

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STÍNĚNÉ AMINY JAKO ALTERNATIVA α -TOKOFEROLU PRO STABILIZACI POLYETHYLENU

JANA KREDATUSOVÁ, HYNEK BENEŠ, JIŘÍ HODAN, MICHAELA VYROUBALOVÁ
a ZDENĚK KRULIŠ

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
kredatusova@imc.cas.cz

Došlo 9.4.18, přijato 31.5.18.

Klíčová slova: vysokohustotní polyetylen, stabilizace, oxidace, urychlené stárnutí, ozařování

Úvod

Ultravysokomolekulární polyetylen (UHMWPE) je jedním z nejvíce používaných materiálů pro výrobu kluzných komponent totálních kloubních náhrad (total joint replacement – TJR). Z materiálového hlediska existují dvě hlavní příčiny selhání kloubních náhrad: otěr a oxidace^{1,2}. Snížit rychlost otěru je možné radiačním síťováním UHMWPE a vznikem vysoce síťovaného polyethylenu (HXLPE)³. Pro tyto účely se UHMWPE síťuje gama zářením nebo urychlenými elektrony v dávce až 100 kGy. HXLPE vykazuje ve srovnání s neozářeným UHMWPE zlepšené otěrové vlastnosti³, není však zcela odolný oxidaci. Zbytkové radikály, po ozáření zachycené především v krystalických oblastech HXLPE, způsobují sníženou dlouhodobou oxidační stabilitu, která je jednou ze základních podmínek dosažení žádoucí životnosti kloubních náhrad. Ty přicházejí v průběhu své životnosti do styku s oxidativním prostředím tělních tekutin, které způsobují jejich degradaci. Oxidace je tak primární mechanismus stárnutí polyethylenu vedoucí ke zvýšení otěru, uvolňování částic UHMWPE, na jejichž přítomnost reaguje imunitní systém zánětlivou reakcí a v konečné fázi pak úplným uvolněním a selháním náhrady s nutností reoperace^{4–6}.

Předejít degradaci HXLPE je možné přidávkou antioxidantu. V dnešní době je již běžné použití vitamínu E (α -tokoferolu)^{7,8}, který je schválen americkým Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv (FDA) pro použití v HXLPE pro výrobu TJR (cit.⁹). Nevýhodou α -tokoferolu je jeho reakce s radikály již během radiačního síťování, což snižuje účinnost ozařování a způsobuje částečnou spotřebu antioxidantu^{10–12}. Potřeba nalezení stabilizátoru, který nevykazuje

negativní vlastnosti α -tokoferolu, vedla k použití stericky stíněných aminů (HALS), které nezpůsobují snížení síťové hustoty HXLPE a navíc vykazují lepší stabilizační účinky¹³.

Vlastnosti, které dělají z UHMWPE materiál vhodný pro použití v kloubních náhradách, ho zároveň činí nese snadno charakterizovatelným. V důsledku omezeného tokového chování UHMWPE a značného množství fyzikálních zapletenin spolu s chemickým zesíťováním nelze zpravidla pomocí reologických měření či stanovením obsahu gelu a extrahovatelného podílu zachytit některé možné rozdíly v chování materiálů lišících se stabilizací. Proto jsme v této studii použili jako materiál pro urychlené stárnutí vysokohustotní polyetylen (PE) o molární hmotnosti $1 \cdot 10^5$ g mol⁻¹ a hustotě blízké UHMWPE. PE umožní kompletní zhodnocení degradačního poškození jednak na molekulární úrovni zahrnující tvorbu nových funkčních skupin (karbonylů, karboxylových kyselin a esterů, laktónů, hydroxylových skupin, vinylové a vinylenové nenasyčenosti) a změny molární hmotnosti (větvení, štěpení nebo síťování makromolekul) a dále na nadmolekulární úrovni, na které dochází v amorfní části PE k chemokrytalizaci, modifikaci morfologie, změně hustoty či vnitřního napětí. Současně se jako důsledek změn chemických projevují i fyzikální (makroskopické) změny materiálu (např. zbarvení, povrchové praskání, eroze, křehnutí, delaminace vrstev) projevující se sníženými mechanickými vlastnostmi (tažnost, pevnost či houževnatost)^{14,15}.

Sledování komplexního souboru mechanických, reologických, termických a spektroskopických změn v ozářeném PE po urychleném stárnutí v peroxidu vodíku⁴ nám umožňuje vzájemně korelovat jednotlivé metody z hlediska jejich využití pro posouzení účinnosti nově vyvíjených stabilizátorů UHMWPE na základě rychlejších testů degradačního chování nízemolekulárního analogu.

Experimentální část

Materiály a chemikálie

Pro experimenty byl použit PE – Liten (Unipetrol Litvínov, ČR), práškový polymer odebraný na výstupu z reaktoru, neupravovaný (surovina pro výrobu PE granulátů); typ DSX 4810H, index toku taveniny 0,07 g/10 min, hustota 949 kg m⁻³, molární hmotnost 10⁵ g mol⁻¹.

