

# Estructura y morfología de las regiones degradadas del polietileno de ultra alto peso molecular en prótesis articulares

J.M. LOPÉZ, E. GÓMEZ-BARRENA<sup>†</sup>,  
A. LARREA, E. PALACIOS<sup>†</sup>, J.A. PUÉRTOLAS  
Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales, <sup>†</sup>Dpto. Materia Condensada  
Centro Politécnico Superior-ICMA  
Universidad de Zaragoza-CSIC, 50015 Zaragoza  
+Dpto. Traumatología y Cirugía Ortopédica  
Hospital "Ntra. Sra. de Gracia", 50004 Zaragoza

## Resumen

*Se realiza el presente estudio en material de 3 prótesis articulares de rodilla para valorar las diferencias morfológicas y estructurales entre las zonas degradadas y no degradadas encontradas en el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). Los implantes estudiados comprenden material degradado tras implante y retirada, material degradado sin implantar y material no degradado sin implantar. Mediante microscopía electrónica de barrido, se analiza la morfología de la zona degradada que explica la pérdida de transparencia del material en la llamada banda blanca. Mediante FTIR, se comprueba la degradación química de la zona de banda y se obtiene el índice de degradación del material, correlacionado con su cristalinidad. Mediante DSC y difractogramas de rayos X, se manifiesta en el material degradado la presencia de fase ortorrómbica pero también monoclínica, cuya cuantificación mediante rayos X abre un nuevo camino para investigar la relación entre degradación del material y fracaso del implante.*

**Palabras clave:** Polietileno. Prótesis articulares. Biomateriales. Degradación

## Summary

*The present study was performed in material from 3 knee joint prostheses, to assess morphological and structural differences between degraded and non degraded zones found in ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Studied implants included degraded material after implantation and retrieval, degraded material that was never never implanted, and non degraded never implanted material. Through scanning electron microscopy, morphology of the degraded zone was evaluated, explaining loss of transparency in the so-called white band. Through FTIR, chemical degradation was verified, and the degradation index of the material was obtained, in correlation with its crystallinity. Through DSC and X-ray diffractography, the degraded material showed the presence of the orthorombic phase, but also the monoclinic one, whose quantification through X-rays initiates a new direction to further investigate the relationship between material degradation and implant failure.*

**Keywords:** Polyethylene. Joint prostheses. Biomaterials. Degradation

## Correspondencia:

Prof. Dr. José A. Puértolas, Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos  
Centro Politécnico Superior-ICMA, Universidad de Zaragoza-CSIC  
C/María de Luna 3, 50015 Zaragoza. E-mail: japr@posta.unizar.es

## Introducción

El polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) se ha utilizado durante tres décadas como material de interposición en endoprótesis articulares para la reconstrucción de articulaciones destruidas (Gómez-Barrena, 1996)<sup>1</sup>. Se han descrito supervivencias de implantes de rodilla de más del 90% a los 15 años con algunos diseños (Ranawat, 1993)<sup>2</sup>. Sin embargo, se ha apreciado un problema al aumentar el número de diseños y piezas implantadas, así como su tiempo de servicio 'in vivo': el desgaste del PEUAPM. Se diferencia un desgaste a largo plazo (con osteolisis secundaria y fracaso de implante) y un desgaste precoz (con alteración mecánica del implante).

En la rodilla, el desgaste del material de la superficie articular que soporta el deslizamiento/rodadura del implante metálico femoral (Ordoñez y Gómez-Barrena, 1993)<sup>3</sup> lleva al fracaso del implante de PEUAPM tibial. Este fracaso, cuya forma más frecuente es la delaminación (Hood, 1983)<sup>4</sup>, conlleva la pérdida de contención del diseño (basada en el relieve, en diseños condíleos y labiados), lo que provoca la inestabilidad articular y el aflojamiento del implante (Feng, 1994)<sup>5</sup>.

La delaminación se produce en la región subsuperficial del polietileno, donde se genera una concentración de tensiones (Bartel, 1986)<sup>6</sup>. En esta región, se ha detectado la presencia de material degradado después de diferentes gestos de la manufactura y preparación del implante, entre los que destaca la esterilización por irradiación gamma en aire a dosis de 2,5 a 4 Mrads (Rimnac, 1994; Sutula, 1995)<sup>7,8</sup>. Dicha forma de esterilización ha sido utilizada por la mayoría de fabricantes en muchos diseños (buscando pontajes o entrecruzamientos en el material, a la vez que un método efectivo con coste limitado) durante los últimos 15 años. La degradación se debe a la oxidación del polietileno bajo la superficie, alteración química de las cadenas de polietileno que trae una modificación de sus propiedades mecánicas y una menor resistencia a la tracción, con la consiguiente fractura prematura (Collier, 1996)<sup>9</sup>. Esta zona de degradación bajo la superficie se ha identificado morfológicamente como una banda blanca en las secciones finas preparadas mediante microtomo (Wrona, 1994; Li, 1995)<sup>10,11</sup> y se ha asociado con la oxidación del material durante el envejecimiento.

