

INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO COMPORTAMENTO SOB ABRASÃO DE UM POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMWPE)¹

Flavio Cid Muniz Ferreira²
Amal Elzubair³
Eloisa Biasotto Mano⁴
João Carlos Miguez Suarez⁵

Resumo

No presente trabalho foi estudado o comportamento sob abrasão de uma chapa comercial de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), “como recebido” e irradiado com raios gama, após o seu armazenamento ao ar (envelhecimento natural) por um período de cinco anos. As modificações produzidas pelo envelhecimento foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos, dureza Rockwell, abrasão e análise por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados dos ensaios do UHMWPE, não irradiado e irradiado, mostraram que o envelhecimento produz cisão de cadeias, reticulação, recristalização e degradação oxidativa. Foi verificado que quanto mais elevada a dose na irradiação gama prévia, menor a resistência à abrasão do polímero envelhecido devido a cisão de cadeias e a ocorrência de degradação oxidativa.

Palavras-chave: Polietileno de ultra-alto peso molecular; UHMWPE; Irradiação gama; Envelhecimento; Abrasão.

INFLUENCE OF AGING ON THE WEAR BEHAVIOR OF A ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE¹

Abstract

In the present work the wear behavior of a commercial ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), “as received” (unirradiated) and gamma irradiated, was studied after self aging in the air during 5 years. The modifications produced in the UHMWPE properties by the aging were evaluated by physical-chemical methods, Rockwell hardness, abrasion tests and analysis by scanning electron microscopy. The tests results of the self-aged samples showed that the UHMWPE, unirradiated and irradiated, presents chain scission, crosslinking, recrystallization and occurrence of oxidative degradation. It was verified that so higher is the radiation dose in the preliminary gamma irradiation the lower is the wear resistance of aged polymer.

Key words: Ultra high molecular weight polyethylene; UHMWPE; Gamma irradiation; Aging; Wear.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Físico e Mestre em Ciências, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.*

³ *Físico e Doutor em Ciências, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.*

⁴ *Professor Emérito, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.*

⁵ *Sócio da ABM, Engenheiro e Doutor em Ciências, Professor Emérito, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.*

1 INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), devido às suas boas propriedades químicas e mecânicas, é utilizado em diversos produtos, tais como, placas de revestimento, componentes de equipamentos que trabalham com líquidos corrosivos, revestimentos de pisos esportivos, blindagens balísticas, componentes biomédicos etc. Um importante emprego do UHMWPE na área biomédica é na fabricação do componente acetabular de implantes ortopédicos, tais como próteses do fêmur e do joelho (Figura 1);^(1,2)



Figura 1 - Prótese femoral: (a) acetábulo de UHMWPE; (b) componentes da prótese

Um material, antes da sua implantação no corpo humano, deve ser esterilizado. Atualmente, a irradiação gama é um dos mais eficientes meios empregados na esterilização de componentes médicos. Desta maneira, a esterilização do componente acetabular de UHMWPE, a partir da década de setenta, passou a ser realizada predominantemente por meio da sua exposição a baixas doses de radiação gama, normalmente de 25 kGy a 40 kGy.

A exposição à radiação gama pode ocasionar alterações químicas e físicas na estrutura dos polímeros, introduzindo modificações macromoleculares e alterando as propriedades dos mesmos. A reticulação produzida no polietileno pela sua exposição à radiação gama melhora certas propriedades, tais como, resistência ao desgaste, vida em fadiga etc. Todavia, maiores doses de radiação podem alterar a qualidade do material, produzindo mudanças na coloração, no peso molecular, nas propriedades mecânicas etc. Tem sido observado que o desempenho dos implantes ortopédicos, com o passar do tempo (envelhecimento), pode ser prejudicado, pois as características do acetábulo de UHMWPE, em especial a resistência ao desgaste por abrasão, são modificadas em face das alterações que acontecem na cadeia macromolecular do polímero. Entretanto, trabalhos realizados têm mostrado que a irradiação com maiores doses pode aumentar a resistência ao desgaste do UHMWPE.⁽³⁻⁶⁾

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influencia do armazenamento ao ar (envelhecimento natural) de um UHMWPE produzido no Brasil, por um período de cinco anos, no seu comportamento sob abrasão.

