

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Biomedica



STUDIO DELLA RESISTENZA A FATICA DI UHMWPE ADDITIVATO CON VITAMINA E

Relatore: Ing. Virginio Quaglini

Correlatore: Ing. Giacomo Vazzana

Tesi di Laurea di:

Alessia Premoli, matr. 765109

Anno accademico 2013-2014

RINGRAZIAMENTI

Innanzitutto vorrei ringraziare il prof. Quaglini per l'attenzione dedicatami, l'aiuto, i suggerimenti e soprattutto l'infinita pazienza.

Grazie a Giacomo per avermi aiutata, supportata (e sopportata!) specialmente nei mesi in laboratorio, problemi con l'olio compresi, e a tutti i ragazzi del team del prof. Quaglini per la simpatia e i pranzi insieme: molte giornate negli scantinati del Poli sono migliorate grazie a voi!

Grazie a Daniela, che mi ha seguita per i primi tempi e si è sempre interessata, e a Gigi, che ha sempre avuto due parole da scambiare e la soluzione a tutti i problemi! Le feste di Natale al LaBS non sarebbero state le stesse senza di lui.

Ringrazio la mia famiglia, che mi ha sempre sostenuta in questi anni, e auguro buona fortuna ad Andrea che, anche se come aspirante architetto, ha avuto il coraggio di seguirmi dietro i banchi del Politecnico dopo essere stato testimone delle mie fatiche.

Grazie a Gaspare, che non ha mai smesso di incoraggiarmi, ha creduto in me e mi è stato vicino durante tutto il percorso.

E grazie a tutti gli amici: Andrea, Jenni, Matteo, Mattia, Alessio, Daniele, Maurizio e Ilaria che in tempi diversi sono stati con me a lezione e hanno condiviso gioie e dolori. Aio, Andrea, Cloud, Done, Gio', Giorgio, Gisela, Giulia, Giusy, Vale M. e Vale S. che mi hanno aiutata a distrarmi con serate, gite e vacanze e sono stati sempre qui. Chi fra loro merita ringraziamenti speciali, spero già lo sappia!

Alessia

INDICE

INDICE DELLE FIGURE.....	5
INDICE DELLE TABELLE.....	9
SOMMARIO	10
ABSTRACT	14
1 INTRODUZIONE	18
2 UHMWPE	20
2.1 Utilizzi in campo medicale	21
2.1.1 Protesi d'anca	23
2.1.2 Protesi di ginocchio	24
2.2 UHMWPE reticolato	25
2.2.1 Prima generazione (stabilizzazione termica).....	27
2.2.2 Seconda generazione (con antiossidante vitamina E).....	27
2.3 Proprietà fisiche e meccaniche a confronto	30
2.3.1 Proprietà fisiche.....	30
2.3.2 Proprietà meccaniche.....	33
3 CENNI SULLA RESISTENZA A FATICA DELL'UHMWPE.....	37
4 MATERIALI E METODI.....	43
4.1 Materiali di prova	43
4.1.1 Caratteristiche dell'UHMWPE.....	43
4.1.2 Provini	47
4.2 Protocollo di prova	48
4.2.1 Apparecchiatura	48
4.2.2 Metodi sperimentali.....	52
5 RISULTATI E DISCUSSIONE	54

5.1 Dipendenza dalla dose di irraggiamento	54
5.2 Dipendenza dalla sollecitazione	58
5.3 Curve di resistenza sforzo – cicli a rottura	60
5.4 Velocità di rottura a differenti dosi di irraggiamento.....	64
6 CONCLUSIONI.....	68
7 BIBLIOGRAFIA.....	70

INDICE DELLE FIGURE

Fig. 1: Grafico log numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per materiali irraggiati a diverse dosi	11
Fig. 2: Grafico dose di irraggiamento – coefficiente angolare (m)	12
Fig. 3: Grafico dose di irraggiamento – intercetta (q).....	12
Fig. 4: Logarithmic graph with number of cycles to failure and maximum strain for materials irradiated at various dose levels	15
Fig. 5: Irradiation dose – slope (m)	16
Fig. 6: Irradiation dose – q	16
Fig. 7: Formula di struttura dell'etilene e unità elementare del polietilene	20
Fig. 8: Fase amorfa e cristallina dell'UHMWPE [1]	21
Fig. 9: Componenti della protesi d'anca	23
Fig. 10: Componenti della protesi di ginocchio	24
Fig. 11: Schema delle reazioni del processo ossidativo [9]	26
Fig. 12: Ossidazione dell'UHMWPE e stabilizzazione da parte della vitamina E. La parte A mostra che a seguito dell'irraggiamento si formano radicali liberi che reagiscono con l'ossigeno, dando il via alla cascata ossidativa (reazioni 1-4). L' α -tocoferolo stabilizza i radicali perossidici e reagisce con i radicali alchilici (reazioni 5 e 6). La parte B mostra che il prodotto così formato può inoltre reagire con un altro radicale alchilico, aumentando l'effetto stabilizzante [14]	28
Fig. 13: I due metodi per additivare con vitamina E l'UHMWPE	29
Fig. 14: Rapporto di rigonfiamento a confronto per UHMWPE irraggiato a 75 kGy (HXLPE), irraggiato e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]	31
Fig. 15: Cristallinità a confronto per UHMWPE irraggiato a 75 kGy (HXLPE), irraggiato e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]	32
Fig. 16: Temperatura di fusione per UHMWPE irraggiato a 75 kGy (HXLPE), irraggiato e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]	32

Fig. 17: <i>Indice di ossidazione per UHMWPE irraggiato a 75 kGy (HXLPE), irraggiato e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]</i>	33
Fig. 18: <i>Spostamento a rottura nella prova di small punch per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), irraggiato a 75 kGy, annealed e sottoposto ad invecchiamento accelerato (HXLPE 110°C Aged), irraggiato, remelted e sottoposto ad invecchiamento accelerato(HXLPE 150°C Aged) [20]</i>	34
Fig. 19: <i>Curve carico-spostamento per la prova di small punch per UHMWPE vergine (PE), con vitamina E (PE+vitE) ed irraggiato a 75 kGy e additivato con vitamina E (HXLPE+vitE) [20]</i>	34
Fig. 20: <i>Lavoro a rottura per la prova di small punch per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), irraggiato a 75 kGy, annealed e sottoposto ad invecchiamento accelerato (HXLPE 110°C Aged), irraggiato, remelted e sottoposto ad invecchiamento accelerato(HXLPE 150°C Aged) [20]</i>	35
Fig. 21: <i>Lavoro a rottura per la prova di small punch per UHMWPE vergine (PE), con vitamina E (PE+vitE) ed irraggiato a 75 kGy e additivato con vitamina E (HXLPE+vitE) [20]</i>	35
Fig. 22: <i>Perdita di peso dei campioni per numero di cicli nella prova pin-on-disk per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]</i>	36
Fig. 23: <i>Comportamento a fatica di UHMWPE vergine e sottoposto a sterilizzazione [22]</i>	38
Fig. 24: <i>Effetti sulla resistenza a fatica della sterilizzazione al plasma, con EtO, gamma in aria e gamma in ambiente inerte, dell'invecchiamento e della temperatura [23]</i>	39
Fig. 25: <i>Effetto del grado di crosslinking sulla propagazione della cricca a fatica [24]</i> ...	40
Fig. 26: <i>Effetto del grado di crosslinking sull'innesco della cricca [24]</i>	40
Fig. 27: <i>Indice di ossidazione in funzione della distanza dalla superficie del provino per UHMWPE irraggiato a 100 kGy, irraggiato a 65 kGy e dopato con vitamina E ed irraggiato a 100 kGy e dopato con vitamina E, tutti sottoposti ad invecchiamento accelerato [25]</i>	41
Fig. 28: <i>Tasso di crescita della cricca in funzione del ΔK per provino irraggiato a 65 kGy e additivato con vitamina E. Si distingue il diverso comportamento sulla superficie e al centro [25]</i>	42

Fig. 29: <i>Disegno costruttivo del provino</i>	47
Fig. 30: <i>Direzione di intaglio del materiale a disposizione per l'ottenimento dei provini</i> .	48
Fig. 31: <i>MTS 858 Bionix</i>	49
Fig. 32: <i>Disegno costruttivo degli afferraggi</i>	50
Fig. 33: <i>Fotografia del provino montato sulla macchina</i>	51
Fig. 34: <i>Fotografia del provino con la griglia per la misurazione della cricca</i>	53
Fig. 35: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE non irradiato e testato a diversi livelli di sforzo massimo</i>	55
Fig. 36: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a 25 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo</i>	56
Fig. 37: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a 50 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo</i>	56
Fig. 38: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a 75 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo</i>	57
Fig. 39: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a 100 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo</i>	57
Fig. 40: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,2 MPa</i>	58
Fig. 41: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,4 MPa</i>	59
Fig. 42: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,6 MPa</i>	59
Fig. 43: <i>Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,8 MPa</i>	60
Fig. 44: <i>Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale non irradiato, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2 ...</i>	61
Fig. 45: <i>Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irradiato a 25 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2</i>	62
Fig. 46: <i>Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irradiato a 50 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore</i>	62

Fig. 47: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irraggiato a 75 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2	63
Fig. 48: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irraggiato a 100 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2	63
Fig. 49: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per materiali irraggiati a diverse dosi	64
Fig. 50: Grafico dose di irraggiamento – coefficiente angolare (m) delle linee di tendenza lineari	65
Fig. 51: Grafico dose di irraggiamento – intercetta (q) delle linee di tendenza lineari	65
Fig. 52: Grafico dose di irraggiamento – concentrazione di radicali liberi (dati del fornitore)	66

INDICE DELLE TABELLE

Tab. 1: <i>Caratteristiche dei principali tipi di polietilene [1]</i>	20
Tab. 2: <i>Caratteristiche fisiche e meccaniche richieste all'UHMWPE per uso biomedicale [35, 3]</i>	22
Tab. 3: <i>Caratteristiche chimiche richieste all'UHMWPE per uso biomedicale [4,5,6]</i>	22
Tab. 4: <i>Proprietà fisiche dell'UHMWPE studiato</i>	44
Tab. 5: <i>Proprietà meccaniche dell'UHMWPE studiato (dati del fornitore)</i>	46
Tab. 6: <i>Sforzo nominale minimo e massimo nella prova ciclica, con i corrispondenti valori di forza minima e massima</i>	52
Tab. 7: <i>Numero di cicli a rottura per le diverse dosi di irraggiamento e sforzo massimo applicato</i>	54

SOMMARIO

L'UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene) è un polimero termoplastico, costituito dalla ripetizione di monomeri di etilene che, grazie alle sue proprietà di elevata biocompatibilità e resistenza ad usura, da circa 50 anni è utilizzato nel campo delle protesi ortopediche come inserto articolare: i dispositivi più diffusi con parti in UHMWPE sono la protesi d'anca e quella di ginocchio. Il principale problema associato a questi inserti è la formazione di particelle di usura, che causano infiammazioni e, a medio-lungo termine, mobilitazione dell'impianto e quindi la necessità di un intervento di revisione. La soluzione tradizionale per l'usura consiste nel produrre la reticolazione del polimero attraverso irraggiamento ad alte dosi ma si ottiene anche la formazione di radicali liberi, che causano ossidazione e invecchiamento. Per questo motivo il semilavorato viene successivamente sottoposto a trattamenti termici che portano ad eliminare o ridurre la concentrazione dei radicali liberi ma alterano alcune proprietà meccaniche, fra cui la duttilità e la resistenza a fatica.

Negli anni più recenti è stata invece proposta l'additivazione del polimero base con α -tocoferolo (vitamina E). L' α -tocoferolo è un agente antiossidante che contrasterebbe la produzione dei radicali durante l'irraggiamento evitando così i trattamenti termici e preservando le proprietà meccaniche. La tecnica è ancora allo stadio pre-clinico e rimangono ancora parecchi punti da investigare.

Il presente studio affronta questo argomento attraverso un'indagine del comportamento a fatica di UHMWPE additivato con α -tocoferolo e sottoposto a irraggiamento .

Il materiale utilizzato è UHMWPE Ticona GUR 1020-E, additivato con vitamina E allo 0,1% in peso. Sono stati testati provini provenienti da materiale non irraggiato e irraggiato a dosi di 25, 50, 75 e 100 kGy e le prove sono state condotte secondo il metodo definito dalla norma ASTM E647. Dopo aver realizzato una precricca, sono state effettuate prove a fatica con profilo sinusoidale a diversi valori di sforzo ed è stato misurato l'avanzamento progressivo della cricca.

I risultati sono riassunti nel grafico di Fig.1, che evidenzia la correlazione fra il numero di cicli a rottura e sforzo massimo in funzione della dose di irraggiamento.

I dati sperimentali possono essere interpolati, in scala bilogarithmica, da rette di equazione

$$\text{Log (sforzo)} = m \times \text{Log (numero di cicli)} + q$$

(una retta per ciascuna dose dove il coefficiente m rappresenta la resistenza a fatica e il coefficiente q rappresenta la resistenza statica). Entrambi i coefficienti mostrano una dipendenza caratteristica dalla dose di irraggiamento (Fig. 2 e 3).

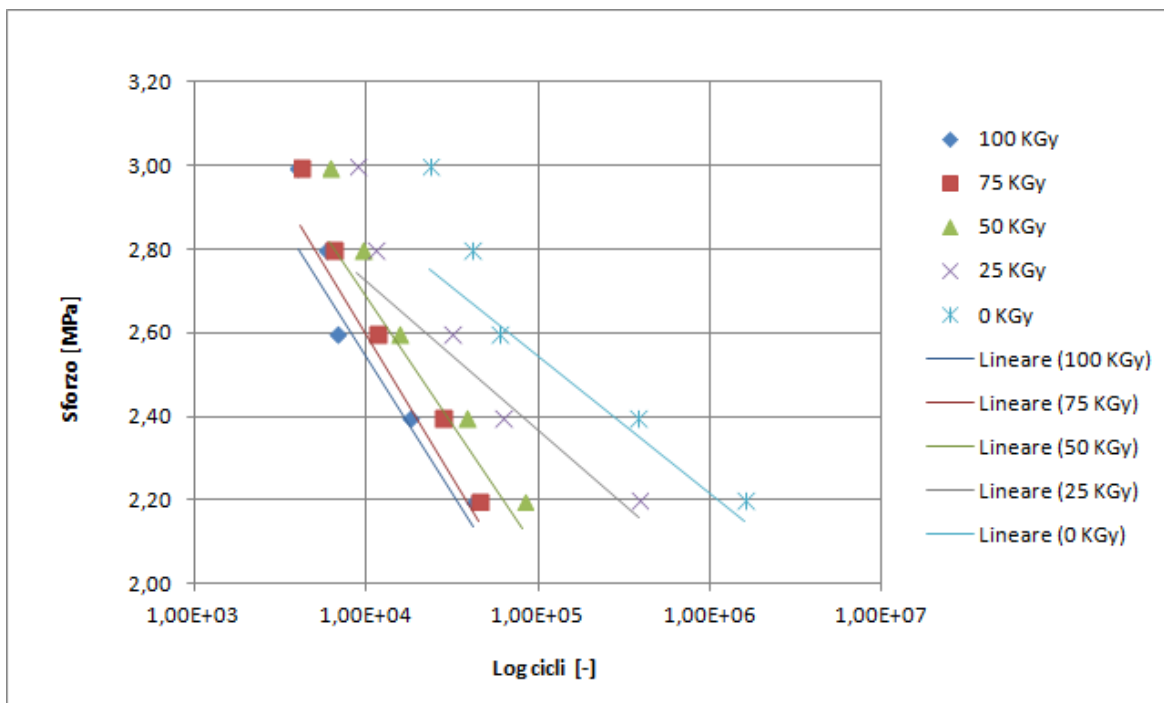


Fig. 1: Grafico log numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per materiali irradiati a diverse dosi

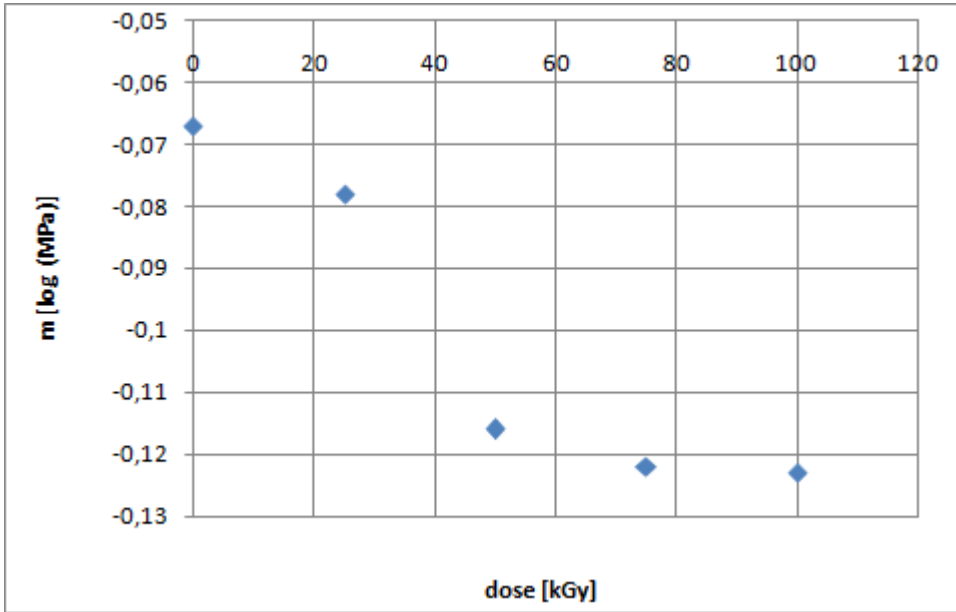


Fig. 2: Grafico dose di irraggiamento – coefficiente angolare (m)

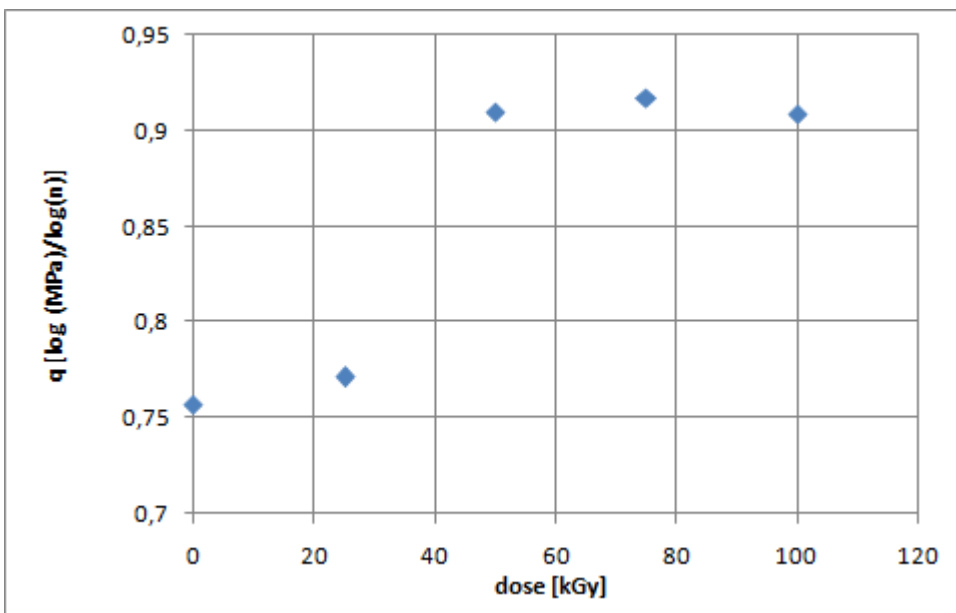


Fig. 3: Grafico dose di irraggiamento – intercetta (q)

Il presente lavoro mostra che le differenze di comportamento riguardo la resistenza a fatica di UHMWPE con α -tocoferolo risultano apprezzabili solo confrontando due gruppi di irraggiamento: inferiore a 25 kGy oppure superiore a 50 kGy. In assenza di irraggiamento o con basse dosi (compresa quella di sterilizzazione) la resistenza a fatica è migliore rispetto a quella riscontrata nel materiale irraggiato a dosi alte. I principali risultati si possono quindi riassumere nei seguenti punti:

1. L'aggiunta di α -tocoferolo in 0,1% in peso a UHMWPE preserva le ottime caratteristiche di resistenza statica e a fatica del polimero base dopo l'irraggiamento a 25 kGy (tipica dose impiegata per la sterilizzazione).
2. Per dosi di irraggiamento maggiori di 50 kGy, malgrado la presenza di α -tocoferolo, si ha una significativa riduzione della resistenza a fatica, che però sembra essere poco influenzata dalla dose effettiva.
3. La resistenza statica migliora in corrispondenza di alte dosi di irraggiamento ma anche in questo caso non sembra essere influenzata dalla dose di irraggiamento.

ABSTRACT

UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene) is a thermoplastic polymer, consisting of the repetition of monomers of ethylene that, due to its properties of high biocompatibility and resistance to wear, is used from about 50 years in the field of orthopedic implants as insert in artificial joints: popular devices with parts in UHMWPE are artificial hip and knee. The main problem associated with these inserts is the formation of wear particles, which cause inflammation and, in the medium to long-term dislocation of the implant and thus the need for a revision surgery. The traditional solution for the wear is to produce crosslinking of the polymer through irradiation at high doses but the formation of free radicals is obtained as well, which causes oxidation and aging. For this reason the material is subsequently subjected to heat treatments intended to eliminate or reduce the concentration of free radicals but it alters some mechanical properties, including ductility and fatigue resistance.

In recent years, it has been proposed the insertion of an additive to the base polymer: α -tocopherol (vitamin E). α -tocopherol is an antioxidant that prevents the production of free radicals during irradiation and this allows to avoid thermal treatments and preserves mechanical properties. This technique is still in pre-clinical phase and there are still many points to be investigated.

The present study focuses on this problem through an investigation of the fatigue behavior of α -tocopherol doped and irradiated UHMWPE.

The studied material was UHMWPE Ticona GUR 1020-E, doped with 0,1% vitamin E. Specimens were taken from non-irradiated and irradiated material at doses of 25, 50, 75 and 100 kGy. In accordance to ASTM E647, after notching, fatigue tests were carried out with sinusoidal profile at different values of strain and the crack growth rate was measured.