El envejecimiento natural experimentado por el

PEUAPM después del proceso de esterilización con irradiación  $\gamma$  (Bhateja, 1995)<sup>12</sup> o el envejecimiento artificial provocado por degradación mecánica, termo o foto-oxidación (Rimnac, 1994; Costa, 1997)<sup>7,13</sup>, conducen a cambios microestructurales en el material que generan variaciones apreciables de las propiedades físicas y mecánicas. La densidad del polímero ha sido ampliamente utilizada (Rimnac, 1994; Kurtz, 1997)<sup>7,14</sup> como test indirecto de la calidad química del material por su relación con el grado de cristalinidad. Sin embargo, esta magnitud refleja un comportamiento macroscópico de las diferentes fases presentes y sus porcentajes máxicos. Un análisis más detallado que cuantifique el nivel de degradación puede realizarse utilizando las técnicas de transformada de Fourier de infrarrojos, FTIR, calorimetría diferencial de barrido, DSC, y difracción de rayos X.

La investigación actual se ha centrado en modificaciones del PE y de las técnicas de esterilización para prevenir esta oxidación en el futuro. Escasos datos existen sobre las características de este material oxidado y su comportamiento en el interior del implante de PE. Sin embargo, sí se han demostrado en múltiples implantes de rodilla, mediante modelos de elementos finitos, la existencia de tensiones de tracción y de compresión que pueden exceder el límite de resistencia del PEUAPM (Postak, 1998; Postak, 1999)<sup>15,16</sup>. La caracterización del PE oxidado y su cuantificación, mediante técnicas específicas, deben permitir aclarar si los implantes de PE irradiados en aire se comportan como un material homogéneo o, si por las características diferenciales del material oxidado, se trata como un material compuesto cuyo comportamiento está por definir. Las previsiones de resistencia del material, obtenidas sobre material homogéneo, pueden verse sensiblemente afectadas al tratarse de un material no homogéneo.

El presente estudio pretende establecer las características intrínsecas de la región subsuperficial oxidada del implante de polietileno, reconocible ópticamente por la aparición de banda blanca subsuperficial en secciones de determinados implantes, y su comparación con zonas del material menos degradadas, situadas a mayor profundidad. El trabajo se focaliza en aspectos morfológicos y estructurales del mencionado defecto sobre prótesis con condicionantes bien diferenciables, como una prótesis retirada por desgaste prematuro y prótesis no implantadas con tiempos de post-irradiación altos.

## Materiales

Los materiales utilizados en este estudio han sido obtenidos de tres prótesis de rodilla de PEUAPM: una que ha sido retirada por fallo prematuro por delaminación y otras dos que no han sido implantadas; una de ellas sin banda de degradación y la otra con zona de banda degradada.

Las tres prótesis objeto de estudio provienen de una revisión quirúrgica (implante nº1) y de implantes no utilizados, en stock (nº2 y 3). Las características de las mismas están reflejadas en la tabla I.

Las muestras utilizadas en los distintos tipos de análisis realizados han sido fundamentalmente de dos tipos:

1. Muestras tipo película, con un espesor de 100 y 200  $\mu\text{m}$  (utilizadas en el análisis químico y térmico). Fueron cortadas con microtomo, aunque

previamente fue necesario cortar con sierra mecánica tacos de material de cada prótesis con objeto de obtener dos superficies paralelas y poderlos sujetar en el microtomo para cortar las láminas del material. Los cortes fueron realizados siguiendo planos paralelos a la dirección antero-posterior (Figura 1).

Las muestras tipo película se han tomado de dos zonas: Las denominadas de control, cortadas directamente de la zona interior de la prótesis y por lo tanto fuera de la banda, y las cortadas tomando exclusivamente la región de la banda, ambas reflejadas en la Figura 2.

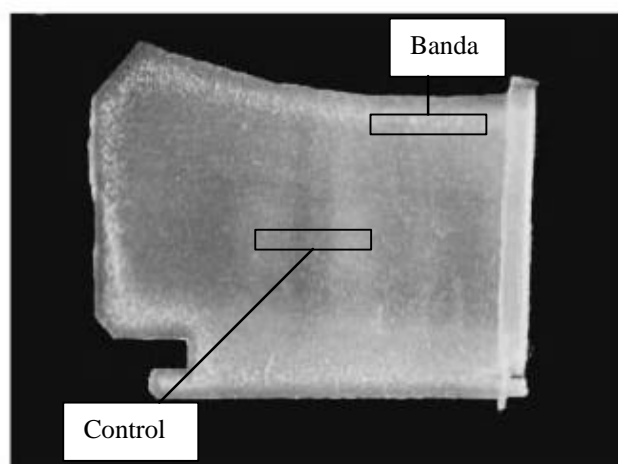
2- Muestras tipo bloque, con un espesor del orden de 5 mm. Estas muestras se tomaron a partir del material restante de la prótesis, una vez realizados los cortes de las muestras tipo película. Estas probetas fueron utilizadas para la observación al microscopio electrónico de barrido.