2 EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi avaliada uma amostra obtida a partir de uma chapa comercial de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) tipo UTEC 6540,

grau geral (Polialden Petroquímica S.A, São Paulo, SP). A Tabela 1 apresenta características comerciais do material estudado.⁽⁷⁾

Tabela 1 - Valores típicos de características comerciais do UTEC 6540, grau geral, em amostras obtidas a partir de grânulos⁽⁷⁾

Características	Método de ensaio	Valor típico
Peso molecular	Viscosimétrico	$> 6.10^6$ g/mol
Densidade	ASTM D1505	$> 0,93$ g/cm ³
Limite de escoamento	ASTM D1708	25 MPa
Alongamento na ruptura	ASTM D1708	$> 300\%$
Resistência ao impacto	ASTM D256	> 80 kJ/m ² (Charpy)
Temperatura de fusão	ASTM D3418	133 °C

A amostra foi recebida sob a forma de pequenas placas com 6 mm de espessura fabricadas por moldação por compressão (pressão de 50 kgf/cm² e temperatura de 220°C). As placas recebidas se encontravam divididas em dois grupos: Material A, “como recebido” (sem tratamento, não irradiado) e Material B, exposto à radiação gama ao ar (irradiado), à temperatura ambiente, em equipamento com fonte de ⁶⁰Co com uma taxa de dose média de 2,0 kGy/h, tendo recebido as seguintes doses totais de radiação gama: 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy, 200 kGy, 250 kGy e 300 kGy.

As placas de ambos os grupos, A e B, foram envelhecidas por armazenamento em um ambiente atmosférico natural (ao ar), em recipientes mal vedados, por um período de cinco anos.

As alterações induzidas no UHMWPE pelo envelhecimento ao ar foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (determinação da densidade e do grau de reticulação e espectroscopia na região do infravermelho, FTIR), ensaios mecânicos (dureza e abrasão) e análise microscópica.

A determinação da densidade foi realizada em um picnômetro de acordo com a norma ASTM D792 método B,⁽⁸⁾ com imersão das amostras em querosene.

Foi calculada a percentagem de gel, considerada como a medida do grau de reticulação do material. A percentagem de gel das amostras de UHMWPE envelhecidas, não irradiadas e irradiadas, foi determinada de acordo com a norma ASTM D2765.⁽⁹⁾ Na extração dos componentes não reticulados foi empregado um extrator tipo Soxhlet, tendo sido utilizado, como solvente, xileno grau PA em ebulição, por 6 horas sob refluxo. A secagem do gel e do material solúvel extraído foi feita, inicialmente, em ambiente natural por 24 horas, seguida de secagem sob o vácuo, durante 8 horas, até peso constante.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro Nicolet, modelo Protege 460, na região entre 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 192 varreduras por ensaio. O espectro foi processado em um gerenciador de dados Perkin-Elmer (IRDM), empregando-se a técnica de refletância difusa (DRIF), utilizando-se uma amostra em forma de pó obtida pela mistura de UHMWPE em pó com brometo de potássio (KBr). Os espectros, em refletância, foram convertidos para unidades Kubelka-Munck (KM). Para o acompanhamento das variações que ocorreram no UHMWPE do envelhecimento ao ar foi medido um índice de oxidação que foi calculado através da relação entre a intensidade do “pico” de reflexão em 1.720 cm⁻¹, referente à vibração de estiramento da carbonila, e a intensidade do “pico” de reflexão em 1.370 cm⁻¹, referente à deformação simétrica do CH₃:

$$IO = \{(I_{1720}) / (I_{1370})\}$$

onde:

I_{1720} = intensidade do pico referente à absorvância em 1.720cm^{-1}

I_{1370} = intensidade do pico referente à absorvância em 1.370cm^{-1}

O ensaio de dureza Rockwell foi realizado, na temperatura ambiente, em um durômetro, marca Pantec, modelo RBS segundo a norma ASTM D785,⁽¹⁰⁾ utilizando-se a escala R (carga de 60 kg e esfera de aço de 12,7 mm). Foram realizadas cinco impressões distribuídas uniformemente ao longo das superfícies dos corpos de prova, calculando-se um valor médio de dureza para cada situação das amostras.