The results are summarized in the graph of Fig.4, which shows the correlation between number of cycles to failure and maximum stress as a function of irradiation dose.

Experimental data can be interpolated, in logarithmic scale, by straight lines of equation

$$\text{Log (effort)} = m \times \text{Log (number of cycles)} + q$$

(A straight line for each dose where the coefficient m represents the fatigue strength and the coefficient q represents the static resistance). Both coefficients show a characteristic dependence on dose of irradiation (Fig. 5 and 6).

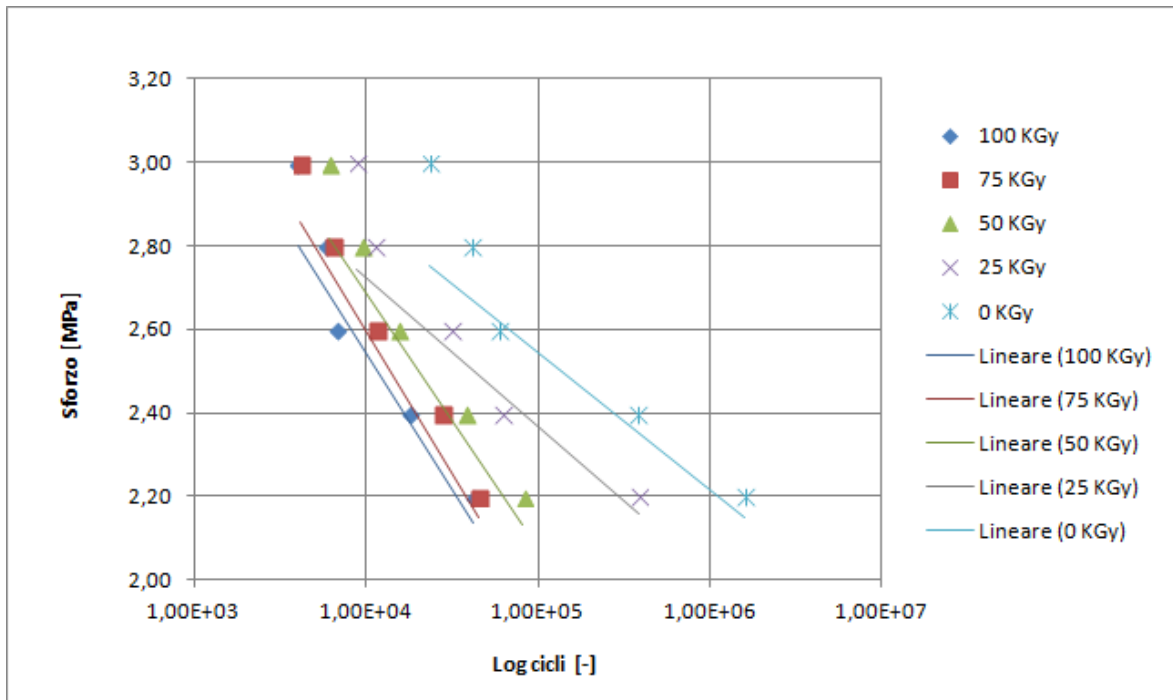


Fig. 4: Logarithmic graph with number of cycles to failure and maximum strain for materials irradiated at various dose levels

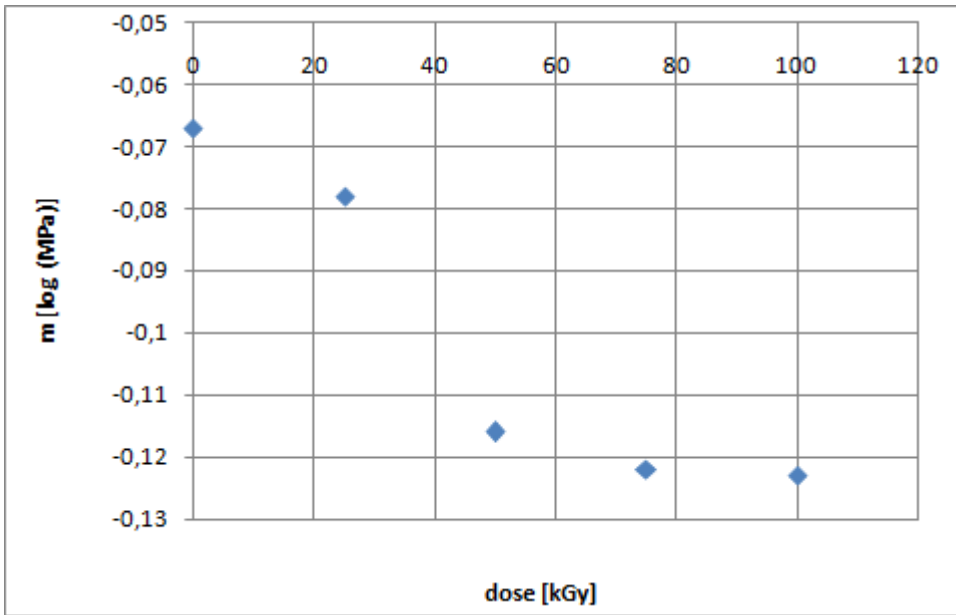


Fig. 5: Irradiation dose – slope (m)

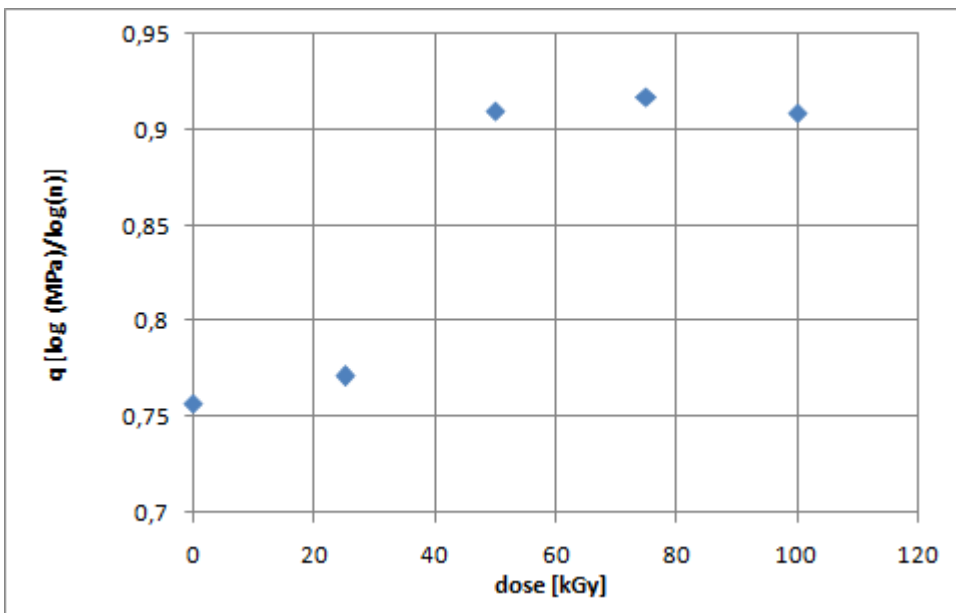


Fig. 6: Irradiation dose – q

The present work shows that the differences in behavior regarding the fatigue strength of α -tocopherol doped UHMWPE are appreciable only by comparing two groups of radiation: less than 25 kGy vs. 50 kGy or higher. In the absence of irradiation or with low doses (including sterilization), fatigue resistance is better than that found in high doses irradiated material. The main results can thus be summarized as follows:

1. The addition of α -tocopherol in 0.1% to UHMWPE preserves the excellent characteristics of strength and fatigue resistance of the base polymer after irradiation at 25 kGy (typical dose used for sterilization).
2. For doses higher than 50 kGy irradiation, despite the presence of α -tocopherol, it has a significant reduction in fatigue resistance, which, however, seems to be little affected by the actual dose.
3. Static resistance improves at high doses of radiation, but also in this case does not appear to be affected by the radiation dose.

1 INTRODUZIONE

L'UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene) è un polimero termoplastico che trova svariate applicazioni industriali. Grazie alla sua biocompatibilità, all'inerzia chimica, alla resistenza all'abrasione e agli urti e al basso coefficiente di attrito superficiale, insieme ad un'ottima resistenza alla fatica, negli ultimi 50 anni ha fatto il suo ingresso nel campo delle protesi ortopediche, dove viene utilizzato come inserto articolare, accoppiato di solito a componenti metallici. La funzione dell'UHMWPE è quella di ammortizzare gli urti, derivanti dal normale utilizzo delle articolazioni, e di minimizzare l'attrito associato allo scorrimento relativo delle varie parti della protesi. L'esperienza clinica ha dimostrato la superiorità di questo materiale rispetto ad altri usati in passato (per esempio il PTFE, che mostra una scarsa resistenza all'usura), ma insegna anche che tutte le protesi ortopediche hanno una vita limitata e che anche l'UHMWPE può dare problemi. In particolare, anche questo materiale è soggetto a fenomeni di usura che portano alla degradazione del pezzo, e quindi alla mobilizzazione o lussazione della protesi, e soprattutto al rilascio nei tessuti circostanti di particelle e detriti. Questi, nel tempo, possono scatenare una reazione infiammatoria e l'osteolisi periprotetica, che porta a sua volta a mobilizzazione dell'impianto, rendendo necessaria una revisione. L'usura risulta la principale causa di fallimento a medio-lungo termine delle protesi articolari ed è quindi di fondamentale importanza trovare un rimedio per allungare la vita dei dispositivi.

Un modo di ridurre l'usura è quello di sottoporre il materiale a radiazioni gamma o beta, che scindono le catene polimeriche e promuovono così la reticolazione, cioè i legami fra catene adiacenti. Questo processo però crea anche radicali liberi residui che, se non adeguatamente eliminati, si legano con l'ossigeno e portano a fenomeni di ossidazione, con conseguente rottura delle catene polimeriche e degradazione del polimero, che diventa più fragile e si usura facilmente.

Esistono due metodi per eliminare i radicali liberi: la stabilizzazione termica ed il trattamento con vitamina E.

Con la stabilizzazione termica, il materiale viene scaldato dopo aver subito radiazioni ionizzanti e il trattamento prende il nome di annealing se la temperatura resta inferiore al picco di fusione e remelting se invece si utilizza una temperatura superiore. In entrambi i

casi, l'idea è di fornire energia ai radicali liberi perché riescano a ricombinare e non si leghino successivamente con l'ossigeno: con l'annealing la loro concentrazione diminuisce mentre con il remelting vengono eliminati quasi totalmente.

Il problema di questi trattamenti è che modificano anche altre proprietà fisiche e meccaniche, peggiorando le prestazioni del dispositivo su altri fronti, in particolare quello della resistenza a fatica.

Le protesi articolari, in particolare quelle d'anca e di ginocchio, sono sottoposte a sollecitazioni cicliche durante tutta la loro vita (basti pensare ad una semplice camminata, alla corsa e a tutte le attività quotidiane svolte dagli arti inferiori) e sono quindi soggette a problemi di fatica, che non possono essere trascurati durante la progettazione dei dispositivi e la scelta dei materiali.

In alternativa ai trattamenti termici, negli ultimi anni si è pensato di incorporare nell'UHMWPE un antiossidante, la vitamina E, che lo stabilizzi senza peggiorare le sue proprietà meccaniche: i risultati di diversi studi svolti in questo senso sono incoraggianti ma non si conosce ancora la dose di irraggiamento ottimale da associare a questo tipo di stabilizzazione.

Il presente lavoro di tesi è incentrato su questo problema, in particolare sulla resistenza a fatica a diverse dosi di irraggiamento per UHMWPE additivato con vitamina E.

Saranno presentati i risultati di prove cicliche con profilo sinusoidale, svolte a diversi valori di sforzo su provini con vitamina E allo 0,1% in peso non irraggiati e irraggiati a diverse dosi: 25, 50, 75 e 100 kGy. Verranno poi fornite indicazioni rispetto alla dose di irraggiamento migliore in base al confronto con prove statiche.

2 UHMWPE

Il polietilene è un omopolimero lineare costituito da monomeri di etilene: è composto dalla ripetizione dell'unità elementare $-(C_2H_4)_n-$ (Fig.7), dove n è il grado di polimerizzazione.

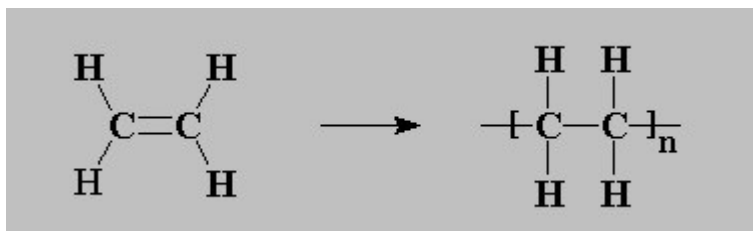


Fig. 7: Formula di struttura dell'etilene e unità elementare del polietilene

Viene classificato in base alla densità in diverse famiglie: LDPE (low density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene), HDPE (high density polyethylene) e UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene). In particolare verrà posta attenzione su quest'ultimo.

Nella seguente tabella (Tab.1) sono riassunte alcune caratteristiche di questi tipi di polietilene [1].

	Densità [g/cm ³]	Massa molecolare (x10 ³) [u.m.a.]	Struttura catena	Sforzo di rottura a trazione [MPa]
LDPE	0,91-0,93	200-1000	Ramificata	11,7
LLDPE	0,91-0,94	200-1000	Con ramificazioni corte	20
HDPE	0,94-0,96	200-500	Lineare	22-31
UHMWPE	>0,93	>200	Lineare	39-48

Tab. 1: Caratteristiche dei principali tipi di polietilene [1]

L'UHMWPE è un polimero termoplastico con un peso molecolare variabile fra 2 e 6 milioni, una cristallinità del 45-65% e una densità pari a 0,930-0,935 g/cm³. La fase

crystallina è formata da lamelle di lunghezza compresa fra 10 e 50 μm e spessore variabile tra 10 e 50 nm; la fase amorfa è costituita da catene polimeriche orientate casualmente e qui si trovano fibrille (tie molecules) che congiungono fra loro le lamelle cristalline (Fig.8) [1].

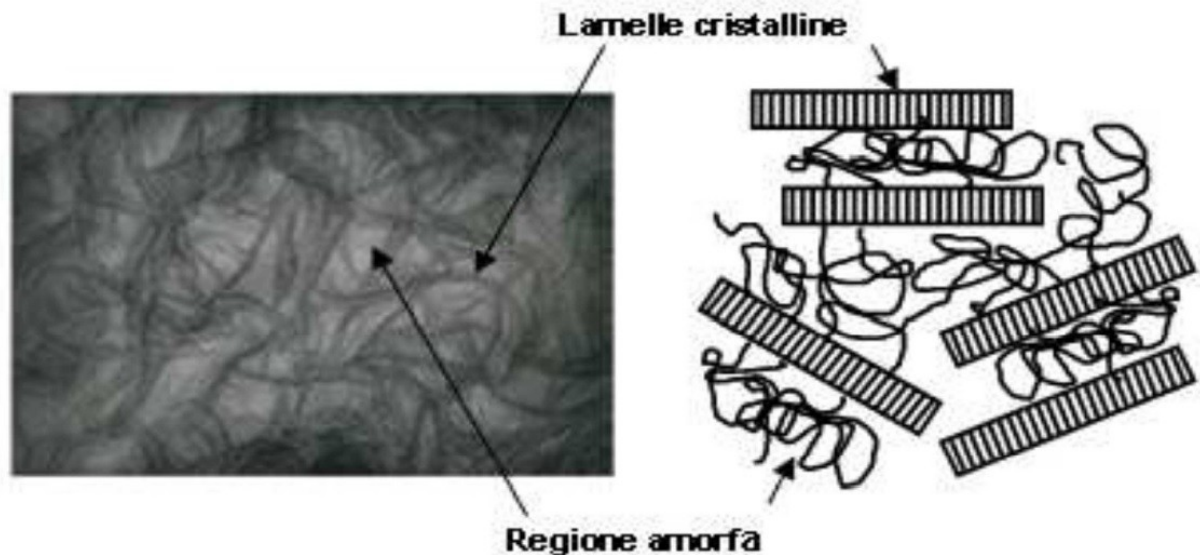


Fig. 8: Fase amorfa e cristallina dell'UHMWPE [1]

2.1 Utilizzi in campo medicale

A causa di traumi o patologie degenerative, può essere necessario sostituire un'articolazione danneggiata con una protesi che, inserita stabilmente nell'organismo, sia in grado di sopportare i carichi, distribuirli in maniera fisiologica e ripristinare la cinematica, senza scatenare reazioni ostili da parte dell'organismo [1].

A partire dal 1962 l'UHMWPE è stato introdotto come materiale per utilizzo ortopedico, in particolare come inserto articolare nelle protesi d'anca e di ginocchio, per le sue proprietà di biocompatibilità, inerzia chimica, resistenza all'abrasione e agli urti, basso coefficiente di attrito superficiale e ottima resistenza alla fatica [2].

L'UHMWPE per utilizzo biomedicale deve avere determinate caratteristiche fisiche e meccaniche [3], riassunte in tabella (Tab.2).

Peso molecolare	$>2 \times 10^6$ u.m.a.
Cristallinità	45-65%
Densità	0,927-0,944 g/cm ³
Sforzo a rottura	>35 MPa
Sforzo di snervamento	>21 MPa
Allungamento a rottura	$>300\%$

Tab. 2: Caratteristiche fisiche e meccaniche richieste all'UHMWPE per uso biomedicale [35, 3]

Per quanto riguarda la composizione chimica, diverse norme prescrivono le seguenti restrizioni (Tab.3). [4,5,6]

Elemento	DIN 58834 [ppm]	ISO 5834-1 [mg/kg]			ASTM F648-83 ASTM F648-84 [ppm]	ASTM F648-96 [ppm]		
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Al	<40	<20	<20	<100	<100	<40	<40	<40
Ti	<20	<40	<40	<150	<300	<40	<40	<60
Ca	<50	<5	<5	<50	<100	<50	<50	<50
Cl	<20	<30	<30	<90	<120	<75	<75	<75
Cr	/	/	/	/	<10	/	/	/
Zr	/	/	/	/	<10	/	/	/

Tab. 3: Caratteristiche chimiche richieste all'UHMWPE per uso biomedicale [4,5,6]

2.1.1 Protesi d'anca

La protesi d'anca è costituita da uno stelo che viene inserito e fissato all'interno del canale diafisario del femore, una testa femorale vincolata rigidamente allo stelo, una coppa acetabolare all'interno della quale ruota la testa femorale e infine un guscio acetabolare, che contiene la coppa acetabolare, fissato all'osso del bacino (Fig.9).

Lo stelo e il guscio acetabolare sono, di solito, in lega Ti6Al4V, la testa in Co-Cr-Mo e la coppa acetabolare in UHMWPE.

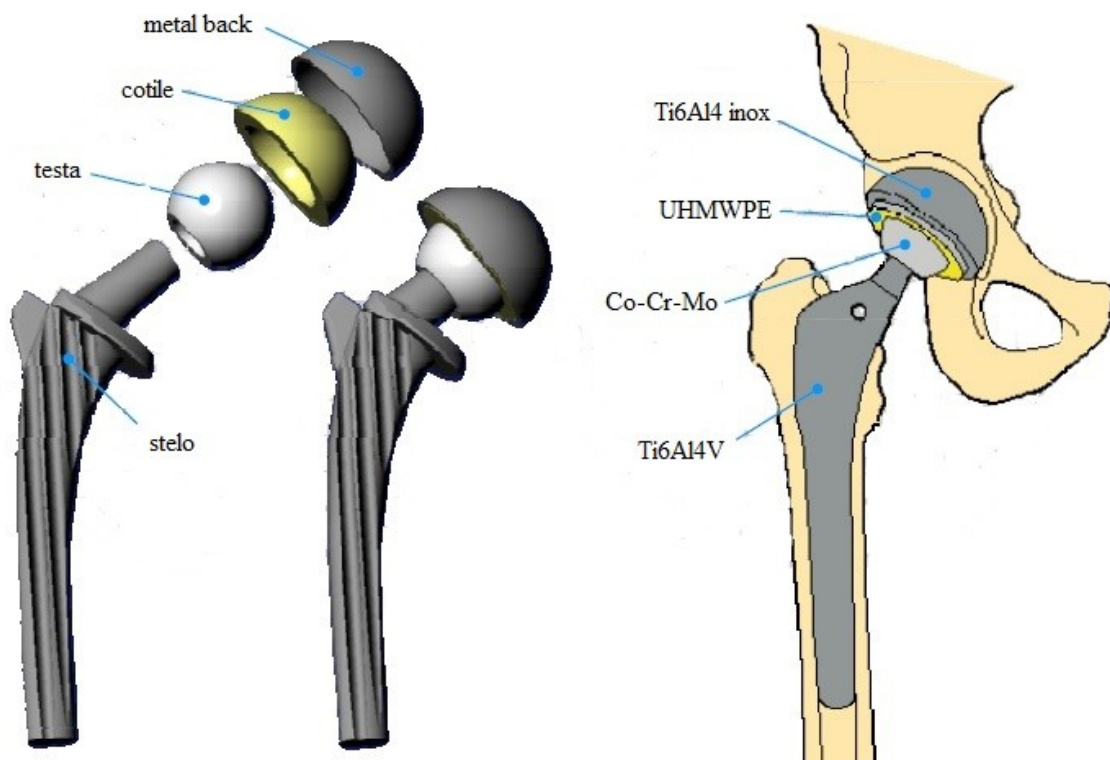


Fig. 9: Componenti della protesi d'anca

Generalmente le protesi d'anca si distinguono in cementate e non cementate.

Le prime sono in uso dagli anni '60; lo stelo viene fissato all'osso del femore tramite cemento per ossa in PMMA e sono indicate per pazienti anziani, con limitata attività motoria o qualità scadente dell'osso. Offrono stabilità primaria, si adattano a qualunque geometria del femore e il paziente può riprendere a camminare in tempi brevi dopo

l'operazione ma nel tempo si osserva riassorbimento osseo dovuto ad un'errata distribuzione dei carichi e, inoltre, la revisione è difficoltosa a causa del cemento.