**Tabla I.** Características de las prótesis estudiadas

Prótesis Nº	Tipo de prótesis	Diseño	Fabricante	Fecha de esterilización	Espesor (mm)	Nueva/Retirada	Nº lote
1	Plataforma Rotatoria	LCS	DePuy		11	Retirada	
2	Ultra congruente	Natural knee	Sulzer	01/06/93	22	Nueva	68022
3	Congruente	Natural knee	Sulzer	01/05/92	11	Nueva	74541



**Figura 1.** Vista de la prótesis de rodilla.



**Figura 2.** Muestra tipo película obtenida mediante corte en un plano antero-posterior.

### Técnicas

Los estudios de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de películas poliméricas se realizaron en un Espectrómetro FTIR, PERKIN-ELMER serie 1600. Las películas tenían un espesor de 100  $\mu\text{m}$ , y fueron estudiadas por transmisión. La selección de la zona de la película a estudiar se realizó con ayuda de un laser localizador y el espectro resulta de la acumulación de 256 barridos en el rango desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Las medidas térmicas se han realizado en un equipo de calorimetría diferencial de barrido, PERKIN-ELMER, DSC-7, calibrado con una muestra standard de indio. Los termogramas se han obtenido calentando desde 20  $^{\circ}\text{C}$  a 170  $^{\circ}\text{C}$  a un ritmo de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las muestras han sido tomadas de las tres prótesis objeto de estudio, recortando y encapsulando material de la zona de banda y de control, con masas entre 1 y 4 mg.

Las medidas de difracción de rayos X, se han realizado a temperatura ambiente en un equipo RIGAKU, que dispone de un generador con anticátodo rotante de cobre, operando a 45 kV y 160 mA. El monocromador es de grafito, y las longitudes de onda seleccionadas corresponde a las líneas  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) +  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ) del cobre. La geometría de difracción corresponde a la de Bragg-Brentano. La intensidad difractada se mide mediante un detector, cada 0.03  $^{\circ}$  en  $2\theta$  y un tiempo de 3 s/paso, variando  $2\theta$  de 10 a 80  $^{\circ}$ .

La caracterización morfológica del PEUAPM degradado se ha realizado por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los experimentos

se desarrollaron en un microscopio JEOL JSM 6400 utilizando electrones secundarios para la formación de las imágenes. Al ser el PEUAPM un material aislante, las muestras se recubrieron mediante pulverización catódica (BALZERS SCD-004) con una capa de Au ( $\sim 25 \text{ nm}$ ).

### Resultados

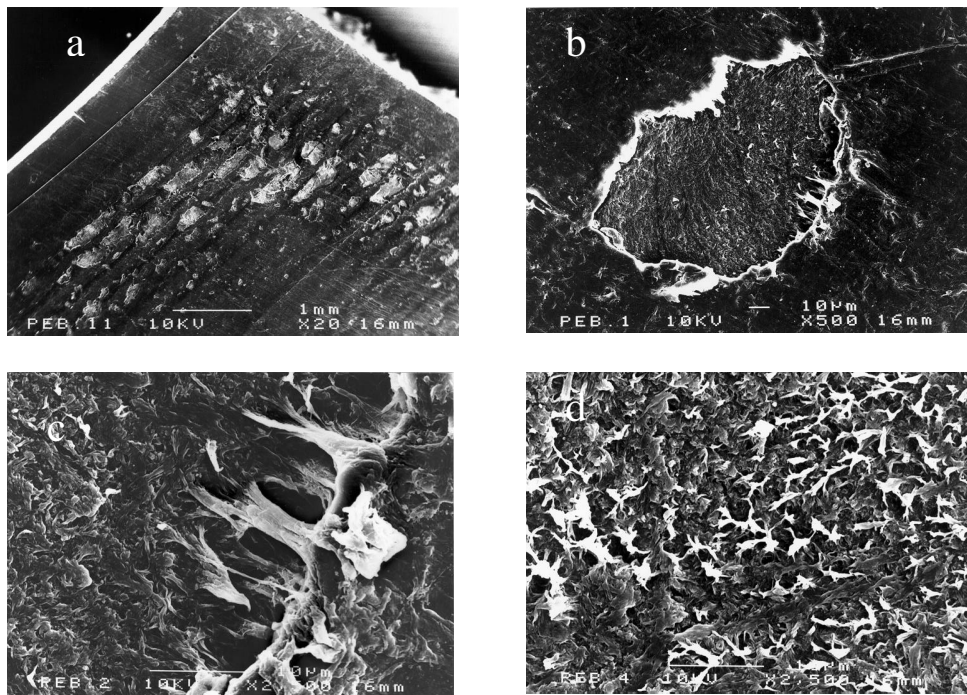
#### *Estudio morfológico*

Por simple inspección ocular sobre cortes transversales realizados con un microtomo, se observa que el PEUAPM degradado presenta una banda blanca situada 1-2 mm por debajo de la superficie de la prótesis y con una anchura del orden de 2 mm. La banda blanca se observa translúcida en cortes finos de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , mientras que el resto de la película es transparente. El análisis morfológico se ha realizado para caracterizar las diferencias microestructurales entre esta banda blanca, formada por material degradado, y las zonas no degradadas del material. Las características morfológicas que hemos determinado son independientes de que la prótesis haya sido implantada o no.

