



STUDIO TERMICO DELL'UHMWPE BIOMEDICALE

L'attività di ricerca che mi ha permesso di ottenere il “Premio per la miglior Tesi di Laurea Magistrale 2025” della Divisione di Chimica Industriale riguarda lo sviluppo e l'applicazione di un protocollo termico di Successive Self-Nucleation and Annealing all'UHMWPE di grado medico, ottenendo per la prima volta il suo frazionamento termico e preziose informazioni utili alle applicazioni medicali.

L'Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) è un polimero utilizzato da oltre cinquant'anni come materiale di scorrimento nelle protesi ortopediche. A partire dagli anni Cinquanta, è prodotto utilizzando un processo di polimerizzazione per coordinazione promossa da catalizzatori Ziegler-Natta. L'UHMWPE, sintetizzato nel reattore sotto forma di polvere, deve essere consolidato tramite un processo ad alta temperatura e pressione (tipicamente *ram-extrusion* o *compression molding*), a causa dell'elevata viscosità del fuso. Dai semi-lavorati così ottenuti, vengono poi ricavati, per lavorazione meccanica, gli inserti protesici, che sono infine sterilizzati in vista dell'impianto. La durata dell'impianto protesico è strettamente legata al rilascio di detriti da usura del polietilene, che favoriscono lo scollamento asettico (progressiva perdita di interazione tra la protesi e l'osso in assenza di infusione) e l'usura è, a sua volta, fortemente influenzata da fenomeni di degradazione ossidativa del polimero. Con l'obiettivo di ridurre l'usura e, quindi, di aumentare il tempo di sopravvivenza dell'impianto, fu introdotto, alla fine degli anni Novanta, il polietilene altamente reticolato (HXLPE). La reticolazione è ottenuta mediante irraggiamento con radiazioni ad alta energia; tuttavia, le specie radicaliche residue, dopo irraggiamento, possono causare un processo di ossidazione del materiale che ne deteriora le proprietà. Per contrastare la degradazione ossidativa, una strategia consiste nell'eseguire trattamenti termici post-irraggiamento: *annealing*, se eseguito al di sotto della T_m del polimero, o *remelting*, se al di sopra della T_m [1].

Una strategia alternativa prevede l'aggiunta di uno stabilizzante in grado di neutralizzare le specie radicaliche eventualmente generate durante l'intero ciclo di vita. Nell'UHMWPE biomedicale viene impiegato l' α -tocoferolo, un antiossidante biocompatibile, solubile nel polimero ma non nei fluidi corporali, che rimane quindi stabilmente incorporato nel materiale protesico [2].

Vista la delicatezza dell'applicazione e la varietà di trattamenti possibili, caratterizzare l'UHMWPE pre-e post-impianto è essenziale per comprenderne le prestazioni cliniche e monitorare la qualità dei prodotti sul mercato.

In questo studio, si è esplorata la tecnica di Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA), come nuovo strumento di caratterizzazione per ottenere informazioni sulla morfologia polimerica. La SSA sfrutta la capacità di segregazione molecolare dei polimeri semicristallini, attraverso cicli sequenziali di *self-nucleation* e *annealing*, per produrre un frazionamento termico del campione. Pur efficace su LDPE e LLDPE, l'applicazione dell'SSA all'UHMWPE è difficile, a causa della sua elevata linearità e della scarsità di difetti molecolari, tanto che, al momento, non ne sono riportati studi in letteratura [3].

