

## CARACTERIZACIÓN DEL PEUAPM IRRADIADO CON RAYOS GAMMA, ALMACENADO EN VITAMINA E Y TRATADO TÉRMICAMENTE

ERNESTO DAVIDSON <sup>1\*</sup>, JACOBO REYES-ROMERO <sup>1</sup>, DELFÍN MORONTA <sup>2</sup>, GEMA GONZÁLEZ <sup>3</sup> Y OTHMAN FALCÓN <sup>4</sup>

<sup>1</sup>Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.  
Los Chaguaramos, Caracas 1041 A, Venezuela.

<sup>2</sup>Escuela de Física, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, Venezuela.

<sup>3</sup>Escuela de Física, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, Venezuela, e IVIC, Laboratorio de Ciencia de los Materiales, Departamento de Ingeniería III, Altos de Pipe, Edo Miranda Venezuela.

<sup>4</sup>Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, UCV. Los Chaguaramos, Caracas.

\*Email: davissonher@yahoo.com

Recibido: octubre de 2008

Recibido en forma final revisado: mayo de 2011

### RESUMEN

La presente investigación tiene como propósito caracterizar el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM-Gur-1050) irradiado a 100 y 50 kGy en atmosfera de argón a 25°C a una velocidad de 4,8 kGy/h, almacenado en vitamina E a la concentración de 0,1wt% y posterior tratamiento térmico (la muestra que fue irradiada a 100kGy es la que fue recocida a 120°C y la que fue irradiada a 50kGy es la que fue refundida a 140°C), con el fin de mejorar las propiedades para su utilización en ortopedia. Las reacciones de entrecruzamiento fueron las que ocurrieron en mayor grado, siendo este efecto más pronunciado en la muestra que fue refundida a 140°C. También esta muestra evidenció mayor dureza y resistencia al desgaste, no presentó cambios significativos en los valores de la resistencia a la compresión; en cambio, exhibió una disminución del 10% en el módulo de Young. El análisis mediante FTIR muestra una menor relación de grupos carbonilos en relación con grupos transvinilénos. No se evidenció la presencia de ninguna especie oxidante a través de las espectroscopias de UV cercano y RES. De estos resultados se infiere que el PEUAPM refundida a 140°C, resultaría el más apropiado para el diseño y fabricación de las prótesis porque contribuiría a que el implante tenga una mayor duración.

*Palabras clave:* PEUAPM, Irradiación gamma, Tratamiento térmico, Vitamina E, Grado de entrecruzamiento.

## CHARACTERIZATION OF UHMWPE IRRADIATED WITH GAMMA RAYS, STORED IN E VITAMIN AND THERMALLY TREATED

### ABSTRACT

The present investigation has the purpose of characterize the ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE-Gur-1050), irradiated at 100 and 50 kGy in argon atmosphere at 25°C, and at a rate of 4.8 kGy/h; After that, they were stored in vitamin E at a concentration of 0.1 wt%. In order to obtain better properties for the use in orthopedics, the samples irradiated at 100 kGy where annealing at 120°C and the ones at 50 kGy at 140°C. The crosslinking predominant reactions, in the case of 140°C remelting temperature, has a greater effect than at 120°C, showing also greater hardness and resistance to compression, In spite of that they showed a 10% decreasing in the Young module. The FTIR analysis shows a lesser relation of carbonyl groups, related to the transvinilidenes groups. It was not found the presence of oxidant species by means of UV and ESR spectroscopy. From the results, can be inferred that the UHMWPE, remelted at 140°C is more appropriated for the design and manufacturing of prosthesis due to its longer lifespan.

*Keywords:* UHMWPE, Gamma irradiation, Thermal treatment, Vitamin E, Crosslinking.

### INTRODUCCIÓN

El PEUAPM es uno de los materiales ampliamente utilizado en aplicaciones médicas, principalmente en ortopedia.

Esto se debe a su inocuidad en el tejido vivo, sus excelentes propiedades mecánicas y su resistencia a la oxidación en atmósfera inerte. No obstante, el problema principal presente en este material, lo constituye la formación de detritus

y osteólisis postoperatoria, que trae como consecuencia la pérdida aséptica del implante, causantes de infecciones y enfermedades en los pacientes (Wang *et al.* 2006).

Las radiaciones ionizantes inducen mecanismos de entrecruzamiento y escisión de cadena en los polímeros. Estos mecanismos entran en competencia durante la esterilización, el almacenamiento y el tiempo de uso del implante tisular. El predominio de uno u otro mecanismo depende de la atmósfera de irradiación presente, el uso de sustancias antioxidantes y los tratamientos térmicos empleados (Kim *et al.* 2006; Oral *et al.* 2004).

A los fines de solucionar estos problemas, muchas investigaciones se han centrado en buscar métodos de esterilización efectivos. La utilización de las radiaciones ionizantes como agente esterilizante en atmósfera inerte, el uso de antioxidantes naturales como la vitamina C y la vitamina E, los tratamientos térmicos de recocido y refundido, se han usado frecuentemente con la finalidad de reducir los procesos de oxidación en el PEUAPM, que se producen durante la esterilización, almacenamiento y utilización como componente postoperatorio en ortopedia (Ikada *et al.* 1999) El uso de irradiaciones a 25 kGy (dosis de esterilización nominal) y a dosis mayores con rayos gamma en presencia de vitamina E, ha logrado modificar la estructura cristalina del material, alcanzando niveles de entrecruzamiento que inducen una reducción en los niveles de oxidación del polímero (Ikada *et al.* 1999; Oral *et al.* 2007), aumentando la vida media del implante.

El uso de tratamientos térmicos de recocido y refundido, minimiza la formación de radicales libres y ha resultado exitoso para mejorar la resistencia a la oxidación del PEUAPM y reducir el inicio de fallas por fatiga que causan la falla aséptica de la prótesis por desgaste. (Kim *et al.* 2006; Gencur *et al.* 2005; Puértolas *et al.* 2006).