Jako stabilizátory byly použity: α -tokoferol (Sigma-Aldrich), Tinuvin[®] NOR 371, Mn = 2800–4000 g mol⁻¹ (Ciba-Geigy), Chimassorb[®] 119 (Ciba-Geigy), Chimassorb[®] 944, Mn = 2000–3100 g mol⁻¹ (Ciba-Geigy), viz schéma 1.

Stabilizátory byly smíchány s PE v koncentraci 0,15 hm.%. Pro míchání směsí byl použit laboratorní hnětač Brabender Plasti-Corder PLE 651 osazený komo-

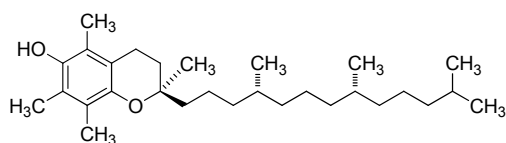
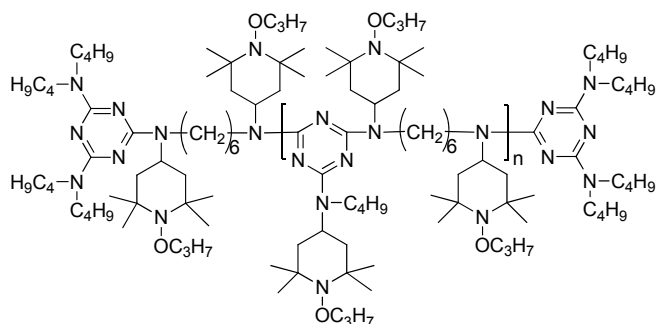
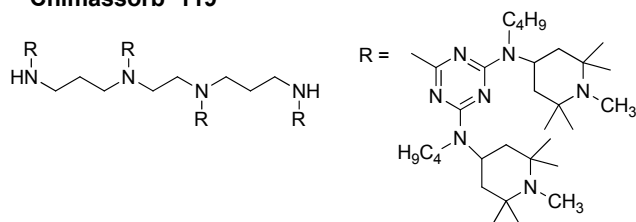
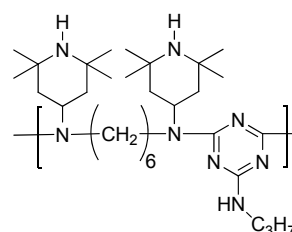
α -tokoferol**Tinuvin[®]NOR 371****Chimassorb[®]119****Chimassorb[®]944**

Schéma 1. Struktury použitých stabilizátorů

rou typu W 50EH. Komora má celkový objem 50 cm³ a je vybavena hnětáky konstrukce Brabender. Vzhledem k tomu, že se jednalo o nestabilizovaný PE (odebraný z výrobní šarže před standardní stabilizací), byly směsi míchány za šetrnějších podmínek, a to při teplotě komory 180 °C, otáčkách hnětáků 50 min⁻¹ po dobu 8 min. Bezprostředně po zamíchání byla tavenina směsi vyjmuta z komory a lisována v laboratorním hydraulickém lisu (Fontijne Holland) při 190 °C po dobu 3 min (2 min předehřev 50 kN, 1 min plný tlak 100 kN) v distančním rámečku a rozlišována na destičky o tloušťce 4,0 mm. Z těchto destiček byla zhotovena zkušební tělesa obráběním. Získané materiály budou dále značeny: PE/E (s α -tokoferolem), PE/Ch119 (s Chimassorb[®]119), PE/Ch944 (s Chimassorb[®]944), PE/T (s Tinuvin[®]NOR 371).

Síťování bylo prováděno ozářením za pokojové teploty v dusíkové atmosféře. Zdrojem gama záření byl radioaktivní kobalt ⁶⁰Co. Absorbovaná dávka byla 100 kGy a dávkový příkon 1,0–1,1 kGy h⁻¹. Síťované vzorky budou dále značeny γ PE (příp. γ PE/stabilizátor).

Urychlené stárnutí vzorků bylo prováděno v prototypovém zařízení pro provádění zkoušek stárnutí plastů¹⁶ v oxidačním médiu. Vzorky byly uchyceny do držáku a vloženy do nádoby s 0,1 M roztokem H₂O₂ po dobu 50 dnů. Nádoba byla následně vložena do termostatu a zahřívána na 70 °C. Roztok peroxidu vodíku byl v pravidelných intervalech obnovován.

Stanovení obsahu gelu a botnacího indexu bylo prováděno v 750 ml skleněných reagenčních lahvích. Do reagenční lahve byl vložen jeden kousek PE o hmotnosti 0,50 ± 0,02 g a 100 ml xylenu. Zavřená láhev byla vložena do olejového termostatu a zahřívána 24 hodin při 110 °C. Po této době byl vzorek opatrně vyjmut pinzetou, zlehka osušen a vložen do předem zvážené váženky. Poté byl vzorek i s váženkou zvážen (w_g). Vzorek byl sušen ve vakuové sušárně při 100 °C do konstantní hmotnosti. Vysušený vzorek byl opět zvážen (w_d).

