



DEPARTMENT OF
INFORMATION
ENGINEERING
UNIVERSITY OF PADOVA



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

–

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

–

LAUREA SPECIALISTICA IN BIOINGENERIA

**CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E
CHIMICO-FISICA DEL PEEK CARICATO
CON FIBRE DI CARBONIO PER LA
REALIZZAZIONE DI PROTESI
ACETABOLARI DELL'ANCA**

Relatore: Prof. Piero PAVAN

Tutor aziendale: Dott. Luca GIORGINI

Laureando: Andrea MICONI

Anno Accademico 2009 - 2010

SOMMARIO

La crescente insorgenza di malattie degenerative e di incidenti che causano la frattura di ossa e di intere articolazioni spinge la ricerca scientifica a continue importanti scoperte e innovazioni per rendere le protesi e qualsiasi dispositivo medico il più sicuro e meno invasivo possibile.

La presente tesi di laurea è stata svolta come tirocinio all'interno dell'azienda Lima Lto situata a Villanova di San Daniele Del Friuli, specializzata nella produzione e commercializzazione a livello mondiale di protesi impiantabili sostitutive delle articolazioni ossee. L'obiettivo del lavoro è lo studio e l'indagine da un punto di vista chimico e meccanico di un "nuovo" polimero, il Poli-Eter-Eter-Chetone (PEEK), che combinato con fibre di Carbonio permette di ottenere un materiale composito che sembra fornire ottime prestazioni in applicazioni ortopediche come impianti protesici per l'anca.

L'argomentazione suddetta si articola in dieci capitoli così strutturati:

- i) Nel primo capitolo si fornisce una panoramica generale sulle componenti della protesi d'anca, sulle diverse tipologie esistenti e sui materiali attualmente utilizzati; in Appendice A è invece proposto un richiamo sull'articolazione dell'anca a livello anatomico e fisiologico;
- ii) Il secondo capitolo introduce il polimero a livello generale attraverso una descrizione delle proprietà chimiche e meccaniche, e riporta un'ampia documentazione che ne certifica la biocompatibilità e ne garantisce l'applicabilità in ambito clinico. In più è attentamente analizzata la combinazione del polimero con fibre di Carbonio che permette di ottenere un composito dalle ottime prestazioni meccaniche;
- iii) Nel terzo capitolo l'attenzione è focalizzata sul composito, sui vantaggi che questo dovrebbe apportare alla protesi d'anca rispetto ai tradizionali materiali (Titanio, leghe metalliche, ceramici, Polietilene), e sulle prime sperimentazioni cliniche del materiale;
- iv) Il quarto e quinto capitolo si occupano della caratterizzazione chimico-fisica e meccanica del materiale, con un'ampia descrizione delle prove sperimentali effettuate; i risultati ottenuti sono riportati, analizzati e commentati al fine di ottenere informazioni utili per le future fasi che porteranno al prodotto finito.
- v) Il capitolo sei si occupa della fase di progettazione della coppa: sono descritte nel dettaglio forma e caratteristiche del prototipo con le relative motivazioni sulle scelte adottate;

- vi) Il capitolo sette è riservato alla trattazione delle diverse simulazioni al calcolatore effettuate (Analisi FEM), come analisi preliminare alle successive prove sperimentali sul prodotto finito, trattate al capitolo otto;
- vii) Nell'ottavo capitolo dunque sono ampiamente descritte le prove sperimentali effettuate per verificare i valori di resistenza e deformabilità della coppa acetabolare progettata; i risultati ottenuti sono riportati, analizzati e commentati al fine di ottenere informazioni utili per le future fasi che porteranno al prodotto finito;
- viii) Il capitolo nove contiene la trattazione sul tipo di rivestimento previsto per questo tipo di coppa acetabolare, con una descrizione delle prove di resistenza del rivestimento;
- ix) Il decimo capitolo, infine, è un riassunto dei concetti salienti di tutto il lavoro con le opportune considerazioni e conclusioni.

INDICE

1. CAPITOLO 1: LA PROTESI D'ANCA.....	9
1.1. PATOLOGIE RICORRENTI.....	9
1.2. BREVI CENNI STORICI	10
1.3. COMPONENTI E CLASSIFICAZIONE.....	10
1.4. CONSIDERAZIONI PROGETTUALI.....	13
1.5. MATERIALI UTILIZZATI	14
1.6. TECNICHE DI FISSAGGIO	15
1.6.1. Cementazione	15
1.6.2. Press-fit e avvitaamento	16
1.6.3. Vantaggi e svantaggi delle tre procedure	16
1.7. RIVESTIMENTO POROSO (COATING).....	17
1.7.1. Biorivestimenti	17
1.7.2. Idrossiapatite (HA)	17
1.7.3. Titanio poroso.....	18
1.8. INSERTO	19
1.8.1. Accoppiamenti.....	19
1.8.2. Clearance	20
1.9. CERTIFICAZIONE E REGISTRAZIONE DEI DISPOSITIVI MEDICI.....	20
2. CAPITOLO 2: UN NUOVO BIOMATERIALE.....	21
2.1. PEEK (POLI-ETER-ETER-CHETONE).....	21
2.1.1. Proprietà chimico-fisiche.....	21
2.1.2. Proprietà meccaniche.....	22
2.2. STORIA E DIVERSE TIPOLOGIE DI POLIMERO.....	22
2.3. TECNICHE DI LAVORAZIONE	23
2.3.1. Injection Molding	23
2.3.2. Compression Molding	24
2.3.3. Extrusion.....	24
2.4. PEEK RINFORZATO CON FIBRE DI CARBONIO	25
2.4.1. Quantità delle fibre	26
2.4.2. Tipologia delle fibre	26

2.4.3.	Orientazione delle fibre	27
2.4.4.	Metodo di lavorazione	27
2.5.	PEEK COME BIOMATERIALE IMPIANTABILE	28
2.5.1.	Biocompatibilità	28
2.5.2.	Sterilizzazione	30
3.	CAPITOLO 3: IPOTESI SPERIMENTALI	33
3.1.	VANTAGGI PROSPETTATI RISPETTO AGLI ALTRI MATERIALI	33
3.1.1.	Rigidità e stress-shielding	33
3.1.2.	Radiopacità	35
3.1.3.	Usura e tossicità dei frammenti	35
3.2.	PRIME ESPERIENZE DI COPPE IN CFR/PEEK	37
4.	CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL CFR/PEEK	41
4.1.	MATERIALI ANALIZZATI	41
4.2.	ANALISI DELLE FIBRE E DELL'INTERFACCIA MATRICE-FIBRE	41
5.	CAPITOLO 5: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL CFR/PEEK.....	47
5.1.	PROVA DI TRAZIONE	47
5.2.	PROVA DI FATICA A FLESSIONE ROTANTE	50
6.	CAPITOLO 6: PROGETTO DI UNA NUOVA PROTESI ACETABOLARE.....	55
7.	CAPITOLO 7: ANALISI FEM.....	61
7.1.	INTRODUZIONE	61
7.2.	CASO STUDIO 1: SIMULAZIONE DELLA PROVA DI RESISTENZA A FATICA.....	67
7.2.1.	Modello.....	68
7.2.2.	Risultati.....	71
7.3.	CASO STUDIO 2: SIMULAZIONE DELLA PROVA DI DEFORMAZIONE (PRESS-FIT)	72
7.3.1.	Modello con poliuretano.....	73
7.3.2.	Modello bacino di osso spongioso	78
7.4.	CONSIDERAZIONI FINALI	82

8. CAPITOLO 8: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL PROTOTIPO DI COPPA ACETABOLARE IN CFR/PEEK.....	83
8.1. ANALISI DI RUGOSITÀ.....	83
8.2. PROVA DI DEFORMAZIONE (PRESS-FIT).....	84
9. CAPITOLO 9: COATING	91
9.1. PLASMA SPRAY	91
9.1.1. Titanio Plasma Spray.....	92
9.1.2. HA Plasma Spray	92
9.1.3. CFR/PEEK coating.....	93
9.2. PROVE MECCANICHE DI RESISTENZA DEL RIVESTIMENTO	94
9.2.1. Prova di resistenza a trazione	94
9.2.2. Prova di resistenza al taglio	97
10. CAPITOLO 10: CONCLUSIONI.....	101
10.1. AFFIDABILITÀ DEL MATERIALE.....	102
10.2. ELEVATA DEFORMABILITÀ DELLA COPPA	102
10.3. OTTIME PRESTAZIONI DEL RIVESTIMENTO	103
10.4. SVILUPPI FUTURI	103
APPENDICE A: RICHIAMI DI ANATOMIA E FISIOLOGIA	105
ANATOMIA DELL'ANCA.....	105
FISIOLOGIA DELL'ANCA	106
I movimenti di flessione e di estensione (Figura A.3).....	107
I movimenti di abduzione e adduzione (Figura A.4).....	108
I movimenti di rotazione interna ed esterna (Figura A.5)	108
SOLLECITAZIONI AGENTI SULL'ARTICOLAZIONE	109
APPENDICE B: PROPRIETÀ MECCANICHE DEI PRODOTTI PEEK-OPTIMA® LT1CA30, MOTIS™ E KETRON PEEK	111
APPENDICE C: PROPRIETÀ FISICO-MECCANICHE DEI PRINCIPALI MATERIALI PER PROTESI D'ANCA	113
BIBLIOGRAFIA	115

1. CAPITOLO 1: LA PROTESI D'ANCA

Oggi è possibile sostituire le articolazioni dell'anca particolarmente compromesse con protesi artificiali, con l'obiettivo di ripristinare la geometria delle articolazioni, permettere la normale funzione articolare e togliere il dolore; generalmente consentono di condurre una vita pressoché normale. La durata dell'impianto è molto variabile e dipende da vari fattori, tra cui il tipo di materiale utilizzato, la tipologia di protesi adottata, l'età e il livello di attività fisica del paziente. Per un richiamo sulla anatomia e fisiologia dell'articolazione si veda l'Appendice A.

1.1. Patologie ricorrenti

L'articolazione dell'anca è soggetta a un gran numero di malattie e traumi. Le lesioni a carico dell'articolazione dell'anca sono frequenti. Nei giovani possono essere dovute a incidenti sportivi che comportano gravi traumi, causando nella maggior parte dei casi la frattura del collo del femore (Figura 1.1); questa può portare a prognosi molto gravi se interrompono il flusso delle arterie femorali generando il problema dell'ischemia della testa, e cioè un insufficiente apporto di sangue in alcune zone dell'organismo.



Figura 1.1: Frattura del collo femorale

Nei bambini si possono talvolta osservare malformazioni congenite quali la displasia, che se non trattata può evolvere in lussazione: la testa del femore non si sviluppa in modo adeguato e dunque non si inserisce in modo corretto nell'acetabolo. Altre patologie a carico delle ossa dell'anca, e che colpiscono per lo più la popolazione di età superiore ai 65 anni, sono rappresentate da infiammazioni e alterazioni degenerative come l'artrosi, patologia causata da una degenerazione precoce e progressiva della cartilagine articolare, l'artrite reumatoide, che comporta invece l'alterazione delle strutture esterne all'articolazione, e i tumori, che richiedono l'asportazione di un grosso segmento osseo.

1.2. Brevi cenni storici

I primi tentativi di realizzazione di una protesi d'anca risalgono al 1900 con nessun risultato degno di nota. Nel 1936 Smith&Petersen realizzarono la prima coppa in materiale non biologico (vetro, celluloido, bakelite, metallo) mentre i fratelli Judet, nel 1950, realizzarono la prima protesi ad ancoraggio cervicale in poli-Metilmetacrilato (PMMA) e poi in lega CoCrMo. Qualche anno dopo Thompson (1954) e Moore (1957) realizzarono le prime protesi ad ancoraggio diafisario in lega Cobalto-Cromo-Molibdeno (CoCrMo) dotate di un lungo stelo e che non prevedevano l'utilizzo di viti e chiodi, mentre la comparsa del cemento acrilico è dovuta a Charnley nel 1960. Questi introdusse il concetto di "low friction arthroplasty" grazie allo sviluppo di materiali polimerici quali il PMMA e soprattutto il polietilene. Agli anni '60 risalgono anche le prime protesi con accoppiamento metallo-metallo ad opera di Mc Kee, mentre nel 1965 vennero introdotti nuovi metodi di fissaggio alternativi all'uso del cemento, quali il press-fit e l'avvitamento. Nel 1970 si svilupparono le prime protesi ceramiche e nel 1978 Lord introdusse il rivestimento poroso per favorire il processo di adesione dell'osso sulla superficie della protesi.