Il progetto di tesi ha, quindi, mirato a definizione, ottimizzazione e applicazione di un protocollo termico di Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) su differenti tipologie di UHMWPE di interesse per il mercato biomedicale: dal vergine non processato (in polvere) al vergine estruso, dagli HXLPE trattati termicamente fino a *remelting* o ad *annea-*

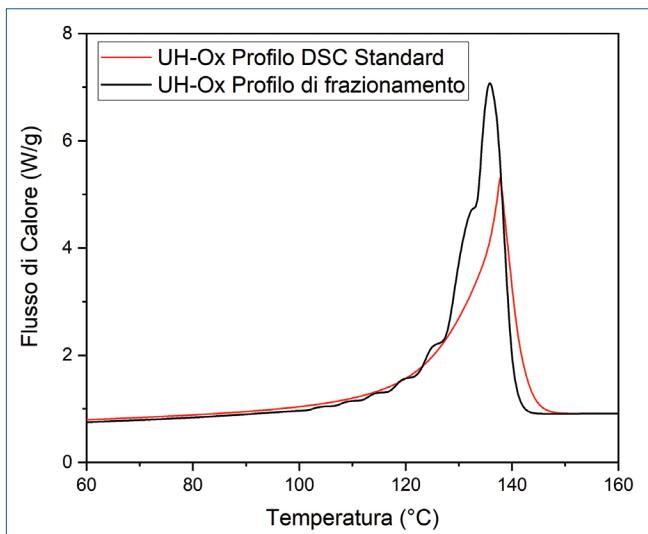


Fig. 1 - Confronto tra il profilo di frazionamento del campione vergine ossidato e il corrispettivo profilo DSC standard

ling, al materiale ossidato a seguito di invecchiamento o ancora additivato con α-tocoferolo. A titolo di esempio, nel seguito verranno descritti i risultati ottenuti nello studio degli effetti della degradazione ossidativa sulla struttura polimerica. Conformemente alla procedura suggerita in letteratura [4], la definizione del protocollo è stata preceduta da un esperimento di self-nucleation condotto sul campione a più alta temperatura di fusione, con l'obiettivo di determinare la $T_{s,ideal}$, ovvero la minima temperatura che causa la massima auto-nucleazione senza che si verifichi il fenomeno di annealing. Il conseguente protocollo termico si è articolato in

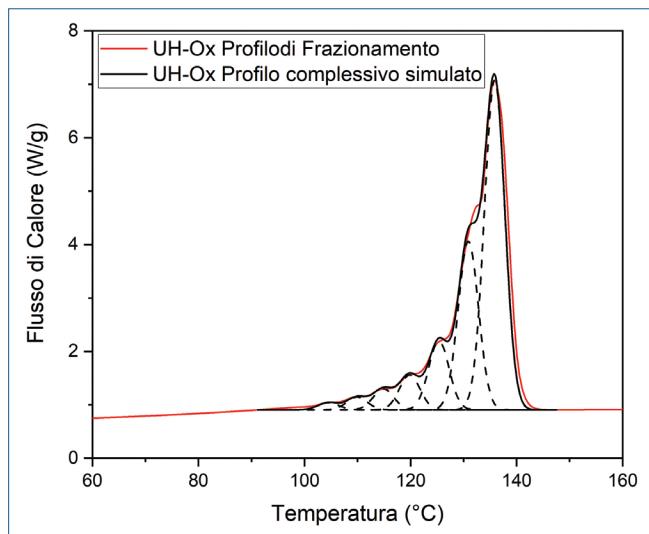


Fig. 2 - Risultato dell'operazione di deconvoluzione sul termogramma del campione UH-Ox

9 cicli sequenziali a partire dalla $T_{s,ideal}$, previa cancellazione della storia termica del campione, con un tempo di mantenimento in condizioni isoterme a ogni stadio pari a 5 minuti.

I profili termici ottenuti, nettamente differenti rispetto ai profili DSC standard (Fig. 1), mostrano diversi picchi, corrispondenti alla fusione di diverse frazioni cristalline: otto per i materiali più altopondenti e sette per i materiali con temperatura di fusione inferiore.