El mecanismo que permite a la vitamina E prevenir las cascadas de oxidación, se basa en la abstracción de un hidrógeno del grupo fenol del  $\alpha$ -tocoferol por parte de los radicales alquilo y o alilo, que se generan por efecto de la irradiación con rayos gamma. Esta reacción produce la formación del radical fenoxi, que es estéricamente impedido y por lo tanto muy estable, motivo por el cual permanece dentro del polímero, deteniendo los procesos de peri-oxidación (Costa *et al.* 2005).

Por lo tanto, el presente estudio tiene como propósito caracterizar el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM-Gur-1050) sometido a radiación gamma a la dosis de 100 kGy en atmósfera de argón a 25°C a una velocidad de 4,8 kGy/h, almacenado en vitamina E a la concentración

de 0,1wt% y posterior tratamiento térmico (la muestra irradiada a 100 kGy fue recocida a 120°C y la muestra que fue irradiada a 50 kGy fue refundido a 140°C) con el fin de mejorar las propiedades para su utilización como componente postoperatorio en ortopedia (Ikada *et al.* 1999).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la presente investigación se utilizaron barras cilíndricas de PEUAPM-Gur-1050 de diámetro 3,81cms y peso molecular promedio  $M_w = 6 \times 10^6$  g/mol, suministrada por Westlake Plastics Company, USA.

Los cilindros fueron cortados en diferentes dimensiones, dependiendo del ensayo que se iba a realizar, e irradiados con rayos gamma en atmósfera de argón a temperatura ambiente (24°C) a 50 kGy y 100 kGy, a una tasa de dosis de 4,8 kGy/h, provenientes de una fuente de  $^{60}\text{Co}$ , perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Inmediatamente, después de la radiación con rayos gamma, se utilizó DL  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E) al 0,1wt% como sustancia almacenadora de las muestras de PEUAPM-Gur-1050 de grado médico, esto se realizó en ausencia de luz por 21 días. La concentración del principio activo de la vitamina E, suministrada por la empresa manufacturera, fue verificada mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

Posteriormente, la muestra que fue irradiada a 100 kGy fue recocida a 120°C, y la que fue irradiada a 50 kGy fue refundida a 140°C; para ello fueron colocadas en un sistema abierto conformado por un beaker-termocupla-controlador de temperatura, calentando las muestras desde 25°C hasta 120°C, para el recocido y de 25°C a 140°C, para el refundido (la variación de temperaturas fue de  $\pm 1^\circ\text{C}$ ), con agitación constante a 60 rpm. Al estabilizarse la temperatura a 120°C y 140°C, se realizaron los tratamientos térmicos de recocido y refundido respectivamente, por un periodo de 2 horas, dejándose luego enfriar, en la oscuridad, hasta la temperatura ambiente (24°C).

Seguidamente las muestras de PEUAPM-Gur-1050, se analizaron mediante la determinación del grado de entrecruzamiento, las propiedades de resistencia a la compresión, la dureza, las propiedades de desgaste, la técnica de DSC, el análisis espectroscópicos de FTIR (infrarojo con transformada de Fourier), el UV cercano (ultravioleta cercano UV) y RES (resonancia electrónica de spin).

El análisis del grado de entrecruzamiento se realizó en la empresa INGEOMIN, siguiendo las especificaciones indicadas en la norma ASTM-D-2765-68. El ensayo se realizó

mediante la extracción con xileno a ebullición (144°C), utilizando un sistema conformado por seis planchas de calentamiento con 6 beakers, cada uno con 200 ml de xileno. Al montaje se le incorporó un sistema de enfriamiento con reflujo de agua con el fin de evitar la evaporación del xileno y en el se suspendieron las muestras a ensayar. El análisis se realizó durante un período de doce horas continuas. Luego se extrajo el polímero del balón y se secó la muestra en una estufa a 150°C, pesándose nuevamente. El ensayo se realizó por triplicado.

Las propiedades de compresión se realizaron mediante el procedimiento de la norma ASTM D-785-03, utilizando una prensa manual, adaptada a una galga HP-7DCDT-500 y una celda de carga HBM U2B, conectada a una tarjeta SC-2043-SG. El factor de calibración del equipo fue de 3.89933. Las condiciones en las cuales se realizaron los ensayos fueron: velocidad de la máquina igual a 1,3 mm/min; carga aplicada de 1.600 Kgf, diámetro de la muestra de 31,80 mm, y a la temperatura de 24°C. Cada punto experimental para los ensayos de compresión, corresponden a una media de 10 muestras ensayadas. Los ensayos se realizaron en el Instituto de Materiales y Modelos Estructurales (IMME) de la UCV.

Las propiedades mecánicas de desgaste, se determinaron usando un equipo de tribología marca CSEM, modelo Tribometer, constituido el par tribológico por esferas de 6 mm de carburo de tungsteno (metal) y cilindros de PEUAPM de 1,5 mm de espesor y 38 mm de diámetro. El ensayo se llevó a cabo según el procedimiento de la norma ASTM-G-77. Las condiciones del ensayo fueron las siguientes: carga aplicada 10 Nw, radio 12 mm y un número de revoluciones de 5306 a 400 rpm, velocidad del disco de 50 cm/s, la distancia recorrida para cada espécimen fue de 400 m, la humedad fue de 80% a temperatura ambiente, RT= 24°C. El análisis se realizó por triplicado. Previamente a los ensayos de desgaste, se determinó la rugosidad de las muestras, en donde todos los valores estuvieron por debajo de los 0,8 µm, el cual es requerido por la norma ASTM-G-77.