Le protesi non cementate (press-fit) sono nate negli anni '80; l'ancoraggio nel momento dell'inserimento avviene tramite forzamento, mentre nei mesi successivi la protesi viene ulteriormente fissata dall'osso ospite. Sono adatte a pazienti attivi. Esiste un minor rischio di mobilizzazione e la revisione è facilitata rispetto alle protesi cementate ma la tecnica chirurgica è più difficile. [7]

2.1.2 Protesi di ginocchio

La protesi di ginocchio solitamente è costituita da un componente femorale in Co-Cr-Mo, un piatto tibiale in Ti6Al4V e un inserto in UHMWPE (Fig.10). L'inserto è fissato al componente tibiale e quello femorale vi si articola.



Fig. 10: Componenti della protesi di ginocchio

Le protesi di ginocchio possono essere suddivise in cementate o non cementate, oppure secondo il compartimento sostituito.

Quando traumi o processi infiammatori sono localizzati in un compartimento (laterale o mediale) del ginocchio, si può optare per una protesi monocompartimentale che va a sostituire solamente l'osso e la cartilagine interessati, preservando osso, legamenti e cartilagine del lato sano. In questo caso, la cinematica articolare non viene modificata e l'intervento è più veloce, meno invasivo e permette una riabilitazione più rapida rispetto ad un caso di protesizzazione totale. Inoltre un eventuale intervento di revisione risulta più semplice.

Nel caso in cui, invece, tutta l'articolazione sia interessata, si ricorre a protesi totale.

Il vantaggio principale delle protesi non cementate è che i carichi si trasmettono fra osso e protesi senza la mediazione del cemento, risultando più simili a quelli fisiologici. Le protesi cementate invece necessitano di una tecnica chirurgica più semplice e sono adatte a pazienti anziani o con scarsa qualità dell'osso. [7]

Il principale problema associato al polietilene nelle protesi è l'osteolisi periprotetica, causata dalle particelle di usura, e la conseguente mobilizzazione dell'impianto. L'ossidazione, derivante dalla sterilizzazione del polimero con radiazioni gamma, provoca la diminuzione della resistenza all'abrasione e quindi aumento dei detriti di usura. Un modo per ridurre l'usura è la reticolazione, ma questo crea radicali liberi, che possono causare nuovamente ossidazione. Una possibile soluzione è la fusione post-reticolazione poiché aiuta i radicali liberi nelle regioni cristalline a ricombinare, questo però riduce la cristallinità e di conseguenza la resistenza a fatica. Un metodo alternativo di stabilizzazione è l'utilizzo di vitamina E (α -tocoferolo). [8]

2.2 UHMWPE reticolato

Prima di essere utilizzati nel corpo umano, anche i componenti in UHMWPE, come ogni parte della protesi, devono essere sottoposti a sterilizzazione, che può essere eseguita mediante ossido di etilene, gas plasma o radiazioni ad alta energia (raggi γ o β).

I raggi γ sono onde elettromagnetiche, prodotte in genere dal decadimento del ^{60}Co (isotopo del ^{59}Co), mentre i raggi β sono fasci di elettroni accelerati, prodotti per eccitazione termica di un filamento di tungsteno. I primi hanno una penetrazione massima di 50 cm, invece gli elettroni accelerati solo di 5 cm, quindi non possono essere utilizzati su prodotti di elevato spessore.

Quando il materiale viene sterilizzato con radiazioni ionizzanti, alcuni legami C-C della catena polimerica si rompono e si formano radicali liberi, che interagiscono tra loro e formano legami transvinilici (doppio legame C-C), aiutando così la ramificazione e la reticolazione dell'UHMWPE. Questa, riducendo la mobilità delle catene polimeriche, conferisce una migliore resistenza all'usura, che ha portato a preferire nettamente la sterilizzazione con radiazioni ad alta energia rispetto alle altre tipologie.

I radicali liberi residui però reagiscono con le molecole di ossigeno, creando una reazione a catena che, in costante presenza di ossigeno, non può essere fermata e porta ad una degradazione delle proprietà fisiche (e di conseguenza meccaniche) del materiale (Fig.11).

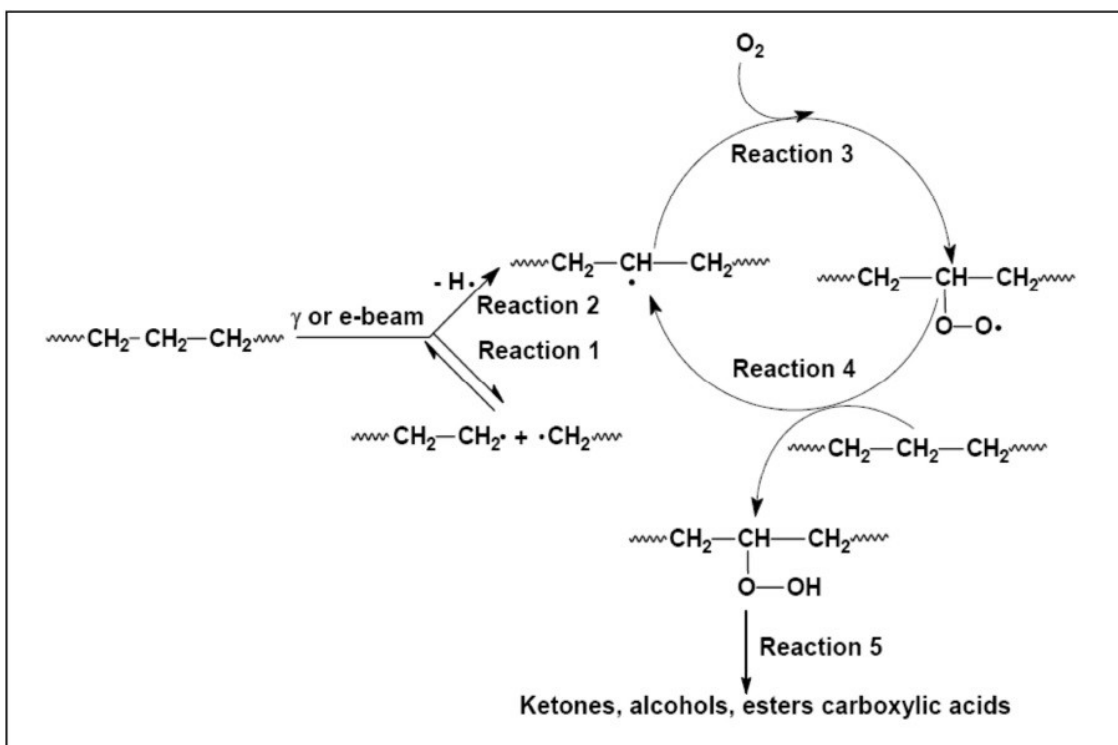


Fig. 11: Schema delle reazioni del processo ossidativo [9]

Attualmente esistono due modi di eliminare i radicali liberi residui e ridurre l'ossidazione: la stabilizzazione termica e il trattamento con vitamina E.

2.2.1 Prima generazione (stabilizzazione termica)

A seconda della temperatura a cui avviene il trattamento, la stabilizzazione termica prende il nome di annealing (per temperature al di sotto di quella di fusione del materiale, che è di 140°C) o remelting (per temperature superiori). Nel primo caso si fornisce energia ai radicali liberi, che in parte riescono a ricombinare, ma non tutti vengono eliminati. Con il remelting invece l'UHMWPE viene fuso dopo la reticolazione per consentire la ricombinazione; la concentrazione di radicali liberi dopo il trattamento risulta trascurabile.

E' stato dimostrato che lo sforzo a rottura diminuisce all'aumentare della dose di irraggiamento e, ulteriormente, nel materiale sottoposto a remelting [10]. Anche la deformazione a rottura segue lo stesso andamento, ma non sembra essere influenzata dal trattamento post-irraggiamento[11].

Quest'ultimo modifica invece la cristallinità, e di conseguenza lo sforzo di snervamento, del materiale: in particolare l'annealing li aumenta e il remelting li diminuisce [12].

Il modulo elastico cresce con la dose di irraggiamento, così come con l'annealing, mentre diminuisce con il remelting [10].

La resistenza a fatica infine risulta minore dopo il trattamento di annealing e peggiora ulteriormente in caso di remelting [13].

2.2.2 Seconda generazione (con antiossidante vitamina E)

In alternativa alla stabilizzazione termica, si è pensato di incorporare nell'UHMWPE un antiossidante che lo stabilizzi senza peggiorarne le proprietà meccaniche. La vitamina E (α -tocoferolo) è già presente nel corpo umano, dove protegge gli acidi grassi polinsaturi

dalla degradazione ossidativa, quindi è biocompatibile e sembra essere il candidato migliore.

In figura (Fig.12) è schematizzata la reazione di ossidazione dell'UHMWPE e il meccanismo stabilizzante della vitamina E.

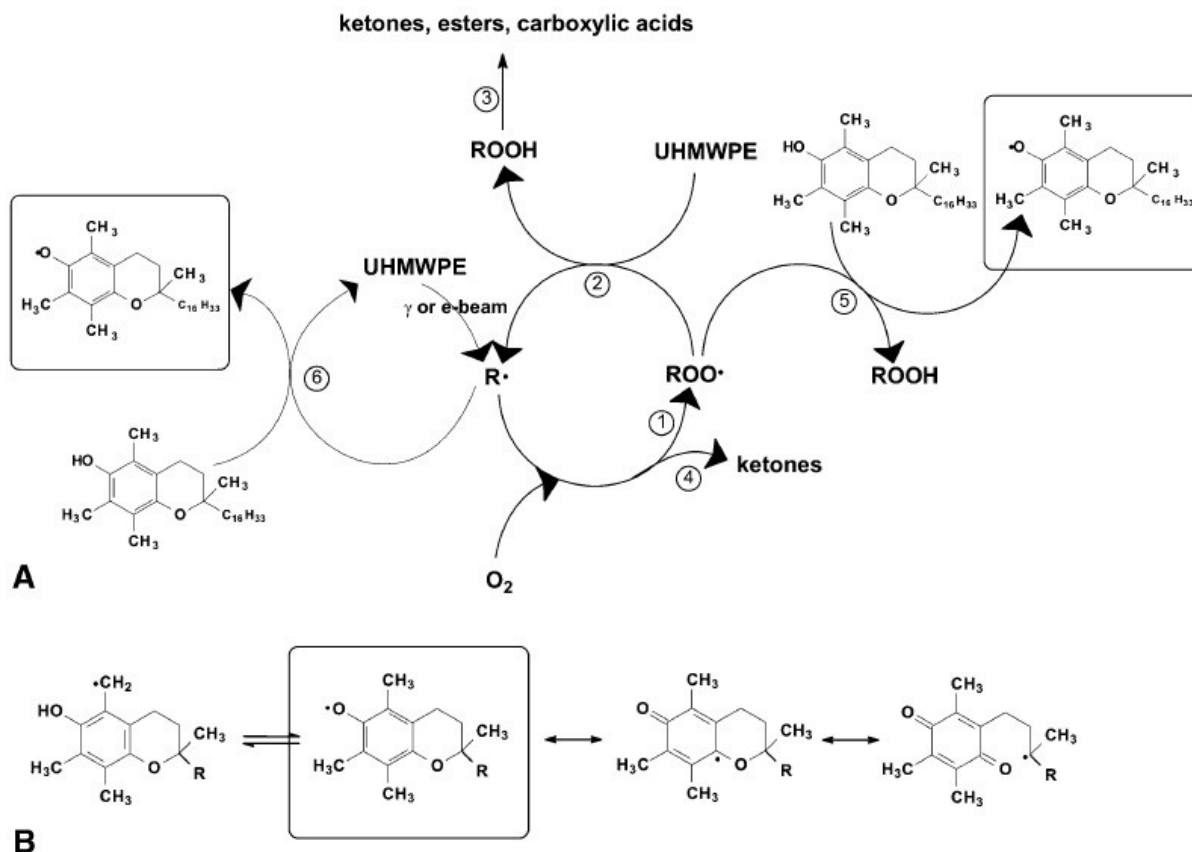


Fig. 12: Ossidazione dell'UHMWPE e stabilizzazione da parte della vitamina E. La parte A mostra che a seguito dell'irraggiamento si formano radicali liberi che reagiscono con l'ossigeno, dando il via alla cascata ossidativa (reazioni 1-4). L' α -tocoferolo stabilizza i radicali perossidici e reagisce con i radicali alchilici (reazioni 5 e 6). La parte B mostra che il prodotto così formato può inoltre reagire con un altro radicale alchilico, aumentando l'effetto stabilizzante [14]

La vitamina E, sotto forma di liquido viscoso, può essere incorporata nell'UHMWPE in polvere. Successivamente questa miscela viene lavorata con la tecnica del compression moulding e reticolata con radiazioni ionizzanti.

In alternativa è possibile diffondere l'antiossidante nell'UHMWPE già consolidato e reticolato in due fasi: la prima prevede di immergere l'UHMWPE in un bagno a 120°C con vitamina E mentre la seconda consiste in un aumento di temperatura (restando al di sotto

del picco di fusione del materiale, che è di 140°C) per migliorare l'omogeneità dell'antiossidante. (Fig.13)

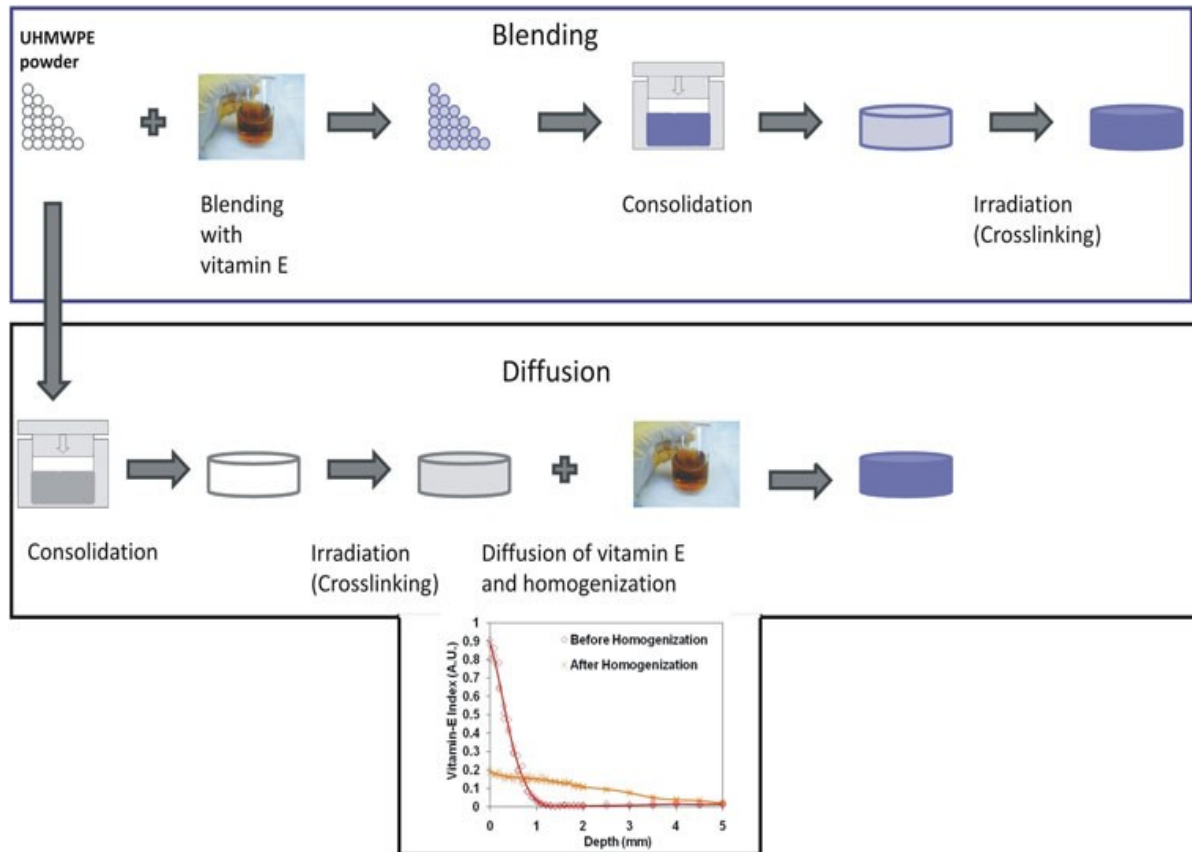


Fig. 13: I due metodi per additivare con vitamina E l'UHMWPE

Il primo metodo ha il vantaggio di garantire una distribuzione omogenea della vitamina E e di proteggere il polimero dall'ossidazione anche durante l'irraggiamento ma con concentrazioni troppo elevate di antiossidante rischia di inibire la reticolazione. Per questo motivo è opportuno che la concentrazione si mantenga minore dello 0,3% in peso.

Il secondo metodo richiede più tempo per ottenere una distribuzione omogenea di vitamina E e lascia esposto l'UHMWPE all'ossidazione durante l'irraggiamento. Inoltre c'è il rischio che il materiale peggiori le sue proprietà avvicinandosi alla temperatura di fusione. [14]

La resistenza meccanica e a fatica dell'UHMWPE irraggiato e con vitamina E è più alta rispetto al caso di stabilizzazione termica, inoltre rimane invariata anche dopo

l'invecchiamento accelerato. La sola vitamina E non modifica le proprietà meccaniche del materiale. [15, 16]

La riduzione dell'usura dell'UHMWPE irraggiato e additivato con vitamina E rispetto a quello convenzionale (sterilizzato a 25 kGy) risulta comparabile a quella dell'UHMWPE irraggiato e stabilizzato termicamente. [17, 18]

La vitamina E non mostra, da esperimenti in vitro e su animali, alcun effetto citotossico o genotossico né tossicità locale. [19]

2.3 Proprietà fisiche e meccaniche a confronto

In questa sezione verranno confrontate alcune proprietà ed il comportamento di:

- UHMWPE vergine (PE)
- UHMWPE additivato con vitamina E prima del consolidamento (PE vitE)
- UHMWPE irraggiato a 75 kGy (HXLPE)
- UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed a 110°C (HXLPE 110°C)
- UHMWPE irraggiato a 75 kGy e remelted a 150°C (HXLPE 150°C)
- UHMWPE irraggiato a 75 kGy e additivato con vitamina E (HXLPE vitE)

[20]

2.3.1 Proprietà fisiche

Per calcolare il rapporto di rigonfiamento, un campione di UHMWPE è stato immerso in un solvente (xilene) con l'aggiunta di un antiossidante, successivamente la soluzione è stata mantenuta a 138°C per 8 ore. Sono state fatte tre misurazioni: massa iniziale del campione, massa del campione (tolto dallo xilene) a seguito dell'esperimento (Mx) e massa del campione dopo averlo fatto seccare a vuoto a 60°C fino al raggiungimento di un peso costante (Md). Il rapporto di rigonfiamento è dato da:

Mass swell ratio= M_x/M_d

Il rapporto di rigonfiamento è proporzionale al grado di crosslink del materiale poiché la reticolazione riduce lo spazio tra le catene polimeriche e il materiale reticolato risulta meno permeabile al solvente rispetto ad uno non reticolato.

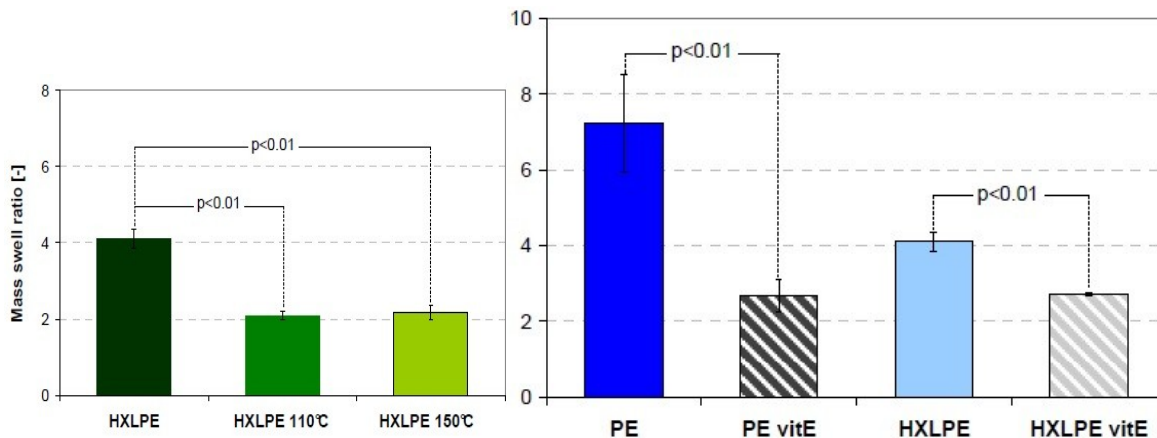


Fig. 14: Rapporto di rigonfiamento a confronto per UHMWPE irradiato a 75 kGy (HXLPE), irradiato e annealed (HXLPE 110°C), irradiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irradiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]

Il rapporto di rigonfiamento (Fig.14) mostra che il grado di reticolazione del materiale cresce a seguito dell'irraggiamento e dei trattamenti termici ma non è influenzato dalla temperatura a cui avvengono. Cresce anche con la presenza di vitamina E ma in questo caso non è modificato dall'irraggiamento, il che suggerisce che il trattamento con α -tocoferolo è paragonabile, da questo punto di vista, all'irraggiamento con stabilizzazione termica.

La cristallinità e la temperatura di fusione sono state misurate con DSC (calorimetria differenziale a scansione).

Più il peso molecolare è elevato, più le catene polimeriche si organizzano in modo caotico: la conseguenza è una minore cristallinità, accompagnata però dal miglioramento di alcune proprietà meccaniche quali la resistenza all'abrasione, il basso coefficiente di attrito superficiale e la resistenza alla fatica.

