

---

**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DEL PEUAPM-Gur-1050,  
IRRADIADO CON RAYOS GAMMA EN ARGÓN, ALMACENADO EN  
VITAMINA E Y TRATADO TÉRMICAMENTE**

---

*Ernesto Davidson, Jacobo Reyes-Romero, Delfín Moronta, Gema González, Othman Falcón*

**RESUMEN**

Se estudió los efectos de rayos gamma (50 y 100kGy), almacenamiento en vitamina E 0,1% y tratamiento térmico de recocido a 130°C, sobre el polietileno de ultra alto peso molecular de grado médico (PEUAPM-Gur-1050), irradiado y almacenado a 24°C, mediante medición de las propiedades mecánicas de desgaste, dureza y compresión, análisis de la fracción de gel, espectroscopias infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), ultravioleta (UV) y de resonancia electrónica de espín (RES); así como también análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (CDB). El PEUAPM de grado médico es ampliamente utilizado para implantes en ortopedia. Los resultados muestran que las condiciones experimentales mejoran las propiedades del material debido a la estabilización y recombinación de los radicales libres por efecto del  $\alpha$ -tocoferol, al-

canzando un entrecruzamiento óptimo del 34,5% a 100kGy. Se observan mejoras significativas del 17% en la resistencia al desgaste volumétrico y del 21% en el coeficiente de fricción, respectivamente, y de ~17% en la dureza. Los análisis espectroscópicos IRTF y UV cercano muestran mayor proporción de insaturaciones correspondientes a grupos transvinílicos en relación a grupos carbonilos (72/28 a 50kGy y 81/19 a 100kGy para IRTF, y 3:1 por UV cercano a 100kGy en relación a 50kGy). El análisis de RES no muestra la aparición de especies radicales. En conclusión, las condiciones experimentales establecidas aumentan el entrecruzamiento y probablemente la resistencia a la oxidación, y mejoran significativamente las propiedades mecánicas de dureza y resistencia al desgaste, factores importantes en el diseño de componentes ortopédicos.

---

**Introducción**

El polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) de grado médico es un biomaterial utilizado frecuentemente

en el diseño de prótesis e implantes ortopédicos, principalmente para reemplazo total de cadera y de rodilla. No obstante, cuando este polímero es sometido a dosis

de esterilización nominal (25-40kGy; Wang *et al.*, 2006, Kurtz *et al.*, 2008), y a dosis mayores, mediante el uso de radiaciones ionizantes, se promueve la generación de

radicales libres que desencadenan una serie de reacciones químicas donde se suceden mecanismos de degradación por ruptura de cadena y entrecruzamiento, que gene-

---

**PALABRAS CLAVE / Entrecruzamiento / Irradiación Gamma / PEUAPM / Recocido / Vitamina E /**

---

Recibido: 13/10/2009. Modificado: 08/10/2010. Aceptado: 08/06/2011.

**Ernesto Davidson.** M.Sc. en Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Central de Venezuela (UCV). Profesor, Universidad Nacional Experimental de la Fuerza Armada, Venezuela. Dirección: Escuela Básica, Facultad de Ingeniería,

UCV. Apartado 48.303. Caracas 1041A, Venezuela. e-mail: davidsonher@yahoo.com

**Jacobo Reyes-Romero.** Ph.D. en Física, Universidad de Bucarest, Rumania. Profesor, UCV, Venezuela. e-mail: jacoboreyesr@yahoo.com

**Delfín Moronta.** Ph.D. en Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Profesor, UCV, Venezuela.

**Gema González.** M.Sc. en Ciencia y Tecnología de Materiales y D.Sc. en Metalurgia Física y Ciencia de Materiales, Impe-

rial College, RU. Investigadora, IVIC, Venezuela. Profesora, UCV, Venezuela. e-mail: gemagonzalez@gmail.com.

**Othman Falcón.** M.Sc. en Investigación de Operaciones, UCV, Venezuela. Profesor, UCV, Venezuela.

## STUDY AND CHARACTERIZATION OF UHMWPE-Gur-1050, GAMMA IRRADIATED IN ARGON, STORED IN VITAMIN E AND HEAT-TREATED

Ernesto Davidson, Jacobo Reyes-Romero, Delfin Moronta, Gema González and Othman Falcón

### SUMMARY

The effects of gamma rays (50 and 100kGy), storage in vitamin E 0.1%, and annealing heat treatment at 130°C on the medical grade ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE-Gur-1050) were studied after irradiation and storage at 24°C, by measuring the mechanical properties of wear, hardness and compression, the gel fraction, the Fourier transform infrared (FTIR), ultraviolet (UV) and electron spin resonance (ESR) spectroscopies and the thermal analysis of differential scanning calorimetry (DSC). The medical grade UHMWPE is a material widely used for implants in orthopedics. Results show that the experimental conditions improve the properties of the material as a result of the stabilization and recombination of free radicals by the effect of  $\alpha$ -tocopherol, reaching an opti-

mal crosslinking of 34.5% at 100kGy. Significant improvements were found, of 17% in volumetric wear resistance and 21% in the friction coefficient, respectively, and of ~17% in hardness. FTIR and near UV show a higher unsaturation proportion corresponding to transvinylene groups than to carbonyl groups (72/28 at 50kGy and 81/19 at 100kGy for FTIR, and 3:1 for near UV at 100kGy in relation to the absorbance at 50kGy). ESR analysis does not reveal appearance of radical species. In conclusion, the experimental conditions established increase crosslinking and, probably, the resistance to oxidation; additionally, they improve significantly the mechanical properties of hardness and wear resistance, which are important factors in the design of UHMWPE orthopedic joints.

## ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO PEUAPM-Gur-1050, IRRADIADO COM RAIOS GAMA EM ARGÔNIO, ARMAZENADO EM VITAMINA E TRATADO TERMICAMENTE

Ernesto Davidson, Jacobo Reyes-Romero, Delfin Moronta, Gema González e Othman Falcón

### RESUMO

Estudou-se os efeitos de raios gama (50 e 100kGy), armazenamento em vitamina E 0,1% e tratamento térmico de recozimento a 130°C, sobre o polietileno ultra alto peso molecular de grau médico (PEUAPM-Gur-1050), irradiado e armazenado a 24°C, mediante medição das propriedades mecânicas de desgaste, dureza e compressão, análise da fração de gel, espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta (UV) e de ressonância de spin eletrônico (RSE); assim como também análise térmica e calorimetria diferencial de varredura (CDV). O PEUAPM de grau médico é amplamente utilizado para implantes em ortopedia. Os resultados mostram que as condições experimentais melhoram as propriedades do material devido à estabilização e recombinação dos radicais livres por efeito do  $\alpha$ -tocoferol, alcançando

um entrecruzamento ótimo de 34,5% a 100kGy. Observam-se melhoras significativas de 17% na resistência ao desgaste volumétrico e de 21% no coeficiente de fricção, respectivamente, e de ~17% na dureza. As análises espectroscópicas FTIR e UV próximo mostram maior proporção de insaturações correspondentes a grupos transvinílicos em relação a grupos carbonílicos (72/28 a 50kGy e 81/19 a 100kGy para IRTF, e 3:1 por UV próximo a 100kGy em relação a 50kGy). A análise de RSE não mostra a aparição de espécies radicais. Em conclusão, as condições experimentais estabelecidas aumentam o entrecruzamento e provavelmente a resistência à oxidação, e melhoram significativamente as propriedades mecânicas de dureza e resistência ao desgaste, fatores importantes no desenho de componentes ortopédicos.