Botnací index (swelling ratio – SR) byl vypočten podle vzorce (ASTM D2765):

$$SR = ((w_g - w_d) / w_d) \cdot K + 1$$

kde w_g je hmotnost zbotnalého vzorku a w_d hmotnost vysušeného vzorku, K vyjadřuje poměr hustoty polymeru k hustotě rozpouštědla při teplotě testu; pro HDPE, xylene a 110 °C se rovná 1,17. Obsah extrahovatelného podílu (X_e) byl vypočten podle vzorce:

$$X_e = ((w_0 - w_d) / w_0) \cdot 100 [\%]$$

kde w_0 je počáteční hmotnost vzorku.

Oxidační index testovaných PE vzorků byl stanoven na základě infračervené spektroskopie stanovením tzv. karbonylových indexů. Pro hloubkovou analýzu oxidace vzorků byl použit FTIR spektrometr Thermo Nicolet 6700 s FTIR mikroskopem. Použity byly mikrořezy o tloušťce 0,2 mm, profil oxidace byl měřen od kraje vzorku dovnitř, spektra byla měřena po 0,1 mm. Hodnoty oxidačního indexu odpovídají maximu oxidačního profilu.

Podíl krystalické fáze (X_c) byl stanoven na diferenčním kompenzačním kalorimetru DSC 8500 firmy Perkin Elmer. Měření byla prováděna v cyklu ohřev – chlazení – ohřev od teploty 30 °C do 180 °C při konstantní rychlosti ohřevu a chlazení 10 °C min⁻¹. Před každý cyklus byla vložena isoterma trávající 3, 8 a 5 min. Hodnoty X_c byly u všech vzorků stanoveny z prvního ohřevu a pro jejich výpočet byla použita hodnota pro 100% krystalický polyethylen $\Delta H_{m 100\%} = 293 \text{ J g}^{-1}$.

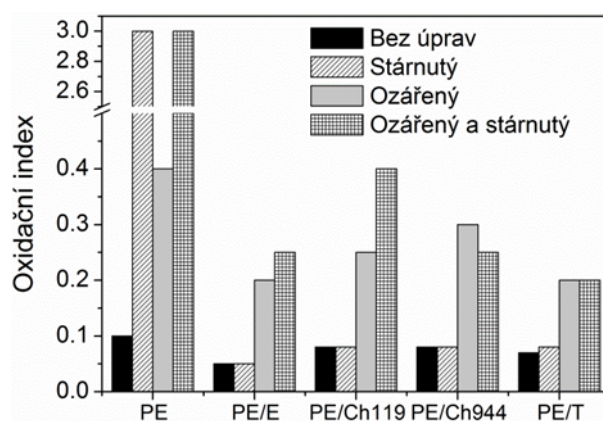
Termooxidační stabilita použitých materiálů byla stanovena na termogravimetrickém analyzátoru Pyris 1 (Perkin Elmer). Asi 15 mg vzorku bylo zahříváno konstantní rychlostí 10 °C min⁻¹ od 30 °C do 400 °C při průtoku vzduchu 25 ml min⁻¹. Termooxidační stabilita byla stanovena jako počáteční teplota (T_{onset}) termooxidační reakce, která se na TGA záznamu projeví nárůstem hmotnosti vzorku.

Viskoelastické vlastnosti materiálů byly hodnoceny pomocí rotačního reometru Physica MCR 501 (Anton Paar, Rakousko) v geometrii deska-deska s anti-skluzovými deskami o poloměru 25 mm. Oscilační měření probíhala při 170 °C v oblasti lineárního viskoelastického chování ve frekvenčním rozsahu od 0,1 do 100 Hz.

Instrumentovaná rázová zkouška v ohybu (metoda Charpy) byla provedena pomocí rázového kladiva CEAST Resil Impactor Junior (Ceast S.p.A., Italy) s kapacitou 7,5 J, při rychlosti 1,0 m s⁻¹ a s rozpětím podpěr $s = 40 \text{ mm}$. Deset standardizovaných těles připravených dle normy ISO 179-1 bylo použito pro zkoušení každého druhu materiálu. Rozměry těles byly: délka $L = 80 \text{ mm}$, šířka $W = 10 \text{ mm}$ a tloušťkou $B = 4 \text{ mm}$. Počáteční velikost ostré trhliny byla $a = 2 \text{ mm}$ ($a \cdot W^{-1} = 0,2$). Trhlinka byla vyrobena postupným vrubováním za pomoci žiletkového nože ve střední části zkušebních vzorků. Konečný poloměr čela trhliny byl 0,2 μm . Měření byla prováděna při $23 \pm 2 \text{ °C}$. Pro každý materiál a jeho úpravy byl vybrán reprezentativní vzorek průběhu šíření trhliny a lomová plocha. Mikrostruktury lomových ploch byly pořízeny na digitálním mikroskopu Dino Lite AD4013MZT. Hodnoty iniciačních a propagačních energií zkušebních těles byly stanoveny jako plochy pod křivkami posuv-zatížení (program MatLab).