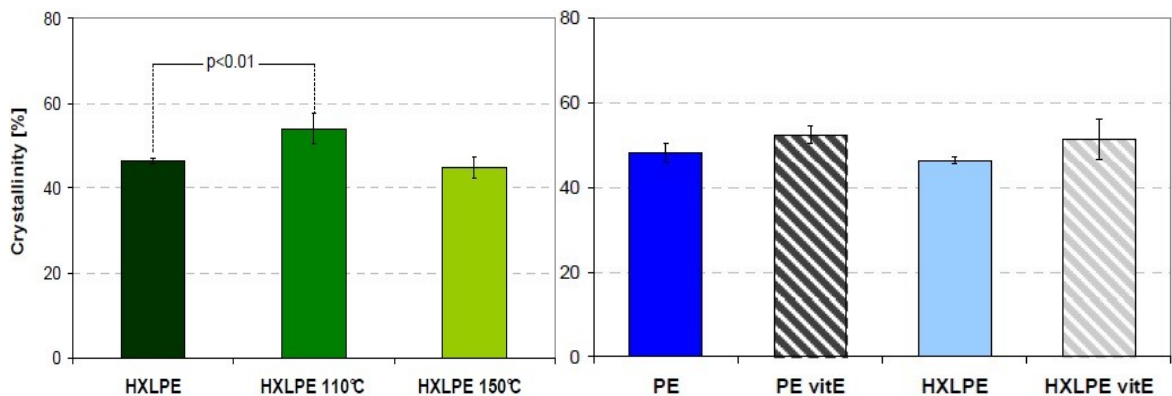


Fig. 15: *Cristallinità a confronto per UHMWPE irradiato a 75 kGy (HXLPE), irradiato e annealed (HXLPE 110°C), irradiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irradiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]*

La cristallinità (Fig.15) aumenta leggermente a seguito di annealing e sembra essere modificata anche dalla presenza di vitamina E ma quest'ultima variazione non è statisticamente significativa.

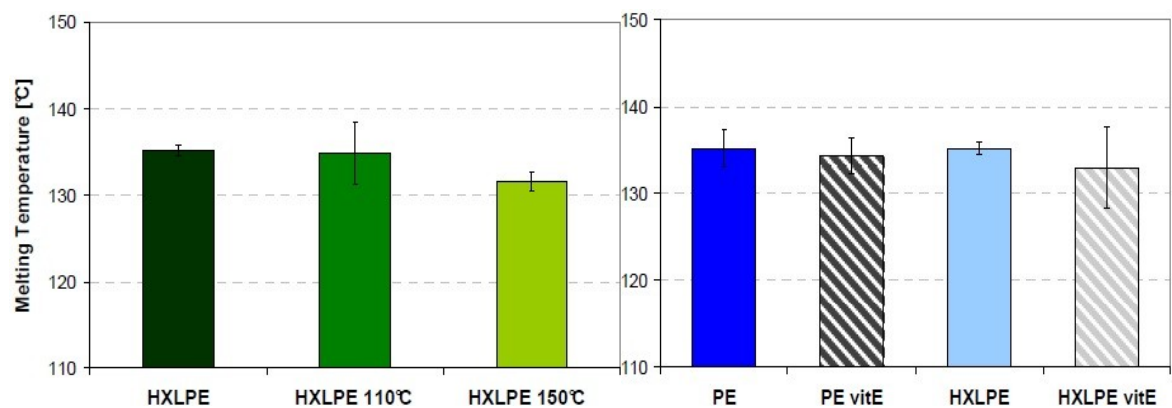


Fig. 16: *Temperatura di fusione per UHMWPE irradiato a 75 kGy (HXLPE), irradiato e annealed (HXLPE 110°C), irradiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irradiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]*

La temperatura di fusione (Fig.16) non varia significativamente dopo nessuno dei trattamenti.

L'ossidazione è stata quantificata usando la FTIR (spettroscopia IR in trasformata di Fourier). Come si è detto, nel lungo periodo l'ossidazione compromette sensibilmente le proprietà meccaniche superficiali dei componenti, in particolare la resistenza all'usura, e

va quindi ridotta il più possibile. Anche il lavoro a rottura diminuisce a seguito di ossidazione.

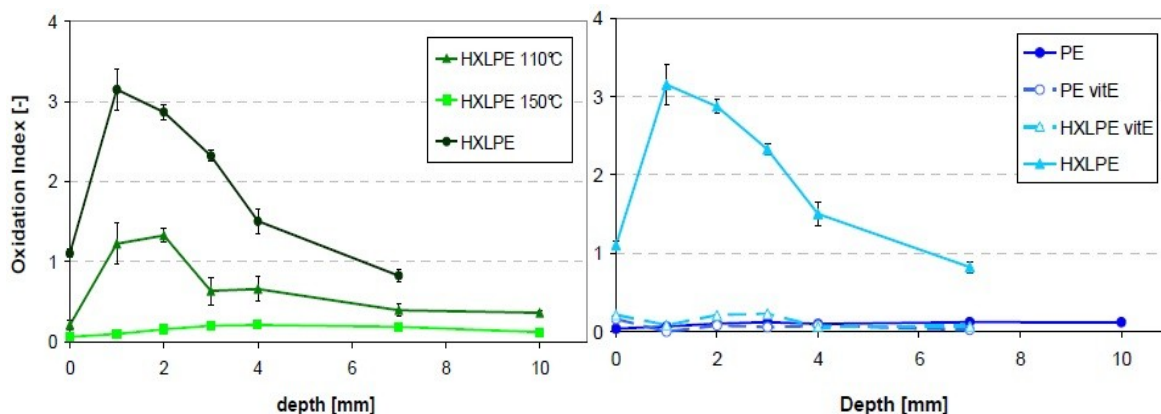


Fig. 17: *Indice di ossidazione per UHMWPE irraggiato a 75 kGy (HXLPE), irraggiato e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]*

Il profilo di ossidazione (Fig.17) mostra stabilità ossidativa crescente con la temperatura del trattamento e ancora migliore in presenza di vitamina E. In particolare, la vitamina E assicura livelli di ossidazione minori di 0,25 a tutte le profondità, risultato comparabile con quello del materiale vergine.

2.3.2 Proprietà meccaniche

La prova di small punch consiste nel sollecitare un provino discoidale, di dimensioni molto ridotte (diametro pari a 6,4 mm e spessore 0,5 mm), con un punzone di superficie emisferica a velocità costante fino alla rottura del provino stesso.

In questo caso la velocità applicata è di 0,5 mm/min a temperatura ambiente.

Le prove di small punch danno i seguenti risultati (Fig.18-21).

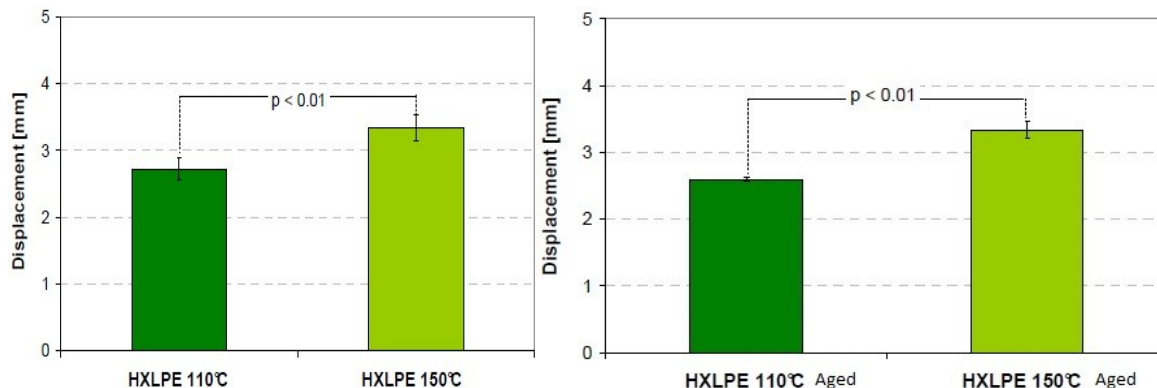


Fig. 18: *Spostamento a rottura nella prova di small punch per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), irraggiato a 75 kGy, annealed e sottoposto ad invecchiamento accelerato (HXLPE 110°C Aged), irraggiato, remelted e sottoposto ad invecchiamento accelerato (HXLPE 150°C Aged) [20]*

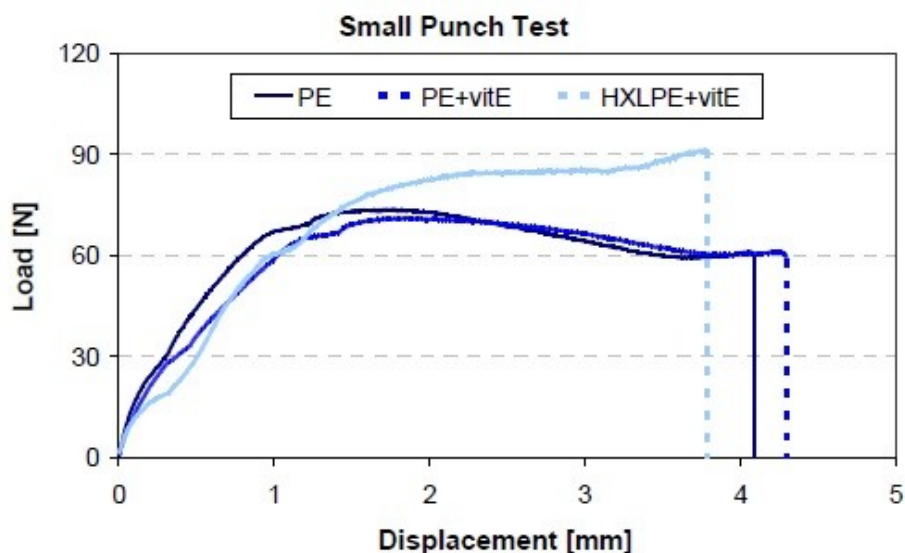


Fig. 19: *Curve carico-spostamento per la prova di small punch per UHMWPE vergine (PE), con vitamina E (PE+vitE) ed irraggiato a 75 kGy e additivato con vitamina E (HXLPE+vitE) [20]*

La temperatura del processo di stabilizzazione influenza la duttilità e la tenacità del materiale. Lo spostamento a rottura (e quindi la duttilità) risulta minore per il materiale annealed rispetto a quello melted anche in seguito ad invecchiamento accelerato. L'irraggiamento diminuisce la duttilità, mentre la vitamina E non sembra influenzarla.

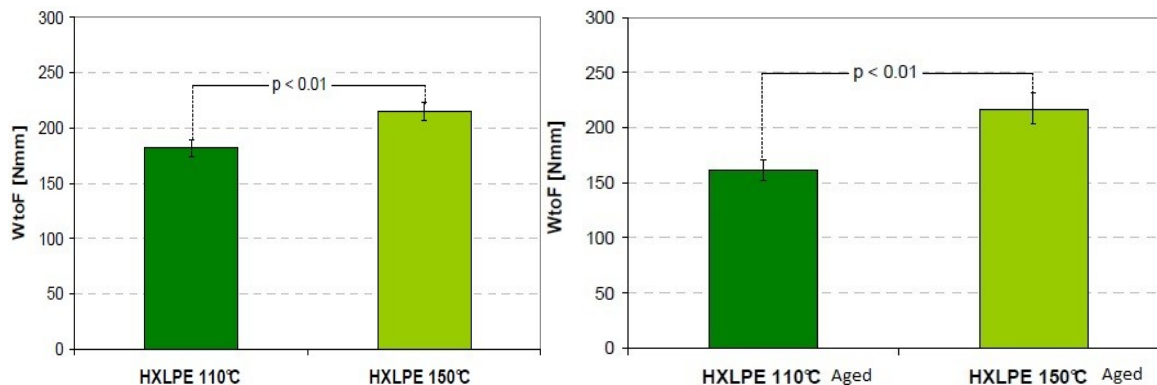


Fig. 20: Lavoro a rottura per la prova di small punch per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), irraggiato a 75 kGy, annealed e sottoposto ad invecchiamento accelerato (HXLPE 110°C Aged), irraggiato, remelted e sottoposto ad invecchiamento accelerato (HXLPE 150°C Aged) [20]

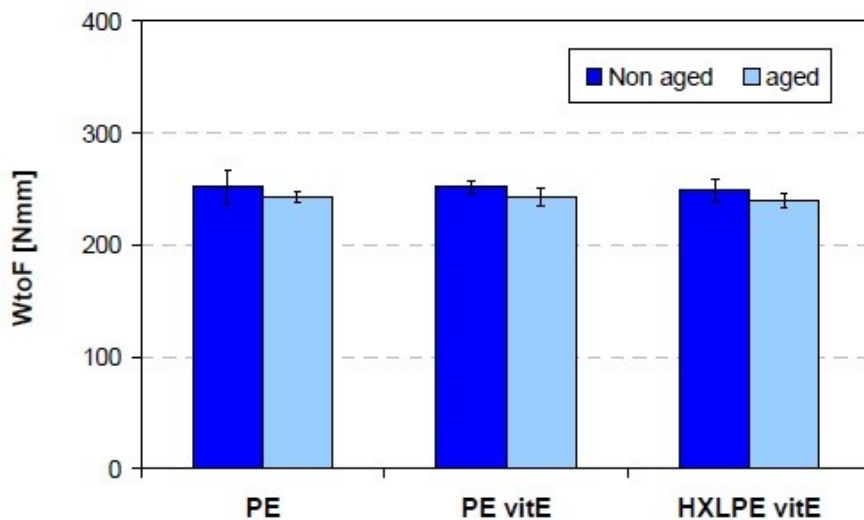


Fig. 21: Lavoro a rottura per la prova di small punch per UHMWPE vergine (PE), con vitamina E (PE+vitE) ed irraggiato a 75 kGy e additivato con vitamina E (HXLPE+vitE) [20]

Il lavoro a rottura del materiale stabilizzato termicamente segue lo stesso andamento dello spostamento a rottura, mentre non è influenzato dalla vitamina E né dall'irraggiamento.

I seguenti risultati (Fig.22) si riferiscono a test di usura pin-on-disk.

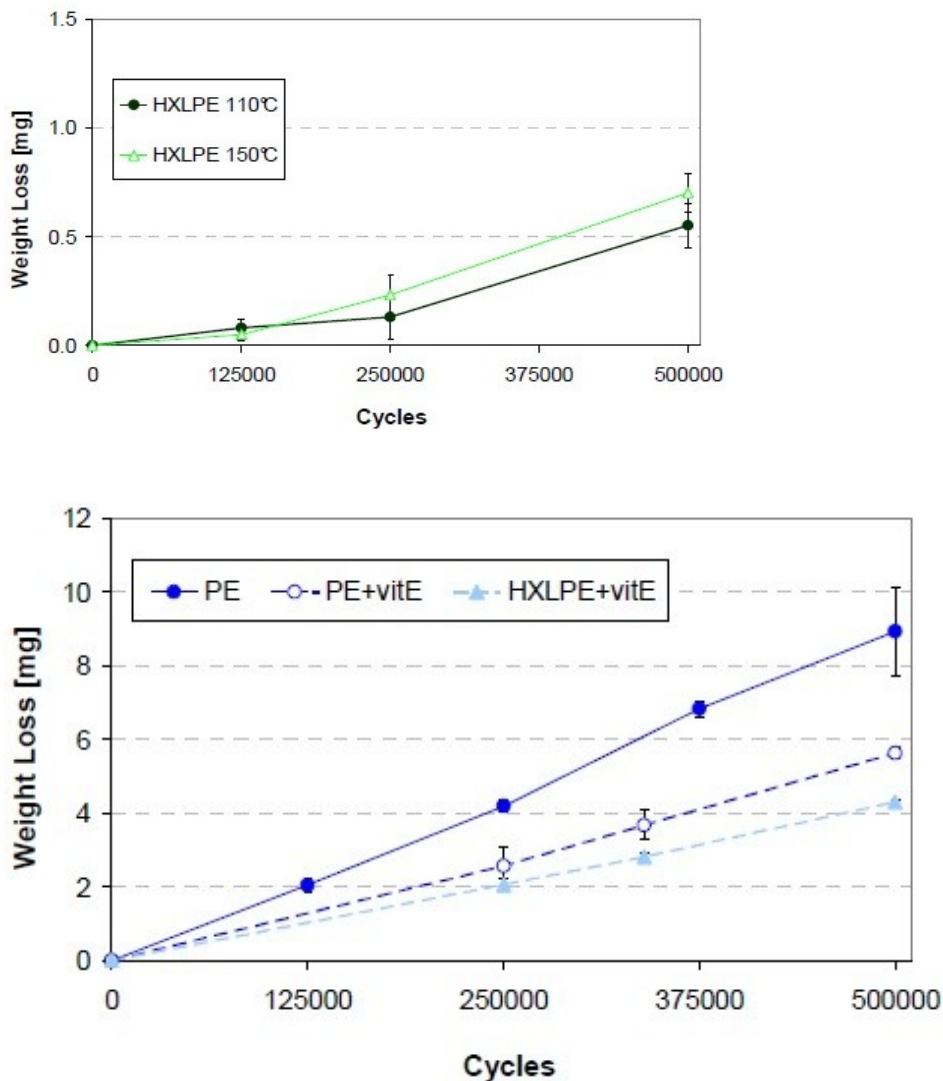


Fig. 22: Perdita di peso dei campioni per numero di cicli nella prova pin-on-disk per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e annealed (HXLPE 110°C), irraggiato e remelted (HXLPE 150°C), vergine (PE), con vitamina E (PE vitE) ed irraggiato e additivato con vitamina E (HXLPE vitE) [20]

La temperatura della stabilizzazione termica non influisce sull'usura ma l'irraggiamento la riduce in maniera significativa. La vitamina E dimezza il tasso di usura del materiale vergine ma non è efficace quanto il solo irraggiamento.

3 CENNI SULLA RESISTENZA A FATICA DELL'UHMWPE

Il cedimento degli elementi meccanici di un dispositivo, quindi anche una protesi, può avvenire in due modi: per rottura statica, ovvero a seguito dell'applicazione di un carico superiore a quello sopportabile dal materiale, o a fatica.

La rottura statica è più conosciuta e facile da prevedere: in fase di progettazione si deve conoscere quali carichi agiranno sul pezzo durante la sua vita e si scelgono i materiali, le finiture e le dimensioni adeguate, tenuto conto di un opportuno coefficiente di sicurezza. La rottura per fatica invece è meno gestibile da un punto di vista progettuale perché molti sono i fattori ad essa correlati.

Il cedimento a fatica si verifica a seguito dell'applicazione di carichi variabili e ripetuti nel tempo e inferiori, anche di molto, al carico di snervamento o al limite elastico del materiale. Può avvenire in due modi:

- Per nucleazione: nel pezzo integro, in una zona sottoposta ad elevata sollecitazione (per esempio in presenza di intagli), può formarsi una cricca che, ciclo dopo ciclo, si espande e si propaga fino a causare un cedimento improvviso, dovuto a questo punto alla ridotta sezione del pezzo, che non risulta più in grado di sopportare i carichi.
- A partire da un difetto nel materiale o dovuto alla lavorazione, da cui parte e si espande la cricca, non necessariamente nel punto di massima sollecitazione. [21]

Bisogna tenere conto di diversi fattori per progettare correttamente un dispositivo sollecitato a fatica, quali le dimensioni del pezzo, il materiale, il tipo di lavorazione superficiale, l'eventuale presenza di intagli e ovviamente il tipo, la direzione e l'intensità dei carichi che andrà a subire.

La fatica nei componenti metallici è ora abbastanza conosciuta ma ancora poco studiata nei materiali polimerici e in particolare nell'UHMWPE.

Molti sono i fallimenti di protesi dovuti ad usura ed osteolisi periprotetica, mentre ci sono pochi casi di cedimento a fatica nelle protesi d'anca e ancora meno nella protesi di ginocchio. [8] Questo però non deve contribuire a far sottovalutare questo pericoloso fenomeno.

Non esistono norme specifiche sulla modalità di investigazione della resistenza a fatica nell'UHMWPE, quindi nel presente studio si fa riferimento alla ASTM E647 [37], che riguarda genericamente la misurazione delle cricche a fatica. La stessa norma prescrive la presentazione dei dati in un grafico $da/dN - \Delta K$, dove da/dN è l'avanzamento della cricca in relazione al numero di cicli e ΔK dipende dallo sforzo applicato e dalla geometria del provino:

$$\Delta K = (\Delta P / (B \times \sqrt{W})) \times ((2 + \alpha) / (1 - \alpha)^{3/2}) \times (0.886 + 4.64\alpha - 13.32\alpha^2 + 14.72\alpha^3 - 5.6\alpha^4)$$

Dove:

- ΔP è il range di forza
- B è lo spessore del provino
- W è la distanza fra il lato del provino e il centro di fori in cui saranno alloggiati gli afferraggi
- $\alpha = a/W$, dove a è la lunghezza della cricca

Ad oggi si trovano pochi articoli sullo studio della fatica nell'UHMWPE e in particolare riguardano gli effetti della sterilizzazione, dell'invecchiamento e del crosslinking.

Secondo questi studi, la sterilizzazione è responsabile di un aumento della cristallinità, di ossidazione e, di conseguenza, diminuzione della resistenza a fatica (Fig.23).