1.3. Componenti e classificazione

Come si può vedere nella Figura 1.2, le protesi d'anca si compongono di tre parti: due della componente femorale, lo *stelo*, posizionato all'interno del canale distale dell'osso, e la *testa* sferica, collegata allo stelo attraverso un *collo*, sul quale è fermamente fissata via cono Morse; e una componente acetabolare, la *coppa acetabolare*, costituita da una porzione esterna, il *cotile*, che vuole riprodurre la cavità della pelvi e sulla quale viene fissata, e una interna, l'*inserto*, che si articola con la testa del femore.

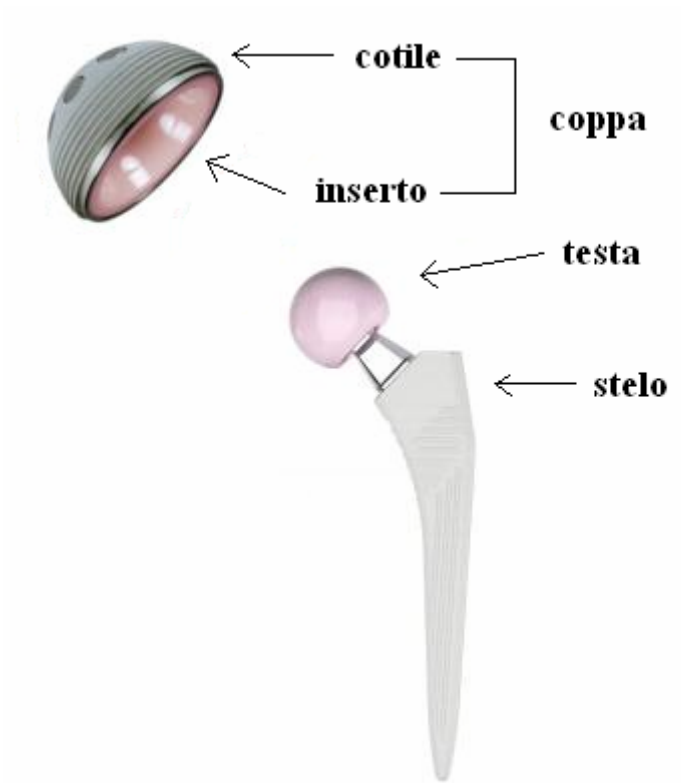


Figura 1.2: Componenti della protesi d'anca

In seguito sono riportati alcuni esempi delle protesi realizzate dalla LIMA Lto.



Figura 1.3: Modelli di steli femorali prodotti da LIMA Lto



Figura 1.4: Modelli di teste femorali prodotte da LIMA Lto



Figura 1.5: Modelli di coppe acetabolari prodotte da LIMA Lto

Esse possono essere classificate in molti modi diversi. Innanzitutto si distinguono le *protesi primarie*, destinate ad essere impiantate su un paziente che mai, in precedenza, aveva subito interventi simili, dalle *protesi di revisione*, se il fine è quello di sostituire un precedente impianto che si è deteriorato. Le coppe delle protesi di revisione sono più ampie, spesse e dotate di ali metalliche per essere fissate con viti all'osso naturale. In maniera analoga, gli steli femorali di tali protesi sono più lunghi così da ancorarsi in profondità nel canale distale del tessuto ancora sano.

Una seconda classificazione differenzia le *protesi monoblocco*, in cui il montaggio tra testa, collo e stelo è eseguito in fabbrica e le tre parti sono dunque un tutt'uno inscindibile, dalle *protesi modulari*, in cui le tre parti possono essere montate in sede d'intervento chirurgico, con la strumentazione adeguata, scegliendo fra diversi modelli e taglie per meglio riprodurre le geometrie del paziente.

Infine le protesi si distinguono in *protesi totali* e in *protesi parziali (o endoprotesi)*. Nel primo caso si può parlare di *artroprotesi* quando è prevista la sostituzione totale dell'articolazione oppure di *protesi di superficie (o Hip Resurfacing)*, quando si sostituisce la

sola componente acetabolare e si applica un semplice rivestimento della testa femorale preservando così una maggiore quantità di tessuto osseo. La seconda tipologia di protesi, detta anche *protesi per emiartroplastica*, prevede di agire su una sola componente articolare sacrificando così al minimo il tessuto osseo del paziente.

1.4. Considerazioni progettuali

Nella progettazione e nel posizionamento delle protesi bisogna fare particolare attenzione a rispettare dimensione e geometria, soprattutto per quanto riguarda gli angoli anatomici naturali in quanto errate angolazioni possono provocare una non corretta rotazione della gamba e dunque una postura del soggetto non fisiologica con gravi conseguenze sulla sua salute.

L'angolo di inclinazione tra l'asse del collo del femore (cc) e l'asse diafisario (dd) deve essere compreso tra 125 e 130° (Figura 1.6), mentre quello formato dal piano frontale e dall'asse perpendicolare all'acetabolo (aa) deve essere compreso tra 30 e 40° (Figura 1.7). Durante il posizionamento, invece, devono essere rispettati gli angoli di 6° tra l'asse diafisario e l'asse meccanico (mm) (Figura 1.6), e di 10 - 30° tra l'asse del collo del femore e il piano frontale passante per i condili femorali (Figura 1.7). L'asse meccanico è l'asse passante per l'articolazione della caviglia, del ginocchio e per il centro di rotazione della testa del femore, e coincide con l'asse diafisario della tibia.

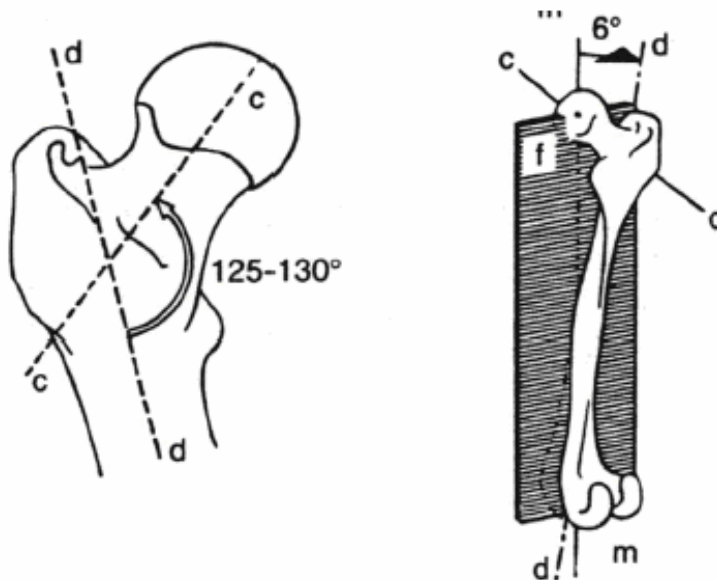


Figura 1.6: Angoli anatomici della componente femorale

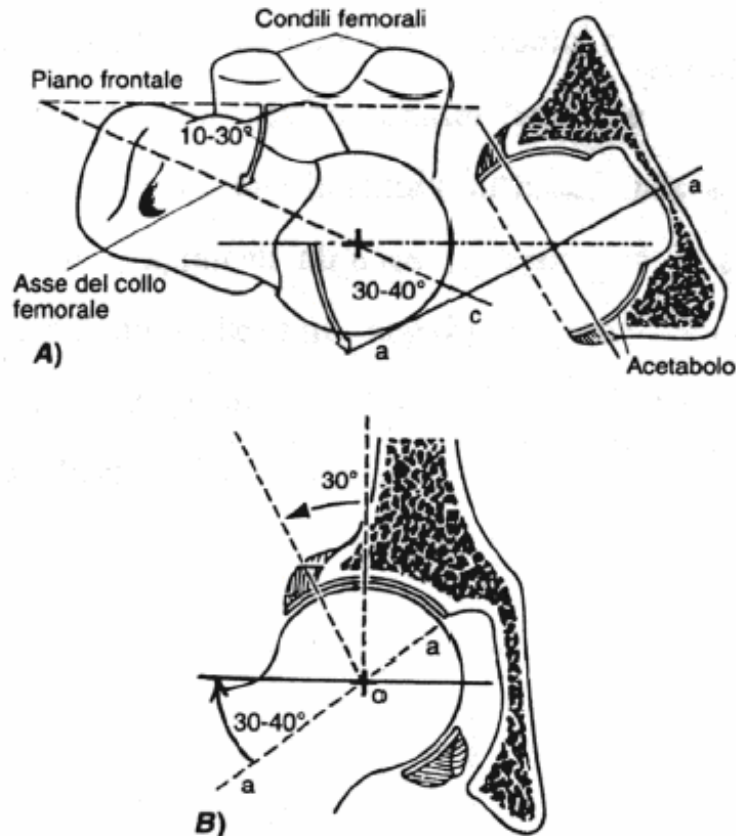


Figura 1.7: Angoli anatomici della componente acetabolare

Molto importanti, infine, sono le dimensioni e la geometria della superficie di contatto dell'articolazione in quanto determinano l'ampiezza dei movimenti possibili. Teste con diametro maggiore di 28mm, ad esempio, garantiscono "range" di movimenti maggiori e rischi di lussazione minori.

1.5. Materiali utilizzati

I materiali utilizzati attualmente per la realizzazione della componente femorale sono i metalli, comprendenti leghe di CoCrMo, di Titanio-Vanadio-Alluminio (Ti-6V-4Al), e acciai inossidabili (AISI316L e M30NW, una lega di FeCrNiMnMoNbN), e ceramici, cioè qualsiasi ossido di metallo, in particolar modo Allumina (Al_2O_3) e Zirconia (Zr_2O). I cotili vengono solitamente realizzati in materiale metallico, mentre per gli inserti vengono utilizzati gli stessi materiali sopra elencati, a seconda dell'accoppiamento testa-coppa che si vuole ottenere, oltre al polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). Questo polimero, se da un lato si è dimostrato un ottimo elemento nello smorzamento dei carichi grazie alle sue proprietà meccaniche, al basso coefficiente di attrito e buona resistenza all'usura, dall'altro presenta una forte limitazione legata al rilascio di particelle non biodegradabili all'interno dell'organismo.

Gli acciai inossidabili sono leghe a base di Ferro, basso contenuto di Carbonio e alto contenuto di Cromo; il Carbonio offre una buona resistenza meccanica ma induce corrosione a cui si oppone fortemente il Cromo. Altri materiali come il Molibdeno vengono aggiunti per aumentare le proprietà meccaniche. Le leghe a base di Cobalto non contengono Ferro e a differenza degli acciai hanno resistenze meccaniche maggiori. Le leghe in Titanio infine offrono una eccellente biocompatibilità, una elevata resistenza meccanica alla corrosione e a fatica, una rigidità inferiore e una buona lavorabilità.

La ceramica infine presenta un'elevata biocompatibilità, anche maggiore rispetto ai metalli, e ottime proprietà dal punto di vista della stabilità (non è suscettibile alla corrosione e non degrada in ambiente biologico), dell'elevata durezza (è molto più difficile da scalfire), rigidità (non subisce cambi dimensionali) e resistenza (alte tensioni di rottura statiche e a fatica) e della bagnabilità (l'acqua si stende meglio rispetto al metallo garantendo una migliore lubrificazione con conseguente riduzione dell'attrito e dell'usura). In più la bassissima rugosità della superficie permette di ottenere dei prodotti a bassissimo coefficiente di frizione e dunque a scarso potere abrasivo. Esiste però un possibile aspetto negativo rappresentato dall'elevata fragilità del materiale che richiede un'attenta lavorazione meccanica per massimizzarne la durata a fatica.

1.6. Tecniche di fissaggio

Le metodologie adottate per il fissaggio della protesi sono essenzialmente tre, la cementazione, il press-fit e l'avvitamento.