El análisis de dureza se realizó siguiendo el protocolo de la norma ASTM-D-785-03, utilizando un equipo Wilson Rockwell Hardness Tester, Serie, Modelo 504-T, Serial 82887901 indentador Rockwell Escal R, perteneciente a la empresa Corpórea UCV. El ensayo se hizo a temperatura ambiente (T=25°C) con indentador de bola de 12,7 mm de diámetro y una carga máxima de 60 Kgf, con una humedad relativa del 50%. Para este ensayo se usaron muestras cilíndricas de 2,54 cm de altura y 1,27 cm de diámetro, las mediciones se realizaron una en cada extremo de la probeta; lo cual dio como resultado seis mediciones por punto experimental. Siguiendo el procedimiento estipulado en la

norma, se procedió a limpiar muy bien la superficie de la muestra eliminando los restos de la vitamina E usada para proteger el polietileno de la oxidación y posteriormente se realizaron las mediciones de dureza.

El análisis térmico de DSC, se llevó a cabo utilizando un Perkin Elmer-Thermal Analysis, calentando las muestras desde 25°C a 190°C, a 10°C/min, borrando la historia térmica y luego enfriando a la misma rata (10°C/min) desde 190°C a 25°C.

Los ensayos espectroscópicos de FTIR, UV cercano y RES, se realizaron sobre películas de 200 µ de espesor. Las películas fueron fabricadas mediante un sistema conformado por una prensa de compresión, un reóstato y un molde de acero al carbono, perteneciente al Laboratorio de Materiales del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Para ello las muestras se colocaron sobre dos placas cúbicas (40x40x40 mm) de acero inoxidable SS-304L, calentándolas (láminas delgadas de  $1,8 \pm 0,015$  mm de espesor), desde 25°C a 190°C, dejándolas estabilizar a 190°C, por 20 min. Seguidamente se sometieron a compresión en una prensa manual, aplicando cargas variables de 250, 500, 750 y 1000 Kgf/cm<sup>2</sup>, cada 2 minutos, dejando enfriar las películas hasta temperatura ambiente. Finalmente las películas fabricadas se irradiaron a 50 kGy y 100 kGy.

El ensayo de FTIR se realizó utilizando un espectrómetro FTIR, Nicolet modelo Nexus, serial AJP 01000670, en un rango de barrido entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup>. El análisis UV cercano se realizó mediante un espectrómetro UV, Modelo Nicolet Evolution 300, marca Termo Electron Corporation, en un rango de 200 nm a 400 nm, para la determinación de estructuras cromóforas por UV cercano. Los ensayos se realizaron en la Escuela de Química de Facultad de Ciencias de la UCV.

Los estudios de Resonancia Electrónica de Spín (RES), fueron realizadas utilizando un espectrómetro modelo Varian E-line-X, a una frecuencia de modulación de 100 KHz. Se utilizó como marcador strong-pitch fresco, el cual es un marcador excelente como patrón cuando investigamos sobre muestras de polímeros, mediante RES (Rånby & Rabek, 1977). Las mediciones se realizaron en laboratorio de paramagnetismo de la Facultad de Ciencias de la UCV, Escuela de Física. El estudio se realizó a temperatura ambiente de 24°C, en presencia del aire en una cavidad rectangular TE-102, con niveles de potencia y de frecuencia del generador de micro-onda de 1 mW y 9,53 GHz, respectivamente, para evitar la saturación de los posible radicales libres, principalmente los alquilos y alilos (Jahan & Durant, 2005).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### PROPIEDADES MECÁNICAS

En la tabla 1, se presenta los valores obtenidos en el grado de entrecruzamiento (GE) y las propiedades mecánicas para las muestras de PEUAPM–Gur-1050 investigadas. Se observa que el grado de entrecruzamiento aumenta en un valor de 8,7%, en la muestra recocida y en 11,5% en la muestra refundida. Adicionalmente, se tienen aumentos importantes en la dureza del material y la resistencia al desgaste del 10% (desgaste volumétrico) y 9% (coeficiente de fricción,  $\mu$ ) sobre las muestras recocidas y del 14,4% y 13%, en las muestras refundidas, respectivamente. No se aprecia una variación significativa en la resistencia a la compresión (RC) y el módulo de Young (E) para la muestra recocida a 120°C; mientras que se observa un descenso del 10% en el módulo elástico en la muestra refundida a 140°C.

El descenso en el módulo elástico en la muestra refundidas a 140°C, se debe a que la proporción de polímero en forma cristalina influye notablemente en las propiedades del polietileno entrecruzado, según lo especifican Ries & Pruitt (2005).

La disminución de la forma cristalina secundaria al someter la muestra al tratamiento térmico de refundido, produce un descenso de las propiedades mecánicas del polietileno, así como una disminución en el módulo elástico. Según, Turrell *et al.* (2005), la reducción observada en el módulo de Young, se explica a partir del hecho de que el entrecruzamiento afecta algunas propiedades mecánicas.

Uno de los métodos para evitar la reducción de la porción cristalina, consiste en el calentamiento del material por debajo de su punto de fusión, sobre todo si se acompaña de presiones elevadas. Sin embargo, una elevada cristalinidad con el consecuente aumento del módulo elástico, conlleva a un aumento del estrés de contacto y, por tanto, de la tasa de desgaste (Ries & Pruitt, 2005). Esto confirma los resultados obtenidos con respecto al módulo de Young, cuando el tra-

tamiento térmico fue el refundido a 140°C, la cual es superior a la temperatura de fusión del PEUAPM (Del Grosso, 2006; Turrell *et al.* 2005; Chappa, 2007).

Los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas evidencian el hecho de que en ambas muestras predomina el mecanismo de entrecruzamiento y que, adicionalmente, existe un mayor grado de entrecruzamiento en las muestras refundidas a 140°C, en relación con las recocidas a 120°C. El aumento observado en las propiedades de resistencia al desgaste, se explica por el reordenamiento tridimensional en la superficie del polímero, como consecuencia del entrecruzamiento. Según resultados obtenidos por Díaz (2007), el PEUAPM irradiado muestra una reducción del 90% en la resistencia al desgaste.