Výsledky a diskuse

Degradace polyethylenu *in vivo* je výsledkem reakce volných radikálů, přítomných v PE vlivem radiačního síťování, s kyslíkem obsaženým v tělních tekutinách (dle tzv. Bollandova cyklu¹⁷). Přítomnost a účinek volných radikálů lze eliminovat tepelnou úpravou po ozáření zahřátím nad teplotu tání („remelting“) nebo pod teplotou tání („annealing“). Tyto tepelné úpravy však způsobují změny v nadmolekulární struktuře polyethylenu a tím nežádoucí zhoršení mechanických vlastností¹⁸. Další možností je použití



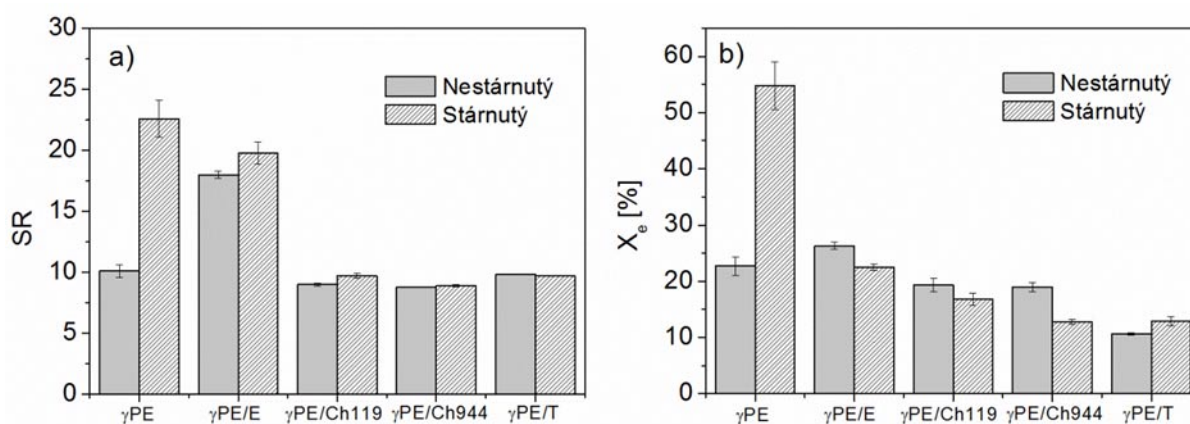
Obr. 1. Hodnoty oxidačních indexů použitých materiálů před a po urychleném stárnutí v 0,1 M peroxidu vodíku při 70 °C po dobu 50 dnů

antioxidantů, lapačů kyslíkových radikálů, jejichž použití již není spojeno s další tepelnou úpravou materiálů. V této práci jsme se zaměřili na hodnocení stabilizačního účinku aminových antioxidantů a jejich srovnání s α -tokoferolem.

Prvotní charakterizaci při studiu oxidační stability materiálů je stanovení oxidačního indexu vyjadřujícího obsah karbonylových skupin v PE (cit.^{4,19}). Obr. 1 ukazuje, že ani PE bez úprav (neozářený) nemá oxidační index nulový. Použitý PE byl dodán z výroby zcela bez stabilizátorů, a i přes mírné podmínky jeho zpracování došlo k jeho lehké oxidaci. Po ozáření oxidační index materiálů mírně vzroste. Oba nestabilizované vzorky PE (bez ozáření i po ozáření) podléhají snadno oxidaci, což se projevilo nárůstem jejich oxidačního indexu po stárnutí. Naproti tomu u stabilizovaných neozářených i ozářených vzorků nedošlo po urychleném stárnutí k výraznému nárůstu oxidačních indexů. Použití stabilizátoru je tedy pro zachování životnosti PE nutností a nelze se spoléhat pouze na odstranění volných radikálů z materiálu tepelnou úpravou.

Botnací index (SR) (obr. 2a) určuje stupeň zesítnění materiálu. Nestárnuté vzorky obsahující α -tokoferol vykazují po ozáření nižší síťovou hustotu (vyšší SR) než vzorky nestabilizované, což je dáno konkurenční reakcí radikálů s α -tokoferolem místo s PE řetězcem^{10–12}. Díky snížené účinnosti radiačního síťování α -tokoferolem je lehce zvýšený i obsah řetězců nezabudovaných v síti, tedy rozpustné (sol) frakce (obr. 2b). Naproti tomu HALS stabilizátory po ozáření síťovou hustotu PE negativně neovlivňují a vedou k optimální účinnosti radiačního síťování, jak dokazuje snížený obsah nezabudovaných řetězců (nižší hodnoty SR i X_c než γ PE).

Po urychleném stárnutí odráží botnací měření míru degradace PE. U γ PE došlo k výraznému nárůstu botnacího indexu a obsahu rozpustné frakce, což je výsledkem jeho oxidačního poškození. U stabilizovaných vzorků nedošlo po stárnutí ke změně síťové hustoty ani štěpení řetě-



Obr. 2. a) Botnací index (SR) a b) obsah extrahovatelného podílu (X_c) γ PE před a po umělém stárnutí v 0,1 M roztoku peroxidu vodíku při 70 °C po dobu 50 dnů

těžců. Všechny použité stabilizátory tedy účinně brání oxidaci PE řetězců.