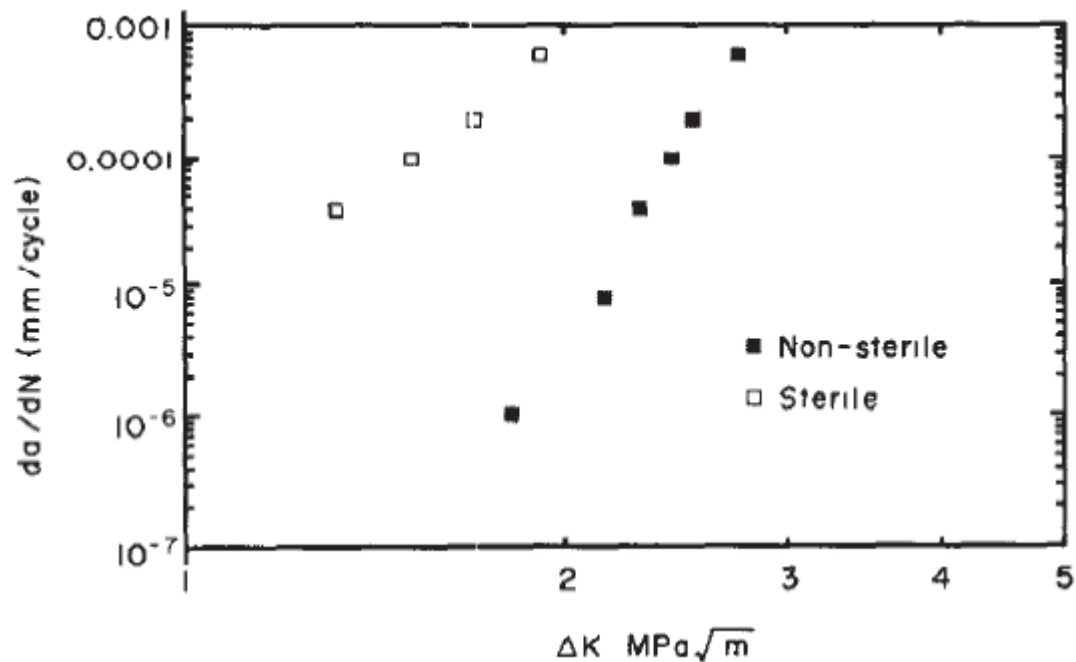


Fig. 23: Comportamento a fatica di UHMWPE vergine e sottoposto a sterilizzazione [22]

In uno studio, Baker et al. [23] mostrano le conseguenze di vari metodi di sterilizzazione, invecchiamento e temperatura (Fig.24): la sterilizzazione di qualunque tipo riduce la resistenza a fatica e l'invecchiamento intensifica questo effetto. Inoltre la differenza di comportamento a temperatura ambiente o a 37°C suggerisce di tenere in considerazione le condizioni in cui il materiale andrà a trovarsi in vivo. (La saturation length è l'ampiezza alla quale la cricca smette di crescere nonostante l'aumento del numero di cicli).

	Compression fatigue, saturation length a^* (mm)	Tension fatigue	
		ΔK_{incept} (MPa \sqrt{m}) ^a	Slope, m ^b
<i>(a) GUR4150HP</i>			
Non-sterile (unaged)	0.11	2.01	21.4
Non-sterile (aged)	0.08	1.80	19.3
Plasma (unaged)	0.07	2.01	23.4
Plasma (aged)	0.08	1.81	17.1
EtO (unaged)	0.09	1.90	19.3
EtO (aged)	0.08	1.71	14.9
Gamma-air (unaged)	0.08	1.51	24.3
Gamma-air (aged)	0.04	0.90	^c
Gamma-inert (unaged)	0.07	1.51	23.1
Gamma-inert (aged)	0.04	1.50	46.4
<i>(b) Hylamer[®]-M</i>			
Non-sterile (unaged)	0.05	2.51	30.9
Non-sterile (aged)	0.05	2.44	33.6
Plasma (unaged)	0.04	2.49	21.4
Plasma (aged)	0.04	2.39	27.0 ^d
EtO (unaged)	0.04	2.40	27.9
EtO (aged)	–	–	–
Gamma-air (unaged)	0.03	2.21	38.9
Gamma-air (aged)	0.03	1.00	^c
Gamma-inert (unaged)	0.03	2.16	48.1
Gamma-inert (aged)	0.03	1.61	295.0
<i>(c) GUR4150HP</i>			
Non-sterile (37°C, H ₂ O)	0.11	2.01	21.4
Non-sterile (25°C, H ₂ O)	0.06	2.17	19.2
Non-sterile (22°C, air)	0.05	2.20	22.4

^a Defined at $da/dN \approx 10^{-6}$.

^b Defined for $10^{-6} \leq da/dN \leq 3 \times 10^{-4}$.

^c No slope calculated due to surface cracking and fracture instability.

^d Defined for $10^{-6} \leq da/dN \leq 3 \times 10^{-3}$.

Fig. 24: Effetti sulla resistenza a fatica della sterilizzazione al plasma, con EtO, gamma in aria e gamma in ambiente inerte, dell'invecchiamento e della temperatura [23]

Il primo grafico (Fig.25) confronta le curve da/dN vs. ΔK per materiali non irraggiati e irraggiati a diverse dosi e il secondo (Fig.26) mostra la dipendenza del ΔK inception (in corrispondenza dell'innesco della cricca) dalle dosi di irraggiamento. Dai diagrammi si vede che il crescente grado di crosslinking ha conseguenze negative sulla propagazione della cricca a fatica, come confermato anche in altri studi [26], anche se sembra ritardarne l'innesco [24].

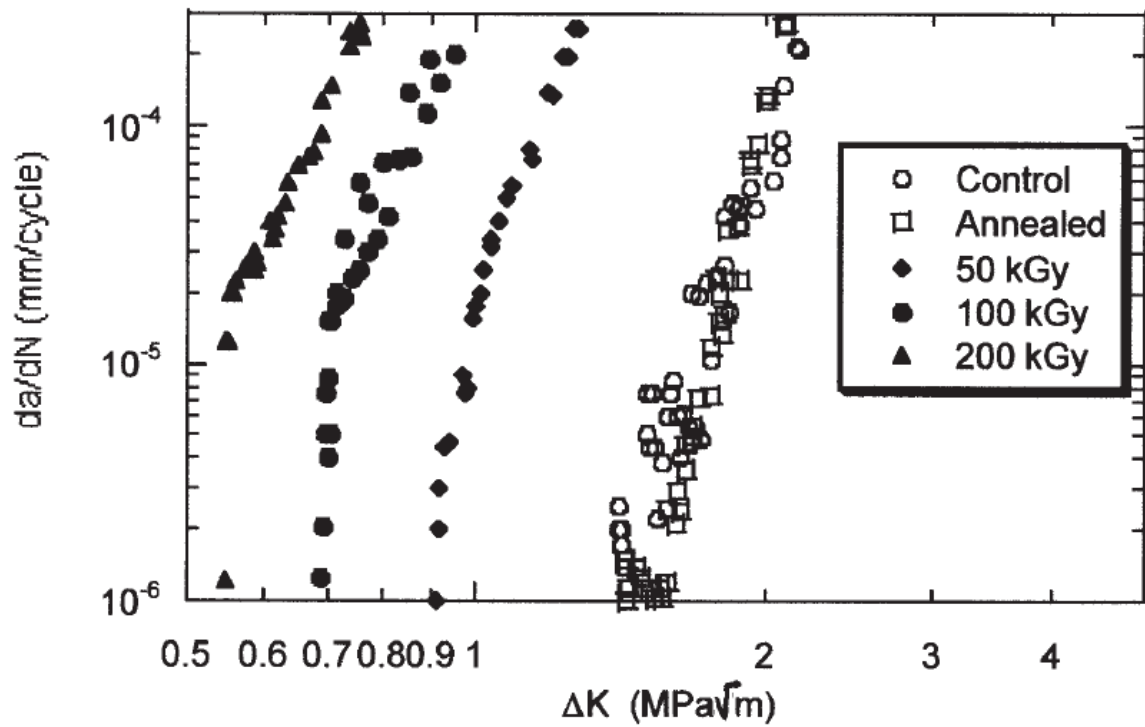


Fig. 25: Effetto del grado di crosslinking sulla propagazione della cricca a fatica [24]

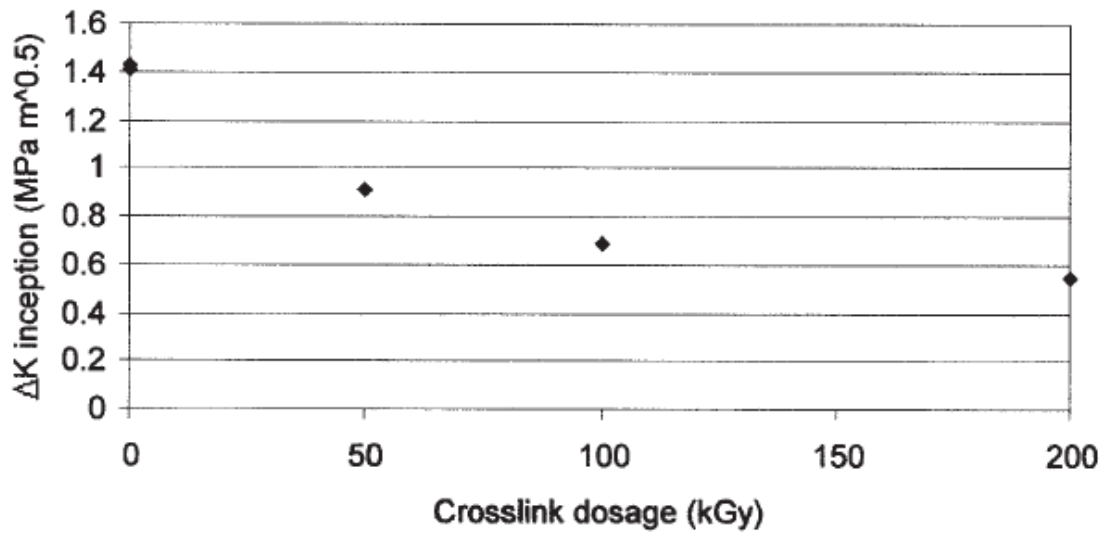


Fig. 26: Effetto del grado di crosslinking sull'innescamento della cricca [24]

Esistono anche articoli che mostrano gli effetti benefici della vitamina E sulla resistenza a fatica [25, 27, 28]. In particolare il grafico (Fig.27) mostra l'indice di ossidazione in

relazione alla distanza dalla superficie del campione a cui è stato misurato per un campione di controllo (irraggiato a 100 kGy senza vitamina E) e due provini irraggiati a 65 e 100 kGy additivati con vitamina E. Risulta evidente l'efficacia dell' α -tocoferolo come antiossidante.

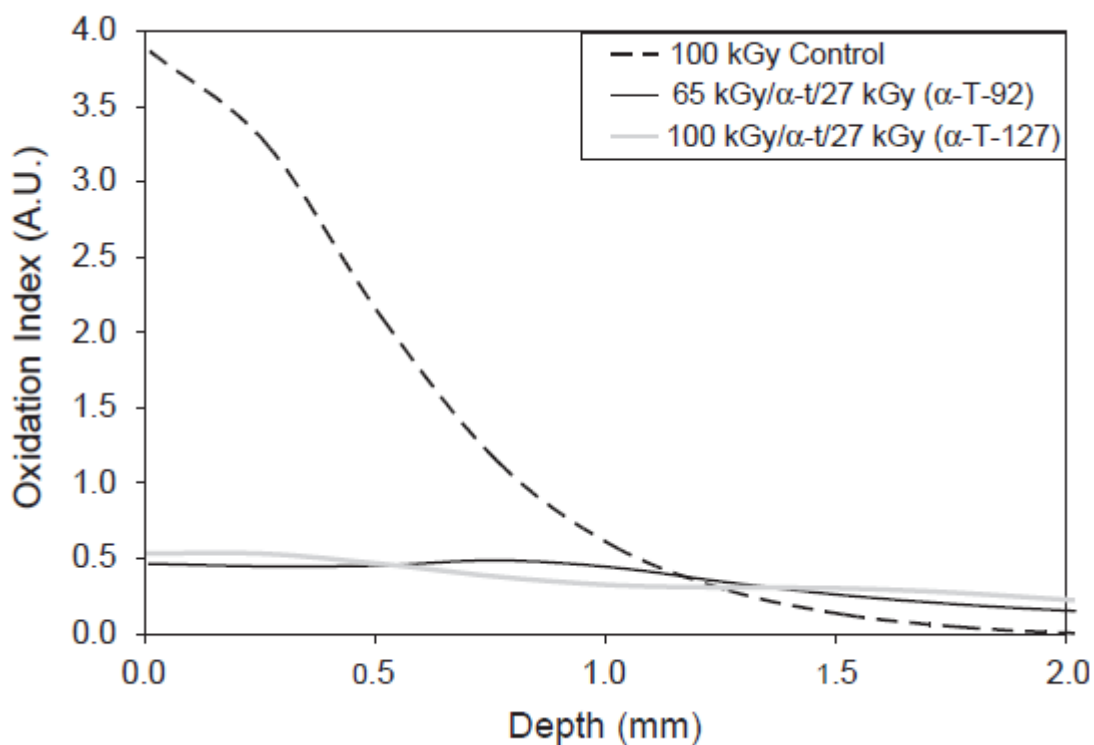


Fig. 27: *Indice di ossidazione in funzione della distanza dalla superficie del provino per UHMWPE irraggiato a 100 kGy, irraggiato a 65 kGy e dopato con vitamina E ed irraggiato a 100 kGy e dopato con vitamina E, tutti sottoposti ad invecchiamento accelerato [25]*

In relazione allo stesso studio [25] viene ora riportato il grafico da/dN vs ΔK per il provino irraggiato a 65 kGy e additivato con vitamina E (Fig.28): la differenza di comportamento fra la superficie (con maggiore concentrazione di α -tocoferolo) e il centro del provino evidenzia le migliori prestazioni a fatica in presenza di vitamina E.

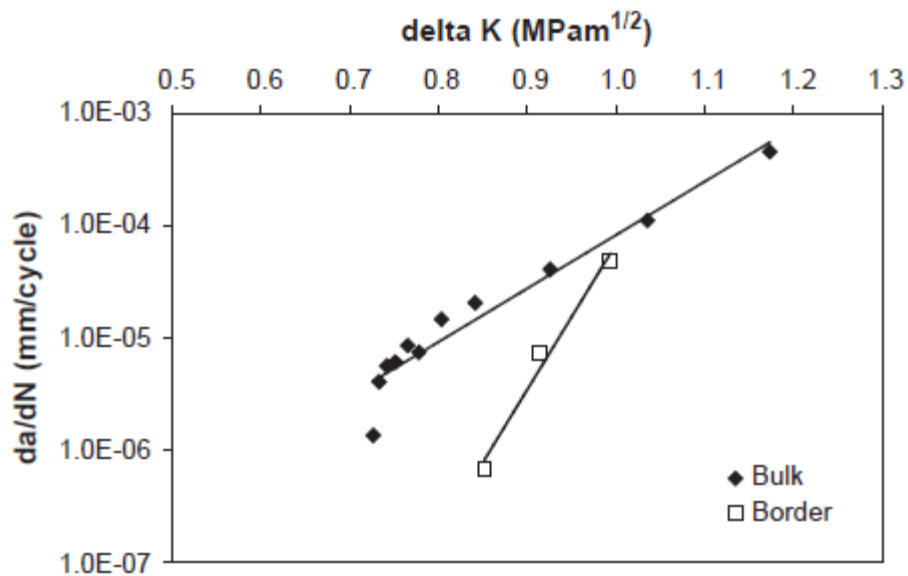


Fig. 28: Tasso di crescita della cricca in funzione del ΔK per provino irradiato a 65 kGy e additivato con vitamina E. Si distingue il diverso comportamento sulla superficie e al centro [25]

Non esiste però nessuno studio precedente sulla dose di irraggiamento ottimale in presenza di vitamina E.

4 MATERIALI E METODI

In questo capitolo verrà presentato il materiale studiato, con le relative proprietà, ed i macchinari utilizzati e verrà descritta la metodologia di prova seguita per tutti i campioni.

4.1 Materiali di prova

4.1.1 Caratteristiche dell'UHMWPE

Il materiale studiato è UHMWPE Ticona GUR 1020-E (Orthoplastics Ltd.), additivato con vitamina E allo 0,1% in peso. I semilavorati, sotto forma di barre di diametro 54 mm, sono stati ottenuti per stampaggio a compressione, poi irraggiati con raggi gamma alle dosi di 25 kGy (+/-5 kGy), 50 kGy (+/-5 kGy), 75 kGy (+/-5 kGy) e 100 kGy (+/-5 kGy) e sottoposti a trattamento termico a 110°C. Come confronto è stato utilizzato il materiale non reticolato, fornito sotto forma di lastra.

Di seguito la tabella (Tab.4) con le proprietà fisiche dei materiali.

		UHMWPE 25 kGy + vit.E	UHMWPE 50 kGy + vit.E	UHMWPE 75 kGy + vit.E	UHMWPE 100 kGy + vit.E
Average irradiation dose (kGy)		27.4	54.7	72.6	101.9
Density (Kg/m³)	<i>Average</i>	937	937	939	939
	<i>St Dev</i>	0	0	0	0
SOI	<i>Average</i>	0.001	0.000	0.001	0.017
	<i>St Dev</i>	0.002	0.000	0.001	0.008
BOI	<i>Average</i>	0.001	0.000	0.000	0.002
	<i>St Dev</i>	0.002	0.000	0.001	0.003
Transvinylene index	<i>Average</i>	0.021	0.038	0.053	0.048
	<i>St Dev</i>	0.006	0.013	0.001	0.021
Swell ratio	<i>Average</i>	6.320	4.763	4.373	4.168
	<i>St Dev</i>	0.102	0.074	0.042	0.541
Cross link density	<i>Average</i>	0.06	0.09	0.11	0.12
	<i>St Dev</i>	0.00	0.00	0.00	0.02
Thermal analysis- Peak melt temperature (°C)	<i>Average</i>	139.63	140.97	140.77	141.97
	<i>St Dev</i>	0.31	0.42	0.23	0.61
Thermal analysis- Crystallinity (%)	<i>Average</i>	55.75	60.78	54.11	54.91
	<i>St Dev</i>	8.48	0.53	7.40	5.34
Mass (mg)		76.3	73.5	68.4	76.1
Free-Radical Concentration (Spins per gram)		2.20E+15	6.99E+15	9.61E+15	11.20E+15

Tab. 4: Proprietà fisiche dell'UHMWPE studiato

Definizione delle proprietà:

Density: densità=massa/volume

SOI (surface oxidation index): indice di ossidazione superficiale, ad una profondità di 3 mm dalla superficie del campione. [29]

BOI (bulk oxidation index): indice di ossidazione al centro del campione, su una sezione di 500 μ m. [29]

OI (indice di ossidazione): rapporto fra l'area del picco (o dei picchi) di assorbimento del carbonile centrato su una lunghezza d'onda di 1720 cm^{-1} e quella del picco (o dei picchi) centrato vicino ad una lunghezza d'onda di 1370 cm^{-1} .

Trans-vinylene index: rapporto fra l'area del picco di assorbimento del gruppo transvinilenico (centrato su una lunghezza d'onda di 965 cm^{-1}) e quella del picco di normalizzazione (centrato su una lunghezza d'onda di 1370 cm^{-1}). [30]

Swell ratio: rapporto fra il volume del campione allo stato rigonfiato (misurato dopo aver sottoposto il campione stesso all'interazione con un opportuno solvente) e il volume allo stato essiccato. [31]

Cross link density: numero di cross-links per unità di volume.

Peak melt temperature: temperatura di picco di fusione, misurata con metodo DSC (calorimetria differenziale a scansione). [32, 33]

Crystallinity (grado di cristallinità): percentuale di materiale allo stato cristallino rispetto al totale, misurata con la DSC. [32, 33]

Free radical concentration: concentrazione di radicali liberi, valutata con metodo ESR (electron spin resonance).

Proprietà meccaniche (Tab.5):

		UHMWPE 25 kGy + vit.E	UHMWPE 50 kGy + vit.E	UHMWPE 75 kGy + vit.E	UHMWPE 100 kGy + vit.E
Tensile Yield Stress (MPa)	<i>Average</i>	22.320	23.070	23.240	23.550
	<i>St Dev</i>	0.451	0.135	0.505	0.101
Ultimate tensile strength (MPa)	<i>Average</i>	56.900	50.200	55.900	47.090
	<i>St Dev</i>	3.874	4.888	2.798	8.020
Tensile elongation (%)	<i>Average</i>	439.40	373.20	362.20	301.60
	<i>St Dev</i>	15.13	18.21	8.74	32.13
Izod impact strength (KJ/m2)	<i>Average</i>	124.000	106.000	89.000	86.000
	<i>St Dev</i>	1.566	0.890	0.963	1.022
Small punch-Ultimate load (MPa)	<i>Average</i>	88.520	73.610	81.882	73.198
	<i>St Dev</i>	3.488	3.429	4.504	2.104
Small punch-Energy to failure (J)	<i>Average</i>	317.980	291.360	323.760	324.380
	<i>St Dev</i>	20.997	13.976	20.997	10.344

Tab. 5: Proprietà meccaniche dell'UHMWPE studiato (dati del fornitore)

Definizione delle proprietà:

Tensile yield stress: sforzo a trazione in corrispondenza del punto di snervamento. [34]

Ultimate tensile strength: carico a rottura. [34]

Tensile elongation: allungamento ultimo a trazione. [34]

Izod impact strength: resistenza all'urto secondo la prova di Izod. [35]

Small punch – ultimate load: carico ultimo ricavato dalla prova di small punch. [36]

Small punch – energy to failure: energia immagazzinata a rottura. [36]

4.1.2 Provini

Seguendo la norma ASTM E647 [37], dall'UHMWPE a disposizione sono stati ricavati dei provini circolari (Fig.29), del diametro di 54 mm e spessore 10 mm, con un intaglio centrale che serve da guida alla propagazione della cricca. La stessa geometria è stata utilizzata più volte in letteratura [26, 38].