El aumento en la dureza del material se debe al incremento en el peso molecular del PEUAPM por efecto de la irradiación como consecuencia de la ligadura de cadenas poliméricas adyacentes (entrecruzamiento), que origina a su vez un aumento de la dureza superficial del material. Investigaciones realizadas por Puértolas *et al.* (2006) sobre el PEUAPM refundido a 150°C, reportan una reducción en el inicio de fallas por fatiga.

La aparición de radicales libres tipo alquilos y alilos, generados por la aplicación de la radiación con rayos gamma, disminuye durante el almacenamiento en vitamina E. Esto implica que el  $\alpha$ -tocoferol actúa como neutralizante y evita que la difusión del oxígeno que es el que promueve la formación de peróxidos, hidroperóxidos y carbonilos, los cuales son los causantes de la oxidación en el PEUAPM, y tienen un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas (Oral *et al.* 2007).

**Tabla 1.** Grado de entrecruzamiento y propiedades mecánicas del PEUAPM, bajo investigación.

Propiedades	Control	100 kGy-120°C	50 kGy-140°C
GE (% $\pm 1,2$ )	14,15	22,85	27,15
RC (MPa $\pm 1,2$ )	22,00	23,00	21,00
E (GPa $\pm 0,01$ )	1,85	1,86	1,67
Dureza ( $\pm 1,4$ )	126,00	139,60	146,00
Desgaste (cm <sup>3</sup> $\pm 0,0025$ )	0,0291	0,0264	0,0253
$\mu$ ( $\pm 0,0021$ )	0,1020	0,0950	0,0910

## PROPIEDADES TÉRMICAS

La tabla 2 presenta la variación del calor de fusión, el grado de cristalinidad (%X), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y la temperatura de fusión ( $T_f$ ) correspondiente al segundo calentamiento, sobre la muestra de PEUAPM-Gur-1050, bajo estudio.

El %X fue calculado a partir de la ecuación  $\%X = (\Delta H_{\text{fusión}} / \Delta H) 100$ , siendo:  $\Delta H$ : el calor de fusión del polietileno 100% cristalino;  $\Delta H = 291$  J/g, (Kim *et al.*, 2006) y  $\Delta H_{\text{fusión}}$ : el calor de fusión medido experimentalmente.

Se observa en la tabla 2 descensos tanto en la temperatura de cristalización en  $4^\circ\text{C}$  (manteniéndose constante en las muestras tratadas térmicamente), como en la temperatura de fusión entre  $4$ - $5^\circ\text{C}$ , como también una drástica disminución de 16% y 15%, en el grado de cristalinidad (%X), para las muestras recocidas y refundidas respectivamente. Este comportamiento se debe a que por efecto de la radiación, se produce un aumento en el peso molecular producto de las reacciones de entrecruzamiento que dificultan el empaquetamiento molecular.

Una explicación de esta conducta, se debe a que los radicales libres producidos por efecto de la radiación, se forman tanto en las zonas amorfas como en las zonas cristalinas del polímero. Además, la aplicación de los tratamientos térmicos de recocido y de refundido, generan desplazamientos de las cadenas de radicales libres hacia las zonas amorfas del polímero debido a que las temperaturas comprendidas en un rango entre  $60^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ , promueven la movilidad de las cadenas hacia estas zonas del material (Kurtz, 2002). El movimiento de los segmentos de cadena del PEUAPM, aumenta la densidad de entrecruzamientos y/o formación

de ramificaciones y, en consecuencia, ocurre un descenso en las propiedades térmicas (Albano *et al.* 2003; Jäger *et al.* 2000). Predominando la formación de una menor cantidad de cristales con un mayor número de imperfecciones. Lo que implica un aumento de desorden en las zonas amorfas del polímero.

La aplicación de tratamientos térmicos inhibe la formación de cristales. El entrecruzamiento en cambio, impide la recristalización del PEUAPM fundido (Kim *et al.* 2006). Por lo tanto la cristalinidad en las muestras irradiadas, almacenadas en vitamina E y tratadas térmicamente es más baja que en la muestra de PEUAPM-Gur-1050 virgen. Este resultado concuerda con los obtenidos en el análisis del grado de entrecruzamiento y el de las propiedades mecánicas (tabla 1).

## ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS

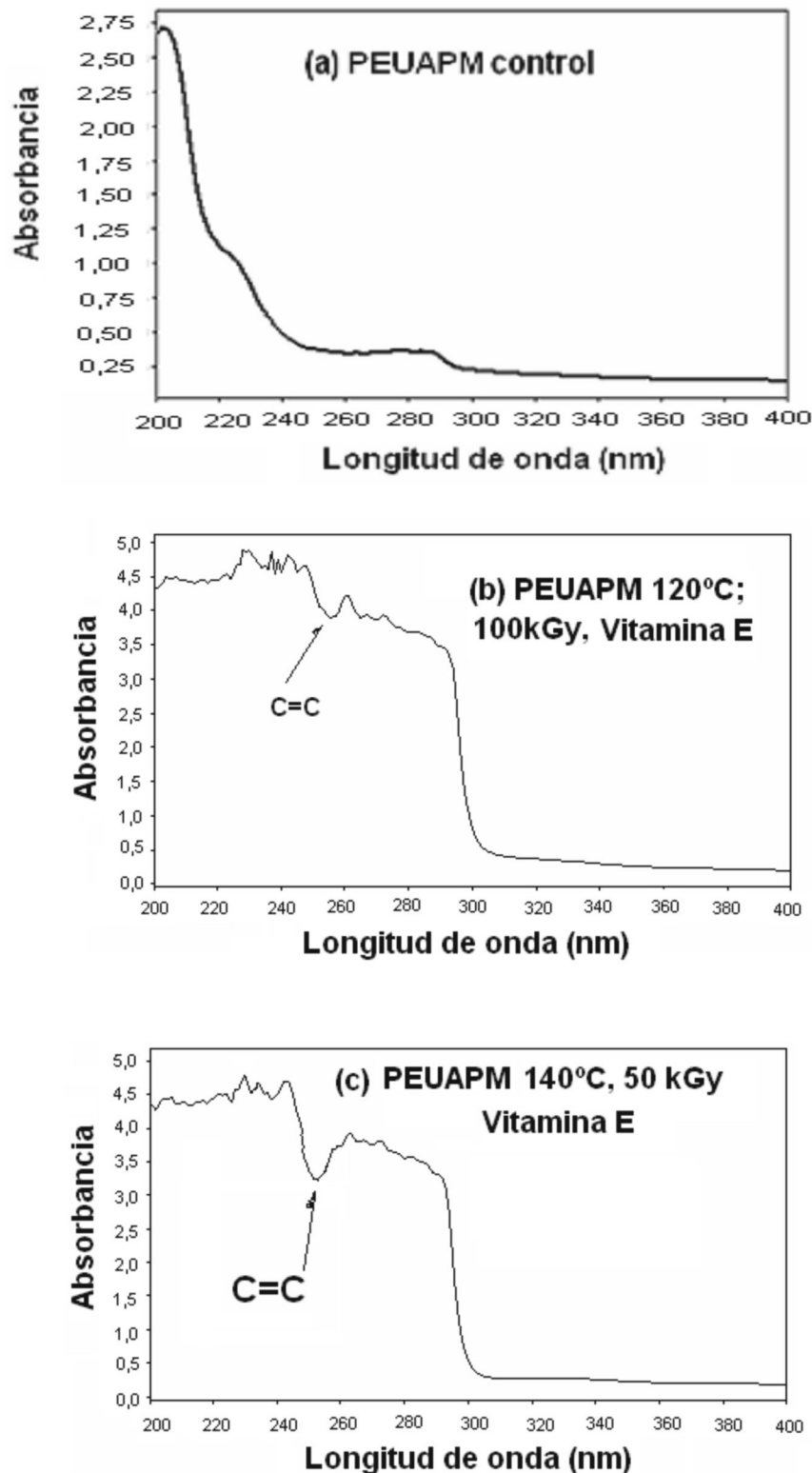
### Análisis por UV cercano

En las figuras (1a, 1b y 1c), se observan los espectros UV cercano para las muestras bajo estudio. Las figuras 1b y 1c muestran una banda de absorción alrededor de 258 nm, correspondiente a triolefinas conjugadas (Skoog & West, 1975; Marcano & Cortés, 1998).

La aparición de estructuras asociadas con dobles enlaces y la consecuente ausencia de grupos carbonilos es señal de que existe predominio del mecanismo de entrecruzamiento sobre el de ruptura de cadena. Esto significa que los radicales alilos (triolefinas conjugadas) reaccionan con un hidrógeno donado por el antioxidante, vitamina E, el cual previene la cascada de oxidación (Oral *et al.* 2007).

**Tabla 2.** Propiedades térmicas del PEUAPM-Gur-1050, bajo estudio.

Muestra	$\Delta H_{\text{fusión}}$ (J/g) $\pm 1$	$\%X \pm 1,25$	$T_f$ $^\circ\text{C} \pm 1$	$T_c$ $^\circ\text{C} \pm 1$
Control	140	48	139	118
100 kGy, 120°C	93	32	135	114
50 kGy, 140°C	96	33	134	114



**Figura 1.** Espectros UV cercano del PEUAPM-Gur-1050, (a) virgen, (b) en vitamina E, tratado a 120°C y 100 kGy, (c) en vitamina E, tratado a 140°C y 50 kGy.

Por otra parte, en las figuras 1b y 1c, se observa una absorción de insaturaciones, de 32,5% mayor en las muestras refundidas a 140°C (Fig. 1b), en relación con las recocidas a 120°C ( $A_{C=C-120^{\circ}C-255} / A_{C=C-140^{\circ}C-255} = 1,35/2,00$ ). Este resultado podría confirmar una mayor cantidad de

reacciones de entrecruzamientos en las muestras refundidas, en relación con las recocidas y concuerda con lo observado en los análisis de las propiedades de desgaste, dureza y análisis térmico.