ran a su vez la formación de radicales libres durante la irradiación, almacenamiento e implante en el tejido vivo (Wang *et al.*, 2006), los cuales afectan las propiedades del polímero. Este comportamiento se debe a que por efecto de la irradiación se crean radicales libres por ruptura del enlace C-C y C-H (Wang *et al.*, 2006), a causa de su elevado peso molecular. Es decir, como consecuencia de la falta de movilidad de las largas cadenas, se producen rupturas de los enlaces en el esqueleto carbonado, por efecto de las radiaciones ionizantes. Los

radicales producidos son de larga vida y reaccionan con el O<sub>2</sub> originando una serie de reacciones complejas (Costa *et al.*, 1998), que acarrearán una reducción en el peso molecular y la fragilización del material. Este proceso continúa durante el almacenamiento e implantación en el tejido vivo (formación de macro óxidos; Kurtz, 2004). La tasa y extensión de este proceso depende, tanto de la temperatura de almacenamiento en los anaqueles y la temperatura del cuerpo humano, como de la cantidad de oxígeno presente *in vivo*. (Kurtz, 2004). Esta serie de

eventos afectan la estabilidad del material utilizado en la elaboración de prótesis y provocan el aflojamiento aséptico del implante, como consecuencia de la aparición de procesos de osteólisis y detritus postoperatorios que causan infecciones y posible muerte del tejido. Sin embargo, algunos de estos radicales libres reaccionan para formar entrecruzamientos mediante enlaces C-C, uniendo las moléculas del polímero. Por otra parte se ha demostrado a nivel de laboratorio (Wang *et al.*, 1996) y clínicamente (Digas *et al.*, 2003; Sychterz, *et al.*, 2004) que el entrecruza-

miento en el PEUAPM, esterilizado con rayos gamma en el aire reduce el desgaste del PEUAPM en un 50% en comparación con el PEUAPM esterilizado con métodos no ionizante. Un modelo teórico, basado en la resistencia a la orientación sobre la superficie del PEUAPM originado por el movimiento intrínseco de las cadenas entrecruzadas en articulaciones conjuntas esta siendo formulado (Wang *et al.*, 1996); por otra parte la presencia de orientación de los segmentos de cadena sobre la superficie del PEUAPM ligeramente entrecruzado o sin entrecruzamientos, da

credibilidad a esta explicación. (Edidin *et al.*, 1999).

Adicionalmente, el uso de tratamientos térmicos, almacenamiento en sustancias antioxidantes, tales como vitamina E, vitamina C y otras sustancias naturales, han venido siendo utilizadas para mejorar las propiedades físico-químicas de este biomaterial. Investigaciones realizadas por Oral *et al.*, 2004, mostraron que el PEUAPM dopado con  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E) e irradiado con rayos gamma a 100kGy, mejora la resistencia a la fatiga en un 58%, en comparación con el PEUAPM altamente entrecruzado, fundido posterior a la irradiación y disminuye los niveles de oxidación, alrededor de un 70% en relación al PEUAPM altamente entrecruzado, después de 5 semanas de envejecimiento acelerado en aire a 80°C.

En el presente trabajo se estudia el efecto combinado de la irradiación con rayos gamma, el almacenamiento en vitamina E, y el tratamiento térmico de recocido, sobre las muestras de PEUAPM-Gur-1050. La investigación se realizó mediante el estudio y la caracterización de las muestras, a través de las propiedades mecánicas de desgaste, dureza y compresión, análisis de la fracción de gel, espectroscopias de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), ultravioleta (UV) y resonancia electrónica de spin (RES), así como también mediante el análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (CDB); a los fines de investigar y mejorar el comportamiento del PEUAPM-Gur-1050 de grado médico, material ampliamente utilizado como componente en ortopedia.

## Experimental

Se utilizaron barras cilíndricas de PEUAPM-Gur-1050 de 3,81cm de diámetro y peso molecular promedio  $M_w = 6,0 \times 10^6$ , suministrada por Westlake Plastics Company, EEUU. Las barras ci-

lindricas fueron cortadas en pellets en forma irregular, con un espesor promedio de 1,3mm (solo para la realización de los ensayos de fracción de gel, análisis espectroscópicos y análisis térmicos), mientras que para los ensayos mecánicos se utilizaron las barras cilíndricas, de acuerdo al requerimiento de las normas ASTM, para cada caso. Posteriormente las muestras fueron irradiadas con rayos gamma provenientes de una fuente de  $^{60}\text{Co}$ , pertenecientes al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), a 50 y 100 kGy a una tasa de dosis de 4,8kGy/h a temperatura ambiente (25°C) en atmósfera de argón (se irradió en ausencia de vitamina E) y posteriormente almacenadas en vitamina E a una concentración de 0,1%, del principio activo ( $\alpha$ -tocoferol), utilizando como solvente alcohol etílico (temperatura de ebullición = 77,5°C). La razón de utilizar una concentración de 0,1%, en vitamina E, está basada en investigaciones previas realizadas sobre muestras de PEUAPM, mezcladas con vitamina E a concentraciones iguales o mayores a 0,3% las cuales mostraron un efecto negativo, sobre el entrecruzamiento y la resistencia al desgaste (Oral *et al.*, 2008). Las muestras permanecieron en vitamina E por 2 horas previas al tratamiento térmico de recocido a temperatura ambiente ( $RT \approx 25^\circ\text{C}$ ), utilizando alcohol etílico como disolvente (en la cual la vitamina E, es soluble). Finalmente las muestras fueron tratadas térmicamente por recocido a 130°C, a través de un sistema conformado por un beaker-termocupla-controlador de temperatura, calentando las muestras desde 25 hasta 130°C, (la variación de temperaturas fue de  $\pm 1^\circ\text{C}$ ), siendo agitadas constantemente a 60 rpm. La selección de una temperatura de 130°C, se debió a que la misma resultó óptima, en una serie de experimentos previos, sobre estos polímeros, a