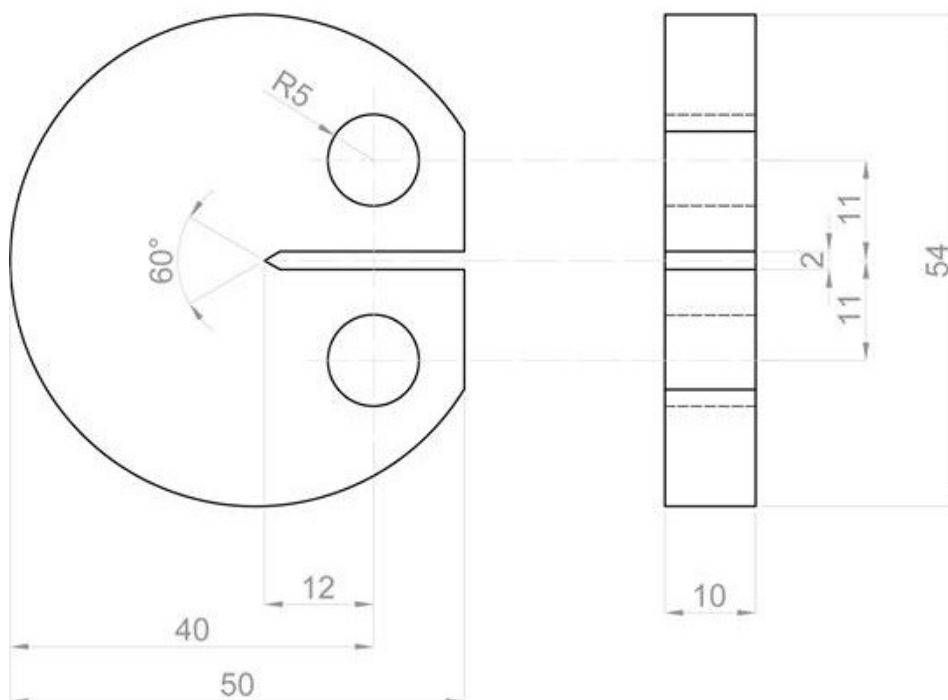


Fig. 29: Disegno costruttivo del provino

I provini sono stati ottenuti trasversalmente rispetto alle barre di semilavorato; per il materiale non reticolato invece sono state fatte sezioni parallele al piano corrispondente alle dimensioni maggiori della lastra (Fig.30).

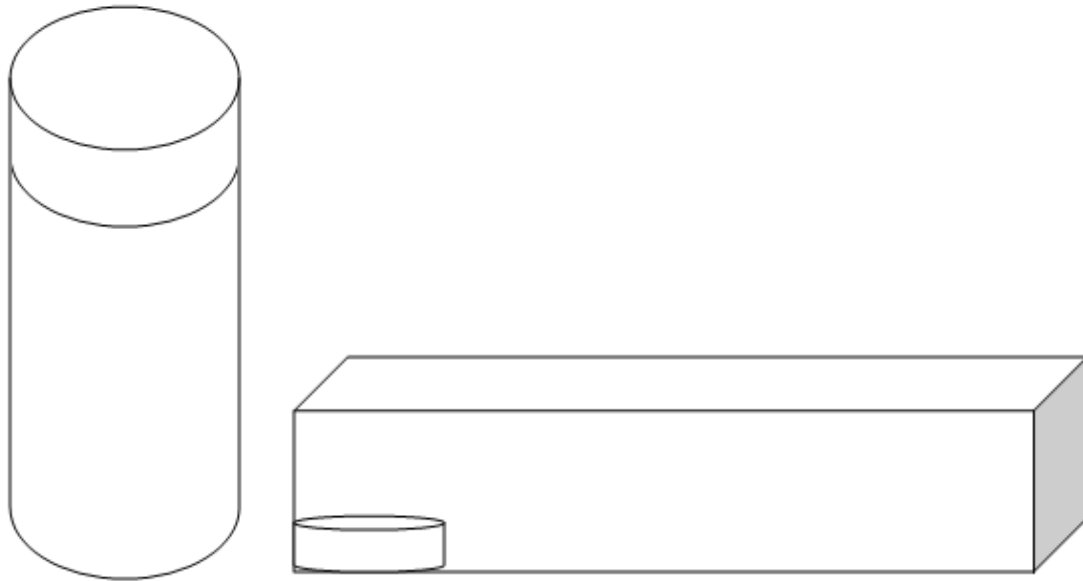


Fig. 30: Direzione di intaglio del materiale a disposizione per l'ottenimento dei provini

4.2 Protocollo di prova

4.2.1 Apparecchiatura

Per tutte le prove è stata utilizzata una MTS 858 Bionix (Fig.31).



Fig. 31: *MTS 858 Bionix*

La macchina è servoidraulica, con una cella di carico da 25 kN e spostamento massimo lineare pari a 150 mm; il sistema è controllato da TestStar TSII Controller. E' possibile fare prove monoassiali o biassiali, monotone o cicliche (con frequenza massima di 30 Hz).

Per poter alloggiare i provini (Fig.33) sono stati fabbricati due appositi afferraggi (Fig.32) in acciaio inox, che vengono bloccati dalla macchina e fermano il provino con due perni in corrispondenza dei due fori.

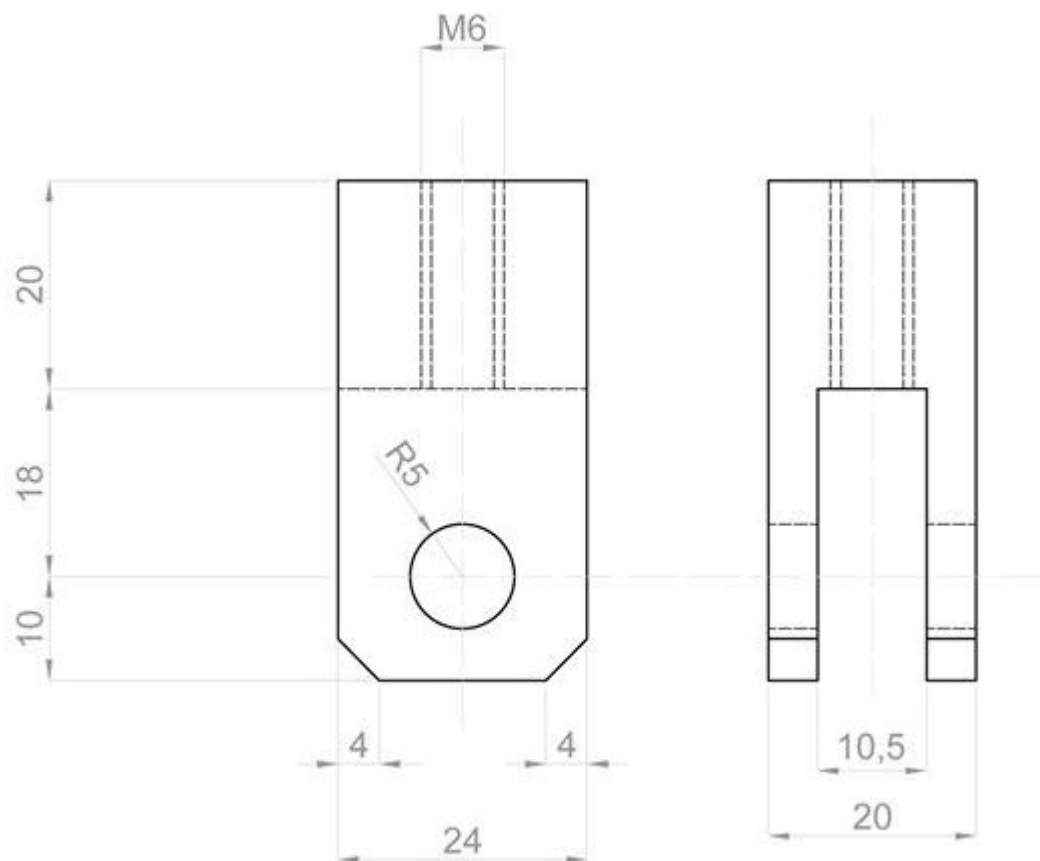


Fig. 32: *Disegno costruttivo degli afferraggi*

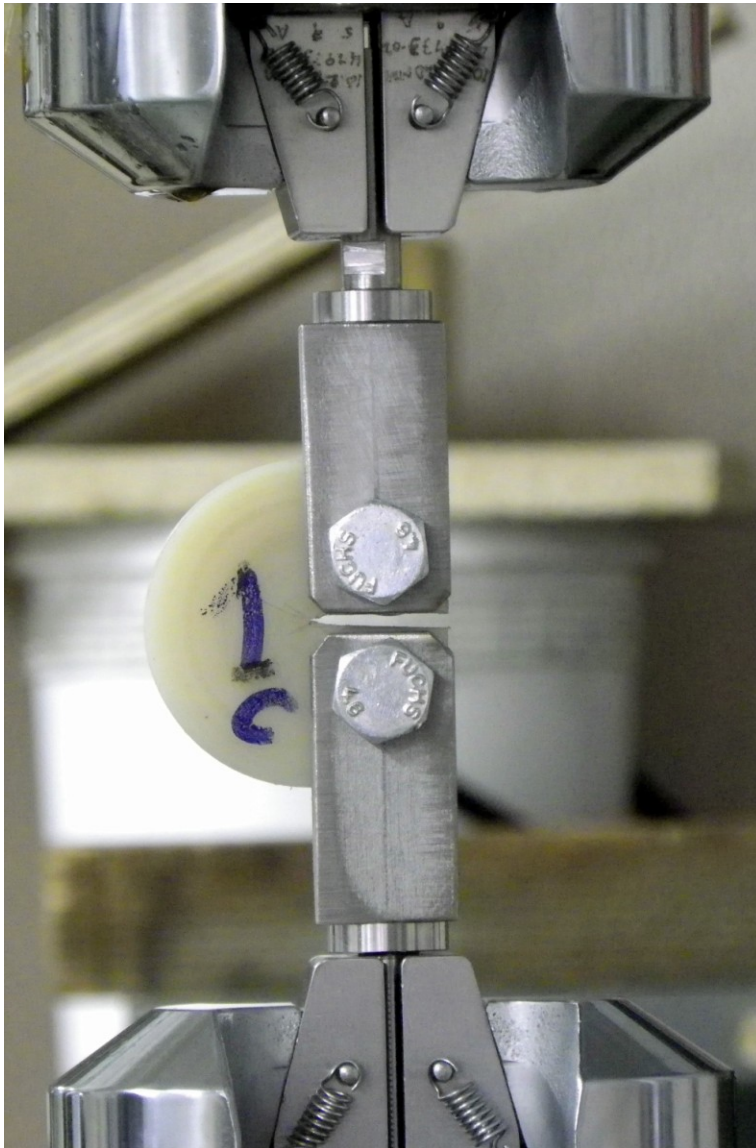


Fig. 33: *Fotografia del provino montato sulla macchina*

Per poter creare una precricca nel provino è stata fabbricata una lama; la base è spessa 1,4 mm, la punta 0,2 mm e la lunghezza è di 6 mm. La lunghezza dello strumento è maggiore, così da avere un'impugnatura e permetterne un utilizzo agevole, e la larghezza è molto maggiore dello spessore del provino. La precricca è necessaria per indirizzare la cricca che si andrà a formare, così da misurarla più agevolmente e soprattutto rendere le prove ripetibili e confrontabili. In questo modo, nei diversi provini ci si può aspettare di ottenere la cricca orientata sempre nella stessa direzione e di vederla partire dallo stesso punto. Inoltre, nel reale utilizzo del materiale è probabile la formazione di difetti sia durante la

lavorazione a macchina del pezzo che nella normale vita del dispositivo: la precricca permette di simulare anche queste condizioni.

4.2.2 Metodi sperimentali

Per prima cosa, ogni provino è stato intagliato per realizzare la precricca di profondità pari a 2 mm. Utilizzando la macchina di prova MTS si è montato il provino nell'afferraggio inferiore e la lama in quello superiore e si è impostato uno spostamento di 2mm, in questo modo si sono ottenute precricche identiche su tutti i provini. La profondità della precricca è stata scelta in base ai dati trovati in letteratura [38] e segue la norma ASTM E647 [37].

Successivamente sono state effettuate prove a fatica con profilo sinusoidale di frequenza 5 Hz e rapporto di carico $R = 0,1$ ($R = \text{carico minimo}/\text{carico massimo}$) con valori di sollecitazione nominale imposta come indicato in tabella (Tab.6); i provini sono stati portati a rottura.

Sforzo min (MPa)	Sforzo max (MPa)	Forza min (N)	Forza max (N)
0,22	2,2	57,2	572
0,24	2,4	62,4	624
0,26	2,6	67,6	676
0,28	2,8	72,8	728
0,3	3	78	780

Tab. 6: Sforzo nominale minimo e massimo nella prova ciclica, con i corrispondenti valori di forza minima e massima

Ogni 10000 cicli la macchina è stata fermata per permettere l'acquisizione delle immagini e misurare l'avanzamento della cricca. A tale scopo viene applicata sul provino una griglia con una risoluzione di 0,2 mm e si eseguono delle fotografie (4000x3000 pixels), fronte e retro, della cricca (Fig.34). Successivamente le fotografie dei provini sono elaborate in Autocad per permettere il confronto fra la griglia e la cricca. Ottenuta l'immagine in dimensioni corrispondenti a quelle reali, è stata misurata la cricca selezionando il punto iniziale e finale e scegliendo il comando distanza.



Fig. 34: Fotografia del provino con la griglia per la misurazione della cricca

5 RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Dipendenza dalla dose di irraggiamento

Per ogni dose di irraggiamento e per ogni sforzo applicato è stato calcolato l'avanzamento progressivo della cricca nel provino e il numero di cicli a rottura.

In tabella (Tab.7) il numero di cicli a rottura raggiunti dai provini irraggiati a dosi differenti e sottoposti a diverso sforzo massimo.

	Sforzo massimo				
	2,2 MPa	2,4 MPa	2,6 MPa	2,8 MPa	3 MPa
Non irraggiato	1593397	380000	58395	40475	23450
25 kGy	381380	62530	30975	11180	8850
50 kGy	81880	37995	15520	9430	6155
75 kGy	45415	27685	11505	6365	4170
100 kGy	42200	18170	6800	5830	4005

Tab. 7: Numero di cicli a rottura per le diverse dosi di irraggiamento e sforzo massimo applicato

Di seguito i grafici con i risultati (Fig.35-39); alcuni provini non sono presenti perché si è arrivati a rottura in un numero di cicli relativamente basso, non permettendo di acquisire sufficienti dati. Nonostante la norma [37] prescriva di rappresentare i dati in grafici $da/dN - \Delta K$, come si ritrova spesso in letteratura, qui si è optato per un altro tipo di presentazione per mettere meglio in luce le differenze fra le varie serie. I grafici sono suddivisi per dose di irraggiamento dei provini e riportano in ascissa il numero di cicli della prova a fatica e in ordinata l'ampiezza, in mm, della cricca, intesa come distanza fra il punto finale della

precricca e quello della cricca nel momento dell'acquisizione dell'immagine. Le serie rappresentano i dati ottenuti da provini testati a diverso sforzo (in legenda è riportato lo sforzo massimo applicato).

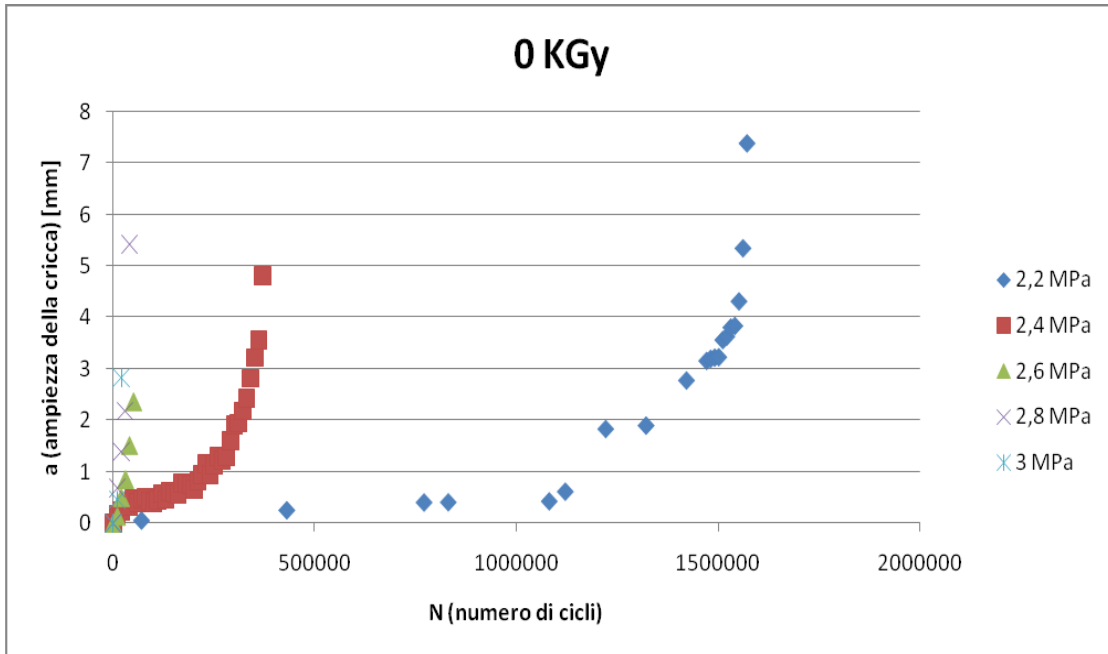


Fig. 35: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE non irradiato e testato a diversi livelli di sforzo massimo

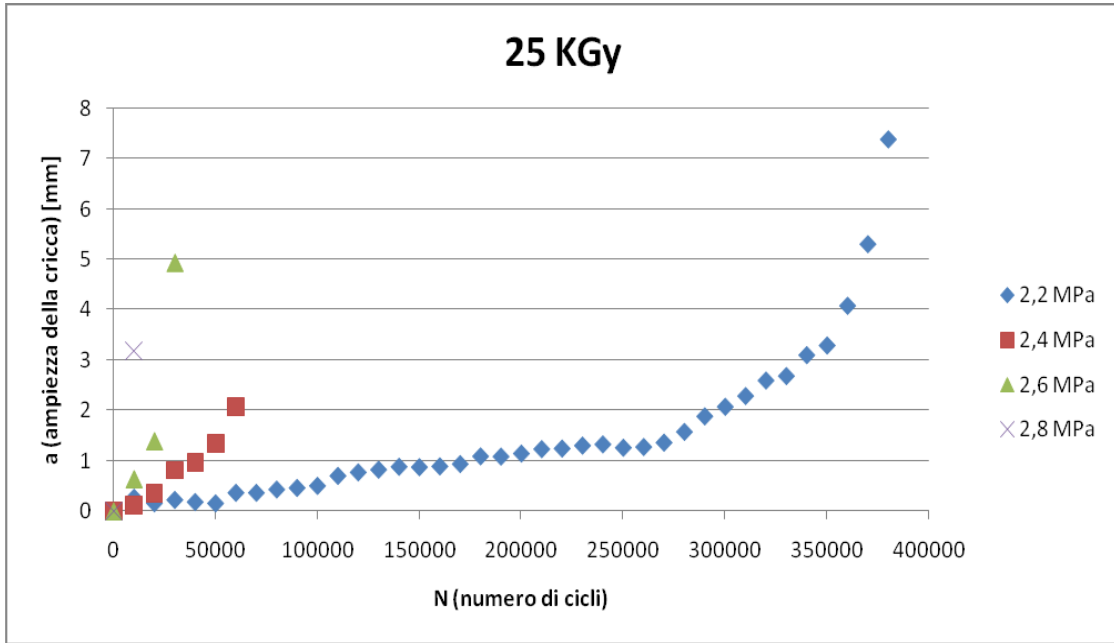


Fig. 36: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a 25 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo

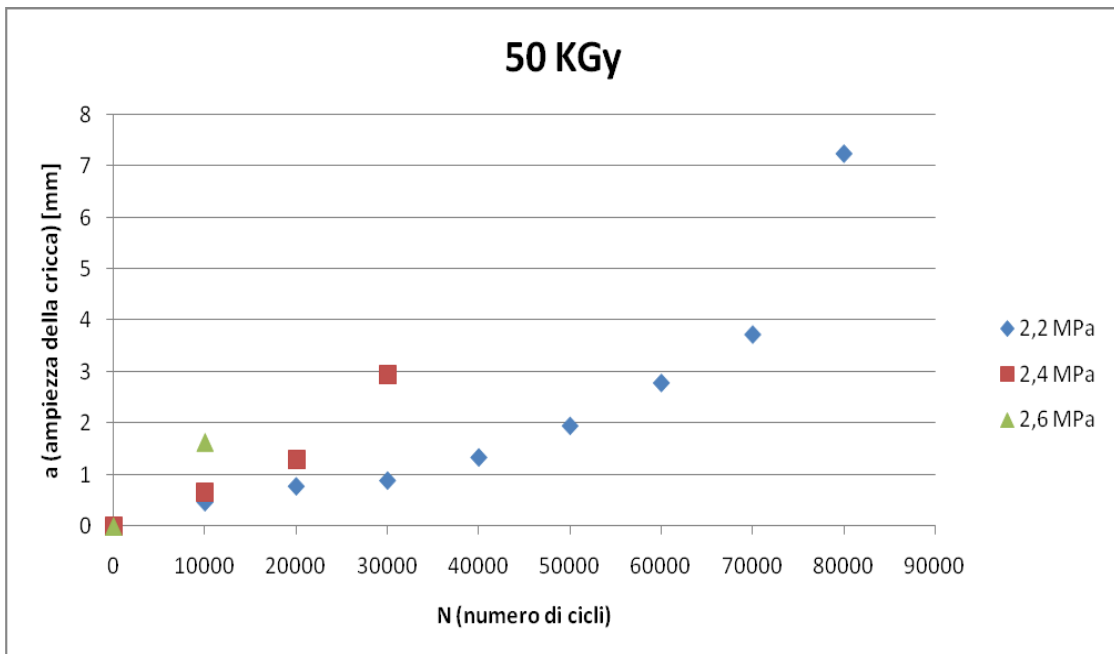


Fig. 37: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a 50 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo

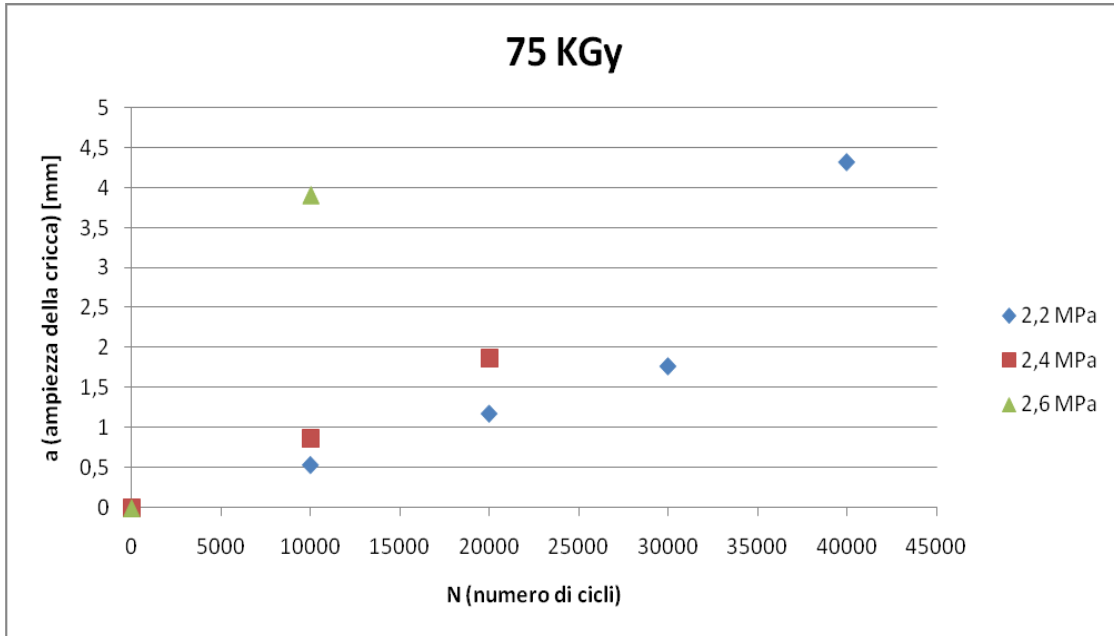


Fig. 38: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irraggiato a 75 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo

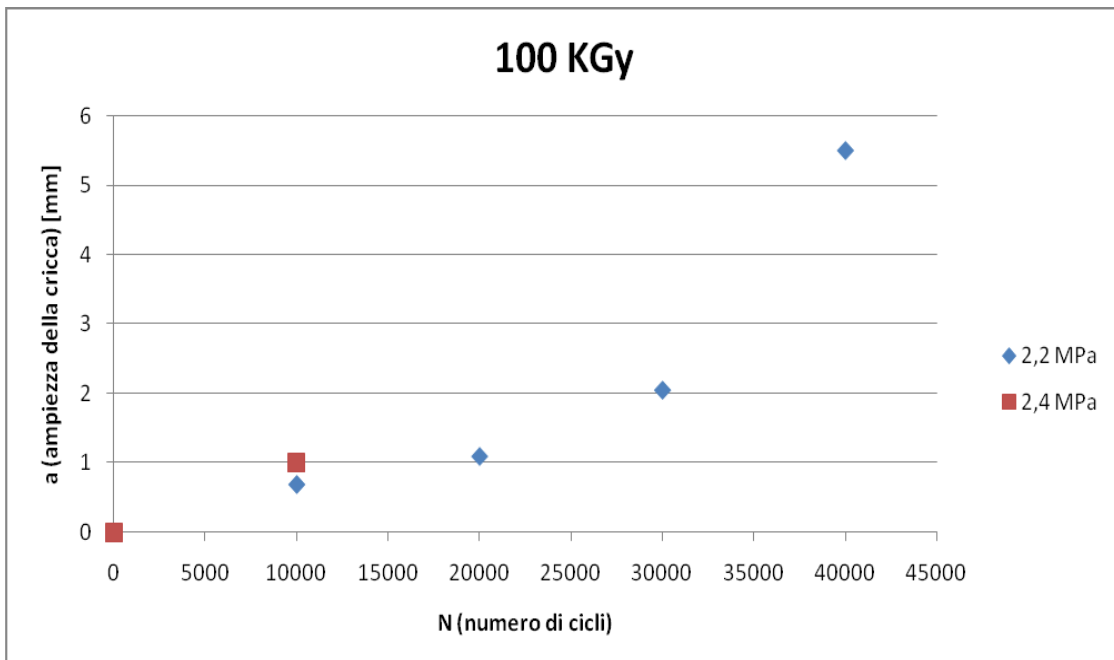


Fig. 39: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irraggiato a 100 kGy e testato a diversi livelli di sforzo massimo

Come ci si può aspettare, il numero di cicli a rottura decresce all'aumentare dello sforzo applicato.

5.2 Dipendenza dalla sollecitazione

Vengono presentati ora gli stessi risultati suddivisi per sollecitazione massima applicata (Fig.40-43); in ascissa è riportato il numero di cicli e in ordinata l'ampiezza della cricca, mentre in legenda le serie, che rappresentano i provini irraggiati a diverse dosi.

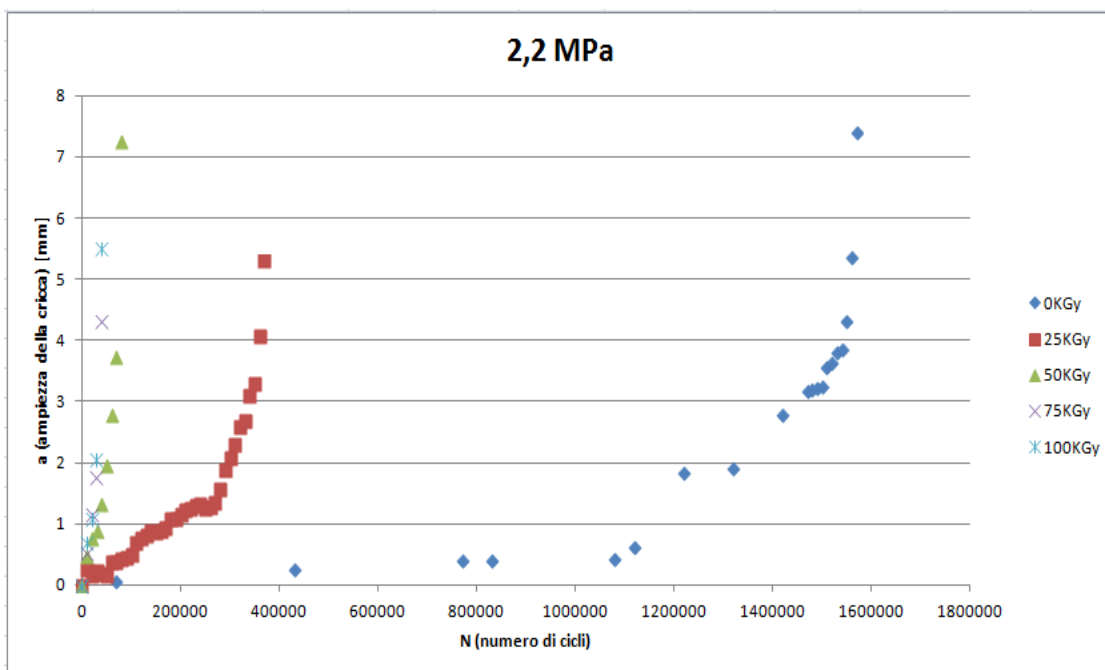


Fig. 40: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irraggiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,2 MPa

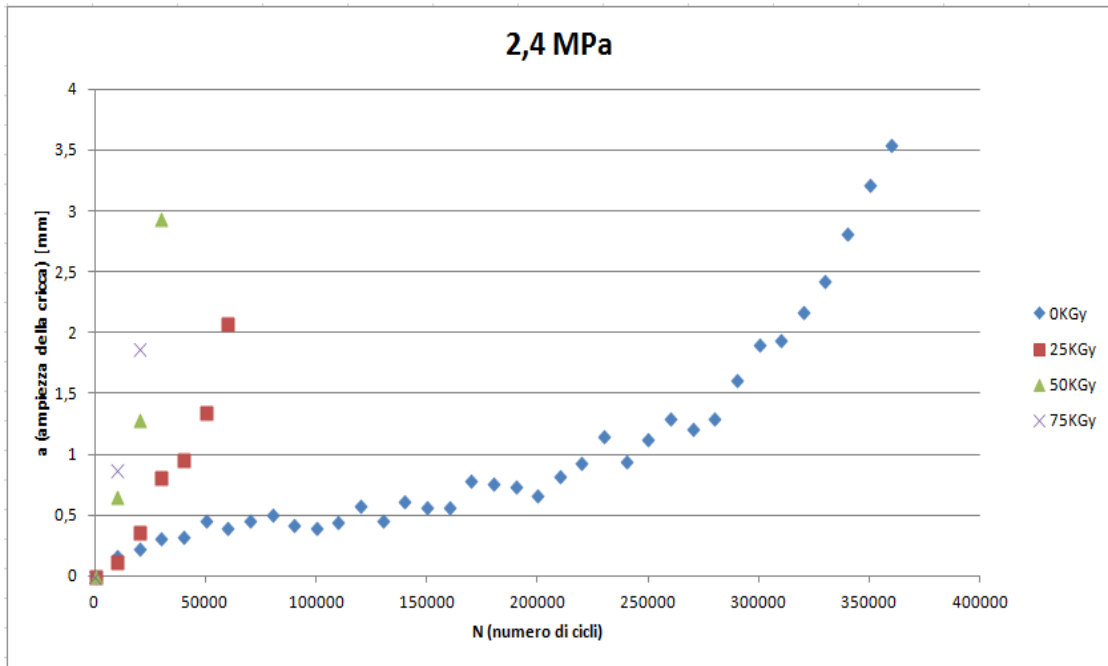


Fig. 41: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,4 MPa

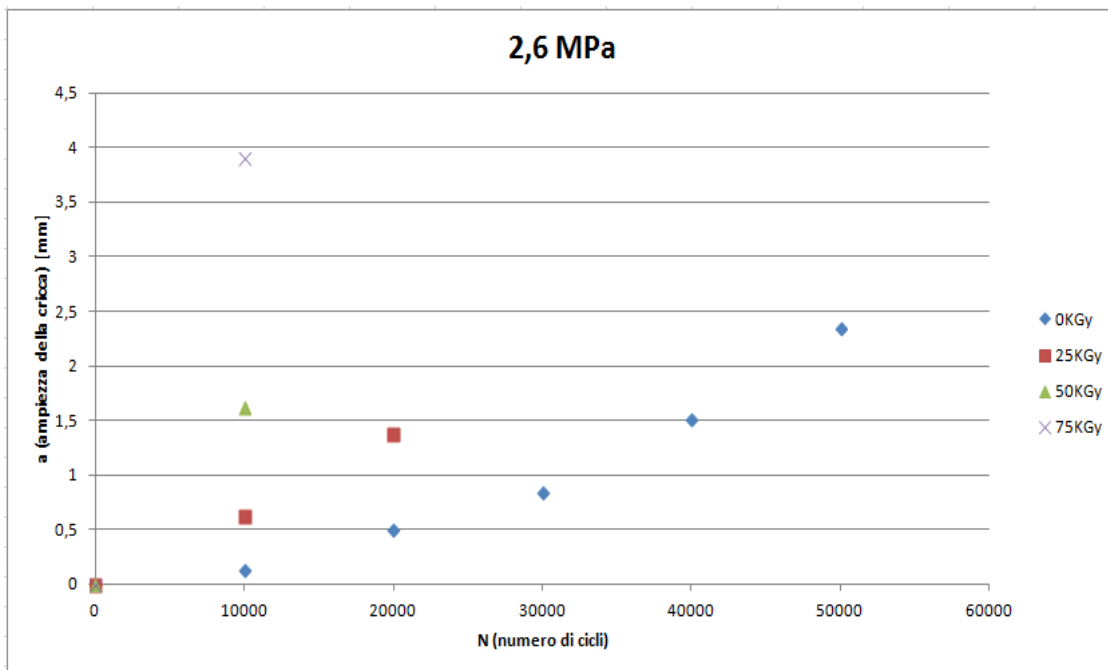


Fig. 42: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irradiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,6 MPa

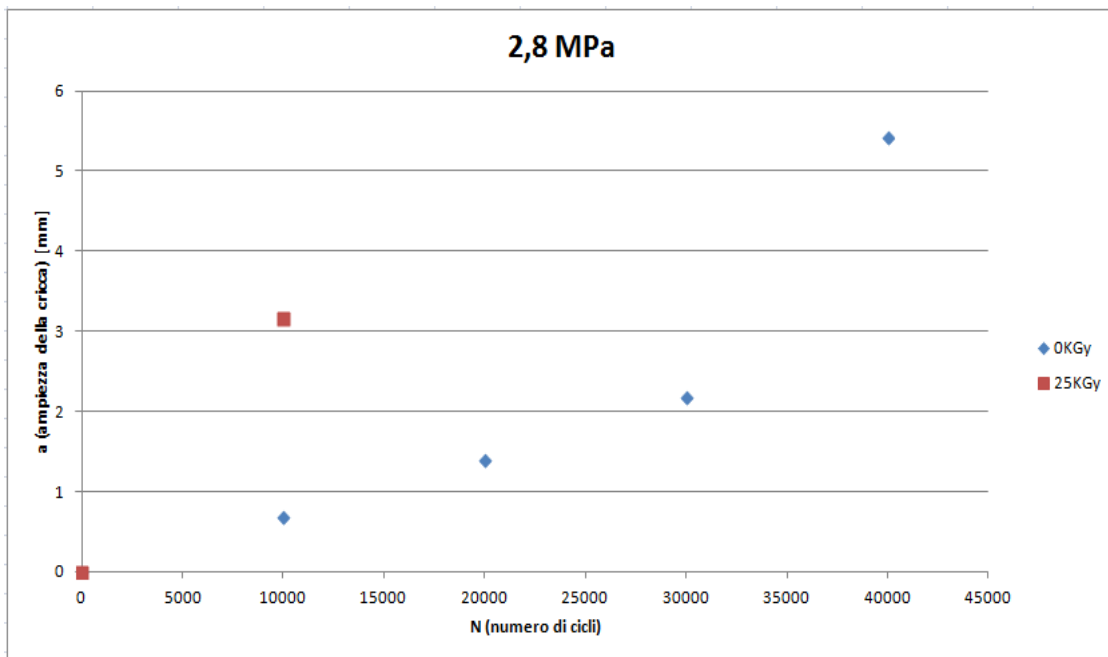


Fig. 43: Grafico numero di cicli – ampiezza progressiva della cricca per UHMWPE irraggiato a diverse dosi e testato ad uno sforzo massimo di 2,8 MPa

Si può notare che il numero di cicli a rottura dei provini sottoposti ad uno stesso sforzo diminuisce all'aumentare della dose di irraggiamento. Inoltre, intorno ad un'ampiezza della cricca di 1,5 mm la pendenza delle curve sembra aumentare in corrispondenza di un aumento della velocità di propagazione della cricca.

5.3 Curve di resistenza sforzo – cicli a rottura

Di seguito vengono riportati, su scala bilogarithmica, le curve di resistenza sforzo massimo – numero di cicli a rottura (Fig.44-48) con i risultati suddivisi per dose di irraggiamento: in ascissa si trova il logaritmo in base 10 del numero di cicli a rottura e in ordinata il

logaritmo in base 10 dello sforzo massimo. E' visualizzata anche una linea di tendenza lineare e la relativa equazione, con il valore R^2 .

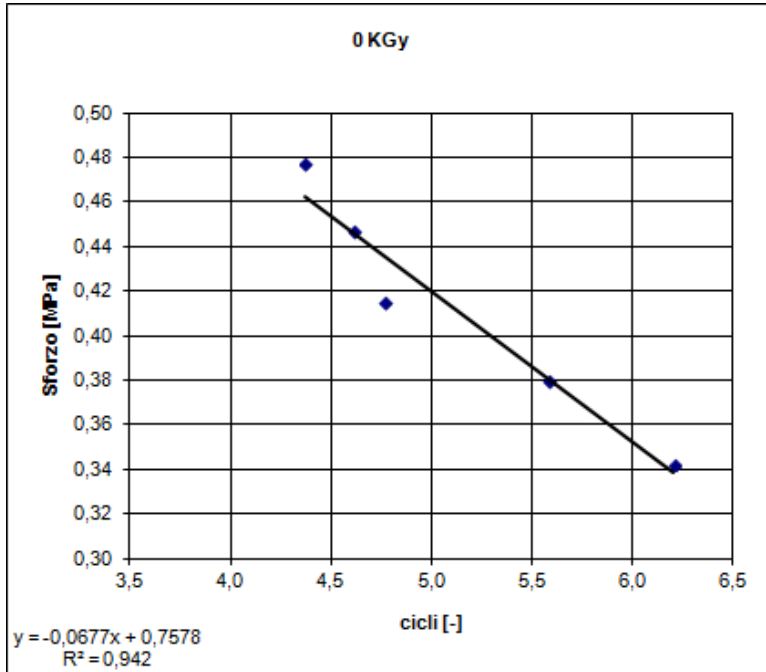


Fig. 44: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale non irraggiato, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2

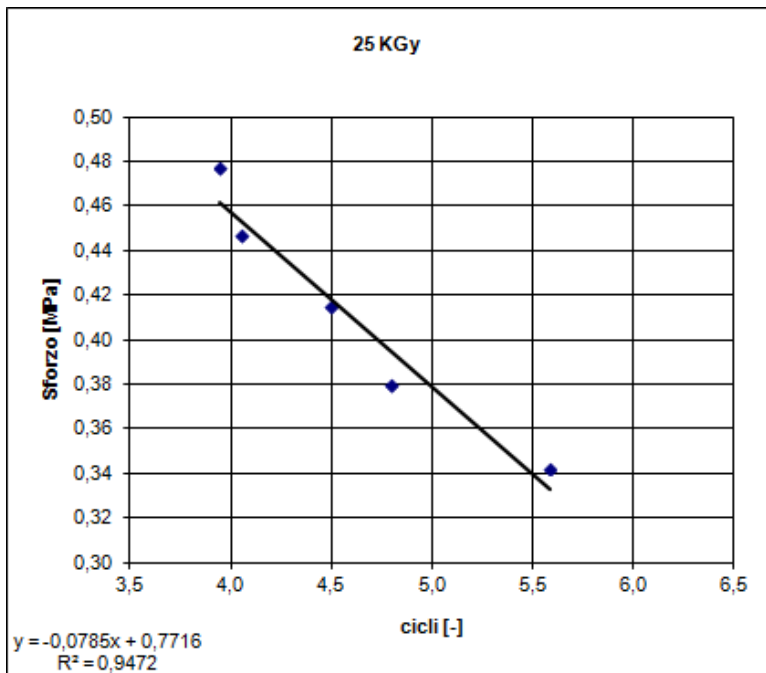


Fig. 45: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irraggiato a 25 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2

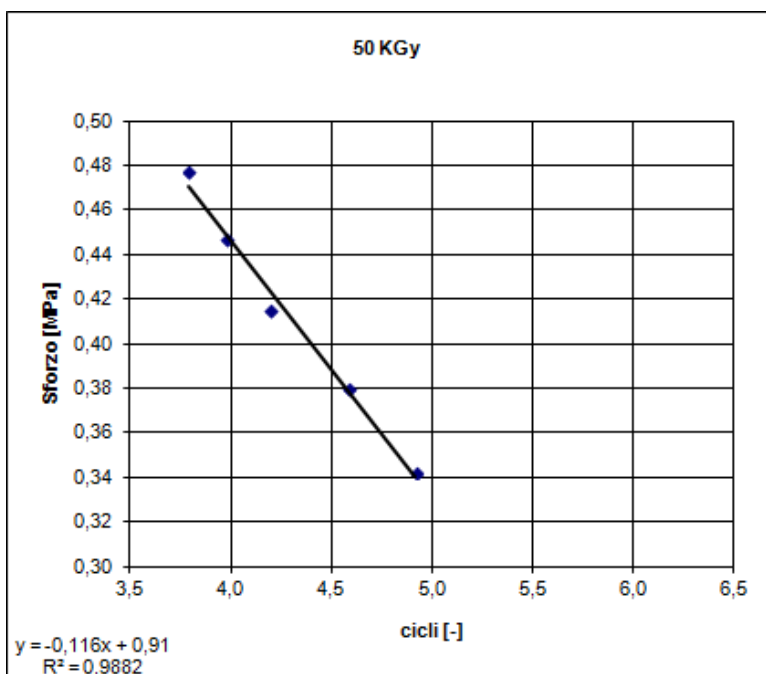


Fig. 46: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irraggiato a 50 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore

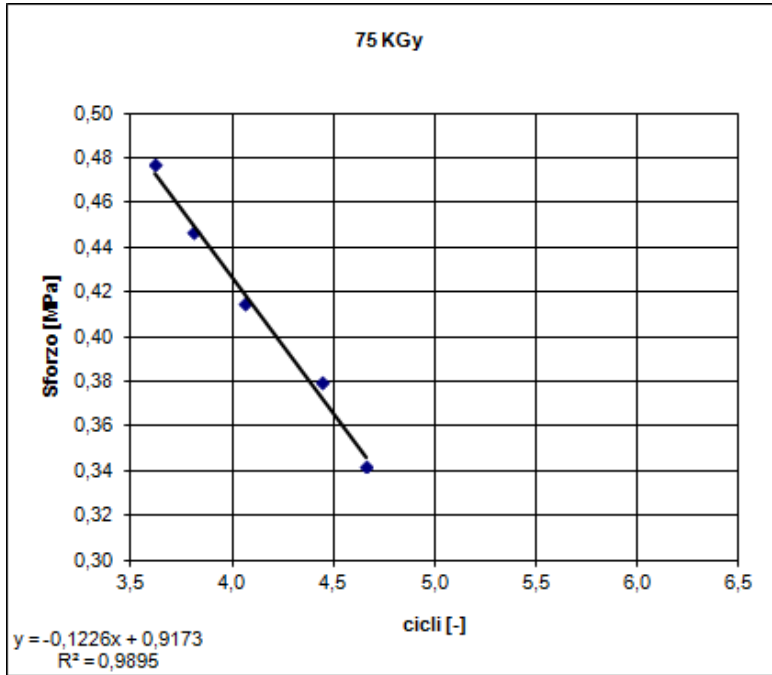


Fig. 47: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irraggiato a 75 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2

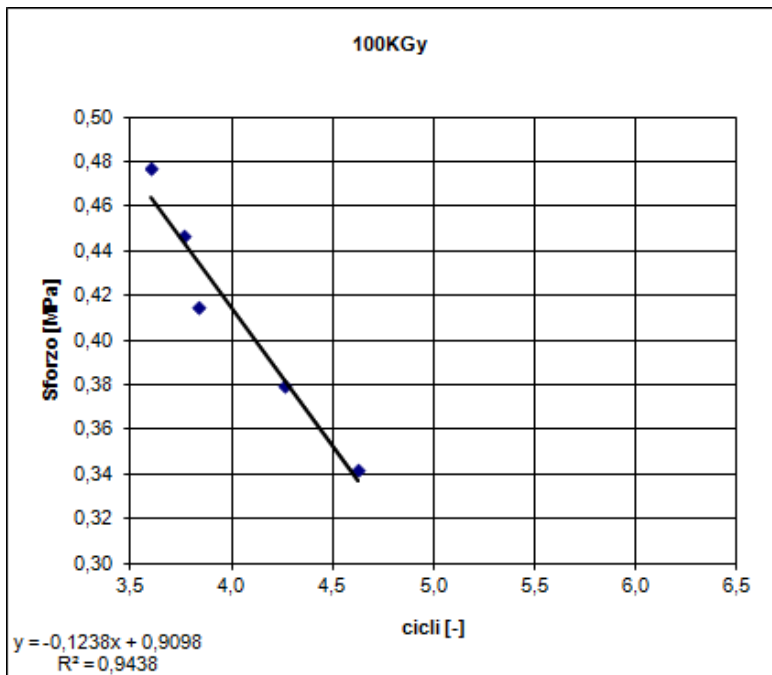


Fig. 48: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per il materiale irraggiato a 100 kGy, con linea di tendenza lineare, relativa equazione e valore R^2

Come si può notare dal valore R^2 (sempre maggiore di 0,94), i dati, su scala bilogarithmica, vengono correttamente interpolati da una retta.