1.6.1. Cementazione

È la prima per ordine cronologico; essa consiste nel disporre, prima dell'inserimento dello stelo o della coppa acetabolare nella cavità appositamente preparata, del cemento osseo che, con la successiva introduzione del pezzo, si distende nella cavità medesima riempiendo ogni nicchia presente nel tessuto osseo adiacente e al contempo aderendo per pressione alla superficie della protesi, garantendo così la tenuta del tutto.

I cementi acrilici sono costituiti da due componenti sterili, il polimero in polvere, principalmente Polimetacrilato di Metile e il monomero liquido, principalmente Metacrilato di Metile, che mescolati insieme innescano una reazione chimica esotermica di polimerizzazione e formano il poli-Metil Metacrilato (PMMA) che è una resina solida biocompatibile che aderisce bene alla superficie ossea.

1.6.2. Press-fit e avvitanento

Le altre tecniche di fissaggio sono rappresentate dal press-fit e dall'avvitamento, che vengono spesso applicate in maniera congiunta visto la somma dei benefici che se ne ricava.

Il press-fit sfrutta l'effetto di interferenza che si forma quando un corpo di un certo diametro viene inserito in una cavità avente diametro interno minore; grazie a una buona elasticità, l'osso si deforma in maniera tale da permettere l'inserimento del corpo esterno e le tensioni di compressione che vengono a formarsi garantiscono per frizione l'immobilità dell'accoppiamento; risulta dunque indispensabile ottenere la giusta differenza tra le dimensioni della coppa e dell'acetabolo per ottenere l'accoppiamento ottimale. Solitamente si utilizzano sovradimensionamenti della coppa compresi tra 1 e 3mm rispetto al diametro acetabolare, dove valori superiori comportano un rischio di frattura pelvica molto elevata. Comunque, anche valori di soli 2mm non escludono l'insorgenza di una frattura ossea, in quanto l'inserimento della coppa all'interno della cavità acetabolare richiede una forza non trascurabile. Un risultato molto interessante, ottenuto da uno studio del 1997 [1], ha evidenziato come una coppa non emisferica, dove il sovradimensionamento interessa maggiormente la zona equatoriale (diametrale) rispetto alla zona polare, produce una forza di compressione che non deforma interamente l'acetabolo, a differenza di quello che accade con una coppa emisferica; questo permette l'inserimento della coppa con una forza d'impatto minore riducendo così il rischio di frattura ossea.

La tecnica dell'avvitamento invece sfrutta le capacità di tenuta tipiche del collegamento filettato e prevede che la protesi venga avvitata nell'osso, necessariamente con le debite precauzioni.

1.6.3. Vantaggi e svantaggi delle tre procedure

Analizziamo ora le due tecniche dal punto di vista dei vantaggi e degli svantaggi. La cementazione consente di ottenere un rapido fissaggio della protesi grazie ai tempi molto brevi di indurimento del PMMA, non richiede una elevata precisione di taglio della cavità femorale in quanto il cemento livella tutte le imperfezioni, e garantisce lo smorzamento dei picchi di sforzo trasferiti dal tessuto alla protesi grazie a un modulo elastico basso e simile a quello dell'osso. Di contro il cemento è sottoposto a invecchiamento che va a modificare le sue proprietà chimiche provocando la riduzione delle prestazioni meccaniche originarie e la possibilità di rilascio di particelle all'interno dell'organismo. Si rende necessario dunque un nuovo intervento di revisione, particolarmente difficoltoso per la rimozione del cemento e per la scarsa qualità dell'osso rimanente.

La tecnica combinata di press-fit e avvitamento rende, innanzitutto, l'operazione più rapida e garantisce una durata maggiore della protesi in quanto la mancanza del cemento riduce il numero di operazioni da eseguire e scongiura il problema dell'invecchiamento. In più, l'utilizzo di biorivestimenti assicura una maggiore ricrescita ossea sulla superficie, una migliore interazione osso-protesi e dunque una maggiore fissazione e stabilità dell'impianto. Tra gli aspetti negativi bisogna considerare i lunghi tempi di fissaggio e, dunque, di riabilitazione e la necessità della massima precisione nella resezione ossea che deve essere molto aderente alla forma della protesi; inoltre l'avvitamento dello stelo all'interno della sua sede produce materiale osseo che può entrare in circolo e provocare fenomeni di infiammazione aumentando il rischio di fallimento dell'impianto.

1.7. Rivestimento poroso (Coating)

La tre tecniche appena citate costituiscono il sistema primario di fissazione; per le protesi che non prevedono la presenza del cemento è consuetudine applicare sulla superficie un rivestimento poroso e bioattivo, solitamente Idrossiapatite, con lo scopo di migliorare l'osteointegrazione protesi/tessuto osseo, favorendo cioè la ricrescita ossea sull'impianto al fine di raggiungere un maggiore livello di fissazione e stabilità. Questi biorivestimenti, che costituiscono il sistema di fissazione secondaria, sono dei particolari biomateriali depositati sulla superficie della protesi con la funzione di stimolare la proliferazione cellulare rendendo così più rapido il processo di adesione del tessuto osseo su una superficie. L'osteogenesi localizzata nelle zone circostanti l'impianto è conosciuta essere un processo multi-step caratterizzato da fasi successive di adesione superficiale al substrato, proliferazione e differenziazione cellulare che promuove la produzione di proteine specifiche e la deposizione di fosfato di calcio nella matrice extracellulare.

1.7.1. Biorivestimenti

I materiali tipicamente utilizzati per realizzare questi biorivestimenti sono i Fosfati di Calcio e l'Ossido di Titanio.

1.7.2. Idrossiapatite (HA)

La componente inorganica di tutti i tessuti mineralizzati dell'organismo umano è costituita in grande prevalenza da sali di Fosfato di Calcio. Sono presenti in quantità minore anche altri materiali inorganici come Carbonati di Calcio e Solfati. Le ceramiche di Fosfato di Calcio, grazie alla loro elevata affinità chimica con l'osso e alla assoluta non tossicità, sono i

materiali più idonei per essere utilizzati come biorivestimenti: la loro elevata bioattività è dovuta al rilascio di calcio e di ioni fosfato che promuovono la formazione di uno strato di carbonato di calcio-fosfato con l'incorporazione di una matrice di collagene. Esse vengono prodotte industrialmente usando polveri chimiche di base sciolte in una soluzione acquosa. L'Idrossiapatite ($[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$) è la costituente principale della componente minerale dell'osso, ne rappresenta infatti il 60-70% del peso complessivo. Per la sua produzione industriale è necessario ottenere un rapporto tra Calcio e Fosforo (Ca/P) di almeno 1.67, come regolamentato dalla normativa ASTM F1185.

Studi recenti hanno dimostrato che non esistono ceramiche di fosfato di calcio non riassorbibili, in quanto ciò che varia da una forma all'altra è esclusivamente la velocità di riassorbimento. Essa gioca un ruolo chiave sul grado di fissazione dell'impianto; velocità troppo elevate portano ad esempio alla disintegrazione del rivestimento con rapida perdita del legame tra osso e impianto, mentre valori più controllati danno la possibilità all'osso di sostituire la porzione di rivestimento riassorbito. Il riassorbimento è strettamente legato prevalentemente alla composizione e alla qualità del rivestimento, oltre che al suo spessore e alla morfologia superficiale del substrato.

Un altro vantaggio del rivestimento in HA è dato dalla possibilità di incorporare all'interno del materiale dei fattori di crescita che, grazie a un loro graduale rilascio, promuovono e velocizzano il processo di ricrescita ossea. Negli ultimi dieci anni sono stati condotti numerosi studi che hanno rivelato valori di crescita ossea medi pari a 10-20% della superficie dell'impianto dopo 3 settimane, 48% dopo 12 settimane, fino a 78% dopo 25 mesi [2,3,4].

1.7.3. Titanio poroso

Ormai da molti anni il Titanio è impiegato nella produzione di vari manufatti per le sue notevoli proprietà fisiche e meccaniche. Le sue leghe hanno, infatti, una bassa densità, ottime proprietà meccaniche (migliorabili con trattamenti termici), in molti casi una notevole resistenza alla corrosione, e un'ottima biocompatibilità, proprietà che ne hanno lanciato l'impiego, da oltre 35 anni, anche in campo biomedico. La principale limitazione al suo utilizzo deriva da un costo piuttosto elevato; inoltre la forte tendenza all'ossidazione obbliga l'uso di tecniche speciali per l'ottenimento dello stesso a partire dalle materie prime, principalmente polveri o minerali di TiO_2 .

Il rivestimento in Titanio poroso è il risultato di uno speciale processo tecnologico che permette di ottenere una struttura porosa ottimale con una migliore interconnessione dei pori;

si parla di porosità aperta se gli spazi vuoti sono comunicanti tra loro e con la superficie esterna, mentre la porosità chiusa è costituita da vuoti che non comunicano con la superficie esterna. Grazie a queste caratteristiche è possibile ottenere una superficie rugosa tale da garantire un'elevata stabilità iniziale dell'impianto e una più resistente e solida deposizione di nuovo tessuto osseo.

1.8. Insetto

Se da un lato bisogna ottenere il giusto compromesso tra press-fit e uso di cemento e/o di viti per assicurare l'assoluta immobilizzazione dell'impianto, dall'altro bisogna fare particolare attenzione alle caratteristiche della superficie articolare tra le due componenti protesiche per garantire ottime prestazioni della protesi stessa.

1.8.1. Accoppiamenti

La protesi d'anca prevede quattro possibili accoppiamenti tra la superficie articolare del femore e quella del bacino, che vengono classificati secondo la nomenclatura "Hard vs. Hard", comprendenti gli accoppiamenti Metallo-Metallo (Met-Met) e Ceramica-Ceramica (Cer-Cer), e "Hard vs. Soft", comprendenti invece gli accoppiamenti Metallo-Polietilene (Met-PE) e Ceramica-Polietilene (Cer-PE). Ognuno di questi presenta vantaggi e svantaggi legati alla rigidità del sistema, all'usura e alla tossicità delle eventuali particelle rilasciate dal materiale stesso all'interno dell'organismo.

Gli accoppiamenti "Hard-Soft" prevedono l'utilizzo dell'UHMWPE come inserto nelle coppe acetabolari. Questo materiale svolge la funzione di cuscinetto tra le due superfici dell'articolazione grazie alle ottime proprietà di smorzamento dei carichi; esso garantisce, da subito, ottimi risultati dal punto dell'usura e della scorrevolezza nell'accoppiamento sia con teste metalliche che con teste ceramiche soprattutto nei pazienti anziani o poco attivi.

Le soluzioni alternative Cer-Cer e Met-Met sono invece indicate nei casi in cui l'attività motoria dei pazienti è elevata. Normalmente si ritiene che i due accoppiamenti abbiano le stesse indicazioni, ovvero pazienti giovani, pesanti ed attivi; la disparità tra questi due tipi sta nella biocompatibilità a lungo termine dei detriti rilasciati per usura.

L'accoppiamento Met-Met permette di ottenere ottimi risultati in termini di resistenza e scorrimento articolare, se adeguatamente lubrificato, ma risulta ancora particolarmente pericoloso per il possibile rilascio di frammenti metallici e particelle ioniche non biocompatibili. I sistemi ceramica-ceramica invece sono contraddistinti da una superficie articolare a bassissima rugosità che garantisce un'elevata scorrevolezza e da un particolato

perfettamente tollerato dall'organismo; i detriti ceramici non inducono reazioni infiammatorie nei tessuti periarticolari e riducendo sensibilmente il rischio di necrosi cellulare rispetto a qualsiasi altro materiale.

1.8.2. Clearance

L'ultimo aspetto, non meno importante, da considerare per dimensionare in modo corretto le due componenti articolari è la *clearance*, cioè la differenza diametrale tra testa femorale e coppa acetabolare, che deve essere tale da assicurare un continuo contatto polare tra le due parti. L'inserimento della coppa all'interno della cavità pelvica, ad esempio, a causa delle forze di compressione provoca una riduzione, seppur molto piccola, nel diametro interno della coppa, che quindi deve essere considerata al momento della progettazione; risulta dunque indispensabile valutare una certa tolleranza nella fabbricazione delle coppe per garantire il corretto gioco diametrale. Questo aspetto risulta molto più delicato nelle protesi metalliche rispetto a quelle ceramiche, data la loro maggiore elasticità.