diferentes condiciones experimentales. Inmediatamente después de la estabilización a la temperatura de recocido de 130°C, se llevó a cabo el tratamiento térmico durante 2h, dejándose enfriar las muestras hasta la temperatura ambiente,  $\sim 24^\circ\text{C}$ . Cabe destacar que las muestras fueron recocidas en presencia de la vitamina E, solvente n-heptano, que ebulle a los 98,6°C y las muestras estuvieron en contacto con el alfa-tocoferol, todo el tiempo durante el proceso de recocido a 130°C (la cual no afecta a la vitamina E, que funde por encima de los 200°C). Posteriormente se caracterizaron las muestras, a través del análisis de la fracción de gel, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM-D-2765-68, análisis térmico de CDB, resistencia al desgaste de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM-G-99-05, resistencia a la compresión siguiendo el protocolo de la norma ASTM-D785-03, el ensayo de dureza, mediante el procedimiento sugerido en la norma ASTM-D 695, y mediante los análisis espectroscópicos de IRTF, UV y RES. El análisis de la fracción de gel, se realizó pesando las muestras previa a la extracción con xileno, donde las muestras permanecieron por 24 horas, luego se extrajeron las muestras, se secaron en un horno a 150°C y se pesaron posteriormente. El análisis térmico por CDB, se realizó utilizando un Perkin Elmer-Thermal Analysis, calentando las muestras desde 25 a 200°C, a 10°C/min y enfriando a la misma tasa (10°C/min) desde 200 a 25°C, repitiendo el procedimiento bajo las mismas condiciones. Las propiedades mecánicas de desgaste, se determinaron a través de un equipo de tribología marca CSEM, modelo tribometer, constituido por el par tribológico por esferas de 6mm de carburo de tungsteno (metal) y cilindros de PEUAPM-Gur-1050, de 1,5mm de espesor y 38mm de diámetro. Las condiciones

del ensayo fueron: carga aplicada 10Nw, radio 12mm y número de revoluciones 5306 a 400rpm, con una velocidad del disco de 50 cm/s, la distancia recorrida para cada muestra fue de 400m, la humedad fue del 80% a temperatura ambiente,  $RT = 24^\circ\text{C}$ . El ensayo se realizó por triplicado. Previamente a las muestras se les determinó la rugosidad, en donde todos los valores estuvieron por debajo de los 0,8 $\mu\text{m}$ , valor requerido en la norma ASTM-G-99-05. El análisis de dureza tipo Rockwell, se realizó, utilizando un equipo de dureza marca Wilson Rockwell Hardness Tester serie 500, modelo B504-T, serial 82887901. La resistencia a la compresión se determinó, mediante una prensa manual, adaptada a una galga HP 7DCDT-500 y una celda de carga HBM U2B, conectada a una tarjeta condicionadora SC-2043-SG. Para descargar la información se usó una tarjeta de adquisición de datos DAQ Card-1200 de National Instruments en una computadora Compaq Presario 1210 con un sistema operativo Window 98 mediante el software LAB VIEW 4.1. El factor de calibración del equipo es de 3,89933. Cada punto experimental tanto para los ensayos de dureza como de compresión, corresponden a un promedio de cinco muestras, la reproducibilidad fue buena. Los ensayos espectroscópicos de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), ultravioleta (UV) y de resonancia electrónica de spin (RES) se realizaron, sobre películas de 200 $\mu\text{m}$  de espesor, prensadas a 250Kg-f/cm<sup>2</sup> por un tiempo de 5min a partir de pellets de las muestras de 1,20  $\pm$  0,03mm de espesor. Para el análisis de IRTF, se utilizó un espectrómetro IRTF, Nicolet modelo Nexus, serial AJP 01000670, en un rango de barrido entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 500 cm<sup>-1</sup>. La determinación de estructuras cromóforas por UV, se llevó a cabo mediante un equipo Nicolet Evolution

300, marca Termo Electron Corporation, en un intervalo de 200 a 400nm (UV cercano), para la determinación de estructuras con dobles enlaces por UV, y las mediciones mediante el análisis de resonancia electrónica de spin (RES), fueron realizadas utilizando un espectrómetro Modelo Varian E-line-X, a una frecuencia de modulación de 100kHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente de 24°C, sobre las muestras almacenadas en aire en una cavidad rectangular TE-102, con niveles de potencia y de frecuencia del generador de micro-onda de 1mW y 9,53GHz, respectivamente, de manera de evitar la saturación de los posibles radicales libres, principalmente los alquilos y alilos (Jahan y Durant, 2005). Como marcador y muestra patrón se utilizó strong-pitch fresco (Rånby y Rabek, 1977).

## Resultados y Discusión

### Fracción de gel

En la Tabla I se presenta la variación de la fracción de gel (medida indirecta del grado de entrecruzamiento) con la dosis integral de irradiación gamma de las muestras de PEUAPM-Gur-1050, irradiadas a 50 y 100kGy, almacenadas en vitamina E y recocidas a 130°C, obtenidas mediante la expresión (Albano *et al.*, 2003; Ikada *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2005)

$$\%FG = (P_o - P_f) \times 100 / P_o \quad (1)$$

donde  $P_o$ : peso inicial antes de la extracción y  $P_f$ : peso posterior a la extracción, y FG: fracción de gel. En la Tabla I se aprecia un aumento en la fracción de gel (FG), con las dosis de irradiación, en las muestras irradiadas a 50 y 100kGy, respectivamente, alcanzando su valor máxi-

TABLA I  
FRACCIÓN DE GEL, PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS PARA EL PEUAPM-Gur-1050, VIRGEN IRRADIADO CON RAYOS GAMMA A 50 Y 100kGy, ALMACENADO EN VITAMINA E Y RECOCIDO A 130°C

PEUAPM-Gur-1050	Control	130°C, 50kGy	100kGy, 130°C
Almacenamiento	-	Vitamina E	Vitamina E
Fracción de gel ( $\pm 1,1$ )	5,41	22,09	39,91
Grado de cristalinidad (%; $\pm 2$ )	48	29	132
Temperatura de fusión ( $\pm 1,5$ )	139	132	131
Cambio volumétrico ( $\pm 0,001\text{cm}^3$ )	0,029	0,027	0,024
Coefficiente de fricción ( $\mu\text{m} \pm 0,012$ )	0,102	0,0930	0,0801
Dureza Rockwell ( $\pm 1,5$ )	122	132	137,91
Resistencia a la compresión (MPa $\pm 1,10$ )	36	21,6	22,40
Módulo de Young (MPa $\pm 2,2$ )	580	447	464

mo a 100kGy, el cual corresponde al 34,5%, con relación a la muestra virgen (valor control). En consecuencia el efecto combinado de la irradiación con rayos gamma en atmosfera inerte, el almacenamiento en vitamina E, así como el tratamiento térmico de recocido a 130°C, mejoran el entrecruzamiento (medido de la fracción de gel) en las muestras de PEUAPM investigadas, especialmente en las muestras irradiadas a 100kGy, en donde se observa una mayor recombinación de los radicales libres. El comportamiento observado indica que la utilización de dosis mayores a la dosis usual de esterilización (25 kGy), bajo las condiciones experimentales establecidas, favorece los niveles de entrecruzamiento y probablemente disminuyan los procesos de oxidación en el PEUAPM-Gur-1050. Resultados similares fueron obtenidos por Kim *et al.* (2006) en muestras de PEUAPM irradiadas con rayos gamma, almacenadas en aire y nitrógeno y tratadas térmicamente, así como por Oral *et al.* (2007) sobre el PEUAPM, estabilizado en vitamina E, e irradiado con rayos gamma.