La superficie en la zona de la banda presenta un aspecto de resquebrajamiento formado por cráteres con un tamaño aproximado de 0.1 mm y alargados según la dirección del corte con el microtomo (figura 3a). La formación de estos cráteres (figura 3b) es atribuible al desgarramiento de una parte del material durante el proceso de corte, como puede deducirse de la figura 3c. En esta figura puede observarse como se ha desprendido la capa más

superficial del polímero, dejando en la periferia del cráter el material deformado con un aspecto parecido al de un adhesivo despegándose de una superficie.

Este es el mismo aspecto que presenta el fondo de los cráteres, donde se aprecia el desgarro con el que ha sido arrancado el material (figura 3d).



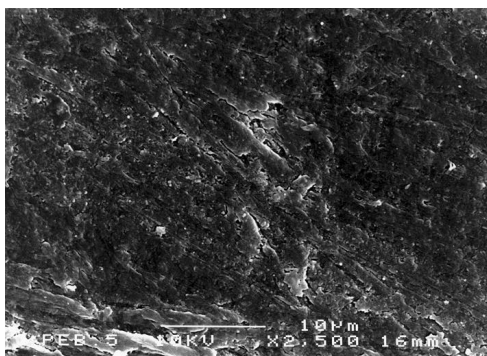
**Figura 3.** Morfología de la zona degradada superficial en una prótesis retirada. Corte transversal con microtomo. a) Vista general; b) Detalle de un cráter; c) Detalle del borde de un cráter; d) Detalle del fondo de un cráter.

En contraposición, las zonas sin degradar presentan un agrietamiento bastante más pequeño y una superficie menos rugosa que la de la zona degradada como se observa en la Figura 4. Esta morfología explica la apariencia óptica de la banda blanca. En las zonas de banda, la rugosidad de la superficie (del orden de la longitud de onda de la radiación electromagnética) provoca dispersión de luz, y en consecuencia, una pérdida de transparencia que confiere su aspecto característico a la banda.

#### *Estudio FTIR, DSC, RX*

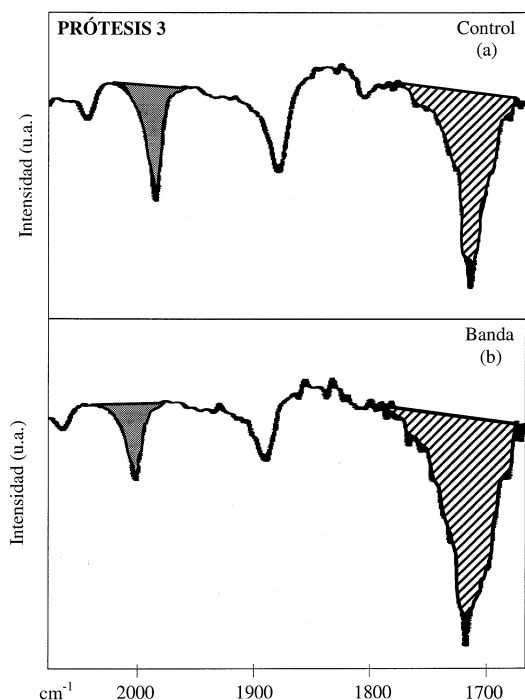
Los espectros obtenidos mediante FTIR se han realizado sobre probetas cortadas transversalmente a la banda (figura 2), que permiten un análisis comparativo más correcto en cada una de las prótesis, entre la zona degradada y la denominada de control. La Figura 5 muestra los resultados para la prótesis 3, a modo de ejemplo. La diferencia fundamental entre ambos espectros corresponde a la intensidad del pico de absorción localizado alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a los estudios previos, este pico está asociado a las especies carbonílicas que se producen en la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos durante la oxidación del polietileno, y que a partir de espectros obtenidos con equipos de mayor resolución aparecen en  $1742$  y  $1713\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a ésteres y ácidos, respectivamente.

Una cuantificación de la degradación requiere definir un índice de oxidación, IO. A este respecto, Gillis y cols. (Gillis, 1998)<sup>17</sup> comparan nueve protocolos diferentes encontrados en la literatura, que al aplicarlos a un mismo espectro generan



**Figura 4.** Morfología de la zona sin degradar.

valores de los índices con una dispersión de casi un orden de magnitud. Este comportamiento que es consecuencia de las distintas referencias utilizadas para la normalización de los picos de los carbonilos, impide una comparación absoluta de la degradación de muestras entre resultados de diversos autores.