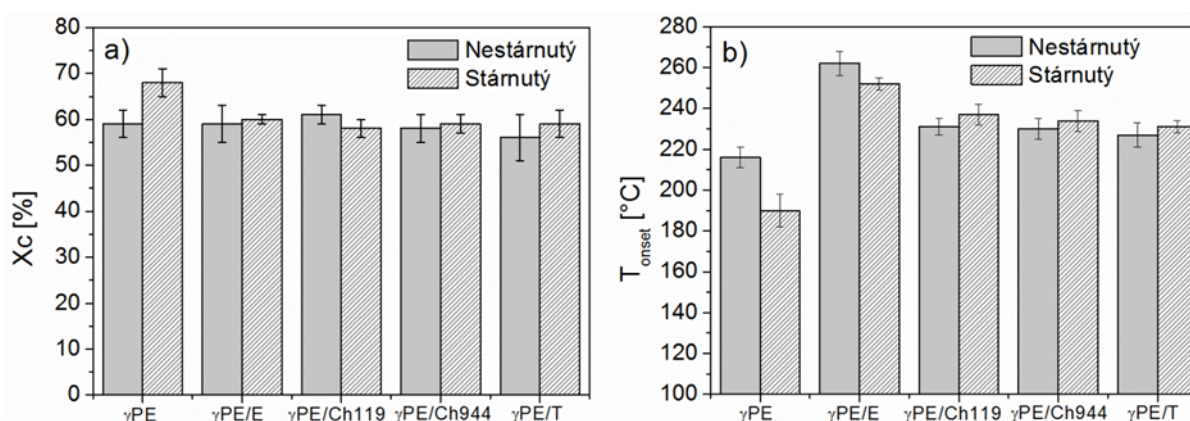
Vlivem oxidativní degradace dochází u γ PE k nárůstu obsahu krystalické fáze (X_c). Příčinou tohoto zvýšení je štěpení PE řetězců, které vede ke snazšímu uspořádání těchto fragmentů do krystalové mřížky. Důsledkem štěpení řetězců je křehnutí materiálu, což vede ke zvýšení otěru kluzných komponent kloubních náhrad. Nestárnuté vzorky γ PE vykazují bez ohledu na přítomnost stabilizátoru stejné hodnoty krystalinity (obr. 3a). Po urychleném stárnutí dochází u vzorku nestabilizovaného γ PE k výraznému nárůstu krystalinity, zatímco všechny stabilizované vzorky si zachovávají stejný obsah krystalické fáze.

Dalším ukazatelem účinnosti antioxidantů je stanovení termooxidační stability materiálů. Během zahřívání vzorků v kyslíkové atmosféře se sleduje odolnost materiálu vůči oxidaci. Z obr. 3b je patrné, že všechny použité

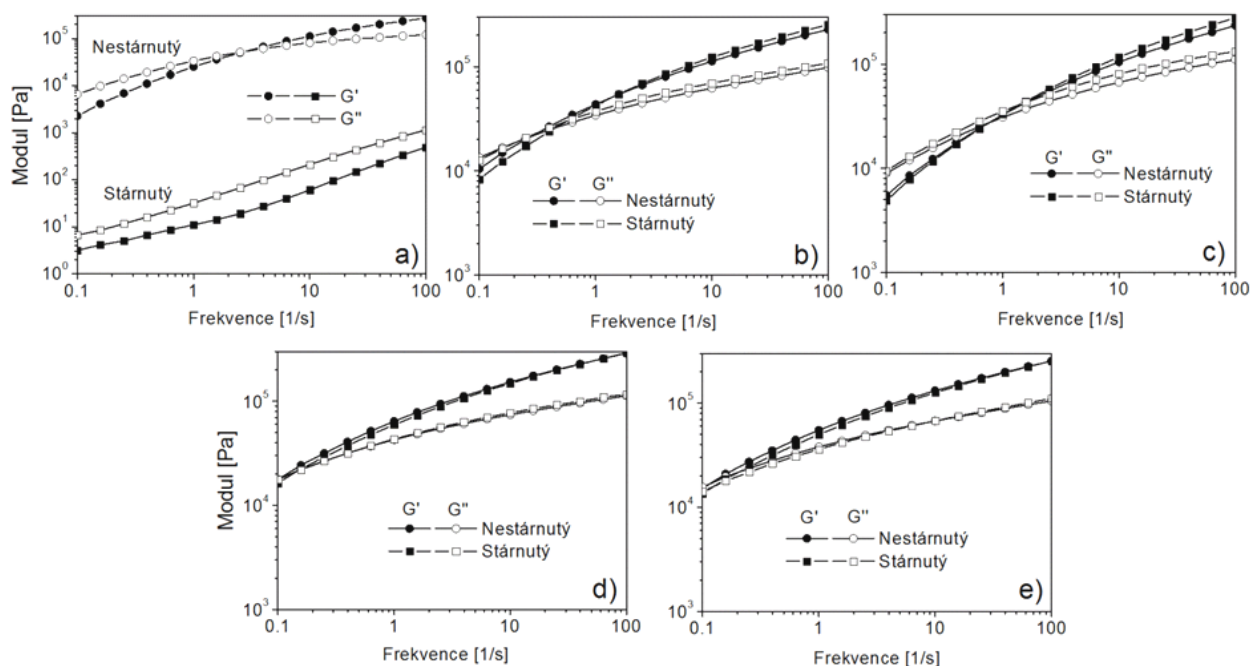
antioxidanty zvyšují odolnost PE vůči termooxidaci. K nejvyššímu nárůstu termooxidační stability došlo vlivem α -tokoferolu, který se používá pro zajištění zpracovatelské stability polymerních tavenin. HALS stabilizátory jsou primárně určeny pro světelnou stabilizaci materiálů, nicméně i ty zvyšují termooxidační stabilitu γ PE a zajišťují tak jeho bezpečné zpracování.