O ensaio de abrasão foi realizado à temperatura ambiente, em uma máquina Buelher modelo Ecomet conforme o previsto na norma ASTM F732⁽¹¹⁾ com adaptações. Foram ensaiados, por cada dose de radiação gama, 6 (seis) corpos de prova (CP's) com dimensões de 12 mm x 12 mm x 6 mm, fabricados, por usinagem mecânica, a partir das placas de UHMWPE envelhecidas. Os CP's, fixados mecanicamente no porta-amostras do equipamento Buehler, foram submetidos a abrasão em uma chapa de aço inoxidável austenítico, na velocidade de 60rpm, em sentido anti-horário, durante 100000 ciclos, cerca de 28 horas de ensaio. O comportamento sob abrasão foi avaliado por meio de dois parâmetros, desgaste volumétrico e rugosidade superficial.

O desgaste volumétrico (D) foi determinado segundo a equação $D = \Delta m / \rho$, onde Δm e ρ são, respectivamente, a perda de massa média e a densidade média, para cada condição do UHMWPE envelhecido.

A rugosidade superficial foi avaliada pela observação direta das superfícies desgastadas das amostras, em cada condição, procurando-se identificar as modificações produzidas pelo envelhecimento ao ar no mecanismo de abrasão do UHMWPE. A observação da superfície das amostras foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (SEM), marca JEOL, modelo JSM 5800LV, após recobrimento com ouro, em uma câmara de vácuo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação da Densidade

A Figura 2 apresenta a variação da densidade do UHMWPE envelhecido em função da dose de radiação gama. Observa-se que a densidade do polímero aumentou com a exposição à radiação gama, tanto maior quanto mais elevada a dose a que o polímero foi previamente exposto. Verifica-se, ainda, que com o envelhecimento ocorreu, um aumento na densidade do UHMWPE “como recebido”.

3.2 Determinação do Grau de Reticulação

Na Figura 3 está mostrada, em função da dose de radiação gama prévia, a variação do grau de reticulação, expresso como o percentual de gel, do UHMWPE “como recebido” e irradiado, antes e após envelhecimento.

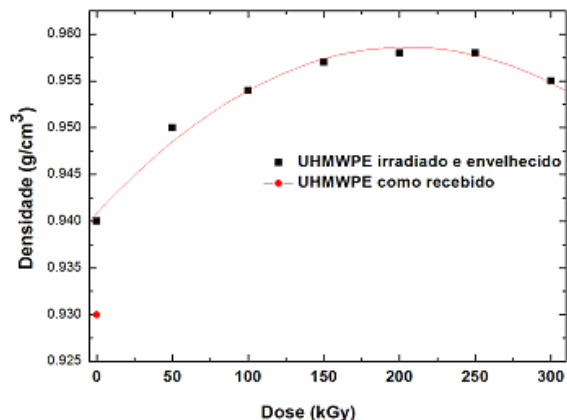


Figura 2 - Variação da densidade do UHMWPE envelhecido em função da dose de radiação gama.

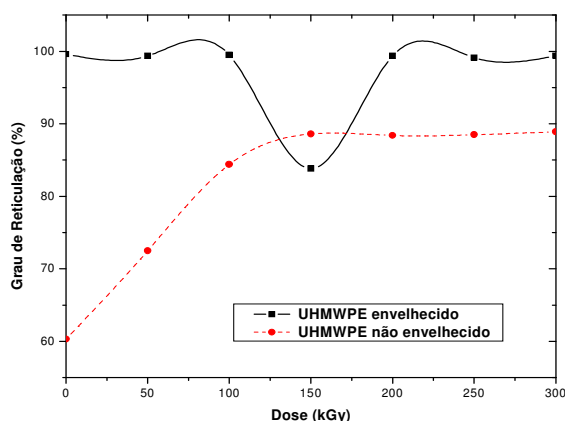


Figura 3 - Grau de reticulação do UHMWPE, antes e após envelhecimento, em função da dose de radiação gama.