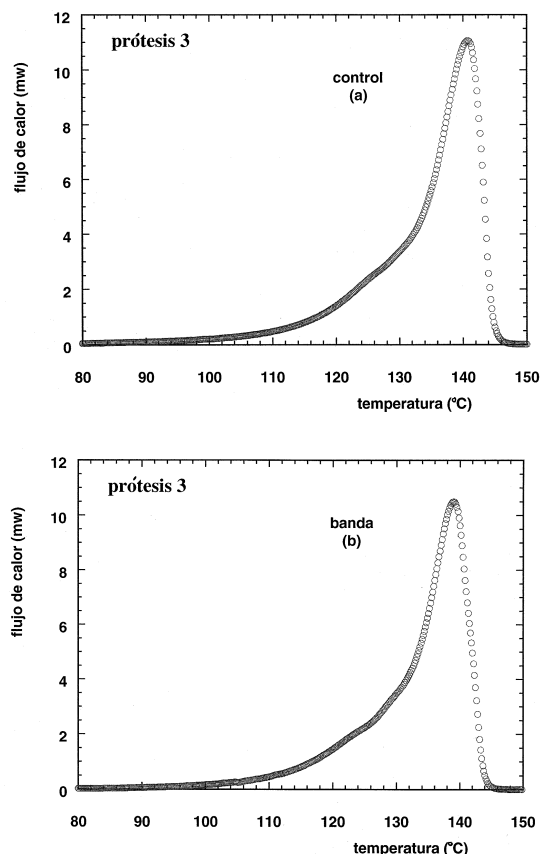
**Figura 5.** Espectros obtenidos por FTIR sobre una película cortada con microtomo en la prótesis 3

En nuestro caso, se ha elegido como criterio el protocolo de Costa y cols. (Costa, 1997)<sup>13</sup>, donde el índice de oxidación viene calculado por la relación entre la integral de absorción en el rango 1790 y 1680  $\text{cm}^{-1}$ , asociado a los carbonilos, y el área del rango 2100- 1980  $\text{cm}^{-1}$ . Este método corrige algunas deficiencias generadas por la definición de la línea base. Los resultados utilizando el criterio mencionado aparecen reflejados en la Tabla II.

**Tabla II.** Resultados del índice de oxidación, IO, en la zona degradada (B) y en la de control (C) obtenidos mediante la técnica FTIR

Prótesis	IO <sub>C</sub>	IO <sub>B</sub>	IO <sub>B</sub> /IO <sub>C</sub>
1	1.6	8.1	5.1
2	4.2	5.8	1.4
3	2.5	9.8	3.9

Se han realizado termogramas mediante DSC en las cinco probetas objeto de estudio. En las Figuras 6a y 6b se muestran los resultados de las zonas de control y banda, respectivamente de la prótesis 3.



**Figura 6.** Termogramas obtenidos por DSC a un ritmo de 10C/min en la prótesis en 3 regiones: (a) control; (b) banda.

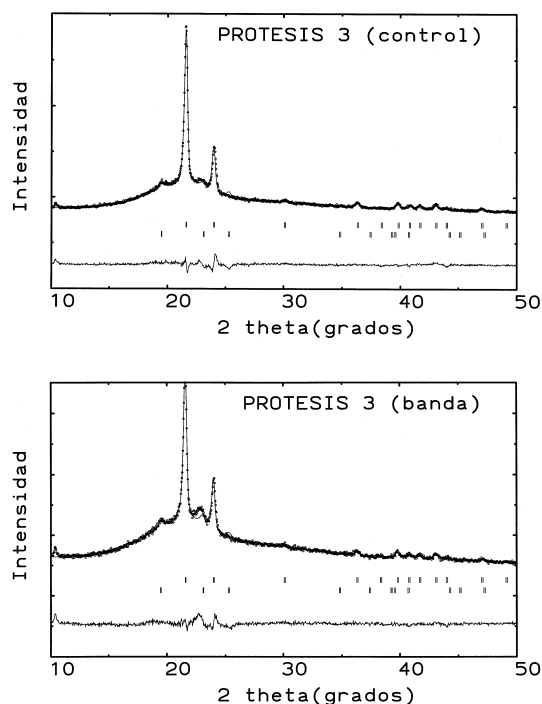
Los termogramas reflejan el pico endotérmico, en torno a 139 °C asociado a la fusión de la región cristalina de este polímero semicristalino y que corresponde a la transición de la fase ortorrómbica del PEUAPM a líquido. Las temperaturas correspondientes a esta transición se reflejan en la tabla III. En todos los casos los termogramas reflejan también un hombro con un máximo alrededor de 123 °C, superpuesto al pico endotérmico, que está asociado a la fusión de la fase monoclinica presente en el material en porcentaje pequeño. La proximidad de ambas temperaturas de transición, impide un análisis cuantitativo de las contribuciones entálpicas individuales de cada fase. Tomando como referencia la entalpía específica de fusión,  $\Delta H_c = 293 \text{ J/g}$ , del PEUAPM con un 100 % de cristalinidad, se puede evaluar el grado de cristalinidad de cada probeta estudiada a partir del cociente  $\Delta H/\Delta H_c$ . Los resultados aparecen en la tabla III. Para estimar la dispersión y confirmar la reproducibilidad de los resultados, se midió otra muestra de la zona degradada de la prótesis 1, que