### Análisis térmico.

Se presenta en la Tabla I la dependencia de la temperatura de fusión,  $T_f$  y del grado de cristalinidad,  $\%X_c$ , con la dosis de irradiación gamma, de las muestras de PEUAPM-Gur-1050, almacenadas en vitamina E y reco-

cidas a 130°C, obtenidas a partir de los termogramas de CDB (segundo calentamiento). El  $\%X_c$  fue estimado mediante la relación

$$\%X_c = (\Delta H_{\text{fusión}}) \times 100 / (\Delta H^{\circ}_{\text{fusión}}) \quad (2)$$

utilizando como valor teórico del calor de fusión teórico  $\Delta H^{\circ}_{\text{fusión}} = 291\text{J.g}^{-1}$  (Kim *et al.*, 2005; Spielberg, 2001), correspondiente al polietileno 100% cristalino y siendo  $\Delta H_{\text{fusión}}$  el calor de fusión obtenido experimentalmente. En la Tabla I se observa un descenso de 7°C y 8°C, en la temperatura de fusión y una alta disminución en el grado de cristalinidad de 19% y 21%, a 50 y 100kGy respectivamente, tanto para las muestras bajo investigación en comparación a la muestra control (virgen). La disminución en la temperatura de fusión puede explicarse como consecuencia de dos factores: 1) el aumento de la densidad de entrecruzamiento y las ramificaciones como consecuencia de la gamma irradiación, que disminuyen el punto de fusión, y 2) las escisiones de cadena por efecto de la irradiación y la temperatura que causan una disminución en el peso molecular. Resultados similares fueron obtenidos por Ikada *et al.* (1999), quienes atribuyeron el comportamiento observado a los mecanismos simultáneos de entrecruzamiento y ruptura de cadena, que suscitan sobre las muestras de PEUAPM, por el

efecto de las altas dosis de irradiación con rayos gamma. En este caso el decrecimiento observado en el punto de fusión se debe a la formación de entrecruzamientos y/o ramificaciones, en donde la mayoría de los radicales libres se desplazan hacia las zonas amorfas del polímero y produciéndose una alta recombinación de estos, aumentando la densidad de entrecruzamientos (Kim *et al.*, 2005). Este comporta-

miento puede explicarse por el ya conocido efecto de que la irradiación con rayos gamma, induce la aparición de dos mecanismos fundamentales, a saber: el entrecruzamiento y la ruptura de cadena.

En las zonas cristalinas la poca movilidad de los radicales hacen menos frecuentes, las series de reacciones complejas que inducen al entrecruzamiento y a la escisión de cadena, mientras que la alta movilidad en las zonas amorfas, produce una competencia entre ambos mecanismos (Chapiro, 1962); y en este último caso se observa un alto grado de entropía en las zonas amorfas del polímero, lo cual aumenta la relación de entrecruzamientos en relación a las escisiones de cadena (Pager *et al.*, 1985).

El comportamiento observado causa una reducción en la formación de cristales, y por ende un decrecimiento en el grado de cristalinidad, ya que el entrecruzamiento interrumpe la secuencia lineal de cadenas capaces de cristalizar, disminuyendo el espesor lamelar (Albano *et al.*, 2003).

El resultado obtenido es soportado por el observado en la determinación de la fracción de gel, sobre las muestras de PEUAPM estudiadas (Tabla I).

En conclusión, en los análisis del grado de entrecruzamiento y térmico, se observa que existe un predominio en los mecanismos de

entrecruzamiento sobre el de ruptura de cadena para las muestras bajo estudio, obteniéndose un mayor entrecruzamiento en las muestras irradiadas a 100kGy, almacenadas en vitamina E y tratadas térmicamente a 130°C. Este resultado indica que el uso de dosis de irradiación en atmósfera inerte de argón, el almacenamiento en vitamina E, conjuntamente con el tratamiento térmico de recocido conducen a la mayor formación de entrecruzamientos y a la estabilización de los radicales libres residuales, que permiten modificar la morfología cristalina del PEUAPM, en donde un predominio del entrecruzamiento, se hace presente, el cual probablemente aumenta la resistencia a la oxidación en este biomaterial (Oral *et al.*, 2007).

#### Propiedades mecánicas

**Resistencia al desgaste.** En la Tabla I se representa la variación de las propiedades de desgaste (cambio volumétrico y coeficiente de fricción), respecto a la dosis de irradiación gamma. En la gráfica se observa una disminución en el cambio volumétrico en relación a la muestra control (prístina) de 0,029cm<sup>3</sup> a 0,027 y 0,024 cm<sup>3</sup>, correspondiente al 7% y 17% en las muestras de PEUAPM, irradiadas a 50 y 100kGy, respectivamente así como también, una reducción en el coeficiente de fricción, de 0,102 (para la prístina) a 0,0930 y 0,0801, que equivale aproximadamente al 9 y 21% para las muestras irradiadas a 50 y 100kGy respectivamente, lo que representa un aumento importante en la resistencia al desgaste. Se observa una mayor resistencia en las muestras irradiadas a 100kGy, resultado que está en concordancia con el análisis de la fracción de gel y el análisis térmico de CDB. En conclusión, los resultados obtenidos indican que el mecanismo predominante es el entrecruzamiento, el cual ge-

nera una reducción en el desgaste del PEUAPM (Del Grosso, 2006; Turell, 2009) debido al reordenamiento tridimensional en la superficie del polímero. Del comportamiento observado podemos afirmar, que el aumento en la resistencia al desgaste en las muestras bajo investigación es un resultado favorable *in vitro*, para el diseño de prótesis y componentes de PEUAPM, utilizados en ortopedia.

**Dureza.** En la Tabla I se presenta la variación de la dureza con la dosis de irradiación gamma para las muestras de PEUAPM-Gur-1050, virgen e irradiadas a 50 y 100kGy, almacenadas en vitamina E y tratadas térmicamente por recocido a 130°C. Se observa un aumento del 8% a 50kGy, con un valor máximo de 13%, a 100kGy. Este resultado se debe a que tanto la irradiación gamma, en atmósfera inerte, a dosis mayores a la nominal de esterilización (25kGy), el almacenamiento en vitamina E y el tratamiento térmico de recocido a 130°C, favorecen los mecanismos de entrecruzamiento en el PEUAPM, debido a que un aumento en el entrecruzamiento, induce un aumento en la dureza del material, resultado ya reportado en investigaciones realizadas por Chappa (2007) donde se observó un aumento en el peso molecular en el PEUAPM, por efecto de la irradiación con iones pesados, como consecuencia de la ligadura de cadenas poliméricas adyacentes (entrecruzamiento), que origina un aumento de la dureza superficial del material.