1.9. Certificazione e registrazione dei dispositivi medici

Come prescritto dalla Direttiva MDD 93/42 EEC e successive modifiche introdotte dalla 2007-47/CE, qualsiasi dispositivo medico, affinché possa essere immesso in commercio in Italia e in qualsiasi altro paese della Comunità Europea, necessita della marcatura di conformità CE¹. Per ottenere questo certificato di idoneità ogni dispositivo, in funzione della classe di appartenenza, deve soddisfare in modo documentato un elenco di Requisiti Essenziali specificati nell'Allegato I della Direttiva stessa. Questi si differenziano in Requisiti Generali, in cui sono documentati la sicurezza, i rischi e le prestazioni di ogni dispositivo, e Requisiti Relativi alla Progettazione e Costruzione, che invece ne definiscono le caratteristiche, le istruzioni d'uso e l'etichettatura.

Anche le classi di appartenenza sono definite dalla normativa; ne esistono tre (Classe I, IIa, IIb e III), che si differenziano per durata, invasività e criticità del dispositivo e vulnerabilità del corpo umano. Tutti i dispositivi impiantabili e invasivi a lungo termine di tipo chirurgico rientrano nella Classe IIb; con la direttiva 2005/50/EC però le protesi di anca, spalla e ginocchio, a causa della particolare complessità della funzione articolare da ripristinare e della sempre maggiore diffusione in soggetti giovani con un'elevata speranza di vita, sono state riclassificate in classe III al fine di garantire un maggiore grado di sicurezza.

¹ è un contrassegno che significa "Conformité Européenne", ed indica che il prodotto che lo porta è conforme ai requisiti essenziali per la commercializzazione e utilizzo nell'Unione Europea previsti da Direttive in materia di sicurezza, sanità pubblica, tutela del consumatore, ecc.

2. CAPITOLO 2: UN NUOVO BIOMATERIALE

2.1. PEEK (Poli-Eter-Eter-Chetone)

Il Poli-eter-eter-chetone (PEEK) è un polimero organico appartenente alla famiglia dei poli-aril-eter-chetoni (PAEKs), polimeri termoplastici ad alta temperatura, costituiti da una catena molecolare aromatica con conformazione a “zig-zag”, formata da anelli di arile interconnessi attraverso specifici gruppi funzionali quali gli eteri e i chetoni (Figura 2.1).

La sua formula base è la seguente:

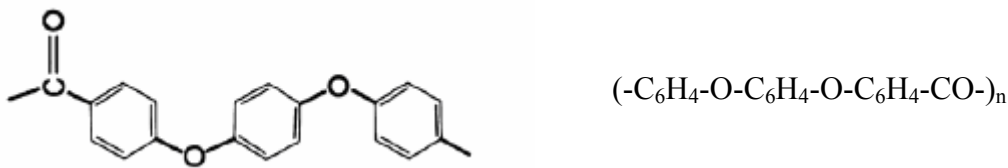


Figura 2.1: Struttura e formula chimica del PEEK

Il PEEK è un polimero semicristallino, costituito da una fase amorfa e da una fase cristallina, variabile tra il 30 e il 35%. Si presenta in forma di lamelle di spessore compreso tra i 50 e i 60Å, corrispondente a circa 10-12 anelli di arile o di sfere di diametro compreso tra i 25 e i 40µm. Questa variabilità dipende dalla tecnica con cui esso è stato processato.

La sua particolare struttura conferisce al polimero elevata resistenza e stabilità dal punto di vista sia meccanico che chimico, come è ampiamente documentato in letteratura [5,6,7].

2.1.1. Proprietà chimico-fisiche

La temperatura di transizione vetrosa, ossia quel valore al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso, è di circa 143° C, mentre la temperatura di fusione è di circa 343° C. Numerosi studi hanno evidenziato la comparsa di degradazione termica a temperature superiori ai 300° C, il che garantisce un'elevata affidabilità in campo biomedico, dove non si superano in ogni caso i 45° C.

Un'altra importante proprietà è l'elevata resistenza alle radiazioni gamma e ai fasci di elettroni. Una prima degradazione e rottura delle catene molecolari del polimero con formazione di radicali liberi si presenta per dosaggi superiori ai 10MGy; questa radiazione è comunque decisamente superiore rispetto ai 25-40kGy a cui viene sottoposto il materiale durante la sterilizzazione. E' stato dimostrato inoltre che i radicali che si formano subiscono un immediato decadimento grazie alle reazioni di ricombinazione generate dalla elevata mobilità degli elettroni lungo le catene molecolari.

Infine è insolubile nei comuni solventi e possiede un'ottima resistenza agli acidi, basi, sali, prodotti ossidanti e idrocarburi ad eccezione dell'acido solforico concentrato. Inoltre, assorbe acqua in quantità trascurabili, tanto da garantire costanza di comportamento anche in ambienti umidi che influenzano negativamente le proprietà elettriche di altri polimeri e li rendono suscettibili a shock termici.

2.1.2. Proprietà meccaniche

Come tutti i polimeri semicristallini il suo comportamento meccanico, in termini di modulo elastico, tensione di snervamento e comportamento plastico, è fortemente influenzato oltre che dalla temperatura e dalla velocità di applicazione del carico, anche dal peso molecolare, e dalla percentuale, dimensione e orientazione delle regioni cristalline [5]. Nonostante la relativa rigidità della sua struttura molecolare, il polimero possiede una considerevole duttilità e risulta deformabile sia in trazione che in compressione [8].

2.2. Storia e diverse tipologie di polimero

La comparsa sul mercato del PEEK risale al 1978 ad opera della *Victrex® plc*, azienda leader nella produzione del materiale con sede centrale in Lancashire (Gran Bretagna). Il polimero viene prodotto in forme diverse, polveri, granuli, pellet, a seconda della tecnica di processo prevista, e in gradi diversi a seconda della viscosità o che l'applicazione richieda un grado non caricato ai fini dell'elevata purezza oppure un grado caricato per migliorarne la forza.

Il polimero VICTREX® PEEK™ si è rapidamente diffuso nel mondo, dapprima nell'Europa occidentale e negli Stati Uniti, in risposta alle sole esigenze del mercato dell'automobile e dei trasporti, a causa degli elevati costi di produzione, decisamente superiori, oltre i due ordini di grandezza, rispetto ai polimeri termoplastici a bassa temperatura, come il polietilene. Successivamente però l'attività si è allargata su scala globale e il polimero è diventato il protagonista di molte delle innovazioni attuali in svariati comparti di mercato che vanno dal settore aerospaziale a quello petrolifero e del gas, dall'elettronica fino alla produzione alimentare, medicale, tessile e molti altri.

A partire dal 1999, il PEEK diventò disponibile commercialmente per applicazioni medicali ad opera della *Invibio® Ltd*, azienda con sede centrale in Gran Bretagna e completamente controllata dalla Victrex, specializzata in biomateriali dedicati a dispositivi farmaceutici, medicali, dentali e impianti ortopedici.

2.3. Tecniche di lavorazione

Una volta sintetizzato, il PEEK può essere processato con le tecniche normalmente utilizzate per tutti i polimeri termoplastici convenzionali: *injection molding*, *compression molding*, e *extrusion*, e ottenere così la forma desiderata.

2.3.1. Injection Molding

Lo stampaggio ad iniezione è un processo di produzione industriale plastico; il polimero in fase liquida viene immesso in una forma permanente detta stampo attraverso una forza di iniezione esercitata da una vite a cui viene applicata una pressione che la fa muovere come un pistone. Per stampare correttamente i materiali VICTREX PEEK, l'iniezione del polimero deve avvenire a pressioni elevate, fino a 14MPa, ed a temperature comprese tra 175 e 205° C , condizioni che consentono lo scorrimento del materiale "plastificato" in un'apposita sezione della pressa stessa, un buon riempimento dello stampo e un elevato livello di cristallinità nei manufatti. L'area di sviluppo del manufatto e del canale determina la forza di chiusura richiesta per impedire l'apertura dello stampo alla pressione massima di iniezione. Questa viene applicata idraulicamente o meccanicamente, e nel caso del polimero naturale corrisponde solitamente a 50-80MPa, arrivando però fino a 65-125MPa nel caso di composti rinforzati con fibre di vetro o di Carbonio. La maggior parte delle presse a iniezione con viti rotanti sono in grado di stampare sia i gradi caricati sia quelli non caricati. I componenti complessi e con forme intricate possono essere prodotti su base industriale senza necessità di ricottura o con macchine convenzionali (Figura 2.2).

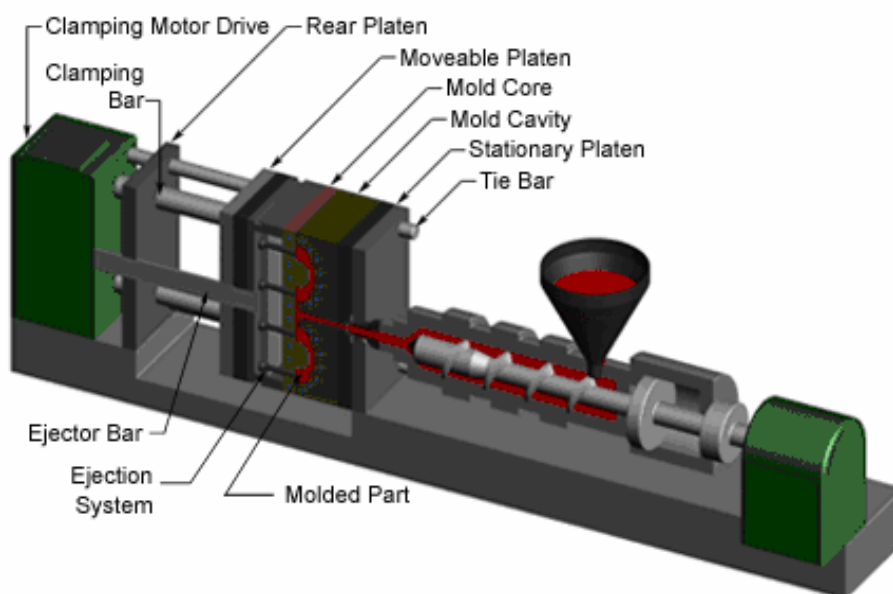


Figura 2.2: Schematizzazione del processo a iniezione

2.3.2. Compression Molding

Nello stampaggio a compressione il materiale, sotto forma di polvere pre-essicata per eliminare il più possibile problemi di porosità e bolle, è inserito in uno stampo aperto, costituito da una matrice ed un punzone. Quando lo stampo, riscaldato fino a 400° C per causare la completa fusione del polimero, si chiude, il punzone viene compresso con forze comprese tra 350 e 700bar facendo scorrere lentamente la resina e costringendola ad assumere la forma voluta. Lo stampo viene poi raffreddato fino a quando la temperatura scende al di sotto di 150° C, e il pezzo può così essere estratto dallo stampo. Gli stampi devono essere realizzati in metalli resistenti alla corrosione; buoni risultati sono stati ottenuti con l'acciaio inox duro, mentre è altamente sconsigliato utilizzare acciai dolci e acciai contenenti rame. Come regola generale, i componenti stampati a compressione sono più cristallini, possiedono un modulo più elevato nonché una maggiore resistenza a trazione, sono più duri, e mostrano in una minore duttilità. Questa tecnica può essere applicata al polimero rinforzato con corte fibre di vetro o di Carbonio. In Figura 2.3 è schematizzato il macchinario e la procedura di funzionamento della tecnica di stampaggio a iniezione.