5.4 Velocità di rottura a differenti dosi di irraggiamento

Di seguito il grafico logaritmico sforzo-numero di cicli a rottura che mette a confronto i vari materiali (Fig.49), quelli dei coefficiente angolare m (Fig.50) e l'intercetta q (Fig.51) delle rette ottenute e quello con i dati sulla concentrazione di radicali liberi (Fig.52).

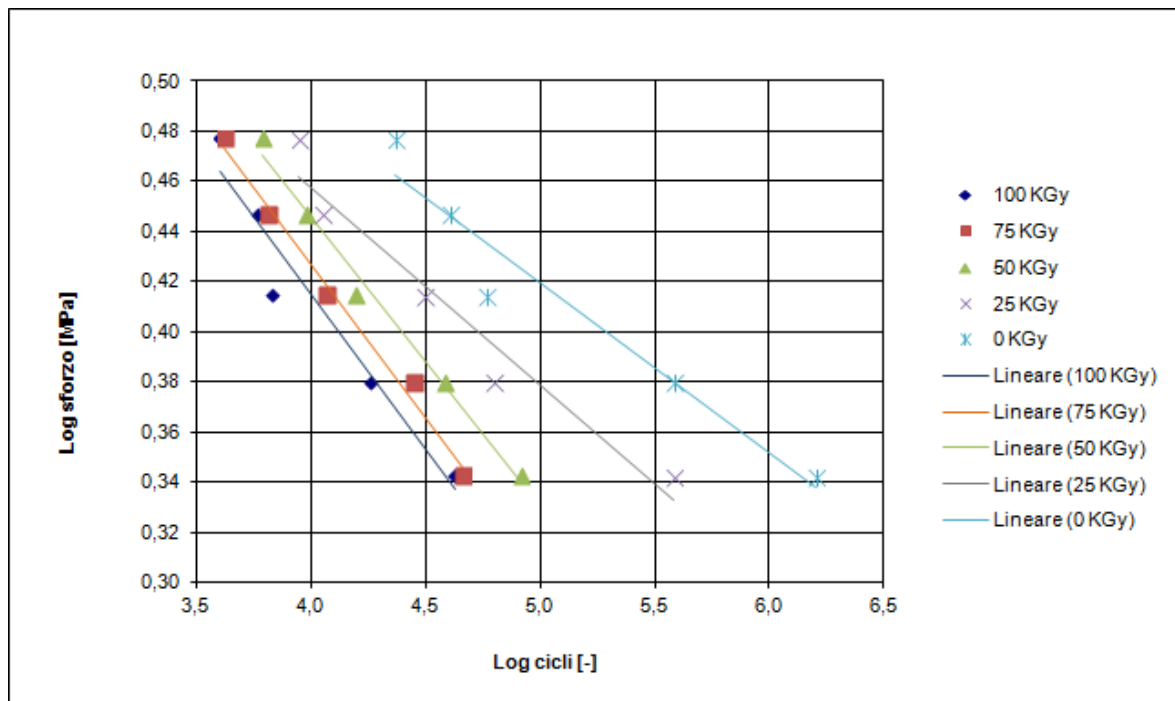


Fig. 49: Grafico bilogarithmico numero di cicli a rottura – sforzo massimo applicato, per materiali irraggiati a diverse dosi

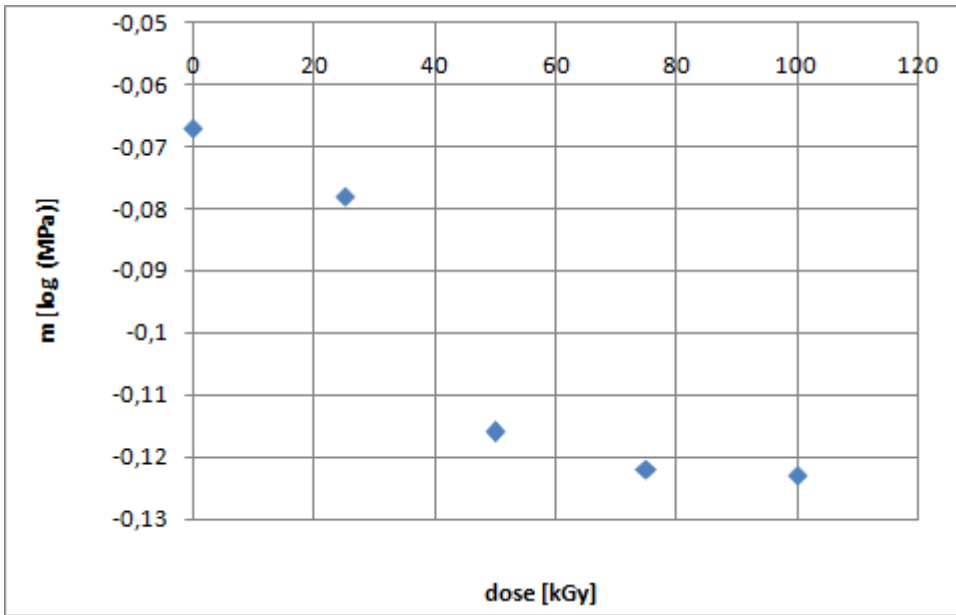


Fig. 50: Grafico dose di irraggiamento – coefficiente angolare (m) delle linee di tendenza lineari

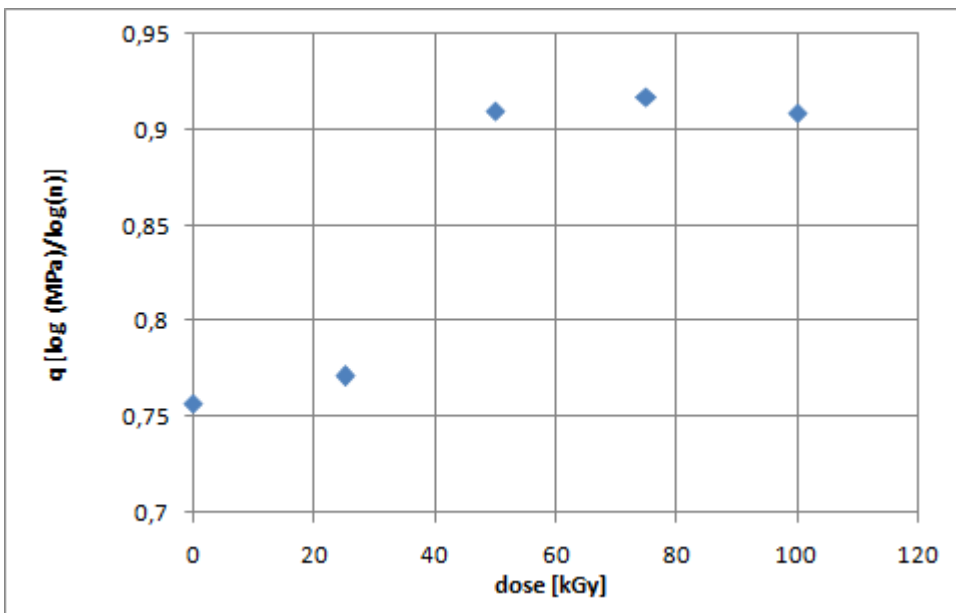


Fig. 51: Grafico dose di irraggiamento – intercetta (q) delle linee di tendenza lineari

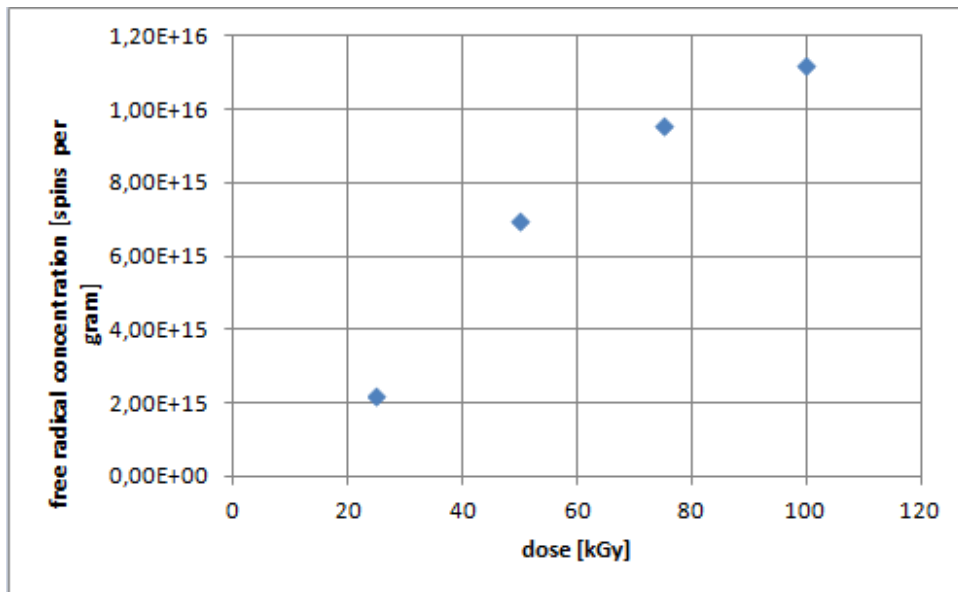


Fig. 52: Grafico dose di irraggiamento – concentrazione di radicali liberi (dati del fornitore)

Essendo i dati interpolati da rette, la relazione fra i logaritmi in base 10 di sforzo massimo e numero di cicli a rottura risulta:

$$(\text{Log sforzo}) = m \times (\text{Log cicli}) + q$$

Il coefficiente angolare m , moltiplicando il numero di cicli, è legato alla resistenza a fatica (maggiore il valore di m , minore il numero di cicli con cui si arriva a rottura, quindi m è un'espressione della resistenza a fatica) mentre il coefficiente q , che rimane nell'equazione anche in assenza di cicli, la resistenza statica. Per ottenere delle buone prestazioni dal materiale sono fondamentali entrambe, in quanto il cedimento può essere dovuto sia a forti sollecitazioni, anche se non ripetute, che ad una sollecitazione molto minore ma ciclica. Sia il coefficiente angolare che l'intercetta sono quindi desiderabili alti.

Si nota come il comportamento dei materiali si possa dividere in due gruppi: non irraggiato e 25 kGy contro 50, 75 e 100 kGy; a seconda di cosa si prende in considerazione, uno dei due gruppi di irraggiamento è da preferire all'altro ma, fatta questa distinzione, al loro interno la dose di irraggiamento risulta praticamente indifferente.

Per quanto riguarda la resistenza a fatica, questa è più alta per materiali non irraggiati o debolmente irraggiati (fino a 25 kGy) in corrispondenza dei quali la pendenza della retta è visibilmente minore. In studi precedenti [22], in assenza di vitamina E, è stato dimostrato che anche la sola sterilizzazione (condotta normalmente a 25 kGy) riduce la resistenza a fatica e l'invecchiamento ne amplifica l'effetto [23], mentre i risultati di questa ricerca evidenziano che nell'UHMWPE additivato con vitamina E la sterilizzazione a basse dosi non peggiora significativamente la resistenza a fatica.

Secondo il presente studio, la sterilizzazione a 25 kGy, rispetto al materiale non irraggiato, non influenza neanche la resistenza statica, mentre questa cresce invece in modo significativo a dosi più elevate, maggiori o uguali a 50 kGy.

L'evidenza sperimentale prova che il crosslinking in corrispondenza di alte dosi di irraggiamento abbassa la resistenza a fatica. Questo trova conferma in letteratura [24] ma, mentre secondo i risultati presentati in questo studio l'effetto sul materiale additivato con vitamina E non cambia al variare della dose di irraggiamento, in assenza di vitamina E la resistenza a fatica decresce all'aumentare della dose.

La concentrazione di radicali liberi cresce insieme alla dose di irraggiamento e, come riportato in letteratura [39], giustifica la riduzione della resistenza a fatica.

Il numero di cicli a rottura effettivo, molto superiore per un irraggiamento assente o basso, insieme alla concentrazione di radicali liberi, suggerisce di tenere maggiormente in considerazione la resistenza a fatica e preferire una bassa dose di irraggiamento. Sarebbe comunque opportuno trovare un compromesso fra resistenza statica e a fatica, ma senza discostarsi troppo dalla normale dose di sterilizzazione.

6 CONCLUSIONI

Da studi precedenti [20] è noto che il grado di reticolazione, la cristallinità e la temperatura di fusione dell'UHMWPE additivato con vitamina E risultano paragonabili a quelli ottenuti con reticolazione e stabilizzazione termica. La stabilità ossidativa migliora sensibilmente con l'aggiunta di α -tocoferolo. Prove di small punch mostrano che la duttilità del materiale diminuisce a seguito di irraggiamento e stabilizzazione termica, mentre non è influenzata dal trattamento con vitamina E, così come il lavoro a rottura. Solamente i test di usura pin-on-disk privilegiano l'irraggiamento e la stabilizzazione termica rispetto all'utilizzo di vitamina E, la quale riduce comunque il tasso di usura rispetto al materiale vergine. La presenza di vitamina E quindi migliora, in generale, le proprietà del materiale rispetto all'irraggiamento seguito da stabilizzazione termica.

Nel presente lavoro di tesi è stato investigato l'effetto sulla resistenza a fatica di differenti dosi di irraggiamento (assente, 25, 50, 75 e 100 kGy) su polietilene ad altissimo peso molecolare additivato con vitamina E allo 0,1% in peso. A questo scopo sono state effettuate prove cicliche con profilo sinusoidale di frequenza 5 Hz e rapporto di carico $R=0,1$ e ogni 10000 cicli è stato misurato l'avanzamento progressivo della cricca.

I risultati hanno dimostrato che le differenze di comportamento riguardo la resistenza a fatica in presenza di vitamina E risultano apprezzabili solo confrontando due gruppi di irraggiamento: inferiore a 25 kGy oppure superiore a 50 kGy. In assenza di irraggiamento o con basse dosi (compresa quella di sterilizzazione) la resistenza a fatica è migliore rispetto a quella riscontrata nel materiale irraggiato a dosi alte.

La resistenza statica migliora in corrispondenza di alte dosi di irraggiamento ma non è influenzata dalla sterilizzazione (25 kGy).

In assenza di vitamina E, altri studi [22, 23, 26] mostrano che la resistenza a fatica è compromessa dalla sterilizzazione, dal crosslinking e dall'invecchiamento.

Il confronto con questi studi evidenzia quindi che la presenza di α -tocoferolo migliora il comportamento a fatica.

In particolare, visti i risultati del presente lavoro, la dose di irraggiamento ottimale per UHMWPE additivato con vitamina E risulta essere quella di sterilizzazione (cioè 25 kGy).

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Tanzi MC., “Fondamenti di bioingegneria chimica: non solo biomateriali”, Pitagora Editrice, Bologna, 2006
- [2] Pietrabissa R., “Biomateriali per protesi e organi artificiali”, Patron Editore, Bologna, 1996
- [3] Costa L., Brach del Prever E.M.; “UHMWPE for arthroplasty”, Turin, Italy. Ed.Minerva Medica, 2000
- [4] DIN 58834:1979-06 Implants for surgery; ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) moulding materials, technical specifications
- [5] ISO 5834-1:2005 Implants for surgery -- Ultra-high-molecular-weight polyethylene -- Part 1: Powder form
- [6] ASTM F648 Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Powder and Fabricated Form for Surgical Implants
- [7] Pietrabissa R., Villa T., Progettazione di endoprotesi, lezioni 4 e 5, (2010)
- [8] Kurtz S. (ed) (2009) UHMWPE biomaterials handbook. London, Elsevier
- [9] L. Costa, E.M. Brach, P. Bracco, M.P. Luda., “Stabilisation of UHMWPE with Vitamin E”, Dipartimento di Traumatologia, Ortopedia e Medicina del lavoro, Università di Torino 2005
- [10] Lewis G., Properties of crosslinked UHMWPE. Biomaterials, 2001; (22) 371- 401

- [11] Muratoglu, Bragdon, O'Connor, Jasty, Harris, Gul, Mc Garry. Unified wear model for highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylenes. *Biomaterials*, 1999; (20) 1463-70
- [12] Kurtz, Villaraga, Herr, Bergstrom, Rimnac, Edidin. Thermomechanical behaviour of virgin and highly crosslinked UHMWPE used in total joint replacements. *Biomaterials*, 2002; (23) 3681-3697
- [13] Gencur, S., Rimnac, C., et al., 2006. "Fatigue crack propagation resistance of virgin and highly crosslinked, thermally treated Ultrahigh molecular weight polyethylene". *Biomaterials* 27 (8), 1550–1557
- [14] Bracco P., Oral E., "Vitamin E-stabilized UHMWPE for Total Joint Implants - A Review", (2011) 469:2286–2293
- [15] Furmanski J. Mechanistic and Clinical Aspects of Fatigue of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene [dissertation]. Berkeley, CA: University of California, Berkeley; 2008
- [16] Oral E, Wannomae KK, Hawkins NE, Harris WH, Muratoglu OK. α -Tocopherol doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear. *Biomaterials*. 2004;25:5515–5522
- [17] Muratoglu OK, Bragdon CR, O'Connor DO, Jasty M, Harris WH. 1999 HAP Paul Award. A novel method of crosslinking UHMWPE to improve wear, reduce oxidation and retain mechanical properties. *J Arthroplasty*. 2001;16:149–160
- [18] Muratoglu OK, Bragdon CR, O'Connor DO, Perinchief RS, Estok DM, Jasty M, Harris WH. Larger diameter femoral heads used in conjunction with a highly cross-linked ultra-high molecular weight polyethylene: a new concept. *J Arthroplasty*. 2001;16(8 Suppl):24–30

- [19] Wolf C, Lederer K, Muller U. Tests of biocompatibility of α -tocopherol with respect to the use as a stabilizer in ultrahigh molecular weight polyethylene for articulating surfaces in joint endoprostheses. *J Mater Sci Mater Med.* 2002;13:701–705
- [20] Ferroni D., PhD “Cross-linked Polyethylene for Orthopaedic Applications: Analysis of Physical and Doping Treatments for Enhancing the Performance”, 2011
- [21] Manes A., *Costruzione di machine*, lezione 8, (2012)
- [22] Pruitt L, Ranganathan R., “Effect of sterilization on the structure and fatigue resistance of medical grade UHMWPE”, 1995
- [23] Baker D.A., Hastings R.S., Pruitt L., “Compression and tension fatigue resistance of medical grade ultra high molecular weight polyethylene: the effect of morphology, sterilization, aging and temperature”, 2000
- [24] Baker D.A., Bellare A., Pruitt L., “The effects of degree of crosslinking on the fatigue crack initiation and propagation resistance of orthopedic-grade polyethylene”, 2002
- [25] Oral E., Wannomae K.K., Hawkins N., Harris W.H., Muratoglu O.K., “ α -Tocopherol-doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear”, 2004
- [26] Gencur S.J., Rimnac C.M., Kurtz S.M., “Fatigue crack propagation resistance of virgin and highly crosslinked, thermally treated ultra-high molecular weight polyethylene”, 2006
- [27] Oral E., Godleski Beckos C.A., Lozynsky A.J., Malhi A.S., Muratoglu O.K., “Improved resistance to wear and fatigue fracture in high pressure crystallized vitamin E-containing ultra-high molecular weight polyethylene”, 2009
- [28] Shibata N., Tomita N., “The anti-oxidative properties of α -tocopherol in γ -irradiated UHMWPE with respect to fatigue and oxidation resistance”, 2005

[29] ASTM F2102, Standard Guide for Evaluating the Extent of Oxidation in Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants

[30] ASTM F2381, Standard Test Method for Evaluating Trans-Vinylene Yield in Irradiated Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants by Infrared Spectroscopy

[31] ASTM F2214, Standard Test Method for In Situ Determination of Network Parameters of Crosslinked Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)

[32] ASTM F2625, Standard Test Method for Measurement of Enthalpy of Fusion, Percent Crystallinity, and Melting Point of Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene by Means of Differential Scanning Calorimetry

[33] ASTM D3418, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry

[34] ISO 527, Plastics - Determination of tensile properties

[35] ASTM F648, Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Powder and Fabricated Form for Surgical Implants

[36] ASTM F2183, Standard Test Method for Small Punch Testing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Used in Surgical Implants

[37] ASTM E647, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates

[38] Varadarajan R., Rimnac C.M., "Compliance calibration for fatigue crack propagation testing of ultra high molecular weight polyethylene", *Biomaterials* 27 (2006) 4693–4697

[39] Bell C. J. et al., "Effect of oxidation on delamination of ultrahigh-molecular-weight polyethylene tibial components", *The journal of arthroplasty* Vol. 13 No. 3, 1998