Adicionalmente, el resultado obtenido en la presente investigación es soportado por el observado en el análisis del grado de entrecruzamiento, el análisis térmico de CDB, y por las propiedades de resistencia al desgaste, en donde se observa un mayor y más eficiente entrecruzamiento en las muestras irradiadas a 100kGy.

**Resistencia a la compresión.** En la Tabla I se muestra la

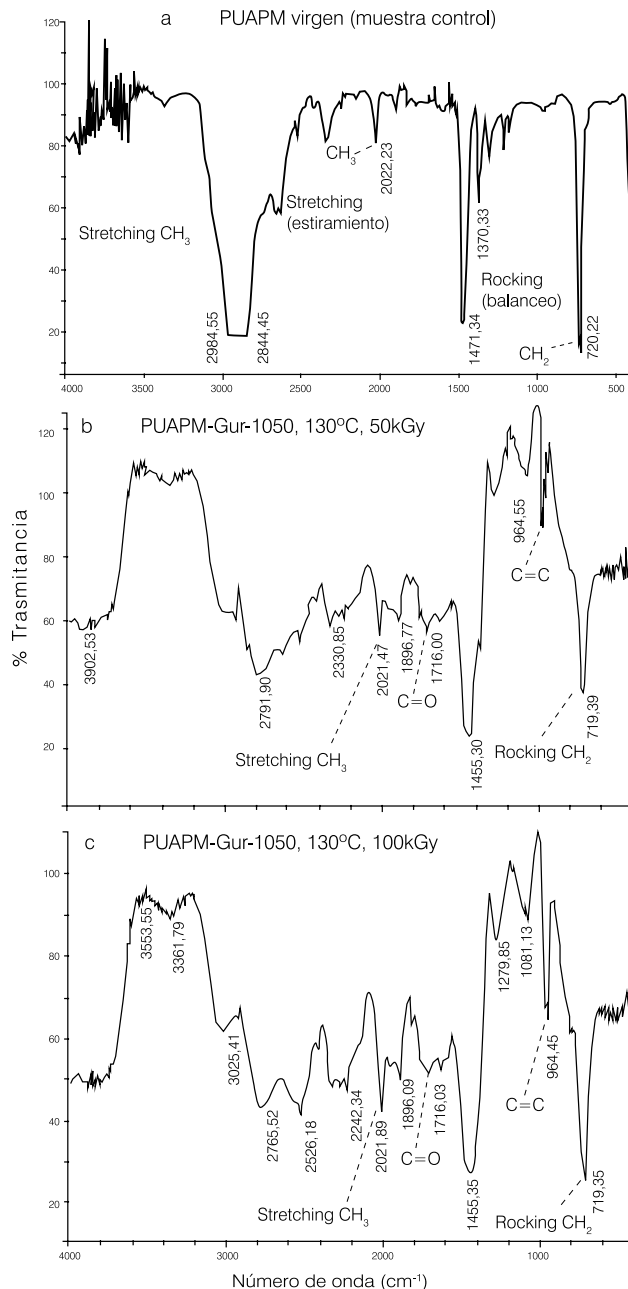


Figure 1. Espectros de FTIR para el PEUAPM-Gur-1050 a diferentes dosis de gamma irradiación. a: virgen (muestra control), b: irradiado a 50kG, almacenado en vitamina E y recocido a 130°C, c: irradiado 100kGy, almacenado en vitamina E y recocido a 130°C.

dependencia de la resistencia a la compresión y el módulo elástico con la dosis de irradiación integral. Se puede observar una fuerte disminución en la resistencia a la compresión del 40 y el 37%, y del 23 y 20% en el módulo de Young a 50 y 100kGy respectivamente, en relación a la prístina de PEUAPM (muestra control). Los valores obtenidos en la resistencia a la compresión indican un predo-

minio del entrecruzamiento en las muestras de PEUAPM irradiadas, almacenadas en vitamina E y tratadas térmicamente. Esto significa que al existir mayor densidad de entrecruzamientos, aumenta la rigidez y la dureza del material, lo que se traduce en una fragilización en el polímero y en consecuencia se hace más proclive a la iniciación y propagación de fisuras (Baker, 2001; Del Grosso,

2006; Pruitt, 2005), que disminuyen, tanto la resistencia a la compresión como el módulo de elasticidad. Investigaciones realizadas sobre muestras de PEUAPM por Turell *et al.*, 2005, mostraron que el entrecruzamiento genera una reducción de diversas propiedades mecánicas incluyendo el módulo de elasticidad, resistencia a la ruptura, deformación a la ruptura, resistencia a la fractura, y la resistencia a la propagación de grietas por fatiga.

En el análisis de las propiedades mecánicas, se observa un aumento sustancial de la resistencia al desgaste, así como también de la dureza del material, en las muestras investigadas, debido al entrecruzamiento, lo cual es de gran relevancia, como resultado *in vitro*, para el PEUAPM, utilizado como componente en ortopedia.

#### Análisis espectroscópico irtf, uv y res

**IRTF Y UV.** La Figura 1 muestra los espectros de infrarrojo, tanto de la muestra de PEUAPM, virgen (muestra control), como de las muestras irradiadas en argón a 50 y 100kGy, almacenadas en vitamina E y recocidas 130°C (Figuras 1b-c). Se observa la presencia de bandas de fuerte intensidad correspondientes a grupos funcionales insaturados, representados por transvinilenos, en el rango de longitudes de ondas alrededor de 965cm<sup>-1</sup> (Figuras 1b, c), mientras que alrededor de 1716cm<sup>-1</sup>, se observan picos de absorción de baja intensidad, correspondientes a la vibración de grupos carbonilo (C=O), en las muestras irradiadas a 50 y 100kGy (Figuras 1b, c).

Los mecanismos de entrecruzamiento están relacionados con la formación de grupos funcionales diénicos (C=C), a tal punto que en la actualidad se utilizan las mediciones de grupos transvinilenos como un dosímetro interno para el entrecruza-

TABLE II  
RELACIÓN ENTRE LA ABSORBANCIA DEL PICO DEL GRUPO TRANSVINOLO, A 965cm<sup>-1</sup> Y EL GRUPO CARBONILO A 1716cm<sup>-1</sup>, CON LA ABSORBANCIA A 2022cm<sup>-1</sup>, PARA EL PEUAPM-Gur-1050, IRRADIADO CON RAYOS GAMMA A 50 Y 100kGy, ALMACENADO EN VITAMINA E, Y RECOCIDO A 130°C