Po urychleném stárnutí dochází u vzorku γ PE/E ke zhoršení termooxidační stability, zatímco u stárnutých vzorků s HALS stabilizátory se termooxidační stabilita zlepšuje (vyšší T_{onset}). Synergický efekt HALS stabilizátorů a stárnutí v peroxidu vodíku lze pozorovat nejen na nárůstu termooxidační stability, ale i na zlepšených mechanických vlastnostech stárnutých PE (obr. 5 a 6). Během oxidačního stárnutí dochází zřejmě k dodatečnému síťování PE, jak potvrzují i botnací experimenty (obr. 2b).

Výše diskutované změny v molární hmotnosti PE



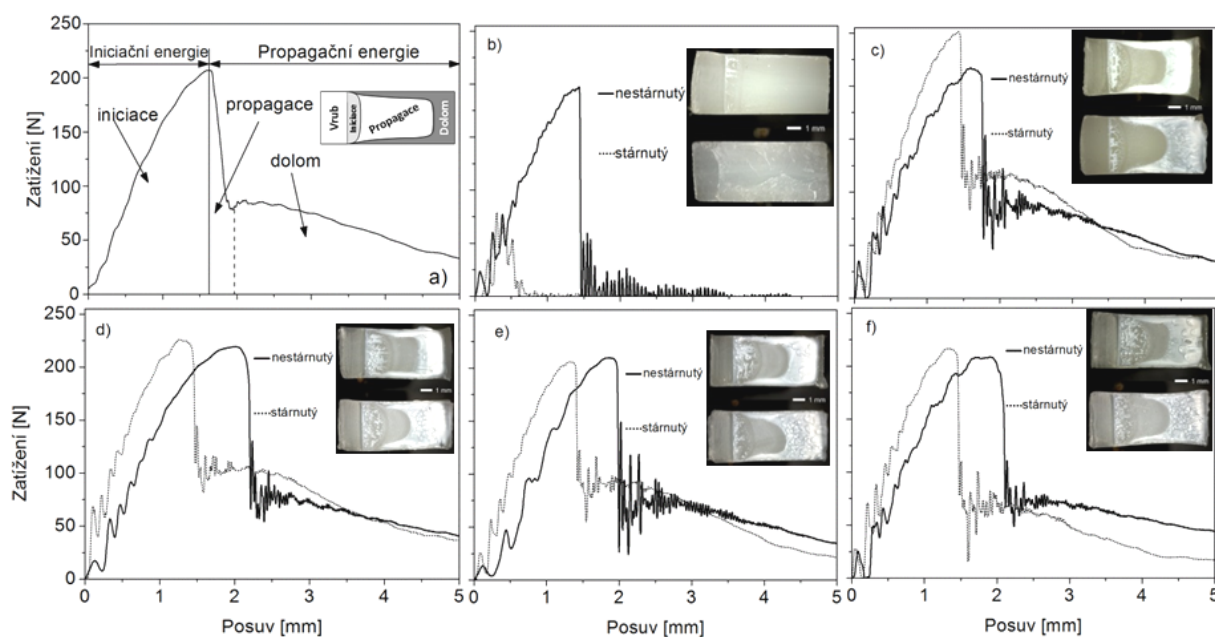
Obr. 3. a) Podíl krystalické fáze v γ PE, b) termooxidační stabilita γ PE před a po umělém stárnutí v 0,1 M roztoku peroxidu vodíku při 70 °C po dobu 50 dnů



Obr. 4. Reologická měření: a) γ PE, b) γ PE/E, c) γ PE/Ch119, d) γ PE/Ch944, e) γ PE/T před a po umělém stárnutí v 0,1 M roztoku peroxidu vodíku při 70 °C po dobu 50 dnů

vzorků jsou nejmarkantnější patrné z reologických měření (obr. 4). Ozářené vzorky stabilizované HALS před stárnutím vykazují vysoce elastické chování (tzv. „solid-like behavior“), což se projevuje tím, že v měřeném frekvenčním rozsahu dominuje elastický (souřadový) modul (G') nad viskozitním (ztrátovým) modulem (G''). Tyto materiály mají největší molární hmotnost (nejvyšší stupeň zesítění), což dobře koreluje s výsledky botnacími experimentů (obr. 2). Naopak nestabilizované a α -tokoferolem stabilizované vzorky γ PE před stárnutím vykazují tokové chování ($G'' > G'$) při nízkých frekvencích, což souvisí s celkově nižší molární hmotností. U žádného ze stabilizovaných vzorků nedošlo po stárnutí k výraznějším změnám v jeho viskoelastických vlastnostech (obr. 4). Mírně zvýšené hodnoty G' a G'' při nízkých frekvencích stárnutých PE souvisí se zvýšením molární hmotnosti vlivem dodatečného zabudování PE řetězců do polymerní sítě, jak také dokazují nižší hodnoty rozpustné frakce (obr. 2b). Naproti tomu u nestabilizovaného PE dochází po stárnutí k výraznému poklesu modulů a ztrátě elastického chování taveniny ($G'' > G'$), což ukazuje na výrazné snížení molární hmotnosti v důsledku štěpení řetězců a uvolnění zapletenin a uzlů sítě. Reologické výsledky tedy jasně demonstrují vysokou účinnost všech testovaných stabilizátorů vůči oxidaci.