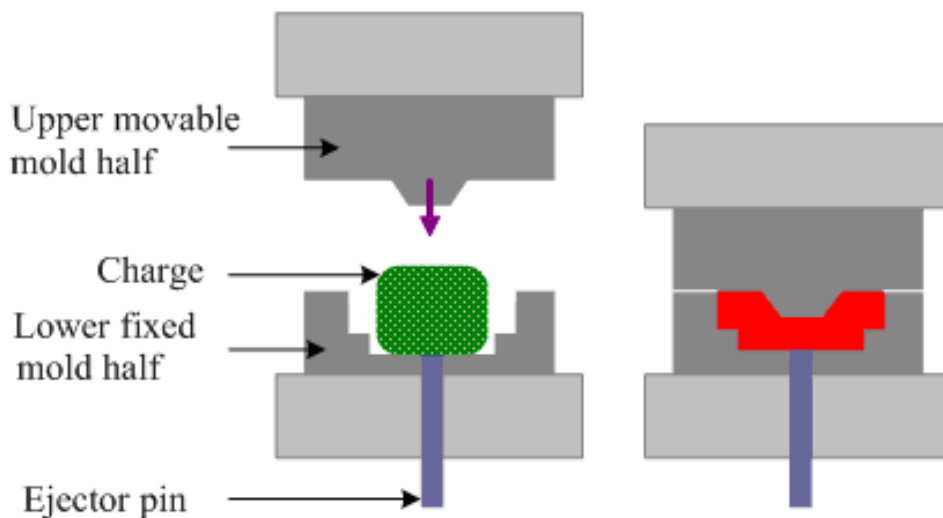


Figura 2.3: Schematizzazione del processo a stampaggio

2.3.3. Extrusion

L'estrusione è un processo di produzione industriale di tipo deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione cilindrica (tubi, profilati). Essa è utilizzata per materiali metallici come l'acciaio, l'alluminio o il rame, la gomma, e la plastica. Consiste essenzialmente nel forzare per compressione il materiale allo stato pastoso a passare attraverso una sagoma (matrice) che riproduce la forma esterna del pezzo che si vuole ottenere. Se la sezione di questo è cava, sarà presente un'anima che riprodurrà il profilo della

cavità interna. All'uscita dalla matrice il materiale viene raffreddato. La compressione del materiale a monte della matrice è ottenuta, per la gomma e la plastica, da apparecchiature a semplice o doppia vite senza fine, che spingono il materiale verso la testa di estrusione; nel caso della plastica si introduce il materiale in granuli e il calore prodotto dall'attrito e da resistenze elettriche ne causa la fusione.

2.4. PEEK rinforzato con fibre di Carbonio

Il problema maggiore nell'applicazione di polimeri nell'ingegneria è legata alla loro bassa rigidità e resistenza, se comparata ad esempio con i metalli. Per ovviare a questa carenza è possibile:

- realizzare un design particolare per raggiungere i necessari valori di rigidità e resistenza;
- aggiungere alla matrice fibre o particelle di rinforzo per ottenere un materiale composito con proprietà meccaniche superiori.

Qui considereremo la seconda alternativa esaminando in breve il meccanismo di rinforzo; i materiali preposti allo scopo, principalmente Carbonio e vetro, sono più rigidi della matrice polimerica in cui sono immersi e si deformano di meno. Se consideriamo il caso di una matrice polimerica rinforzata sottoposta a un carico assiale si può notare che la particella determina una riduzione generale nella deformazione del materiale, specialmente in vicinanza della particella stessa, e questo effetto è legato essenzialmente all'interfaccia matrice-rinforzo; maggiore è la resistenza di questo legame maggiore sarà la resistenza del composito.

Il PEEK si è dimostrato altamente compatibile con il Carbonio, con il quale instaura dei legami con valori di resistenza superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto, ad esempio, al legame tra fibre di Carbonio e UHMWPE; alcuni studi hanno determinato una forza di legame massima di soli 7.1MPa per il polietilene contro i circa 70MPa per il PEEK [9]. Questo permette di ottenere un materiale ad elevatissima rigidità e resistenza meccanica alle sollecitazioni cicliche, in termini sia di usura che di fatica, superiori a quelle di ogni altro polimero termoplastico e di molti metalli. Una forza di legame non adeguata, oltre ad inficiare le proprietà meccaniche del polimero naturale, può provocare la fuoriuscita delle fibre dalla matrice polimerica con una conseguente azione abrasiva sulla superficie dell'altra componente articolare.

Le proprietà del composito sono fortemente influenzate oltre che dalla quantità di Carbonio presente all'interno della matrice polimerica, anche dal tipo e dall'orientazione delle fibre e dalla tecnica di produzione del composito.

2.4.1. Quantità delle fibre

Anche la quantità di fibre, solitamente espressa in termini percentuali come frazione rispetto al peso totale del composito, gioca un ruolo molto importante nell'influenza delle proprietà del composito; in Tabella 2.1 sono riportati i valori di resistenza a trazione e a flessione del PEEK naturale e rinforzato con fibre di Carbonio al 20, 30 e 60%.

Tabella 2.1: Proprietà meccaniche del PEEK naturale e rinforzato con fibre di Carbonio

Proprietà	PEEK naturale	20% CF/PEEK	30% CF/PEEK	60% CF/PEEK
Tensile Strength (MPa)	100	200	228	340
Flexural Strength (MPa)	170	288	324	590
Flexural Modulus (GPa)	4	15	19	50

2.4.2. Tipologia delle fibre

La fibra di Carbonio è una struttura filiforme e molto sottile, con un'area trasversale di diametro generalmente compreso tra 5 e 15 μ m; tra le sue caratteristiche spiccano l'elevata rigidità e resistenza meccanica, la bassa densità e peso specifico, la capacità di isolamento termico, resistenza a variazioni di temperatura e agli agenti chimici e buone proprietà ignifughe. Di contro il materiale risulta non omogeneo e presenta spesso una spiccata anisotropia, ovvero le sue caratteristiche meccaniche hanno una direzione privilegiata.

Esistono due tipi di fibre di Carbonio utilizzabili per rinforzare la matrice polimerica: le fibre di tipo PAN e le fibre di tipo pitch. Le prime vengono prodotte a partire dal poliacrilonitrile (PAN), che viene convertito in grafite, con un contenuto di Carbonio variabile tra il 93-95%, attraverso una serie di operazioni fortemente controllate ad alte temperature. Con il termine pitch invece si identifica qualsiasi idrocarburo aromatico, pece o residuo catramoso, residuo della distillazione del petrolio o del catrame. Anche in questo caso il precursore subisce trattamenti ad alte temperature fino a 1000° C o 2000° C per ottenere fibre ad elevato modulo elastico.

Le fibre PAN hanno una struttura più cristallina e presentano una elevata resistenza monodirezionale, cioè alle sollecitazioni agenti longitudinalmente rispetto la direzione della fibra stessa, mentre le fibre pitch, per la loro maggiore uniformità strutturale, sono più

elastiche e meno resistenti; in Tabella 2.2 sono riportate alcune proprietà meccaniche delle fibre di Carbonio e del PEEK.

Tabella 2.2: Proprietà fisiche delle fibre di Carbonio e del PEEK

Materiale	Densità (g/cm³)	Tensile Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)
UHMWPE	0.935	0.80	61	-
PEEK	1.30	3.80	240	-
Fibre PAN	1.76	230-250	3450	0.4-2.4
Fibre Pitch	2.00	140-820	1400	2.0-2.2

2.4.3. Orientazione delle fibre

Il meccanismo di fallimento del composito sottoposto a una sollecitazione monoassiale in compressione è molto variabile a seconda della geometria del materiale, delle condizioni delle fibre e della matrice, della resistenza del legame di interfaccia, dell'applicazione del carico e dunque anche della sua orientazione rispetto alle fibre [6]. Quelle disposte parallelamente alla direzione del carico ad esempio giocano un ruolo molto importante nella resistenza complessiva del composito mentre le fibre disposte perpendicolarmente agiscono solo come riempitivo trasversale.

In accordo con il “cerchio di Mohr” per l'analisi delle tensioni per cui i massimi sforzi di taglio si verificano a 45° rispetto alla direzione del carico, per sollecitazioni agenti perpendicolarmente alle fibre si generano piani di frattura che passano parallelamente alle fibre piuttosto che trasversalmente in quanto nel primo caso essi incontrano una minore resistenza da parte delle fibre. Per l'altra tipologia di campione il meccanismo di frattura è molto più complesso a causa dell'allineamento parallelo tra fibre e retta d'azione del carico.

2.4.4. Metodo di lavorazione

Una ulteriore influenza sulle caratteristiche e proprietà finali del composito può venire dalla tecnica utilizzata per la sua realizzazione e dai successivi trattamenti a cui esso viene sottoposto, come può essere la procedura di sterilizzazione, perché possono provocare forti disomogeneità a livello chimico e morfologico. Queste disomogeneità sono solitamente trattate in termini di due regioni distinte, zona di interfaccia e zone di interfase; la prima è definita come la zona di legame tra matrice polimerica e fibra di rinforzo, mentre la seconda è definita come la regione della matrice circostante le fibre in cui le proprietà morfologiche, chimiche e termo-meccaniche sono diverse da quelle del resto della matrice [10]. È stato

dimostrato ad esempio che le proprietà meccaniche del composito sono strettamente influenzate dal processo di raffreddamento: la resistenza all'interfaccia, ad esempio, diminuisce con l'aumentare della velocità di raffreddamento a causa degli effetti che questa provoca sul grado di cristallinità e sulla sferulicità della matrice. In più, l'assorbimento di umidità potrebbe determinare una espansione volumetrica della matrice con conseguenti deformazioni plastiche eterogenee che possono provocare la formazioni di intensi carichi localizzati, aumentandone il rischio di frattura [11].

2.5. PEEK come biomateriale impiantabile

La ricerca sul PEEK come biomateriale impiantabile risale agli anni '90, mentre per il suo effettivo utilizzo bisogna attendere la fine del secolo dove ha trovato un impiego con grande successo nella realizzazione di fissatori spinali, con funzione di stabilizzatori della colonna vertebrale e aiuto nella fusione tra i corpi vertebrali come trattamento per ridurre la degenerazione dei dischi inter-vertebrali e/o la instabilità del rachide, piatti per l'osteosintesi per la riduzione delle fratture ossee più gravi, impianti dentali e distanziali del ginocchio per evitare il contatto tra le due superfici articolari.

Questo è stato reso possibile dopo che una serie di test sperimentali, prima in vitro e successivamente su animale e sull'uomo, hanno certificato l'assoluta biocompatibilità del materiale, evidenziando come, alla luce della sua elevata stabilità chimica, esso è, biologicamente parlando, assolutamente inerte e non mutagenico.

2.5.1. Biocompatibilità

La biocompatibilità di un materiale, definita come *“la sua capacità di sostenere una funzione specifica suscitando un'appropriata reazione nell'organismo ospite”*, dipende prevalentemente dalla superficie del materiale stesso in quanto è la parte dell'impianto che va in diretto contatto con l'ambiente fisiologico. Immediatamente dopo l'impianto di un qualsiasi dispositivo all'interno dell'organismo si sviluppano una serie processi tra l'organismo ospite e quello ospitante; dopo una prima fase in cui le biomolecole vengono assorbite sulla superficie del biomateriale, ha immediatamente inizio una fase di interazione cellulare, il cui tipo e intensità dipende dalle caratteristiche topografiche e chimiche della superficie.

Le norme classificate sotto la dicitura UNI EN ISO 10993 (*“Biological evaluation of medical devices”*) descrivono i principi generali che regolano la valutazione biologica dei dispositivi medici, la classificazione dei dispositivi e specificano le prove relativi ai vari aspetti biologici, quali tossicità, degradazione, interazione col sangue,

I test in vitro hanno da subito dimostrato l'assoluta assenza di qualsiasi segno di tossicità e citotossicità in seguito all'interazione tra provini in PEEK rinforzato e colture di cellule animali [12-16]. Un risultato molto significativo proviene da uno studio del 2008 in cui è stato confrontato il livello di adesione, crescita e differenziazione cellulare di una coltura di osteoblasti umani su tre differenti substrati in PEEK, con e senza fibre di Carbonio, e in Titanio [17]. Non sono state rilevate sostanziali differenze sul grado di adesione cellulare, mentre sono state registrate concentrazioni di calcio molto più elevate nel caso dei campioni in PEEK, segnale di un'attività di stimolazione e proliferazione cellulare molto accentuata. Un'indagine visiva al microscopio elettronico ha inoltre evidenziato importanti differenze sull'estensione e sull'orientazione delle cellule di nuova formazione; le fibre di Carbonio hanno determinato la formazione di cellule di forma più angolare e meno allungata e con una orientazione maggiormente casuale rispetto agli altri campioni, confermando le ipotesi per cui la tipologia e la struttura chimica del materiale (rinforzato e non), e la topografia della superficie (livello di rugosità) inducono risposte differenti da parte del tessuto umano.