Observa-se que o envelhecimento aumentou a reticulação do UHMWPE que apresentou, praticamente, 100% de reticulação, a exceção do material previamente irradiado com 150 kGy, que apresentou um grau de reticulação com um valor mínimo de, aproximadamente, 84% que é da mesma ordem de grandeza do apresentado pelo material não envelhecido. Este comportamento pode ser um indicativo de que o polímero, nesta dose, apresenta alguma modificação resultante do balanceamento das alterações macromoleculares produzidas, pelo envelhecimento, no UHMWPE exposto a dose de 150 kGy. ^(12,13)

3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As modificações estruturais produzidas, no UHMWPE, pelo envelhecimento foram acompanhadas pela variação do índice de oxidação (IO). Na Figura 4 está mostrada, em função da dose de radiação gama prévia, a variação do índice de oxidação (IO) do UHMWPE, antes e após envelhecimento. Verifica-se que o envelhecimento produz, no material irradiado com as menores doses, uma tendência de crescimento do IO que é revertida após atingir um máximo na dose de 150 kGy, atingindo valores da mesma ordem de grandeza do que os apresentados pelo material previamente irradiado com a dose mais baixa. Esta variação no índice de

oxidação (IO) do UHMWPE envelhecido pode ser atribuída a variações na cristalinidade e na existência de radicais livres de vida longa que permanecem no polímero após o armazenamento ao ar.^(14,15)

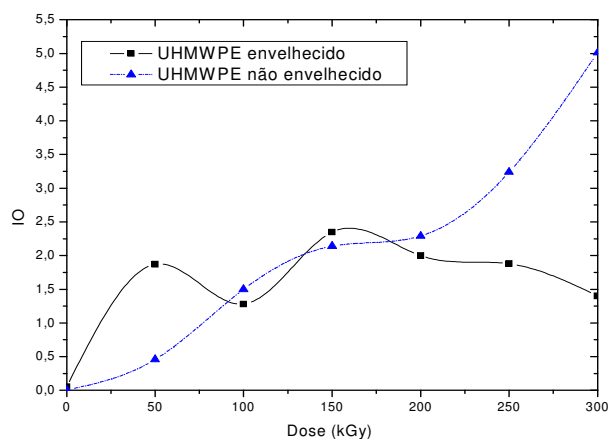


Figura 4 - Índice de oxidação do UHMWPE, antes e após envelhecimento, em função da dose de radiação gama

Observa-se, ao se comparar o comportamento do IO, nas duas condições, antes e após envelhecimento, que o polímero envelhecido previamente irradiado com doses inferiores a 150 kGy apresenta um crescimento da oxidação em relação ao não envelhecido, enquanto que no envelhecido irradiado com as maiores doses ocorre o inverso, isto é, o polímero envelhecido apresenta valores de IO inferiores ao do não envelhecido, mostrando uma tendência de estabilização e indicando que o envelhecimento do UHMWPE nestas condições produz uma menor possibilidade de oxidação do polímero.⁽¹⁶⁻¹⁹⁾

Adicionalmente, comparando-se a variação do grau de reticulação (Figura 3) com a do índice de oxidação (Figura 4) verifica-se que uma característica mostrou um comportamento inverso ao da outra, podendo-se admitir que a reticulação foi inibida pela oxidação e que o UHMWPE apresentou uma modificação estrutural quando irradiado com 150 kGy.