Mechanické vlastnosti, resp. lomové chování připravených materiálů byly hodnoceny s přihlédnutím k potřebné iniciační a propagační energii. Z důvodu rozdílných přístupů a nekonzistence v určování hodnoty J-integrálu a K_{IC} byly použity metody, které nezávisí na použitelnosti tohoto přístupu v oblasti elastické a elasticko-plastické lomové mechaniky. Velikost plochy houževnatého lomu pod vrcholem vrubu určuje odolnost materiálu proti šíření trhliny. V oblasti propagace dochází ke zrychlenému šíření trhliny, aby se její postup zpomalil v oblasti houževnatého dolomu (pokud k němu dojde). Jak je naznačeno na obr. 5a, změny v průběhu křivky posuv–zatížení se projeví na lomových plochách změnou struktury a typu lomu²⁰. U nestárnutých stabilizovaných γ PE lze na lomových plochách zřetelně vidět oblasti s plastickým přetvořením materiálu, které zabírají větší podíl lomové plochy u materiálů s HALS stabilizátory. Vzorek γ PE vykazuje křehký lom, který svědčí o degradaci materiálu již v průběhu ozařování. Po jeho následném stárnutí došlo k celkovému zkřehnutí materiálu a degradaci mechanických vlastností (obr. 5b). Vzorky s α -tokoferolem a HALS stabilizátory naproti tomu vykazují i po stárnutí vysokou iniciační energii a houževnatý dolom (obr. 6). Iniciační energie je oproti nestárnutým vzorkům lehce nižší, ale v obecném trendu dochází k nárůstu odolnosti materiálu vůči šíření trhliny. Ten je nejmarkantnější u vzorku γ PE/Ch119.

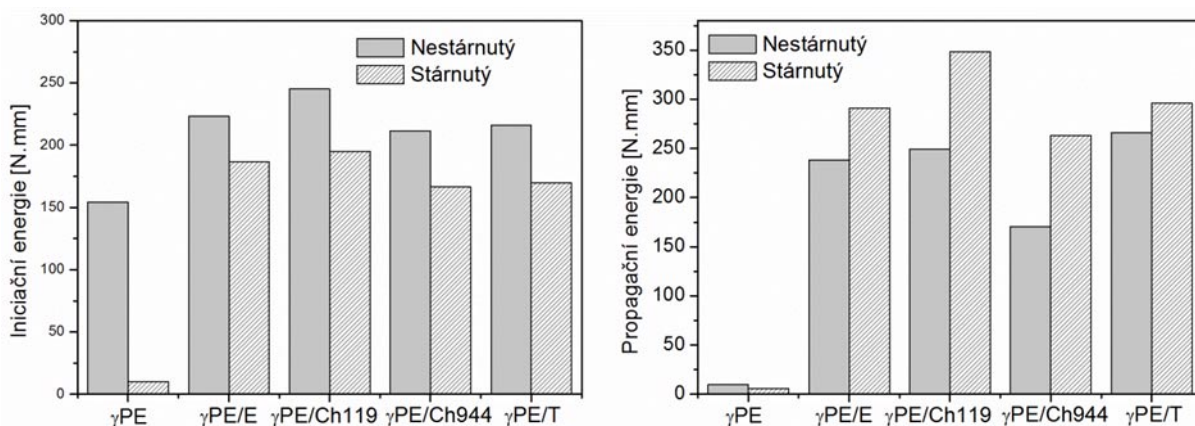


Obr. 5. a) Hodnocení lomové křivky a plochy z hlediska iniciační a propagační energie. Lomové křivky a lomové plochy PE před a po urychleném stárnutí b) γ PE, c) γ PE/E, d) γ PE/Ch119, e) γ PE/Ch944 a f) γ PE/T

Závěr

Bežně užívaná metodika hodnocení oxidačního poškození polyethylenových částí kloubních náhrad pomocí tzv. oxidačních indexů se ukázala být jako nedostatečná pro charakterizaci účinnosti stabilizace gamma ozářených vzorků (γ PE). Oxidační poškození a jím vyvolané změny v molekulární struktuře γ PE lépe vystihují extrakční experimenty stanovující obsah rozpuštěné (sol) fáze a stupeň ztuhnutí. Dále se ukázalo, že výsledky extrakčních experi-

mentů dobře korelují s reologií (viskoelastickým chováním taveniny) a lomovým chováním γ PE materiálů. Kombinace těchto dvou metod umožňuje dostatečně rychle, přesně a citlivě popsat změny ve struktuře polyethylenového řetězce vlivem oxidace. Testy na HDPE vzorcích navíc prokázaly, že jednotlivé typy HALS stabilizátorů se liší především svým vlivem na síťovací účinnost a tím na propagační energii lomu, což dříve publikovaná studie na UHMWPE materiálech nedokázala odhalit¹³. Z tohoto hlediska se kombinace lomové mechaniky a reologie jeví