**Tabla III.** Resultados de las temperaturas de transición de la fase ortorrómbica y del porcentaje de cristalinidad obtenidos por DSC

Prótesis	Temperaturas de transición ( °C)		Grado de cristalinidad (%)	
	C	B	C	B
1	137±0.5	136±0.5	65 ± 1	76 ± 1
2	136.5±0.5		60 ± 1	
3	141±0.5	139±0.5	66 ± 1	68 ± 1

proporcionó un valor del grado de cristalinidad que difiere un 2 % del que aparece en la Tabla III.

Los resultados de rayos X muestran de manera general difractogramas como los representados en las Figuras 7a y 7b para la prótesis 3.



**Figura 7.** Difractogramas de rayos X de dos muestras de la prótesis 3 en las zonas de: (a) control y (b) banda. Círculos: los puntos experimentales. Línea continua: el difractograma calculado a partir de los datos cristalográficos, Línea continua inferior: la diferencia entre el difractograma calculado y el observado. Trazos verticales: la posición de los picos de Bragg para las fases ortorrómbica y monoclinica.

Se observan picos de difracción principales, que pueden indexarse como correspondientes a la fase ortorrómbica del polietileno (grupo espacial Pnam,  $a = 7.407 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.949 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.551 \text{ \AA}$ , con  $Z = 4$

unidades  $\text{CH}_2$  por celda unidad (Busing, 1990)<sup>18</sup>. En algunos difractogramas también hay 3 picos pequeños observables que pueden indexarse si se asocian a la fase monoclinica del polietileno ( $C 2/m$ ,  $a = 8.09 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.53 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.79 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.0^\circ$ ,  $Z = 4$ ) según Seto y cols. (Seto, 1968)<sup>19</sup>. En las muestras de la prótesis 3 aparece un pico no explicado a  $2\theta = 10.31^\circ$ . La base del difractograma, que puede atribuirse a la parte no cristalina (amorfa o fase intermedia) presenta siempre un máximo redondeado hacia  $2\theta = 22^\circ$  y otro hacia  $2\theta = 12^\circ$  en las muestras de la prótesis 1.

El estudio se centra básicamente en el cálculo del porcentaje de las fases cristalinas presentes, utilizando el programa informático FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1990)<sup>20</sup> como herramienta para el tratamiento de datos

En la mayoría de las muestras se aprecian claramente los picos de Bragg (001), (201) y (20-1) a  $2\theta = 19.46^\circ$ ,  $23.09^\circ$  y  $25.26^\circ$ , respectivamente, correspondientes a una pequeña cantidad de fase monoclinica.

La intensidad de los picos se ha calculado a partir de la estructura cristalina esquematizada en la referencia 19. A pesar de que la intensidad calculada para estas tres reflexiones es sensiblemente igual, ya en la tabla I de dicha referencia se menciona que los factores de estructura observados en las tres reflexiones decrecen de la primera a la última, de modo que la intensidad de la reflexión (20-1), en una muestra formada por cristalitos orientados al azar, debería ser la mitad que la de la (001). A esto hay que añadir que la fase monoclinica, lo mismo que se ha constatado para la ortorrómbica, presenta textura, siendo lo más probable que las direcciones preferidas por las cadenas de polietileno sean las mismas en las dos fases.

El análisis cuantitativo se ha realizado a partir de la intensidad del pico (001), que es la reflexión

más intensa y cuyo factor de estructura calculado coincide con el observado en la referencia 19.

Con estas consideraciones, en la Tabla IV se indican los porcentajes de fase monoclinica presentes en las diferentes probetas del material.

**Tabla IV.** Porcentajes de fase monoclinica obtenidos mediante rayos X

Prótesis	C	B
1	1.8±0.1	0.8±0.1
2	0.25±1	
3	1.5±0.1	3.0±0.1

### Análisis y discusión

El estudio morfológico revela diferencias entre la banda y la zona de control, consecuencia del efecto que el corte introduce sobre regiones del material con características mecánicas distintas. El aumento de densidad admitido por la comunidad científica se traduce en mayor fragilidad y dureza de la zona degradada, generando el arrastre del material.

Estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión señalan modificaciones de la configuración de esferulitas en muestras sometidas a irradiación respecto a muestras no irradiadas. (Goldman, 1996)<sup>21</sup>. Las micrografías por MEB que aparecen en la literatura corresponden en general a zonas de fractura (Farrar, 1997)<sup>22</sup> por lo que difícilmente se puede establecer un estudio comparativo con nuestros resultados.