3.4 Ensaio de Dureza

Na Figura 5 está mostrada, em função da dose de radiação gama, a variação da dureza Rockwell R do UHMWPE, antes e após envelhecimento. Observa-se que o UHMWPE irradiado previamente com as menores doses de radiação gama e envelhecido apresenta valores crescentes de dureza que decresce no material irradiado com as maiores doses. Observa-se, ainda, que o polímero irradiado na faixa de doses entre 100 kGy e 150 kGy apresentou, após envelhecimento, uma transição no seu comportamento mecânico, enquanto que, no material não envelhecido, a dureza aumentou com a dose de radiação gama.^(20,21)

Verifica-se, tendo em vista os resultados obtidos nos ensaios de determinação da percentagem de gel e de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), que o envelhecimento ao ar influenciou o comportamento mecânico do UHMWPE. A irradiação gama dos polietilenos gera radicais livres que podem produzir reticulação e cisão de cadeias. A predominância de um dos mecanismos sobre o outro depende grandemente das condições de irradiação e de armazenamento posterior.

O polímero, após a irradiação gama, foi envelhecido ao ar e o oxigênio do ambiente, que é altamente reativo com os radicais livres produzidos no processo de irradiação, continua a ser absorvido pelo UHMWPE à medida que ocorre o envelhecimento, isto é, durante o armazenamento realizado após a irradiação gama.

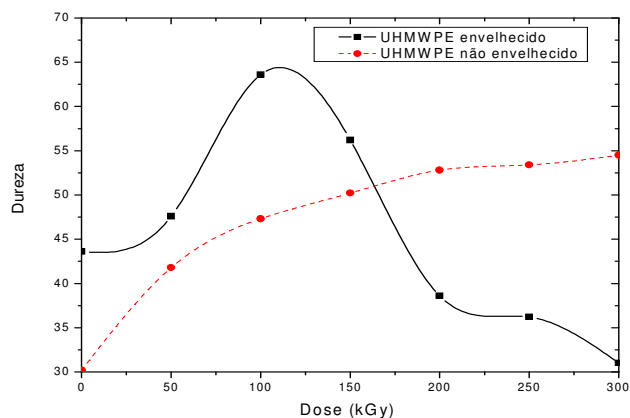


Figura 5 - Dureza Rockwell R do UHMWPE, antes e após envelhecimento, em função da dose de radiação gama.

O comportamento mecânico do UHMWPE depende do balanceamento entre os fenômenos de cisão da cadeia, reticulação e oxidação. Os resultados determinados para o grau de reticulação e para o índice de oxidação confirmam a hipótese acima, pois, nas doses menores, a reticulação predomina sobre a oxidação e, nas doses maiores, ocorre o inverso, isto é, a oxidação predomina sobre a reticulação. O envelhecimento, ao aumentar a reticulação das cadeias, torna o polímero mais rígido e mais duro, enquanto que, no material irradiado com as maiores doses de radiação, a degradação oxidativa ao predominar sobre a reticulação produz a redução da dureza do UHMWPE.^(22,23)

3.5 Ensaio de Abrasão

A Tabela 2 mostra os valores médios da perda de massa e de desgaste volumétrico após 100.000 ciclos do UHMWPE envelhecido, em função da dose de radiação gama prévia.

Observa-se que a resistência à abrasão, medida pelo desgaste volumétrico, do UHMWPE envelhecido, diminui com o aumento da dose de radiação gama prévia, mostrando que a exposição à radiação gama influenciou a resistência à abrasão do UHMWPE após envelhecimento. O comportamento sob abrasão pode ser explicado considerando-se o comportamento físico-químico do UHMWPE envelhecido, conforme apresentado nas caracterizações anteriores, onde foi verificado que armazenamento ao ar produziu, em especial no polímero irradiado previamente com as maiores doses, degradação oxidativa e redução da dureza. Tendo em vista que a degradação oxidativa é um processo controlado por difusão, pode-se supor que as reações do oxigênio com os radicais livres existentes ocorrem, primordialmente, próximo à superfície do material e que diminuem ao longo da espessura do material. Em conseqüência, considerando que o UHMWPE irradiado com as maiores doses e envelhecido apresentou uma maior degradação oxidativa e uma menor dureza, pode-se afirmar que estas condições facilitaram o processo de abrasão aumentando o desgaste superficial do UHMWPE envelhecido.^(24,25)

Tabela 2 - Perda de massa média e desgaste volumétrico médio após 100.000 ciclos do UHMWPE envelhecido, em função da dose de radiação gama prévia