PEUAPM-Gur-1050	Almacenamiento	Relación de absorbanza entre C=C 965cm <sup>-1</sup> /CH <sub>3</sub> 2022cm <sup>-1</sup>	Relación de absorbanza entre C=O 1716cm <sup>-1</sup> /CH <sub>3</sub> 2022cm <sup>-1</sup>
Virgen	-	-	-
50 kGy-130°C	Vitamina E	2,30	0,65
100 kGy-130°C	Vitamina E	2,55	0,48

miento del PEUAPM (Lyons y Johnson, 1993; Johnson y Lyons, 1995). Así mismo Spielberg (2001) afirma que la presencia de grupos transvinilidenos están relacionados con entrecruzamientos y escisiones de cadena a 910cm<sup>-1</sup> y con entrecruzamientos a 965cm<sup>-1</sup> (lo cual concuerda con los resultados del presente estudio). Por otra parte, la presencia de grupos funcionales carbonilos, es característico de los mecanismos de oxidación que se llevan a cabo al suceder el mecanismo de ruptura de cadena (Spielberg, 2001; Kim *et al.* 2006). Adicionalmente, otros investigadores afirman que el predominio de grupos carbonilos, están asociados con procesos de oxidación (Bell *et al.*, 1998; Costa *et al.*, 1998; Premnath *et al.*, 1996; Spielberg *et al.*, 1999). Adicionalmente, Spielberg (2001) indica que las bandas de absorción alrededor de 1700cm<sup>-1</sup>, correspondientes a grupos carbonilos están asociadas a procesos de oxidación. Adicionalmente investigaciones realizadas por (Rabello y White, 1977), indican que la aparición de bandas de alcoholes y carbonilos es característica de procesos de degradación por ruptura de cadena en los polímeros. Por otra parte Albano *et al.* (2003) asocia la presencia de grupos carbonilos (ácidos, ésteres, y cetonas) con productos de degradación en polietilenos. Esto se explica de la siguiente forma: los enlaces rotos como consecuencia de la radiación inducen a la formación de segmentos de cadenas que presentan poca

movilidad, como consecuencia de su elevado peso molecular y 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).

Los tipos de grupos funcionales observados en las muestras de PEUAPM bajo estudio, confirman la competencia entre los mecanismos de entrecruzamiento y ruptura de cadena; observándose sin embargo una mayor absorbanza de las bandas correspondientes a grupos transvinilenos en relación a grupos carbonilos; esto significa que prevalece el mecanismo de entrecruzamiento, sobre las escisiones de cadena. Adicionalmente la presencia de una fuerte banda de absorción alrededor de 720cm<sup>-1</sup>, correspondiente al rocking (balanceo) del grupo CH<sub>2</sub>, refuerzan el hecho de que no se suceden procesos de degradación en el polietileno (Del Grosso, 2006).

La Tabla II, con datos obtenidos de los espectros infrarrojos (Figuras 1a-c), muestra la variación de las alturas de las absorbancias relativas de los grupos transvinilenos y carbonilos, respectivamente, en relación a la altura de la absorbanza a 2022cm<sup>-1</sup>, correspondiente al estiramiento (*stretching*) del grupo CH<sub>3</sub>.

En las muestras de PEUAPM analizadas, se observa la aparición tanto de instauraciones correspondientes a estructuras transvinílicas, como la presencia de grupos funcionales carbonilos (Tabla II), lo cual es indicativo que

tanto el entrecruzamiento como la ruptura de cadena ocurren de manera simultánea (Chapiro, 1962); observándose una relación entre la altura de los grupos transvinilenos y carbonilos de 72/28 a 50kGy y de 81/19 a 100kGy, respectivamente (Tabla II y Figuras 1b, c), que es indicativo del predominio de los mecanismos de entrecruzamiento, sobre el de ruptura de cadena, lo cual va en concordancia con los resultados obtenidos en los análisis de grado de entrecruzamiento, propiedades mecánicas y propiedades térmicas de las muestras investigadas.

Adicionalmente, la espectroscopía UV, muestra la presencia de estructuras insaturadas tipo olefinas conjugadas, alrededor de 250nm (Figuras 2b-5c) (Skoog y West, 1975); a 50 y 100kGy, observándose un pico de mayor absorbanza a 100kGy (en una relación de altura de ~3:1), y en consecuencia existe un predominio del entrecruzamiento, debido a que las instauraciones vinílicas observadas inducen la formación de puentes de entrecruzamiento que generan estructuras gelificadas de mayor peso molecular, al reaccionar con los radicales libres producidos durante la irradiación (Costa *et al.*, 2005), resultado que confirma los obtenidos en los análisis previos. Existen, por lo tanto, una serie de reacciones complejas, que favorecen las reacciones de recombinación de entre los radicales libres, y que conducen a la formación de entrecruzamientos, sobre la generación

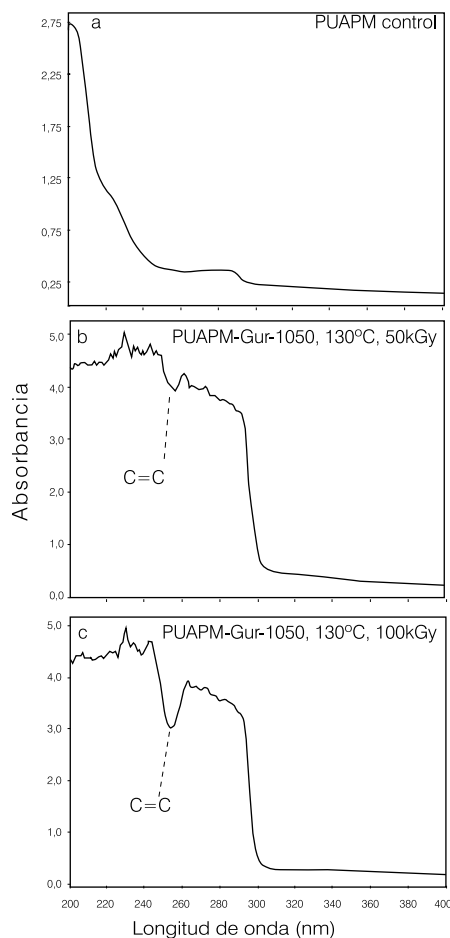


Figura 2. Espectros UV para el PEUAPM-Gur-1050 a diferentes dosis de gamma irradiación. a: PEUAPM virgen (muestra control), b: irradiado 50kGy, almacenado en vitamina E y recocido a 130°C, c: irradiado 100kGy, almacenado en vitamina E, y recocido a 130°C.

de escisiones de cadena, en las muestras investigadas, alcanzándose el más alto grado de gelificación, en las muestras irradiadas a 100kGy. Este resultado corrobora los obtenidos previamente mediante el análisis de grado de entrecruzamiento y térmico, así como mediante el estudio de las propiedades mecánicas de las muestras investigadas y en consecuencia, confirma que el entrecruzamiento óptimo se obtiene a la dosis de 100kGy.