Una prima conferma di questi risultati è arrivata da una discreta sperimentazione in vivo, su animale, in particolar modo su conigli e topi, che non ha riscontrato alcun segno di infezione o di risposta avversa da parte dell'organismo; in pochissimi casi sono state rilevate minime quantità di cellule infiammatorie [18-20]. I primi studi clinici su uomo, necessari per la certificazione del materiale come biomateriale, risalgono anch'essi agli inizi degli anni '90; oltre 10 anni di test stanno decretando il successo clinico del PEEK. Un solo caso di fallimento, su oltre 250 impianti spinali realizzati in composito, risalente al 1999, è documentato in letteratura [21].

Una più recente pubblicazione ha affermato una netta superiorità del CFR/PEEK come materiale alternativo per la realizzazione di impianti dentali rispetto al Titanio; se la differenza dal punto di vista isto-patologico era poco marcata, fu rilevato un ben più alto livello di apposizione ossea e osteointegrazione sulla superficie del polimero: 72% di contatto con la matrice ossea circostante contro il 57% della lega metallica [22].

Per quanto riguarda invece l'impiego del PEEK per la realizzazione di coppe acetabolari non esistono ancora risultati completi; è in corso uno studio clinico condotto in Europa a partire dal 2001 [23]. È disponibile il caso di un soggetto che uscì dallo studio a causa dell'occorrenza di un'infezione in seguito a un incidente stradale che provocò la frattura della componente femorale della protesi e obbligò il paziente a sottoporsi a revisione chirurgica. I risultati evidenziarono che la coppa era saldamente ancorata all'osso, così come lo stelo femorale. Una porzione di essa si presentava, però, molto consumata in cui era ben visibile la

presenza di frammenti di fibre di Carbonio fuoriusciti dalla matrice, segnale di un'usura piuttosto elevata. L'analisi istologica evidenziò inoltre la presenza di cellule infiammatorie, granulociti, linfociti, cellule plasmatiche e macrofagi contenenti frammenti sia di fibre di Carbonio che di matrice polimerica. Questi risultati comunque sono accompagnati da una elevata difficoltà di interpretazione in quanto è impossibile determinare se i frammenti sono dovuti al trauma o conseguenza dell'usura del materiale. Un segnale molto incoraggiante è rappresentato dalla scarsissima presenza di particelle rilasciate dall'inserito polimerico.

2.5.2. Sterilizzazione

Un articolo o un prodotto è considerato sterile quando è privo di microrganismi vitali; lo scopo del processo di sterilizzazione è quello di eliminare o rendere inattivi i contaminanti microbiologici presenti su qualunque prodotto. Le norme europee per i dispositivi medici richiedono, allorché sia necessario fornire sterile un articolo, che il rischio di contaminazione microbiologica presentato dai dispositivi medici e proveniente da tutte le fonti sia ridotto al minimo usando tutti i mezzi pratici disponibili.

La durata della sterilità è limitata e dipende dalla tipologia adottata e dal tipo di confezione. Ad esempio per confezioni in Tyvek e blister o buste in polietilene può essere estesa fino ad un massimo di 5 anni con sterilizzazione EtO o per irraggiamento; per buste in carta sterilizzate a vapore normalmente essa è inferiore ai 30 giorni.

Esistono diverse tecniche per sterilizzare un qualsiasi prodotto, che sia per uso medicale, alimentare, industriale, o altro. In ambito medicale, le normali procedure praticate sono la sterilizzazione mediante Ossido di Etilene e raggi Beta o Gamma nel caso di un qualsiasi dispositivo impiantabile e mediante vapore nel caso degli strumentari; quest'ultima viene effettuata direttamente all'interno degli ospedali. Le normative che definiscono i requisiti per lo sviluppo, la convalida, il controllo e la verifica dei diversi processi di sterilizzazione dei dispositivi medici sono le UNI EN 550, 552, 554 e 556 ("Sterilization of Medical Devices"). Si riporta qui di seguito una rapida descrizione delle tre tecniche appena elencate.

L'uso di dispositivi medici in materiale plastico, che ha preso piede in Italia a partire dagli anni '70, ha reso necessario l'utilizzo di tecniche per la sterilizzazione che non impiegassero alte temperature; la sterilizzazione con Ossido di Etilene utilizza temperature che non superano i 50° C e le sollecitazioni meccaniche alle quali il prodotto è sottoposto durante il trattamento, dovute alle variazioni di pressione necessarie al trattamento stesso, hanno un impatto pressoché nullo sui dispositivi e sul loro confezionamento.

Alcune tipologie di prodotto sono difficilmente sterilizzabili con EtO, per via delle loro caratteristiche chimico-fisiche, come ad esempio l'Idrossiapatite. La sterilizzazione mediante irraggiamento risponde a questa esigenza. Questa tecnica prevede l'utilizzo di elettroni accelerati (raggi beta) o raggi gamma, ed è caratterizzata da importanti proprietà: capacità di penetrare attraverso il materiale indipendentemente dalla conformazione del prodotto; assenza di residui di alcun genere nel prodotto trattato; rapidità del trattamento con conseguente innalzamento della temperatura del prodotto trascurabile; assenza di sollecitazioni meccaniche durante il trattamento.

Tra le sterilizzazioni più comuni troviamo la sterilizzazione tramite vapore, dove all'interno di un recipiente chiuso ermeticamente si producono le condizioni necessarie alla sterilizzazione di un prodotto. Le apparecchiature tipiche per questa tecnica sono le autoclavi; esse permettono di aumentare la pressione interna facendo sì che l'acqua bolla a temperature superiori: l'autoclave sfrutta questo principio per arrivare a temperature maggiori e quindi ottenere la distruzione dei microbi in tempi più brevi.

È stato altamente dimostrato come qualsiasi prodotto in PEEK può essere ripetutamente sterilizzato con tutte le tecniche precedentemente descritte senza subire un significativo deterioramento delle proprietà meccaniche [11,24,25]. Come qualsiasi polimero infatti, ogni trattamento a cui viene sottoposto può alterarne le caratteristiche.

A titolo esemplificativo il Grafico 2.1 riassume i risultati di alcuni test condotti dalla Invibio® Ltd, ed evidenziano la maggiore resistenza del PEEK alle radiazioni Gamma e Beta rispetto a molti altri materiali polimerici: Silicone, Poliimmide, Polisolfone (PSU), Policarbonato (PC), Acetali, Politetrafluoroetilene (PTFE).

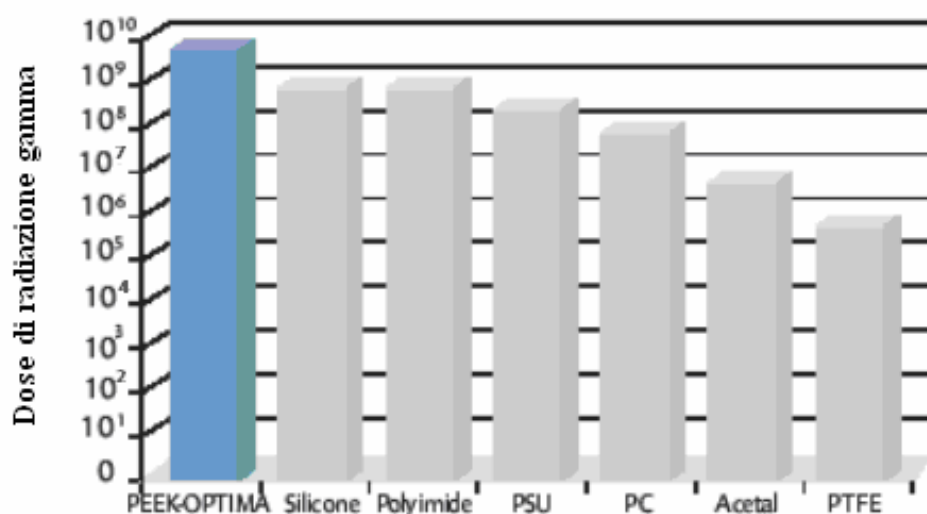


Grafico 2.1: Dose di radiazione gamma tale da produrre un lieve deterioramento nelle proprietà meccaniche del materiale

Tutti questi studi hanno permesso di comprendere meglio come il materiale si comporta sotto queste particolari condizioni; è emerso che è la regione di interfase tra matrice polimerica e materiale di rinforzo a rappresentare la zona più critica. Essa è strettamente influenzata da molti fattori, tra cui le proprietà e il livello di cristallinità della matrice, e il contenuto, le dimensioni e la tipologia delle fibre. Tutte le tecniche vanno ad alterare lo spessore di questa regione, come risultato di un processo di diffusione e di interazione chimica tra le due componenti.

3. CAPITOLO 3: IPOTESI SPERIMENTALI

Il progetto intrapreso all'interno dell'azienda Lima Lto e a cui ho partecipato attivamente è quello di proporre l'impiego del PEEK rinforzato con fibre di Carbonio in ambito biomedicale per la realizzazione di coppe acetabolari per la protesica dell'anca.

3.1. Vantaggi prospettati rispetto agli altri materiali

L'idea è quella di sfruttare le ottime proprietà chimico-meccaniche del composito con l'obiettivo ultimo di ridurre, se non evitare per quanto possibile, tutte le problematiche legate all'uso dei tradizionali materiali (metalli, ceramiche, polietilene). Si riportano in seguito i vantaggi principali che ci si aspetta di ottenere da questo nuovo materiale.

3.1.1. Rigidezza e stress-shielding

I materiali metallici, acciai, leghe di Titanio e leghe CoCr, così come i materiali ceramici sono accompagnati da un'importante problematica legata all'elevata differenza di elasticità rispetto alla componente ossea, causa principale del cosiddetto fenomeno dello "stress-shielding". La maggiore rigidezza del metallo, infatti, fa sì che la gran parte delle tensioni che si sviluppano e che si propagano all'interfaccia osso-impianto vengano da esso assorbite con la conseguente riduzione fino al 30% dell'intensità di queste sollecitazioni; la componente metallica si comporta in questo modo come uno scudo nei confronti dell'osso. In accordo con la legge di Wolf, per cui l'osso cresce e si rinforza solo se adeguatamente sollecitato, questa riduzione delle tensioni in gioco va a inibire l'attività di rimodellamento osseo e di proliferazione degli osteoblasti, le cellule del tessuto osseo, con conseguente riassorbimento osseo all'interfaccia; tutto questo si traduce in una minore fissazione della protesi che compromette la stabilità dell'impianto e ne aumenta la probabilità di fallimento.