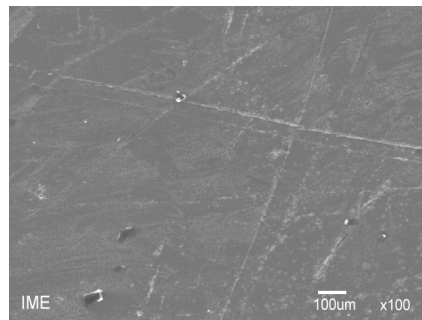
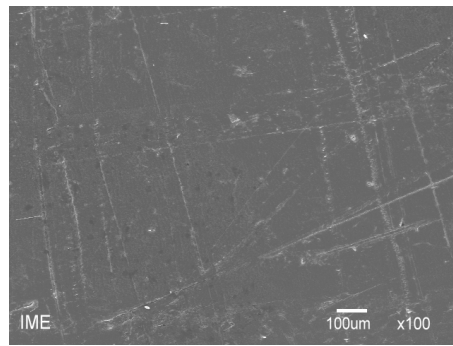
Dose (kGy)	0	50	100	150	200	250	300
Densidade (g/cm ³)	0,940	0,950	0,954	0,957	0,958	0,958	0,955
Perda de massa x 10 ² (g)	0,43	1,31	1,60	1,77	1,62	5,63	2,94
Desgaste volumétrico x 10 ² (cm ³)	0,46	1,38	1,68	1,84	1,69	5,87	3,08

3.6 Análise Microscópica

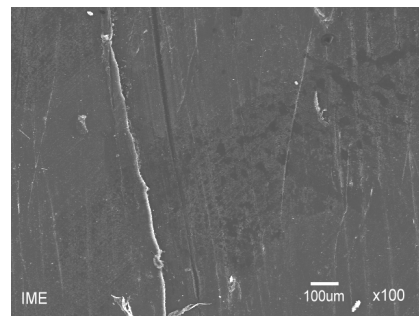
A Figura 6 apresenta microfotografias típicas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies de corpos de prova ensaiados por abrasão do UHMWPE envelhecido, “como recebido” e irradiado, que mostram aspectos característicos dos mecanismos de desgaste observados no material e que suportam as observações acima.^(26,27)

Verifica-se que a topografia das superfícies sujeitas à abrasão no UHMWPE envelhecido varia com a sua condição antes do envelhecimento; o mecanismo de abrasão do UHMWPE envelhecido é influenciado pela dose de radiação gama a que o material não envelhecido foi exposto. O UHMWPE envelhecido, não irradiado e irradiado com baixas doses, apresenta superfícies de abrasão planas, caracterizando uma baixa extração de material durante o processo de fricção (Figuras 6a, b e c). À medida que aumenta a dose de radiação gama prévia ocorre um aumento na rugosidade superficial, indicando que uma maior quantidade de material foi extraída durante o processo de abrasão (Figuras 6d, e, f e g). Na amostra irradiada com 150 kGy (Figura 6d) observa-se a existência de nervuras grosseiras, mais ou menos paralelas e aproximadamente perpendiculares à direção de abrasão, indicando que, nesta condição, está ocorrendo, possivelmente, uma modificação no mecanismo de abrasão do UHMWPE envelhecido. Observa-se, ainda, que as superfícies de abrasão das amostras do UHMWPE envelhecido e previamente irradiado com as maiores doses de radiação (Figuras 6e, f e g) apresentam um padrão semelhante ao observado no material irradiado com 150 kGy, mas com nervuras mais planas e com partículas de material sacadas do polímero, mostrando que, com o aumento da dose de radiação gama prévia, o UHMWPE envelhecido apresenta desagregação de material, resultante, provavelmente, da degradação oxidativa superficial, o que resulta em maiores perdas e, em consequência, uma redução na resistência à abrasão do polímero envelhecido.

