmatrajući gubitke mase i vrijednosti faktora trenja konvencionalnog (uzorak A) i umreženog (uzorak B) UHMWPE-a, može se zaključiti da umreženi UHMWPE ima veću otpornost na adhezijsko trošenje.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje konvencionalnog i umreženog polietilena ultra-visoke gustoće, UHMWPE-a, može se zaključiti sljedeće:

- U vlažnom stanju oba uzorka pokazuju bolju otpornost na trošenje nego u suhom stanju.
- Nema značajne promjene tvrdoće uzoraka tijekom ispitivanja.
- Umreženi UHMWPE pokazuje manji gubitak mase i veće vrijednosti faktora trenja u odnosu na konvencionalni polietilen u suhom i u vlažnom stanju.
- Vrijednosti faktora trenja UHMWPE-a u suhom i vlažnom stanju dobivenih ovim eksperimentom odgovaraju teorijskim vrijednostima.
- Umreženi UHMWPE pokazuje veću otpornost na adhezijsko trošenje u odnosu na konvencionalni.

LITERATURA

- [1] B. Ristić, Z. Popović, D. Adamović, and G. Devedžić, "Selection of biomaterials in orthopedic surgery | Izbor biomaterijala u ortopedskoj hirurgiji," *Vojnosanit. Pregl.*, vol. 67, no. 10, pp. 847–855, 2010.
- [2] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, May 2009.
- [3] K. Schindhelm and B. K. Milthorpe, "An overview of biomaterials.," *Australas. Phys. Eng. Sci. Med.*, vol. 9, no. 1, pp. 29–32, 2003, [Online]. Available: https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06974G_Chapter_1.pdf.
- [4] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials-review," in *Composites Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 1189–1224.
- [5] J. F. BURKE *et al.*, "Application of Materials in Medicine and Dentistry," in *Biomaterials Science*, Elsevier, 1996, pp. 283–388.
- [6] J. Park and R. S. Lakes, *Biomaterials: An introduction: Third edition*. 2007.
- [7] "Implants for surgery-Ultra-high molecular weight polyethylene - Part 2: Moulded forms." International Organization for Standardization, Geneva, p. 11, 1998.
- [8] C. C. Ibeh, *Thermoplastic Materials*. CRC Press, 2011.
- [9] A. Ruggiero, R. D'Amato, and E. Gómez, "Experimental analysis of tribological behavior of UHMWPE against AISI420C and against TiAl6V4 alloy under dry and lubricated conditions," *Tribol. Int.*, vol. 92, pp. 154–161, Dec. 2015.
- [10] V. Ivušić, *Tribologija*. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.
- [11] A. Abdelbary, *Extreme Tribology*, no. January. CRC Press, 2020.
- [12] N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, and A. V. Kovalev, "Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer," *Tribol. Int.*, vol. 38, no. 11–12, pp. 910–921, Nov. 2005.
- [13] D. Cheneler and J. Bowen, "Degradation of polymer films," *Soft Matter*, vol. 9, no. 2, pp. 344–358, 2013.
- [14] W. HONG, W. CAI, S. WANG, and M. M. TOMOVIC, "Mechanical wear debris

- feature, detection, and diagnosis: A review,” *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 31, no. 5, pp. 867–882, May 2018.
- [15] N. Myshkin and A. Kovalev, “Adhesion and Friction of Polymers and Polymer Composites,” in *Handbook of Polymer Tribology*, no. March, WORLD SCIENTIFIC, 2009, pp. 3–45.
- [16] K. Grilec, S. Jakovljević, and G. Marić, *Tribologija u strojarstvu*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2017.
- [17] A. Adegbenjo, P. Olubambi, and J. Potgieter, “Improving the Tribological Properties of Ti6Al4V Alloy with Multi-walled Carbon Nanotube Additions,” no. January, Springer International Publishing, 2019, pp. 55–61.
- [18] N. Stavlid, *On the Formation of Low-Friction Tribofilms in Me-DLC – Steel Sliding Contacts*, no. March. 2006.
- [19] K. Narita, “Tribological Properties of Metal V-Belt Type CVT Lubricant,” *Adv. Tribol.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012.
- [20] H. J. Cho, W. J. Wei, H. C. Kao, and C. K. Cheng, “Wear behavior of UHMWPE sliding on artificial hip arthroplasty materials,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 1, pp. 9–16, Nov. 2004.
- [21] C. G. Figueiredo-Pina, A. A. M. Neves, and B. M. B. das Neves, “Corrosion-wear evaluation of a UHMWPE/Co–Cr couple in sliding contact under relatively low contact stress in physiological saline solution,” *Wear*, vol. 271, no. 5–6, pp. 665–670, Jun. 2011.
- [22] K. G. Plumlee and C. J. Schwartz, “Investigation of characteristic rippling topology produced during UHMWPE sliding,” *Wear*, vol. 426–427, no. September 2018, pp. 171–179, Apr. 2019.
- [23] F. Živić, M. Babić, S. Mitrović, D. Adamović, and S. Pelemis, “Friction coefficient of UHMWPE during dry reciprocating sliding,” *Tribol. Ind.*, vol. 36, no. 3, pp. 281–286, 2014.
- [24] R. M. Kumar, H. Swati, K. Rajesh, S. Ghosh, and D. Lahiri, “Comparative study on the efficacy of the UHMWPE surface modification by chemical etching and electrostatic spraying method for drug release by orthopedic implants,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 105, p. 12, 2019.
- [25] J. L. Montes-Seguedo *et al.*, “Mapping the friction coefficient of AISI 316L on UHMWPE lubricated with bovine serum to study the effect of loading and entrainment at high values of sliding-to-rolling ratio,” p. 6, 2019.

-
- [26] “Uputa o lijeku: Natrijev klorid 9 mg/ml (0,9%) HZTM otopina za infuziju.” Hrvatski zavod za transfuzijsku medicinu, Zagreb, p. 6, 2014, [Online]. Available: http://www.hztm.hr/farma/download/infuzijske_otopine/Natrijev_klorid_09_PELD.pdf. (12.06.2020.)
- [27] “Shore (Durometer) Hardness Testing of Plastics.” <http://www.matweb.com/reference/shore-hardness.aspx>. (12.06.2020.)

PRILOZI

I. CD-R disc