Il PEEK possiede modulo elastico compreso tra 3 e 4GPa, molto inferiore rispetto ai 18GPa dell'osso corticale; apparentemente dunque non sembra il materiale adatto a sostituire il Titanio o i materiali ceramici nella realizzazione di protesi articolari. La combinazione con le fibre di Carbonio, però, permette di ottenere un composito con modulo elastico molto superiore rispetto al polimero puro e molto più simile a quello dell'osso. Un confronto tra modulo elastico e rigidità flessionale dei vari biomateriali è riportato nel Grafico 3.1 e nel Grafico 3.2:

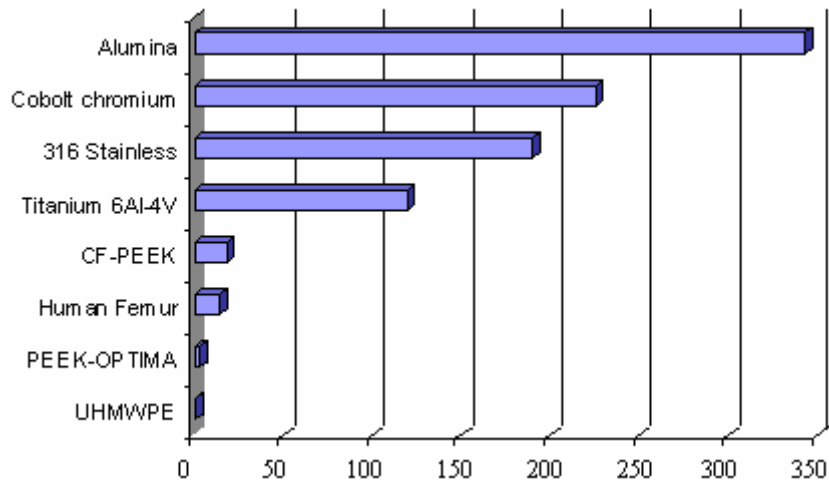


Grafico 3.1 Modulo di rigidità flessionale (GPa) dell'osso e dei vari materiali impiantabili

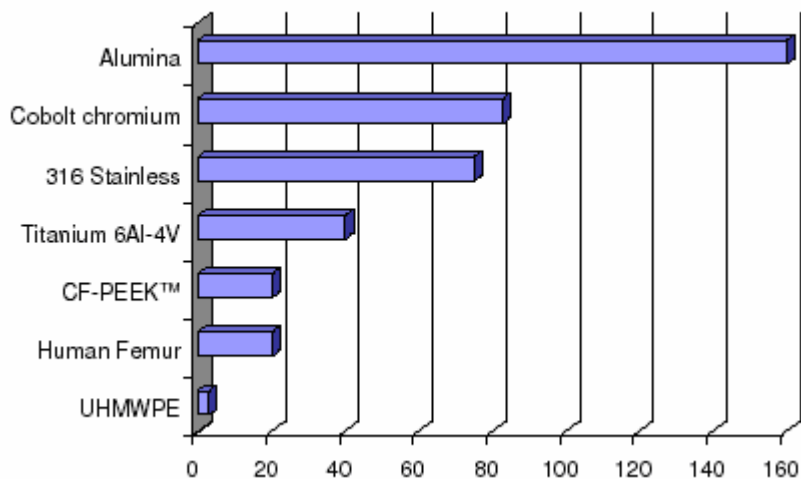


Grafico 3.2: Modulo elastico (GPa) dell'osso e dei vari materiali impiantabili

I problemi di un accoppiamento ceramica-ceramica sono legati essenzialmente alla elevata rigidezza del materiale nella trasmissione dei carichi che richiede dunque un altissimo livello di precisione manifatturiera e un perfetto posizionamento della coppa nella sede acetabolare. La mobilitazione dell'impianto potrebbe essere causata dal fatto che il contatto diretto ceramica-ceramica non permette uno smorzamento dei picchi di tensione, cose che invece avviene con il polietilene. In più, qualsiasi materiale ceramico non può essere posto a diretto contatto con l'osso a causa della bassissima affinità chimica tra i due materiali, mentre l'elevata rigidezza fa sì che i già deboli legami formati si rompano ogni qualvolta i carichi provocano deformazioni nell'osso. Ne consegue dunque che gli inserti in ceramico, così come quelli in polietilene, per ottenere l'aderenza richiesta devono essere contenute in gusci metallici, solitamente in Titanio, porosi e biorivestiti.

3.1.2. Radiopacità

Il metallo in genere si è rilevato scarsamente compatibile con le varie tecniche cliniche di “imaging” (raggi-X, TC, RMI). La sua elevata proprietà riflettente infatti provoca la totale riflessione della radiazione emessa; l’assenza di una anche minima quantità di radiazione che attraversa il materiale fa sì che qualunque particolare situato alle “spalle” del metallo risulti invisibile. Il composito, invece, grazie alla combinazione tra la trasparenza del polimero e l’opacità del Carbonio, evita questa problematica rendendo molto più chiara l’indagine visiva.

3.1.3. Usura e tossicità dei frammenti

L’ultimo aspetto, forse il più importante, riguarda l’usura del materiale e il rilascio di frammenti e particelle, derivante dallo sfregamento delle due superfici articolari, che possono risultare non biocompatibili e generare risposte avverse da parte dei tessuti biologici che porterebbero al fallimento dell’impianto. Questo fenomeno si presenta ovviamente con tutti i tipi di materiale, in forma e quantità diversa a seconda delle dimensioni, della lubrificazione e del grado di finitura superficiale raggiunti sulle superfici articolari.

Esperienze cliniche sugli accoppiamenti metallo-metallo hanno mostrato risultati discordanti: alcuni riportano resistenze di durata superiore ai 20 anni, mentre altri hanno rilevato fallimenti già dopo 2 anni dall’impianto. Questo alto livello di ambiguità può essere dovuta all’intrinseca difficoltà incontrata nel controllare la tolleranza manifatturiera di questo accoppiamento e la qualità della lega [26]. I sistemi Met-Met possiedono un tasso di usura basso ($2.5-5 \mu\text{m}/\text{anno}$) solamente se si è in grado di garantire una certa lubrificazione fra le due superfici; per questa ragione è necessario studiare adeguatamente il gioco diametrale tra testa femorale e coppa acetabolare. Per contenere le forze di attrito è necessario garantire un meato fluido di circa 0.05mm e con un certo valore di viscosità, che nei soggetti normali corrisponde al almeno $1\text{Pa}\cdot\text{s}$. Il particolato metallico, potenzialmente tossico, è in grado di introdurre rischi di necrosi e di indurre la formazione di abbondante tessuto granulare reattivo che evolve in tessuto fibroso non permettendo la formazione di solida matrice ossea. La degradazione dei materiali metallici è causata essenzialmente da due processi meccanico-chimici, la corrosione e la metallosi. Il primo si riferisce al processo di deterioramento che il materiale subisce in seguito all’ossidazione della superficie a contatto con l’ambiente esterno, e che può essere evitato trattando la superficie con particolari tecniche, ad esempio la passivazione, che permettono la formazione di film protettivi che isolano il metallo dal reagente; il secondo è invece il risultato di una serie di eventi istopatologici che si verificano

in risposta alla produzione di frammenti metallici derivanti dal processo di usura del materiale utilizzato.

Gli accoppiamenti ceramica-ceramica sono quelli che presentano i problemi minori da questo punto di vista; l'usura media si avvicina ai $2\mu\text{m}/\text{anno}$ ($1.2\text{mm}^3/\text{anno}$) con una assenza quasi totale di rischio di tossicità delle particelle [27].

L'UHMWPE presenta tassi di usura medi di $0.1\text{-}0.2\text{mm}/\text{anno}$ o $50\text{-}100\text{mm}^3/\text{anno}$, valori che richiederebbero decine di anni affinché la testa femorale penetri all'interno dello strato in polietilene [28]. Il problema è legato al fatto che le particelle rilasciate in seguito allo sfregamento tra le due superfici dell'articolazione, se pur in quantità molto limitata, possono provocare osteolisi² nella zona circostante alla protesi compromettendone così la durata a lungo termine. Poiché la grandezza dei detriti è mediamente di $0.4\mu\text{m}$, e considerando un'attività motoria di circa un milione di passi all'anno, è possibile calcolare che ad ogni passo vengano liberati circa 300,000 detriti e ben 1,500 miliardi dopo cinque anni [27]. Questo processo di degradazione del polimero è reso ancora più critico dall'ossidazione che il materiale subisce durante il processo di sterilizzazione. Fino a pochi anni fa, non potendo utilizzare agenti antiossidanti per contrastare questo fenomeno (le norme americane lo vietavano), l'unico accorgimento era quello di praticare la sterilizzazione mediante ossido di etilene, che non comporta alcuna conseguenza in merito. Il problema non era stato risolto nemmeno rinforzando il materiale con fibre di Carbonio a causa della scarsa forza di coesione tra matrice e fibre che si riflette in un'alta probabilità di rottura del composito con conseguente fuoriuscita delle fibre dalla matrice e loro relativa possibile azione abrasiva sull'altra superficie articolare. Dal 2008, invece, sono in corso degli studi che prevedono l'utilizzo della "Vitamina E" all'interno dei polimeri con ottime proprietà antiossidanti.

Per quanto riguarda il CFR/PEEK sono stati condotti diversi studi, a partire dagli ultimi anni del secolo scorso, che hanno investigato il grado di usura del materiale attraverso test "pin-on-disk"³ [9,29]. Il Grafico 3.3 riassume i risultati ottenuti dimostrando valori molto bassi con diversi accoppiamenti (Allumina e lega CoCrMo) ed evidenziando una netta superiorità del composito rispetto all'UHMWPE ($0.1\text{-}0.2$ vs. $1.1\text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}\cdot 10^{-6}$).

² Perdita localizzata di tessuto osseo dovuta a cause diverse quali infezioni, traumatismi, compressioni da parte di formazioni esterne, come vasi sanguigni e tumori.

³ Si tratta di un dispositivo utilizzato per determinare l'usura di un materiale un provino del materiale da testare a forma di chiodo (pin) viene premuto mediante un carico monoassiale costante contro un disco (disk) rotante.

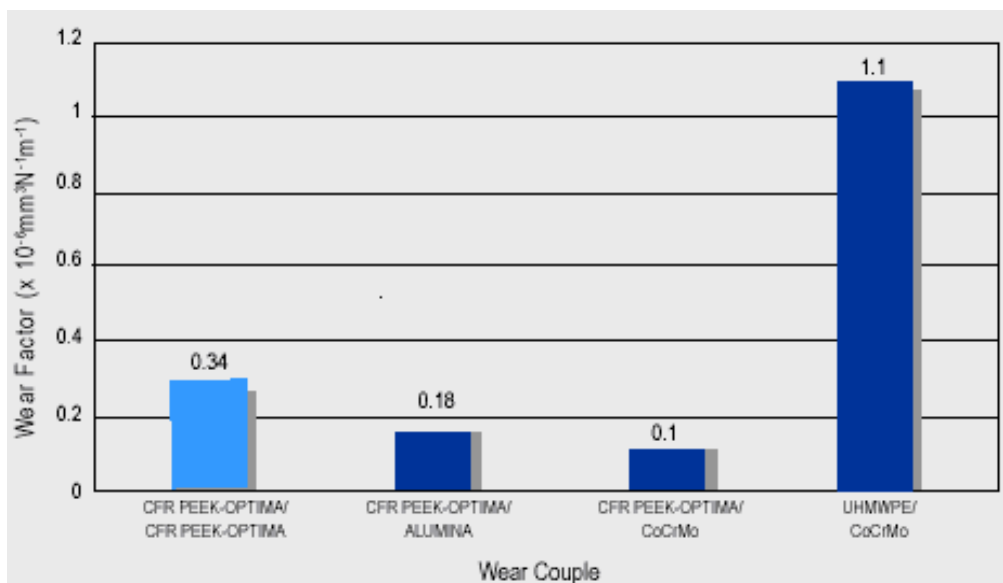


Grafico 3.3: Tasso di usura del composito CFR PEEK-OPTIMA contro varie controfaccie

3.2. Prime esperienze di coppe in CFR/PEEK

In letteratura sono disponibili pochissime informazioni sull'usura di coppe in CFR/PEEK data la recente introduzione di questo materiale; in seguito sono proposti i risultati dei due studi fin qui condotti.

La prima indagine condotta sul composito come componente acetabolare di una protesi d'anca risale al 1998. Fu utilizzato un simulatore d'anca per ottimizzare la microstruttura del composito e il materiale della controfaccia, oltre che, ovviamente, per riprodurre i carichi fisiologici che si sviluppano in un soggetto normale. Questi test furono effettuati da ricercatori della *Howmedica* (New Jersey) [26,29,30]. Vennero analizzate cinque coppe in CFR/PEEK (ICI, Grade 150G) e tre coppe in UHMWPE, con funzione di controllo. Come controfaccia furono proposti tre tipi diversi di teste femorali in CoCr, Allumina e Zirconia. Fu applicato un carico variabile tra 50 e 2450N alla frequenza di 1Hz per un totale di 10 milioni di cicli, per simulare approssimativamente dieci anni di vita di un soggetto anziano.