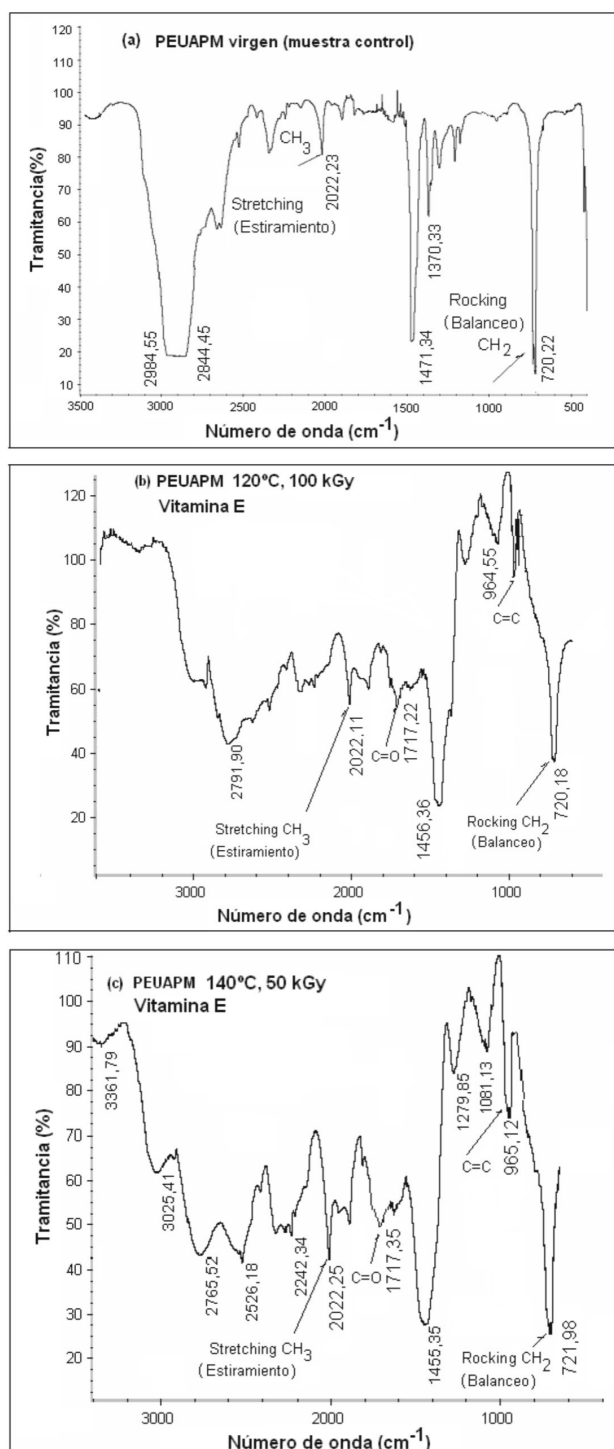
## Análisis por ftir

La figura 2a representa el espectro de FTIR de la muestra de PEUAPM-Gur-1050 virgen; la figura 2b, corresponde a la muestra recocida 120°C, mientras que la figura 2c corresponde a la muestra refundida a 140°C.

En la figura 2<sup>a</sup> no se observa la presencia de radicales libres causantes de oxidación (grupos funcionales carbonilos) ni

tampoco grupos funcionales promotores del entrecruzamiento (dobles enlace), debido a la pureza del PEUAPM-Gur-1050 virgen.

En las figuras 2b y 2c se observa la presencia de picos de fuerte intensidad correspondientes a grupos funcionales insaturados, representados por grupos transvinílicos en el rango de longitudes de ondas de 965 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 2.** Espectros FTIR del PEUAPM-Gur-1050, (a) virgen, (b) en vitamina E, tratado a 120°C y 100 kGy, (c) en vitamina E, tratado a 140°C y 50 kGy.

También en el rango de absorción cercano a 1717  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una banda correspondiente a la vibración de ácidos carboxílicos (grupos de carbonilos) en las muestras estudiadas.

En la muestra de PEUAPM-Gur-1050 virgen (control) como en las de PEUAPM-Gur-1050 recocida y refundida, se observa la presencia de una banda de fuerte intensidad alrededor de 720  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a oscilación (rocking) de los grupos  $\text{CH}_2$  del polietileno (Del Grosso, 2006). En relación con el PEUAPM-Gur-1050 refundido, se observa una mayor absorción de bandas con dobles enlaces alrededor de 965  $\text{cm}^{-1}$ , en comparación con el PEUAPM-Gur-1050 recocido.

Los tipos de grupos funcionales observados indican que existe competencia entre los mecanismos de entrecruzamiento y ruptura de cadena en las muestras de PEUAPM bajo estudio.

Los mecanismos de entrecruzamiento están relacionados con la formación de grupos funcionales diénicos ( $\text{C}=\text{C}$ ), a tal punto que en la actualidad los investigadores utilizan las mediciones de grupos transvinílicos como un dosímetro interno para la determinación de las reacciones de entrecruzamiento del PEUAPM (Lyons & Johnson, 1993; Johnson & Lyons, 1995). En tanto que la presencia de grupos funcionales carbonilos, son indicativos de la presencia de procesos de oxidación, a causa de los mecanismos de ruptura de cadena.

El mecanismo que induce a la aparición de procesos de oxidación en el PEUAPM, se explica por la generación de enlaces rotos como consecuencia de la irradiación que acarrea la formación de segmentos de cadenas que presentan poca movilidad debido a su elevado peso molecular. Al disminuir el movimiento segmental se favorece la difusión de oxígeno, que conduce a una serie de reacciones complejas desencadenando en la degradación del polímero (Wang *et al.* 2006).

En las muestras de PEUAPM analizadas (figuras 2b y 2c y tabla 3) se observa la aparición de picos de absorbancia

tanto de los grupos transvinílicos, como también de grupos funcionales carbonilos, lo cual indica que se suceden simultáneamente los mecanismos de entrecruzamiento y de ruptura de cadena.

La tabla 3 muestra los valores de las relaciones de absorbancia entre los grupos transvinílicos en relación con los grupos carbonilos, tanto para las muestras recocidas ( $A_{\text{C}=\text{C}965}/A_{\text{C}=\text{O}1717} = 1,60$ ), como para las muestras refundidas, ( $A_{\text{C}=\text{C}965}/A_{\text{C}=\text{O}1717} = 1,78$ ), en donde se puede apreciar el predominio del mecanismo de entrecruzamiento sobre el de ruptura de cadena.

Por otro lado, la presencia de una fuerte banda de absorción alrededor de 720  $\text{cm}^{-1}$ , es un indicio de que sobre las muestras bajo estudio no ocurren los mecanismos de degradación a gran escala (Del Grosso, 2006), lo cual sustenta el resultado obtenido.

Por otra parte, la mayor relación de absorbancias de grupos transvinílicos en relación con los grupos carbonilos, para las muestras refundidas ( $A_{\text{C}=\text{C}965}/A_{\text{C}=\text{O}1717} = 1,78$ ), en comparación a las recocidas ( $A_{\text{C}=\text{C}965}/A_{\text{C}=\text{O}1717} = 1,60$ ) evidencian la existencia de un mayor entrecruzamiento en las muestras tratadas térmicamente a 140°C.

El resultado obtenido confirma los previamente observados en las propiedades mecánicas (principalmente en la resistencia la desgaste y en la dureza), y los obtenidos mediante el análisis espectroscópico por UV cercano.

Las mediciones de los índices de entrecruzamiento y oxidación, en los espectros FTIR se hicieron tomando como picos de referencia a 1370  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las bandas de absorción de las zonas amorfas del polietileno (Spielgelberg, 2001) (figuras 2a, 2b y 2c). Esto se debe a que la altura de los picos de absorción son dependientes del espesor de la muestra y la normalización con la altura del pico o área de vibración en el espectro FTIR a 1370  $\text{cm}^{-1}$  y 2022  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales se utilizan como referencia de normalización al medir índices de entrecruzamiento y de oxidación por ser inertes a las radiaciones (Spielgelberg, 2001).