Las mediciones de los índices de entrecruzamiento y oxidación se hicieron tomando como picos de referencia a  $2022\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las bandas de absorción tanto cristalinas como amorfas del polietileno (Spielberg, 2001;

ción del polímero como efecto de las radiaciones gamma. Este comportamiento se puede explicar a partir del hecho que el almacenamiento de las muestras de PEUAPM, en vitamina E, produce estabilización de los radicales libres, los cuales son neutralizados por el  $\alpha$ -tocoferol, principio activo de la vitamina E, y por lo tanto se reducen las cascadas de oxidación (Oral *et al.*, 2007). Esto quiere decir que los radicales libres formados mayormente en las zonas amorfas del polímero, en donde se sucede un mayor desplazamiento de las especies inestables (Chapiro, 1962), se recombinan por el efecto del  $\alpha$ -tocoferol, que contrarresta la formación de radicales peróxidos, y los convierte en especies de poca

Figuras 1a-c), debido a que se ha demostrado 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 IR a  $1370$  y  $2022\text{cm}^{-1}$ , son utilizados como referencias de normalización para la medidas de índices de entrecruzamiento y de oxidación por ser no sensibles a las radiaciones (Spielberg, 2001).

RES. La Figura 3 muestra los espectros RES, tanto para el PEUAPM-Gur-1050, sin irradiar (prístina, muestra control; Figura 3a), como para el irradiado a 50 y 100kGy (Figuras 3b-c). No se observa ninguna señal RES en ambos tipos de muestras. En consecuencia no se detecta la presencia de radicales libres. No existe en consecuencia la degradación

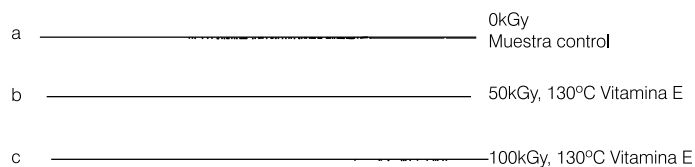


Figura 3. Espectros RES para el PEUAPM-Gur-1050 a diferentes dosis de gamma irradiación. a: PEUAPM virgen (muestra control, b: irradiado 50kGy, almacenado en vitamina E y recocido a 130°C, c: irradiado 100kGy, almacenado en vitamina E, y recocido a 130°C.

reactividad. El mecanismo de reacción puede expresarse así (Figura 4): 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, deteniendo probablemente los procesos de oxidación (Zweifel, 1998; Al-Malaika, 1993; Al-Malaika *et al.*, 1994), debido a que los mecanismos de peri-oxidación en el PEUAPM, son neutralizados (Oral *et al.*, 2007). De los análisis espectroscópicos mediante las técnicas de IRTF, UV y RES, se concluye que el mecanismo predominante en las muestras estudiadas es el entrecruzamiento, principalmente en las muestras irradiadas a 100kGy; lo que significa que altas dosis de irradiación (100kGy), permite una mayor estabilización de radicales libres y probablemente a una mayor resistencia a la peri-oxidación, lo cual favorece el predominio de los mecanismos de entrecruzamiento. Este resultado es corroborado por los análisis de las propiedades térmicas, mecánicas y grado de entrecruzamiento y es indicativo de que la irra-

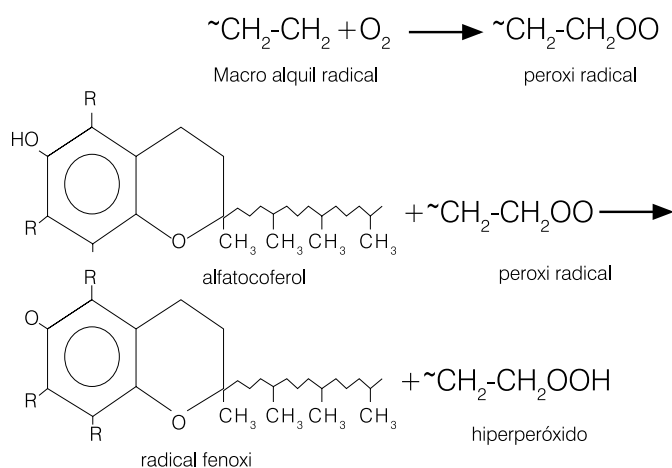


Figura 4. Mecanismo de reacción entre el alfa tocoferol (vitamina E) y los radicales peróxidos.

diación a 100 kGy, el almacenamiento en vitamina E al 0,1% y el recocido a 130°C, son condiciones óptimas, para el entrecruzamiento de las muestras de PEUAPM-Gur-1050 estudiadas.

## Conclusiones

El estudio de las muestras de PEUAPM-Gur-1050 de grado médico, mediante la determinación de las propiedades mecánicas (desgaste, dureza y resistencia a la compresión), la fracción de gel, el análisis térmico de CDB, el análisis espectroscópicos de IRTF, UV y RES, muestran que el PEUAPM-Gur-1050, aumenta la densidad de entrecruzamientos por efecto combinado de la  $\gamma$ -irradiación, el almacenamiento en vitamina E y el posterior tratamiento térmico de recocido (130°C).

El análisis térmico de CDB, indica que la temperatura de fusión y el grado de cristalinidad de las muestras investigadas disminuyen tanto por el efecto de la irradiación con rayos gamma como por el efecto de los tratamientos térmicos, obteniéndose un aumento en la densidad de entrecruzamientos y/o ramificaciones que disminuyen a su vez, el punto de fusión y reducen drásticamente el grado de cristalinidad. Adicionalmente, el análisis mediante las espectroscopias de IRTF, UV cercano y RES, confirman el predominio del entrecruzamiento en las muestras investigadas.

De los resultados obtenidos en la presente investigación, se concluye, que la irradiación con rayos gamma en atmósfera de argón, el almacenamiento en vitamina E y el recocido a 130°C, promueven la estabilización de los radicales libres y conducen a la formación de entrecruzamientos, por efecto del alfa tocoferol que induce a la recombinación de los radicales libres e inhibe probablemente la peri-oxidación; alcanzándose un entrecruzamiento óptimo, en las muestras irra-

diadas a 100kGy. El comportamiento observado produce una modificación favorable de la morfología cristalina, lo que permite obtener una reducción en los mecanismos de formación de ruptura de cadena, que puedan conllevar a procesos de degradación en el PEUAPM de grado médico. Adicionalmente las mejoras sustanciales, observadas en las propiedades mecánicas de dureza y resistencia al desgaste de las muestras de PEUAPM estudiadas, bajo las condiciones experimentales establecidas, sirven de aporte para el diseño de prótesis y componentes de ortopedia de PEUAPM de grado médico; a los fines de aumentar el tiempo de vida de las prótesis y componentes, utilizadas en ortopedia; sin embargo es necesario realizar futuros experimentos *in vivo* para evaluar el comportamiento de las prótesis y componentes de PEUAPM.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a María Elena Gómez y Rafael Villalba, Departamento de Ingeniería, Laboratorio de Ciencia de los Materiales, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por su colaboración en los análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB), así como el financiamiento del CDCH, Universidad Central de Venezuela (PG 08-31-5418-2004) y del Ministerio del Poder Popular para la Ciencia, Tecnología e Industrias Intermedias de Venezuela.