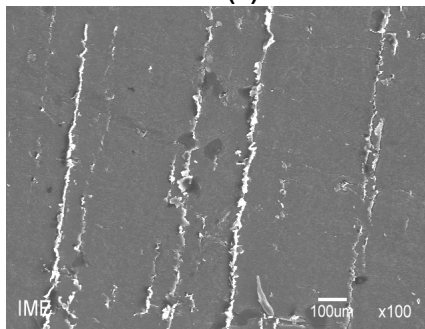
(a)



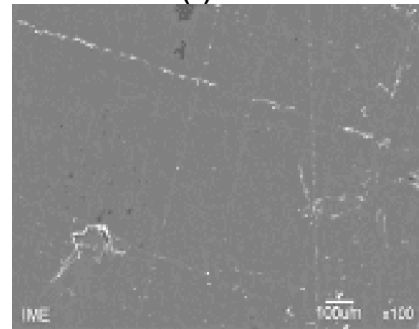
(b)



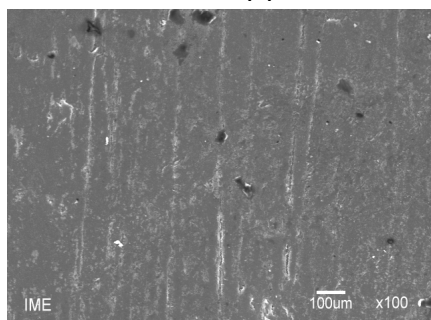
(c)



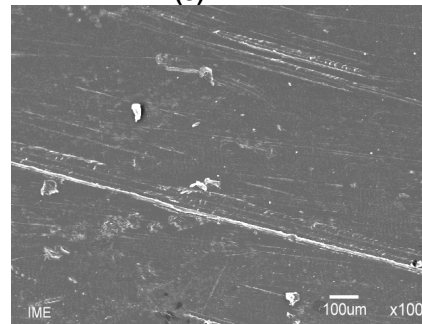
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 6 - Microfotografias, por SEM, das superfícies sujeitas à abrasão do UHMWPE, “como recebido” e irradiado, após envelhecimento: (a) não irradiado; (b) 50kGy; (c) 100kGy; (d) 150kGy; (e) 200kGy; (f) 250kGy; (g) 300kGy

4 CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais e as informações obtidas na pesquisa bibliográfica permitem concluir o seguinte:

- O comportamento do polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), não irradiado e irradiado, após envelhecimento ao ar, foi influenciado pelo balanceamento entre os mecanismos de cisão e reticulação das cadeias e de degradação oxidativa.
- A estrutura do UHMWPE envelhecido é modificada pela absorção de oxigênio e pelos radicais livres formados. A reação do oxigênio com os radicais livres produz degradação oxidativa e redução da resistência à abrasão.
- A resistência à abrasão do UHMWPE envelhecido é influenciada pela irradiação gama, diminuindo com o aumento da dose de radiação gama a que o material foi previamente exposto.
- A análise microscópica por MEV das superfícies desgastadas por abrasão das amostras de UHMWPE envelhecido caracterizou, com sucesso, o aumento do desgaste, confirmando os resultados obtidos nos demais ensaios de caracterização.

Os trabalhos continuam em nossos laboratórios visando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no envelhecimento do UHMWPE.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e à Empresa Brasileira de Radiações - EMBRARAD pela irradiação das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 LI, S. Ultra high molecular weight polyethylene: from Charnley to cross-linked. **Oper Tech Orthop.**, v.11, p.288-295, 2001.
- 2 Katti, K.S. Biomaterials in total joint replacement. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v39, p.133-142, 2004.
- 3 Preminath, V., Harris, W.H., Jasty, M., Merrill, E.W. Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: in the analysis of the oxidation problem. **Biomaterials**, v17, p.1741-1753, 1996
- 4 Lewis, G. Properties of cross linked ultra-high-molecular polyethylene. **Biomaterials**, v.22, p.371-401, 2001.
- 5 Medel, F.J, Garcia Álvarez, F., Gomez-Barrena, E., Puértolas, J.A. Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging. **Polym Degrad Stab.**, v.88, p.435-443, 2005.
- 6 Al-Ma'Adeed, M.A, Al-Qaradawi, I.Y, Madi, N., Al-Thani, N.J. The effect of gamma irradiation and shelf aging in air on the oxidation of ultra-high molecular weight polyethylene. **Applied Surface Science**, v.252, p.3316-3322, 2006.
- 7 Catálogo comercial. **Poliaden Petroquímica S.A.**, São Paulo, SP, 2002.
- 8 Norma ASTM D792. **Density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement**, Standard Test Methods for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1991.
- 9 Norma ASTM D2765. **Determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics**, Standard Test Methods for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.