**Tabla 3.** Relación de absorbancia entre los grupos transvinílicos y carbonilos normalizada a 1370 $\text{cm}^{-1}$ , para el PEUPAM-Gur-1050.

Muestra	Relación $A_{\text{C}=\text{C}965}/A_{\text{C}=\text{O}1717 \pm 0,01}$
Control	-
100 kGy, 120°C, vitamina E	1,60
50 kGy, 140°C, vitamina E	1,78



## Análisis por RES

Los espectros RES para el PEUAPM-Gur-1050, sin irradiar e irradiado, no muestran señal. Este resultado se puede explicar tomando en consideración que el almacenamiento de las muestras de PEUAPM-Gur-1050 en vitamina E produce una estabilización de los radicales libres los cuales son neutralizados por el  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E) y en consecuencia, las cascadas de oxidación son retardadas (Oral *et al.* 2007).

El mecanismo de reacción del  $\alpha$ -tocoferol para prevenir la oxidación, se esquematiza en la figura 3.

El segmento reactivo de los tocoferoles el grupo fenol, posee un hidrógeno lábil que puede ser extraído fácilmente, para formar un radical fenoxi, el cual es estabilizado por deslocalización sobre el anillo aromático. Esta reactividad disminuye posteriormente, debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones orto (Costa *et al.* 2005).

La extracción del átomo de hidrógeno sobre el grupo fenol, ocurre principalmente por la acción de los radicales peróxidos, en lugar de los macro alquil radicales. Esto significa, que en presencia de aire, los macro alquil radicales (producidos por la irradiación con rayos gamma), reaccionan preferiblemente con oxígeno para producir un radical peróxido, que puede extraer un hidrógeno lábil para formar un hidroperóxido y un radical fenoxi. El radical fenoxi es estéricamente impedido y permanece estable dentro del polímero, retardando los procesos de oxidación (Zweifel & Moss, 1989; Al-Malaika, 1993), debido a que los mecanismos de peri-oxidación en el PEUAPM son neutralizados inicialmente (Oral *et al.* 2007).

Los resultados obtenidos van en concordancia tanto con el análisis de las propiedades mecánicas, así como también, con las investigaciones realizadas por FTIR y UV cercano.

Los resultados obtenidos en los diferentes análisis, mostraron que la dosis de irradiación más efectiva corresponde a la de esterilización de 50 kGy, lo cual reduce costo, tiempo de diseño y la elaboración de las prótesis.

## CONCLUSIONES

Los resultados de los diferentes análisis indican que las condiciones experimentales establecidas para las muestras refundidas a 140°C mejoran de manera más eficiente las características del material en relación con las muestras recocidas a 120°C.

Al comparar la muestra refundida a 140°C con la recocida a 120°C, los diferentes análisis indican que la muestra refundida presenta los valores más altos, mostrando un mayor grado de entrecruzamiento en 4,3%, una mayor relación de absorbancias de grupos transvinilos correspondiente al 11%, mediante el análisis por FTIR y una mayor absorbancia de insaturaciones de 32,50% mediante el análisis por UV cercano. Adicionalmente, los análisis de dureza del material y las propiedades de desgaste muestran valores más altos del 4% y el 4,4%.

De los análisis espectroscópicos (FTIR, UV cercano y RES), resulta que el mecanismo predominante en las muestras estudiadas es el entrecruzamiento y que las muestras refundidas a 140°C, presentan una mayor resistencia a la oxidación y, por ende, una más alta formación de entrecruzamientos.

El uso de una dosis de irradiación de 50 kGy resulta ventajoso, porque reduce los factores de tiempo y costo en comparación a una dosis 100 kGy.

Los resultados obtenidos son de gran importancia para el diseño y elaboración de prótesis, esencialmente por los resultados observados en la resistencia al desgaste.

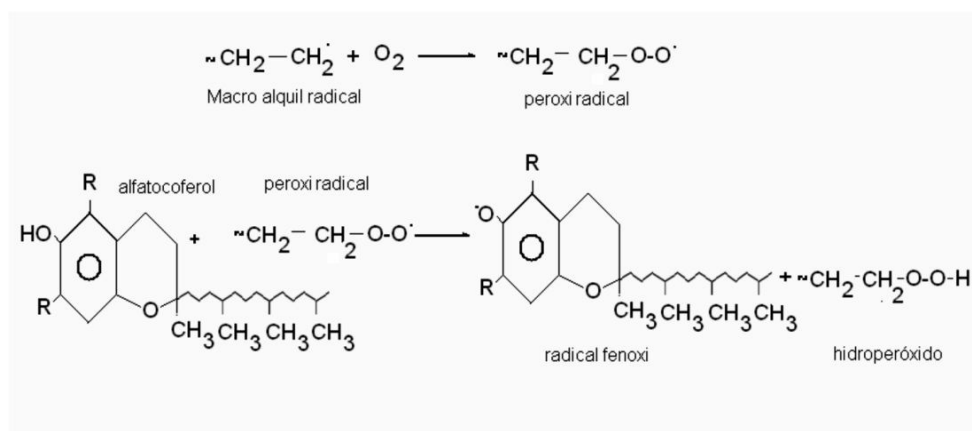


Figura 3. Mecanismo de reacción en el  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E) y el radical peróxido.

Finalmente, cabe destacar la importancia de la presente de investigación, para el futuro desarrollo de prótesis a nivel nacional, utilizando el PEUAPM de grado médico creando líneas de investigación donde se pueda sintetizar este polímero. No obstante es necesario la realización de pruebas “in vivo” para la implementación del proyecto.