## REFERENCIAS

Albano C, Perera R, Silva P, Sánchez Y (2003) Characterization of gamma irradiated PEs using ESR, FTIR and DSC techniques. *Polym. Bull.* 51: 135-142.

Al-Malaika S (1993) Antioxidants: preventive mechanisms. En Scott G (Ed.) *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Elsevier. London, RU. Vol 1, pp. 161-224.

Al-Malaika A, Asheley H, Issenluth (1994) The antioxidants role of alfa-tocopherol in polymers. I. The nature of transformation products of  $\alpha$ -tocopherol formed during melt. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 32: 3099-3113.

Baker DA (2001) *Macro and Microscopic Evaluation of Fatigue in Medical Grade Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene*. Thesis. University of California, Berkeley, EEUU. pp. 67-68.

Bell CJ, Walker PS, Abeysundera M, Simmons JMH, King PM, Blun GW (1998) Effect of oxidation on delamination of ultrahigh-molecular-weight polyethylene tibial components. *J. Arthropl.* 13: 280-290.

Chapiro A (1962) *Radiation Chemistry in Polymeric Systems*. Wiley, Nueva York, EEUU. pp. 66, 67, 339, 361.

Chappa V (2007) Tesis. *Modificación de Superficies con Haces de Iones Pesados*. Tesis. Universidad Nacional de la Plata, Argentina. 104 pp.

Costa L, Luda MP, Trossarelli L, Brach del Prever EM, Crova M, Gallinaro P (1998) Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma radiation and ethylene oxide. *Biomaterials* 19: 659-668.

Costa L, Brach EM, Bracco P, Luda MP (2005) Stabilisation of UHMWPE with vitamin E. *Trans. UHMWPE for Arthroplasty: Degradation, Stabilization, and Crosslinking*. Università di Torino. Italia. pp. 148-155.

Del Grosso MF (2006) *Efecto de la Irradiación Iónica en el Polietileno, de las Prótesis Articulares de Cadera*. Tesis. Universidad Nacional de San Martín. Argentina. 2 pp.

Digas G, Thanner J, Nivbrant B, Rohrl S, Strom H, Karrholm J (2003) Increase in early polyethylene wear after sterilization with ethylene oxide: radiostereometric analysis of 201 total hips. *Acta. Orthoped. Scand.* 74: 531-541.

Edidin AA, Pruitt L, Jewett CW, Crane DJ, Robert D, Kurtz SM (1999) Plasticity induced damage layer is a precursor to wear in radiation cross-linked UHMWPE acetabular hip components for total hip replacement. *J. Arthropl.* 14: 616-27.

Ikada Y, Nakamura K, Ogata S, Makino K, Tajima K, Endoh N, Hayashi T, Fujita Fujisawa A, Masuda S, Oonishi H (1999) Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene irradiated with  $\gamma$ -rays and electron beams to high doses. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 37: 159-168.

Jahan MS, Durant J (2005) Investigation of the oxygen-induced radicals in ultra-high molecular weight polyethylene. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 236: 166-171.

Jäger E, Muller J, Jungnickel BJ (1985) Density, energy and entropy of defects in the crystalline regions of cross-linked polyethylene. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 71: 145-153.

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, Kang PH, Young CN, Yang OB (2005) Effect of electron beam irradiation on physical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 97: 103-116

Kurtz SM (Ed.) (2004) *The UHMWPE Handbook*. Academic Press. Nueva York, EEUU. p. 379.

Kurtz SM, MacDonald D, Brenner E, Medel FJ, Hozack W, Purtil J, Parvizi J, Austin M, Goldberg V, Kraay M, Stulberg B, Rimnac CM (2008) *In Vivo* oxidation, oxidation potential, and clinical performance of first and second-generation highly crosslinked acetabular bearings for THA. *Trans. 54<sup>th</sup> Ann. Meet. Orthopedic Research Society*, Poster 1790.

Lyons BJ, Johnson WC (1993) Irradiation of polymeric materials. En *Processes, Mechanisms and Applications*. American Chemical Society. Washington, DC, EEUU. pp. 62-73.

Oral E, Keith K, Wannomae NH, Harris WH, Muratoglu OK (2004) Tocopherol-doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear. *Biomaterials* 25:5515-5522.

Oral E, Keith K, Wannomae NM, Harris WH, Muratoglu OK (2007) Radiation cross-linking in ultra-high molecular weight polyethylene for orthopaedic applications. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 265: 18-22.

Oral E, Godleski BC, Malhi AS, Muratoglu OK (2008) The effects of high dose irradiation on the cross-linking of vitamin E-blended ultrahigh molecular weight polyethylene *Biomaterials* 29: 3557-3560.

Premnath V, Harris WH, Jasty M, Merrill EW (1996) Gamma sterilization of UHMWPE



- articular implants: an analysis of the oxidation problem *Biomaterials* 17: 1741-1753.
- Pruitt L (2005) Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylene. *Biomaterials* 26: 905-915.
- Rabello MS, White JR (1977) The role of physical structure and morphology in the photo degradation behavior of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 56: 55-73.
- Rånby B, Rabek JF (1977) ESR Spectroscopy in Polymer Research. Springer. Nueva York, EEUU. *Electron Spin Resonance*. Vol. 2, pp. 42, 61.
- Ries MD, Marcus L, Scott MS, Shilesh Jani MS (2001) Relationship between gravimetric wear and particle generation in hip simulators: conventional compared with cross-linked polyethylene. *J. Bone Joint Surg.* 83: 116-122.
- Skoog DA, West DM (1975) *Análisis Instrumental*. 1ª ed. Nueva Interamericana. México. pp 71-76.
- Spielberg S, Kurtz SM, Edidin A (1999) Effects of molecular weight distribution on the network properties of radiation and chemically cross-linked UHMWPE. 25<sup>th</sup> Annu. Meet. Society for Biomaterials. Providence, RI, EEUU.
- Spielberg S (2001) *Analytical Techniques for Assessing the Effects of Radiation on UHMWPE*. Cambridge Polymer Group Inc. Boston, MA, EEUU. pp. 1-8.
- Sychterz CJ, Orishimo KF, Engh CA (2004) Sterilization and polyethylene wear: clinical studies to support laboratory data. *J. Bone Joint Surg.* 86: 1017-1022.
- Turell B, Bistolfi A, Bellare A (2005) New processes to improve the mechanical performance of UHMWPE. *Trans. UHMWPE for Arthroplasty: Degradation, Stabilization, and Crosslinking*. www.uhmwpe.unito.it. pp. 96-108.
- Wang A, Starkk C, Dumbleton JH (1996) Mechanistic and morphological origin of ultra-high molecular weight polyethylene wear debris in total joint replacement prostheses. *Proc. Inst. Mech. Eng.* 210 part H: 141-55.
- Wang A, Zeng H, Yau SS, 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: 3213-3219.
- Zweifel H (1998) *Stabilisation of Polymeric Materials*. Springer. Berlín, Alemania. 231 pp.