- 10 Norma ASTM D785. **Rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials**, Standard Specification for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2003.
- 11 Norma ASTM F732. **Wear testing of polymeric materials used in total joint prostheses**, Standard Test Method for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2006.
- 12 Singh, A. Irradiation of polyethylene: some aspects of crosslinking and oxidative degradation. **Radiation Physics and Chemistry**. V.56, p.375-380, 1999.
- 13 Miguez Suarez, J.C, De Biasi, R.S. Effect of gamma irradiation on the ductile-to-brittle transition in ultra-high molecular weight polyethylene. **Polym Degrad Stab.**, v.82, p.221-227, 2003.
- 14 Goldman, M., Gronsky, R., Long, G.G, Pruitt, L. The effects of hydrogen peroxide and sterilization on the structure of ultra high molecular weight polyethylene. **Polym Degrad Stab.**, v.62, p.97-104, 1996.
- 15 O'Neill, P., Birkinshaw, C., Leahy, J.J., Barklie, R. The role of long live free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polym Degrad Stab.**, v.63, p.31-39, 1999.
- 16 Winslow, F.H., Hellman, M.U., Matreyck, W., Stills, S.M. Autoxidation of semicrystalline polyethylene. **Polym Eng Sci.**, v.1, p.33-37, 1965.
- 17 Costa, L., Luda, M., Trossarelli, L., Del Prever, E.M.B., Crova M., Gallinaro, P. Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide. **Biomaterials.**, v.19, p.659-668, 1998.
- 18 Lu, S., Buchanan, F.J., Orr, J.F. Analysis of variables influencing the accelerated ageing behaviour of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). **Polymer Testing**, v.21, p.623-631, 2002.
- 19 Bracco, P., Brach Del Prever, E.M, Cannas, M., Luda, M.P, Costa, L. Oxidation behavior in prosthetic UHMWPE components sterilized with high energy radiation in a low-oxygen environment. **Polym Degrad Stab.**,v.91, p.2030-2038 (2006).
- 20 Edidin, A.A, Jewett, CW, Kalinowski, A, Kwarteng K, Kurtz SM. Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging. **Biomaterials**, v.21, p.1451-1460, 2000.
- 21 Miguez Suarez, J.C, Elzubair, A., Bonelli, C.M.C., De Biasi, R.S., Mano, E.B. Correlation of mechanical and chemical changes in gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene. **J Polym Engng.**, v.25, p.277-304, 2005.
- 22 Simis, K.S., Bistolfi, A., Bellare, A., Pruitt, L.A. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, v.27, p.1688-1694, 2006.
- 23 Deng, M., Shalaby, S.W. Effects of gama irradiation, gas environments and postirradiation aging on ultrahigh molecular weight polyethylene. **J Applied Polym Sci.**, v.88, p.2111-2119, 1995.
- 24 Choudhury, M., Hutchings, I.M. The effects of irradiation and ageing on the abrasive wear resistance of ultra high molecular weight polyethylene. **Wear**, v.203-204, P.335-340, 1997.
- 25 Lee, K.Y, Lee, K.H. Wear of shelf-aged UHMWPE acetabular liners. **Wear**, v.225, p.728-733, 1999.
- 26 Unal, H., Sen, U., Mimaroglu, A. Abrasive wear behaviour of polymeric materials. **Materials and Design**, v.26, p.705-710, 2005.
- 27 Unal, H., Mimaroglu, A. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. **Materials and Design**, v.24, p.183-187, 2003.