

## EVALUACIÓN DE POLIETILENOS MODIFICADOS PARA APLICACIONES POTENCIALES EN LA CIRUGÍA ORTOPÉDICA UTILIZANDO COMO HERRAMIENTA EL FRACCIONAMIENTO TÉRMICO GENERADO MEDIANTE AUTONUCLEACIÓN Y RECOCIDOS SUCESIVOS (SSA)

Blanca Rojas de Gascue<sup>1\*</sup>, Jesús Rivero<sup>1</sup>, José Luis Prin<sup>2</sup>, Arnaldo T. Lorenzo<sup>2</sup> y Alejandro J. Müller<sup>2</sup>

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”, IIBCAUDO, Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales. Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

2: Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

\* e-mail: blanca\_gascue@yahoo.com

### RESUMEN

En este trabajo se evaluaron mediante la técnica de fraccionamiento térmico conocida como Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) polietilenos modificados en el laboratorio con acrilamida (AAM) y dietilmaleato (DEM) para mejorar su carácter apolar, en piezas con aplicaciones potenciales en la cirugía ortopédica. De igual forma se evaluaron piezas de PE pertenecientes a implantes articulares para cirugías ortopédicas, formados por componentes protésicos constituidos por el par metal-polietileno. Con la ayuda de SSA se pudo realizar una estimación aproximada de la cantidad de entrecruzamientos de la pieza. Estos resultados demuestran que la técnica SSA es una herramienta poderosa para caracterizar piezas de PE de uso biomédico.

**Palabras Claves:** Polietileno, SSA, Fraccionamiento Térmico, Implantes.

### ABSTRACT

In this work, polyethylenes modified with acrylamide (AAM) and diethylmaleate (DEM) to improve their apolar character in materials with potential applications for orthopedic surgery were evaluated by the thermal fractionation technique known as Successive Self-nucleation and Annealing (SSA). Similarly PE belonging to parts for orthopedic joint implants, that were prosthetic components formed by metal-polyethylene pairs, were evaluated. With the aid of SSA, the approximate amount of crosslinks in the material was estimated. These results demonstrate that the SSA technique is a powerful tool for characterizing PE parts for biomedical use.

**Keywords:** Polyethylene, SSA, Thermal fractionation, Implants.

### 1. INTRODUCCIÓN

El rango de aplicaciones de los polietilenos se ha extendido gracias a la gran variedad de modificaciones a las que pueden ser sometidos, en el reactor de polimerización o en procesos post-reactor, y pueden mejorar algunas de las limitaciones del polietileno (propiedades mecánicas y carácter apolar entre otras).

En este trabajo se presentan modificaciones en polietilenos (PE) con aplicaciones potenciales en implantes articulares para cirugías ortopédicas, formados por componentes protésicos constituidos por el par metal-polietileno, donde se reportan diferentes tipos de fallas en la literatura [1]. Entre las modificaciones presentadas en este trabajo está la reticulación y la funcionalización en etapas del PE con dos tipos de monómeros funcionales. Las propiedades de los polietilenos ramificados, funcionalizados o entrecruzados vienen determinadas por la distribución de los defectos (comonomero, ramificación o punto de entrecruzamiento) sobre las cadenas poliméricas. En este trabajo se aplica a los PE, para caracterizar tales heterogeneidades, un fraccionamiento térmico en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) siguiendo la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) diseñada por Müller *et al.* [2]. En este trabajo se empleó el SSA como una herramienta de utilidad, no sólo para la caracterización de los PE modificados sino también, para el control de calidad del PE reticulado de las copas acetabulares.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

*Funcionalización en dos etapas de un polietileno de alta densidad modificado con acrilamida (AAM) y*

*dietilmaleato (DEM)*: En la primera etapa del experimento se llevó a cabo la funcionalización empleando la metodología ya reportada anteriormente [3]. Para la funcionalización con una segunda etapa, luego de haberse completado la funcionalización del PEAD escogido con AAm, se adicionó nuevamente 0,15 ml de iniciador y se añadió en una proporción 1:1 con el PEAD, el agente funcionalizante DEM y se dejó completar la reacción durante 67 min. más. Una vez, finalizado el tiempo de reacción, el producto se precipitó en acetona fría, se filtró, se pulverizó, se sometió a una extracción Soxhlet con acetona durante 9 h y por último se secó al vacío durante 12 h, a 60°C.