Obr. 6. a) Iniciační a b) propagační energie lomu nestabilizovaných a stabilizovaných γ PE před a po urychleném stárnutí vzorků v 0,1 M roztoku peroxidu vodíku při 70 °C po dobu 50 dnů

jako vhodný nástroj pro posuzování účinnosti nově vyvíjených stabilizátorů pro UHMWPE kloubní komponenty.

Tato studie byla podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci Národního programu udržitelnosti I, projektu LO 1507 – Polymery pro pokročilé technologie i kvalitnější život. Autoři děkují D. Micháلكové za přípravu vzorků na stárnutí a mechanické testování, H. Vlkové za přípravu vzorku na FTIR měření, M. Brunclíkové za FTIR měření, J. Mikešové za reologická měření.

LITERATURA

1. Massin P., Achour S.: *Morphologie* 101,1 (2017)
2. Ansari F., Ries M. D., Pruitt L.: *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 53, 329 (2016).
3. Kurtz S., Medel F. J., Manley M.: *Current Orthopaedics* 22, 392 (2008).
4. Kurtz S. (ed.): *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Academic Press, London 2004.
5. Harris W. H.: *Clin. Orthop. Relat. Res.* 311, 46 (1995).
6. Sosna A., Radonský T., Pokorný D., Veigl D., Horák Z., Jahoda D.: *Acta Chir. Orthop. Traumat.* 70, 6 (2003).
7. Yamamoto K., Tateiwa T., Takahashi Y.: *J. Orthop. Sci.* 22, 384 (2017).
8. Del Prever E. M. B., Bistolfi A., Bracco P., Costa L.: *J. Orthop. Traumatol.* 10, 1 (2009).
9. Green J. M., Hallab N. J., Liao Y. S., Narayan V., Schwarz E. M., Xie C.: *Curr. Rheumatol. Rep.* 15, 325 (2013).
10. Oral E., Beckos C. G., Malhi A. S., Muratoglu O. K.: *Biomaterials* 29, 3557 (2008).
11. Parth M., Aust N., Lederer K.: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 13, 917 (2002).
12. Oral E., Greenbaum E. S., Malhi A. S., Harris W. H., Muratoglu O. K.: *Biomaterials* 26, 6657 (2005).
13. Gijssman P., Smelt H. J., Schumann D.: *Biomaterials* 31, 6685 (2010).
14. Costa L., Carpentieri I., Bracco P.: *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1695 (2008).
15. Bracco P., Brunella V., Luda M. P., Del Prever E. B., Zanetti M., Costa L.: *Polym. Degrad. Stab.* 91, 3057 (2006).
16. Fencl J., Sekerka M. (Beznoska s.r.o.): *Užitný vzor CZ 2013-28788*.
17. Bolland J. L.: *Q. Rev., Chem. Soc.* 3, 1 (1949)
18. Lednický F., Šlouf M., Kratochvíl J., Baldrian J., Novotná D.: *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 46, 521 (2007).
19. Chiellini E., Corti A., D'antone S., Baciú R.: *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2739 (2006).
20. Grellmann W., Seidler S. (ed.): *Deformation and fracture behaviour of polymers*. Springer Science & Business Media, Berlin 2001.

J. Kredatusová, H. Beneš, J. Hodan, M. Vyroubalová, and Z. Kruliš (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Hindered Amines as an Alternative of α -Tocopherol for Polyethylene Stabilization**

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is used as a bearing material in total joint replacements. These joint replacements are in contact with the body fluids during their lifetime, resulting in material degradation. Due to the limited flow behaviour and the large number of physical entanglements of UHMWPE, some measurements (rheological measurements, determination of the gel content and extractable fraction, etc.) cannot be properly evaluated. Therefore, we have focused on accelerated aging of high density polyethylene (HDPE) in the hydrogen peroxide oxidation environment, allowing complete evaluation of degradation damage by monitoring mechanical, rheological, thermal and spectroscopic changes of the material. Perspective amine antioxidants (HALS) and the classical phenolic stabilizer α -tocopherol were used for HDPE stabilization and their effects compared. The aim of the work was to find an effective and rapid method of evaluating the antioxidant effect of newly developed stabilizers for UHMWPE using accelerated aging tests of lower molecular weight analogues. The results have shown that radiation crosslinking of HDPE leads to materials with higher sensitivity to oxidation. All tested stabilizers effectively inhibited the oxidation of HDPE. Moreover, after irradiation and subsequent aging, the branching of HALS stabilizer-containing HDPE chains took place which resulted in increased material resistance.

Keywords: high-density polyethylene, stabilization, oxidation, accelerated ageing, irradiation