## AGRADECIMIENTOS

Nuestro especial agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por el soporte financiero en la presente investigación, bajo el proyecto de grupo número: PG 08-31-5418-2004 y al Ministerio de Ciencia y Tecnología e Industrias Intermedias, por su aporte económico para la realización de los ensayos.

## REFERENCIAS

- AL MALAIKA, S. (1993). “*In atmospheric oxidation and antioxidants*”. G Scott editor, Elsevier applied science, London, vol.1, Chapter 2.
- ALBANO, C., PERERA, R., SILVA, P., SÁNCHEZ, Y. (2003). *Characterization of Gamma Irradiated PEs using ESR, FTIR and DSC*, Techniques Polymer bulletin, 51; pp. 135-142.
- CHAPPA, V. (2007). Tesis Doctoral, *Modificación de superficies con haces de iones pesados*, p.104. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exacta. República de Argentina.
- COSTA, L., BRACH, E., BRACCO, P., LUDA, M. (2005). *Stabilisation of UHMWPE with Vitamin E, Trans. UHMWPE for Arthroplasty: Degradation, Stabilization, and Crosslinking*, 148-155, Universidad de Torino.
- DEL GROSSO, MF. (2006). *Efecto de la irradiación iónica en el polietileno, de las prótesis articulares de cadera*. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales República Argentina, pp. 3 y 52.
- DÍAZ, M. (2007). Fundación Mapfre. *Patología del aparato locomotor*, Octubre, Vol 5.5(2) pp. 125-128
- GENCUR, S., RIMNAC, C., KURTZ, S. (2005). *Fatigue crack propagation resistance of virgin and highly crosslinked, thermally treated ultra-high molecular weight polyethylene*. Biomaterials, 27; pp.1550-1557.
- IKADA, Y., NAKAMURA, K., OGATA, S., MAKINO, K., TAJIMA, K., ENDOH, N., HAYASHI, T., FUJITA, S., FUJISAWA, A., MASUDA, S., OONISHI, H. (1999). *Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene irradiated with  $\gamma$ -rays and electron beams to high doses*. Journal of Polymer Science Part A;A: 37; pp. 159-168.
- JÄGER, E., MULLER, J., JUNGnickel, BJ. (1985). *Density, energy and entropy of defects in the crystalline regions of crosslinked polyethylene* Prog. Colloid Polym. Sci; 71p.145.
- JAHAN, M. & DURANT, J. (2005). *Investigation of the oxygen-induced radicals in ultra-high molecular weight polyethylene*, Biomaterials Research section B, Volume 236, Issue 1-4; pp. 166-171. Lab, Physics Department, 216 Manning Hall, The University of Memphis, Memphis, TN 38152, USA.
- JOHNSON, WC. & LYONS, BJ. (1995). *Radiolytic formation and decay of transvinylene unsaturations in polyethylene: Fourier transform infra-red measurements*. Rad. Phys. Chem. 46: 829-832.
- KIM, S., HYUN, P., KANG, Y., NHO, C., YANG, O. (2006). *Effect of electron beam irradiation on physical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, 97; pp.103-116.
- KURTZ, SM. (2002). *The UHMWPE Handbook*, Electronic. Chapter 1. pp. 1-6.
- LYONS, BJ. & JOHNSON, WC. (1993). *Irradiation of polymeric materials En Processes Mechanisms and Applications*. American Chemical Society. Washington, DC, EEUU. pp. 62-73.
- MARCANO, D. & CORTÉS, L. (1998). *Fundamentos de química orgánica*, Sapdro-UCV, Caracas, Venezuela, Capítulo 3; pp. 140-141.
- ORAL, E., KEITH, K., WANNOMAE, N., HARRIS, W. MURATOGLU, O. (2004). *Tocopherol-doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear*. Biomaterials, 25 (24); pp. 5515- 5522.
- ORAL, E., KEITH, K., WANNOMAE, NM., HARRIS, WH., MURATOGLU, OK. (2007). *In ultra-high molecular weight polyethylene for orthopaedic applications Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 265; pp. 18-22.
- PUÉRTOLAS, J., MEDEL, F., CEGOÑINO, J., GÓMEZ-BARRENA, E., RÍOS, R. (2006). *Influence of the remelting process*

- on the fatigue behavior of electron beam irradiated UHMWPE*). Aceptado, Journal of Biomedical Materials Research, parte B: Applied Biomaterials.
- RÄNBY, B. & RABEK, J. (1977). *R.O.C. Norman, Electron Spin Resonance*, Verlag, Berlin, Volume 2; pp. 42 y 61.
- RIES, M. & PRUITT, L. (2005). *Effect of cross-linking on the microstructure and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene*. Clin Orthop Relat Res; 49-56.
- SKOOG, DM. & WEST, L. (1975). *Análisis Instrumental*. Nueva Editorial Interamericana 1ª edición, México capítulo 4, p. 74.
- SPIELBERG, S. (2001). *Analytical Techniques for Assessing the Effects of Radiation on UHMWPE*. CPGAN #8 Cambridge Polymer Group Inc. Boston, MA, EEUU. pp. 1-10.
- TURELL, B., BISTOLFI, A., BELLARE, A. (2005). *New processes to improve the mechanical performance of UHMWPE*. Trans. UHMWPE for arthroplasty: degradation, stabilization, and crosslinking. Department of Orthopaedic Surgery, Brigham and Women's Hospital, Harvard Medical School, pp. 96-109.
- WANG, A., ZENG, H., YAU, S., ESSNER, A, MANELY, M., DUMBLETON, J. (2006). *Wear, oxidation and mechanical properties of a sequentially irradiated and annealed UHMWPE in total joint replacement*. J. Phys D: Appl. Phys 39; pp. 3213-3219.
- ZWEIFEL, H. & MOSS, S. (1989). *Degradation and stabilization of high density polyethylene, during multiple extrusion*, Polymer Degradation and Stability, 25;pp. 217-245. weigth polyethylene. Clin Orthop Relat Res; 440;pp. 149-56.