La successiva deconvoluzione matematica dei termogrammi (Fig. 2) ha permesso di ricavare valutazioni quantitative sulle abbondanze relative delle

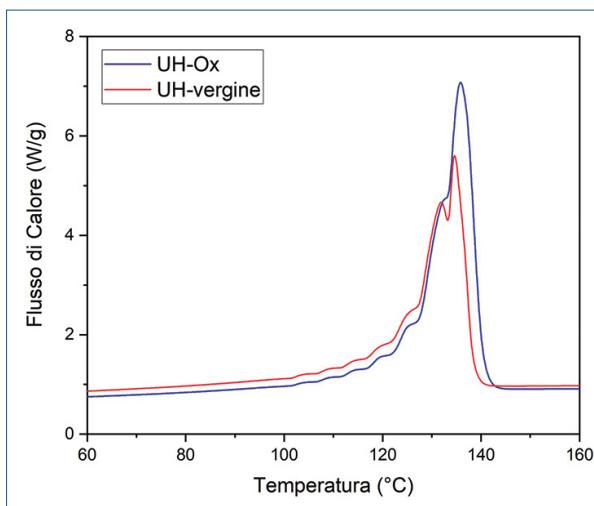
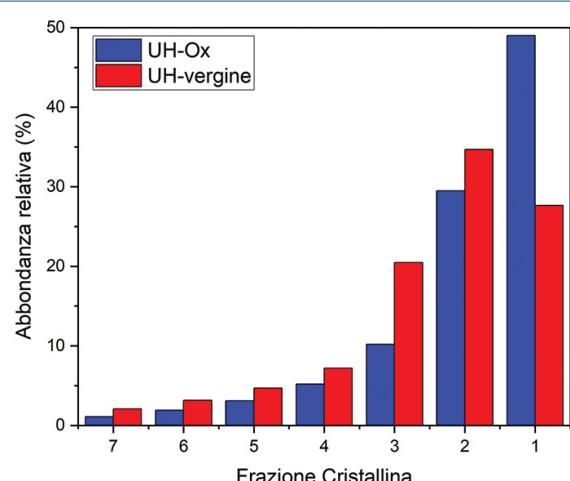
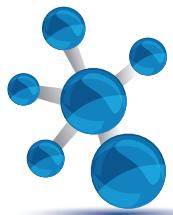


Fig. 3 - Confronto dei profili di frazionamento e delle relative abbondanze cristalline per il campione vergine e per quello ossidato





diverse frazioni cristalline e sull'effetto dei trattamenti a cui i materiali sono stati sottoposti.

L'effetto della degradazione ossidativa è direttamente osservabile nel profilo di frazionamento termico, che risulta visibilmente modificato rispetto a quello del campione vergine di riferimento (Fig. 3). L'ossidazione induce scissioni di catena, riducendo la lunghezza delle macromolecole e favorendone l'organizzazione ordinata, con un effetto marcato principalmente sulla quantità di fase cristallina sviluppabile. Il materiale ossidato presenta una maggiore abbondanza della frazione cristallina 1, localizzata, inoltre, ad una temperatura di fusione più elevata. Tale comportamento è indicativo della formazione di cristalliti di dimensioni maggiori, coerentemente con le modifiche morfologiche indotte dalla degradazione ossidativa.

In conclusione, la SSA si è rivelata efficace nel discriminare le diverse formulazioni di UHMWPE in uso nel settore biomedicale, evidenziando l'impatto dei diversi trattamenti e dei fenomeni di degradazione. Questa tecnica si propone, quindi, come un utile

strumento di caratterizzazione in grado di fornire preziose informazioni sull'UHMWPE biomedicale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Bracco, A. Bellare *et al.*, *Materials*, MDPI, 2017, **10**, 791.
- [2] P. Bracco, V. Brunella *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, **92**(12), 2155.
- [3] A.J. Müller, R.M. Michell *et al.*, *European Polymer Journal*, 2015, **65**, 132.
- [4] A.J. Muller, Z.H. Hernandez *et al.*, *Polymer Bulletin*, 1997, **39**, 465.

Thermal Study of Biomedical UHMWPE

The research that earned me the “Best Master’s Thesis Award 2025” from the Industrial Chemistry Division focused on developing and applying a Successive Self-Nucleation and Annealing protocol to medical-grade UHMWPE, achieving, for the first time, its thermal fractionation and generating valuable data for medical use.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA
CAGICOM
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it