Desde el punto de vista químico, la zona de mayor dispersión óptica presenta mayor degradación. Sin embargo, y a pesar de utilizar un índice de oxidación válido, la comparación absoluta entre los valores de las distintas prótesis no es indicativa, como consecuencia de sus diferentes espesores. Se puede establecer una comparación significativa a partir del parámetro  $IO_B/IO_C$ , que se define como el cociente entre el índice de oxidación de la banda,  $IO_B$ , y el de la zona de control,  $IO_C$ , de una misma probeta y que al corresponder a espectros obtenidos con el mismo espesor se consigue disminuir la variabilidad de la medida. Los resultados se reflejan en la tabla II y señalan que la degradación experimentada en la prótesis retirada es superior a las que presenta las prótesis no implantadas, y superior en la prótesis 3 respecto a la 1. Estos resultados están de acuerdo con la

impresión visual sobre la pérdida de transparencia en la banda respecto al fondo. En términos relativos, este efecto es difícil de discernir entre las prótesis que presenta la banda, pero es claramente diferenciable entre las dos prótesis no implantadas.

Por otra parte, estos resultados están en la línea de los obtenidos por Brach del Prever y cols. (Brach del Prever, 1996)<sup>23</sup> donde, en prótesis retiradas, el índice de oxidación se multiplica por tres entre la zona superficial desgastada y una región interna donde la degradación es mínima. El factor tienen un valor próximo a dos cuando el estudio se centra en prótesis degradadas no implantadas.

Los resultados sobre el grado de cristalinidad de las probetas, obtenidos mediante DSC, reflejan un fuerte aumento de cristalinidad de la zona degradada en la prótesis 1. Este comportamiento está en la línea de que la degradación a través de la oxidación conduce a una ruptura de cadenas, con la consiguiente disminución del peso molecular, y a una mayor movilidad que permite el reordenamiento de las cadenas y el correspondiente aumento de la densidad. Este aumento de la cristalinidad va en paralelo al aumento de las especies carbonilo en la región degradada. En la muestra 3 este efecto no parece tan acusado, y sólo se aprecia un pequeño aumento del grado de cristalinidad, que se correspondería con el menor aumento de los grupos carbonilo, poniendo de manifiesto una correlación cualitativa entre los dos parámetros, IO y grado de cristalinidad, que caracterizan la calidad del PEUAPM. La Tabla 3 refleja también el grado de cristalinidad de la prótesis 2 a través de la única medida realizada como consecuencia de la homogeneidad de su transparencia y de los resultados de FTIR, que confirman el carácter isotrópico de la muestra.

El análisis de los resultados de rayos X respecto a la fase monoclinica, parece romper, a priori, la correlación entre la degradación y los parámetros definidos a partir de DSC y FTIR. Los ensayos de envejecimiento artificial indican que la fase monoclinica aparece en el proceso de reordenación de las cadenas a partir de la escisión de las mismas. Desde este punto de vista los resultados de la prótesis 2 son consistentes, ya que presentan el menor porcentaje de fase monoclinica. En la prótesis 3, el porcentaje de la fase monoclinica es superior en la región degradada respecto a la de control. Sin embargo, los resultados de la prótesis 1 introducen un elemento contradictorio, ya que a pesar del fuerte incremento en cristalinidad de la zona degradada, éste no se traduce en el



correspondiente aumento del porcentaje monoclinico. Al contrario, se produce una reducción del 6 % al 3 %.

A partir de estos resultados, asociar las diferencias de comportamiento del contenido de la fase monoclinica a alguna de las diferencias de partida entre las prótesis 1 y 3 parece aventurado. Sin embargo, las condiciones que la prótesis 1 ha experimentado en su modo de trabajo, sometida a tensiones de compresión y cizalla, junto al hecho de la relación que existe entre la presión y la conversión de las fases monoclinica y ortorrómbica, podría orientar de manera plausible la interpretación de los anteriores resultados. En la actualidad, se prepara un estudio del contenido monoclinico en prótesis retiradas que avale la hipótesis formulada.

### Conclusiones

El estudio realizado mediante MEB muestra diferencias morfológicas entre el defecto del polietileno que aparece por la degradación (banda) y la zona de control, que permite explicar la dispersión de la luz y la pérdida de transparencia que caracteriza a la banda. Se ha definido un parámetro relativo al índice de oxidación que permite cuantificar la heterogeneidad de la degradación, y que se manifiesta con mayor intensidad en la prótesis retirada. Este índice se correlaciona cualitativamente con el aumento del grado de cristalinidad causado por la degradación. Tanto los termogramas obtenidos por DSC como los difractogramas de rayos X ponen de manifiesto no sólo la presencia de la fase ortorrómbica, sino también la fase monoclinica que es minoritaria. Los rayos X permiten una cuantificación relativa de ambas fases, cuyos resultados señalan una tendencia contrapuesta en la prótesis retirada respecto a la prótesis también degradada pero no implantada.