*Autonucleación y Recocidos sucesivos (SSA)*: La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) se basa en la acumulación de procesos de autonucleación y recocidos, usando el DSC. Este experimento involucra luego de la autonucleación ideal del material, el fraccionamiento térmico producto de la cristalización isotérmica y recocido a temperaturas decrecientes con pasos de calentamiento intercalados diseñados para refinar las fracciones [4]. El SSA se aplicó a los PE antes y después de ser funcionalizados, y, a modo comparativo, se evaluaron algunas copas acetabulares.

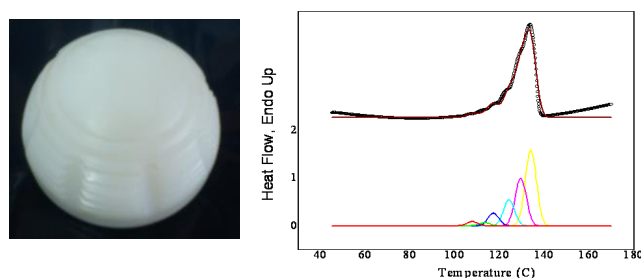
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los barridos de calentamiento fueron obtenidos en el DSC después de aplicar SSA desde 127°C hasta 97°C, al PEAD antes y después de ser modificado, con el fin de poder corroborar los cambios estructurales generados por efecto de los monómeros polares que se injertaron para aumentar el carácter polar del PE. En este calentamiento final se pudo apreciar que después de la funcionalización con ambos monómeros, el PEAD sufre un importante cambio en la distribución de fracciones térmicas y que la fracción de las secuencias cristalizables más largas se perdió completamente, aumentado las fracciones vecinas (que funden a menor temperatura), las cuales representan fracciones lineales más cortas formadas por los defectos introducidos por la AAm y el DEM (las ramas no entran a los cristales).

Por su parte los barridos de calentamiento generados para los acetábulos de PE después de ser evaluados mediante SSA, arrojaron (al ser deconvolucionados) 6 endotermas cuyas  $T_m$  pico fueron: 133,5; 129, 124, 118, 112 y 107. Al sustituir estos valores en la siguiente ecuación se pudo despejar CLP[4]:

$$T_m = -2.18 \times CLP + 134$$

donde CLP representa los puntos de entrecruzamiento (average cross-link points (CLP)) en los PE de los acetábulos, resultando un rango de puntos de entrecruzamiento entre 2 y 13 carbonos por cada 1000 átomos de carbono [6]. Estos resultados demuestran que la técnica SSA es una herramienta poderosa para caracterizar la calidad de las piezas de PE de uso biomédico, al evaluar su contenido de entrecruzamientos.



**Figura 1.** Barrido final obtenido en el DSC después de aplicar el protocolo SSA desde 131 a 101 °C al implante (izquierda) y deconvolución obtenida a partir del barrido de calentamiento (abajo).

### 4. REFERENCIAS

- [1]. Currier B, Currier J, Mayor M, Lyford K, Collier J Van D. *J Bone Joint Surg. Am.* 2007; **89**: 2023-2029.
- [2]. Müller AJ, Arnal ML. *Prog. Polym Sci.* 2005; **30**, 559–603
- [3]. Rojas de Gáscue B, López J, Prin JL, Hernández G, Reyes Y, Marcano LM, López Carrasquero F, Puig C, Müller AJ. *Interciencia.* 2005, **30** (7): 388-394
- [4]. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Hernández G, Vallés E, Lorenzo AT, Müller AJ, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011 103: 669–678.