### Agradecimientos

Al Dr. J. M. Ordóñez por la colaboración con el implante retirado. A Escumed S.L. (Zaragoza) y a Sulzermédica Ibérica, por la donación de los implantes nuevos.

### Bibliografía

1. Gómez Barrena E, Chang JD, Li S, y cols. The role of polyethylene properties in osteolysis after total hip replacement. En *Instructional Course Lecture*

- 45', Ed. AAOS, Park Ridge IL, U.S.A. 1996, pp 187-197.
2. Ranawat CS, Flynn F, Saddler S, Hansraj KK, Maynard MJ. Long-term results of the total condylar knee arthroplasty. A 15-year survivorship study. *Clin Orthop Rel Res* 1993; 286: 94-102.
3. Ordoñez JM, Gómez Barrena E. Complicaciones del polietileno en la artroplastia total de rodilla. *Rev Ortop Traum* 1993; 37IB: 110-115.
4. Hood RW, Wright TM, Burstein AH. Retrieval analysis of total knee prostheses. A method and its application to 48 total condylar prostheses. *J Biomed Mat Res* 1983; 17: 829-842.
5. Feng EL, Stulberg SD, Wixson RL. Progressive subluxation and polyethylene wear in total knee replacements with flat articular surfaces. *Clin Orthop Rel Res* 1994; 299: 60-71.
6. Bartel DL, Bicknell VL, Wright TM. The effect of conformity, thickness, and material on stresses in UHMWPE components for total joint replacements. *J Bone Joint Surg* 1986; 68A: 1041-1051.
7. Rimnac CM, Klein RW, Betts F, y cols. Postirradiation aging of UHMWPE. *J Bone Joint Surg* 1994; 76A: 1052-1056.
8. Sutula LC, Collier JP, Saum KA, y cols. Impact of gamma sterilisation on clinical performance of polyethylene in the hip. *Clin Orthop Rel Res* 1995; 319: 20-40.
9. Collier JP, Sperling DK, Currier JH, Sutula LC, Saum KA, Mayor MB. Impact of gamma sterilization on clinical performance of polyethylene in the knee. *J Arthropl* 1996; 11: 377-389
10. Wrona M, Mayor MB, Collier JP, y cols. The correlation between fusion defects and damage in tibial polyethylene bearings. *Clin Orthop Rel Res* 1994; 299: 92-103.
11. Li S, Chang JD, Barrena EG, y cols. Non-consolidated polyethylene particles and oxidation in Charnley acetabular cups. *Clin Orthop Rel Res* 1995; 319: 54-63.
12. Bhateja SK, Duerst RW, Martens JA, Andrews EH. Radiation-induced enhancement of crystallinity in polymers. *J. Macromol. Sci.-Revs. Chem. Phys.* 1995; C35: 581-659
13. Costa L, Iuda MP, Trossarelli L. Ultra high molecular weight polyethylene-II. Thermal and photo-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* 1997; 58: 41-54
14. Kurtz SM, Rimnac CM, Bartel DL. Degradation rate of ultra-high molecular weight polyethylene. *J. Orthop. Res.* 1997; 15: 57-61
15. Postak PD, Morra EA, Plaxton NA, Greenwald AS. The effects of external torque on tibial plateau longevity: A finite element study. Scientific Exhibit, A.A.O.S. 66th Annual Meeting, Anaheim CA, USA, 1999.
16. Postak PD, Heim CS, Greenwald AS. Tibial plateau surface stress in TKA: A factor influencing polymer damage. Scientific Exhibit, A.A.O.S. 65th Annual

- Meeting, New Orleans LA, USA, 1998.
17. Gillis AM, Furman BD, LI S. Variations in the determination of oxidation in UHMWP by 10 different TFIR protocols and a proposed standard protocol. 44<sup>th</sup> Annual Meeting Orthop. Res. Soc. 1998, New Orleans.
  18. Busing WR. X-ray diffraction study of disorder in allied spectra-1000 polyethylene fibers. *Macromolecules* 1990; 23: 4608
  19. Seto T, Hara T, Tanaka K. Ohase transformation and deformation processes in oriented polyethylene. *Jap. J. Appl. Phys.* 1968; 7: 31-42
  20. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld refinement and Pattern Matching Analysis. Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr 1990 p. 127. Toulouse, France
  21. Goldman M, Gronsky R, Ranganathan R, Pruitt L. The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer* 1996 ; 37: 2909-2913
  22. Farrar DF, Brain AA. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. *Biomaterials* 1997; 18: 1677-1685
  23. Brach del Pever E, Crova M, Costa L, Dallera A, Camino G, Gallinaro P. Unacceptable biodegradation of polyethylene in vivo. *Biomaterials* 1996; 17: 873-878