I risultati sono riassunti nelle figure sottostanti. Il Grafico 3.4 confronta l'usura media per ogni milione di cicli del PEEK rinforzato con fibre PAN, con fibre pitch e dell'UHMWPE, accoppiati con i tre materiali della componente femorale. Entrambe le coppe in composito mostrano un decremento dell'usura di almeno un ordine di grandezza rispetto al polietilene, in ognuno dei tre casi analizzati.

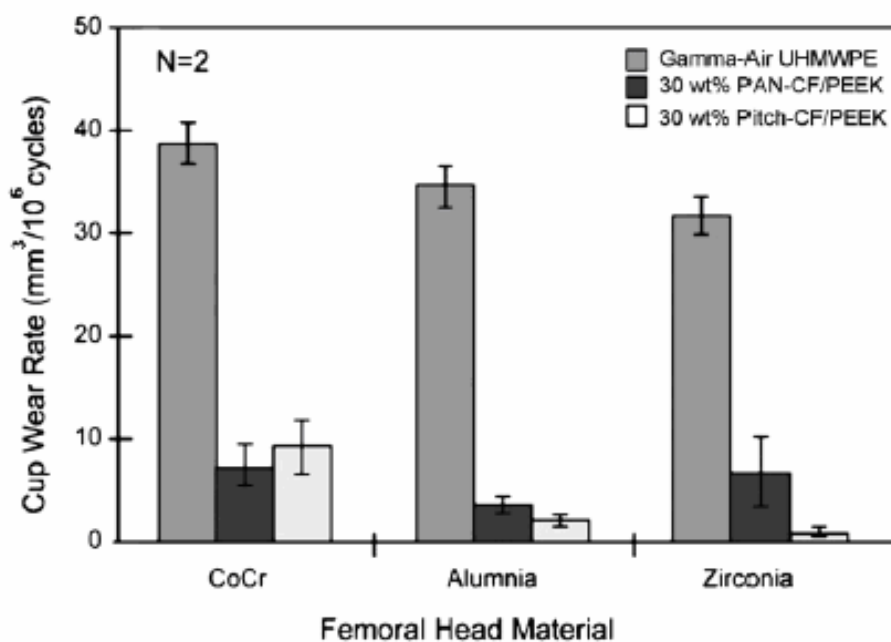


Grafico 3.4: Tasso di usura delle coppe in composito in funzione del tipo di fibra di Carbonio (PAN vs. pitch) e del materiale della testa femorale (CoCr vs. Allumina vs. Zirconia)

Più nel dettaglio, per le fibre PAN i risultati migliori si ottengono nell'accoppiamento con l'Allumina mentre per le fibre pitch nell'accoppiamento con la Zirconia; sembrerebbe dunque che l'accoppiamento CFR/PEEK-metallo sia poco performante rispetto a quello con teste in ceramica. Complessivamente l'usura minore è prodotta dall'accoppiamento tra coppe in pitch-CFR/PEEK e teste in Zirconia; questo fatto trova conferma nella maggiore tenacità di questo ceramico rispetto all'Allumina ($10\text{MPa}\cdot\text{m}^{-3/2}$ vs. $6.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{-3/2}$), nonostante una minore durezza, per il fatto che è in grado di opporre una maggiore resistenza alla propagazione di eventuali cricche all'interno del materiale.

Il Grafico 3.5 mostra invece l'andamento dell'usura della componente acetabolare contro una testa femorale in Zirconia in funzione del numero di cicli confermando la superiorità del composito rispetto al polimero ($0.39\pm 0.09\text{mm}^3$ vs. $35.37\pm 5.44\text{mm}^3$ ogni milione di cicli). Questa eccezionale performance dell'accoppiamento Zirconia-CFR/PEEK è stata attribuita ad un ottimale trasferimento del carico e alla buona resistenza dell'interfaccia PEEK-fibre.

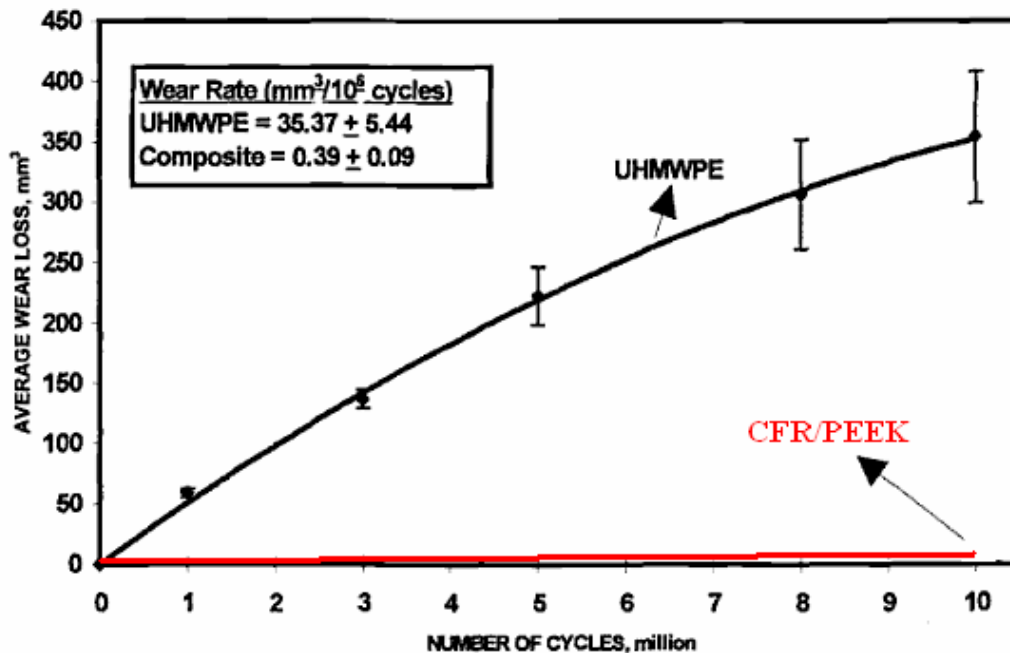


Grafico 3.5: Usura totale della componente acetabolare in CFR/PEEK e in UHMWPE determinata attraverso il metodo gravimetrico

Nonostante l'elevato successo della Zirconia per tutti gli anni '90, come dimostrato da molti studi in letteratura e poi confermato dal suo elevato utilizzo come materiale per la realizzazione di teste femorali, nel 2001 la *Desmarquest*, azienda leader nella produzione di materiali ceramici per applicazioni medicali, ne sospese la produzione, fino al suo completo ritiro dal mercato. Questo avvenimento derivò in particolare da alcuni studi riportati in letteratura [31], che constatarono un'elevata e inaccettabile percentuale di rottura del materiale e che portano a considerare l'Allumina come migliore alternativa per l'accoppiamento con inserti in polimero, superando la concorrenza della lega CoCr, penalizzata dalla elevata azione abrasiva delle fibre di Carbonio su una qualsiasi superficie metallica.

Negli ultimi anni è emersa l'esigenza di riprogettazione della tradizionale protesi d'anca negli interventi di "Hip Resurfacing" in cui viene sostituita solamente la porzione cartilaginea danneggiata dell'acetabolo. La coppa tradizionale di forma emisferica ha però evidenziato negli anni molte limitazioni, soprattutto se impiegata in soggetti giovani nei quali è prevista una lunga durata; è stato dimostrato che questa forma comporta la formazione di sollecitazioni che non riproducono il normale campo di tensioni che si sviluppa su una articolazione sana. Il nuovo prototipo, realizzato in Polibutilentereftalato (PBT) rinforzato con fibre di Carbonio e chiamato *Cambridge Cup* dal nome dell'università inglese in cui è stato concepito, attraverso un forma più flessibile a ferro di cavallo che meglio si adatta alla cavità pelvica permette di

ottenere una distribuzione più fisiologica delle tensioni sull'acetabolo e di ridurre lo stress-shielding, garantendo così una maggiore stabilità a lungo termine [32]. Sulla base degli ottimi risultati ottenuti con questo nuovo design, la *Stryker* (Montreaux, Svizzera) ha rielaborato il progetto producendo un nuovo prototipo, denominato MITCH PCR™ Cup (Figura 3.1), in cui il PBT è stato sostituito dal PEEK Victrex 151G rinforzato con fibre di Carbonio al 30% (Amoco VMX12) [33].

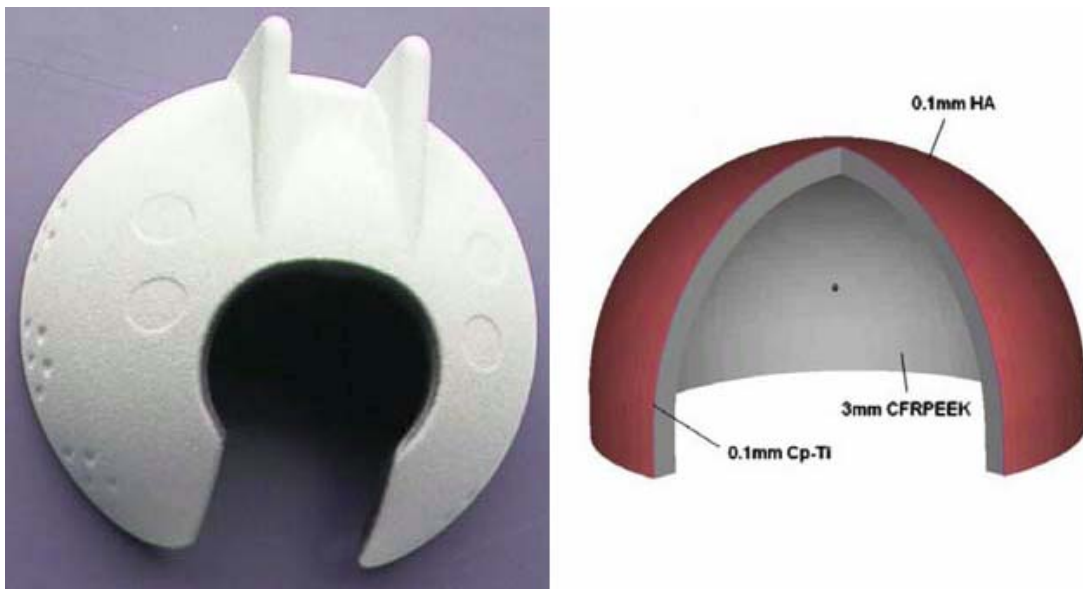


Figura 3.1: MITCH PCR™ Cup

L'analisi agli elementi finiti sulla MITCH PCR™ Cup ha evidenziato la formazione sullo spazio peri-acetabolare di un campo di tensioni e deformazioni molto simile a quello riscontrato con la Cambridge Cup, e che la deformazione subita dalla coppa non si discosta molto da quello che si verifica con un'articolazione sana. Le ottime proprietà tribologiche (attrito, lubrificazione e usura) fin qui dimostrate dai precedenti test sono state confermate: l'usura media complessiva rilevata sulle cinque coppe analizzate è stata pari a 23.3mm^3 dopo 25 milioni di cicli, corrispondente a un tasso di usura inferiore al mm^3 per ogni milione di cicli ($0.932\text{mm}^3/\text{M ciclo}$). Ottimi risultati sono stati forniti anche dalla caratterizzazione del doppio rivestimento in Titanio poroso e HA.

4. CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL CFR/PEEK

In questo capitolo è stato analizzato il materiale dal punto di vista chimico-fisico con l'obiettivo di determinare le dimensioni delle fibre di Carbonio contenute all'interno della matrice polimerica e le caratteristiche dell'interfaccia matrice-elemento di rinforzo, cercando di rilevare eventuali differenze tra diverse tipologie dello stesso materiale. Questo aspetto è di cruciale importanza vista la forte influenza che le fibre hanno nel comportamento del composito, anche per stabilire quale sia il prodotto che si applica meglio per la realizzazione di coppe acetabolari.

4.1. Materiali analizzati

Per la scelta della tipologia migliore è stata condotta un'attenta ricerca bibliografica. Dai vari studi presenti in letteratura il campo è stato ristretto su tre candidati: PEEK-OPTIMA[®] LT1CA30, MOTIS[™], e KETRON PEEK. I primi due sono prodotti dalla *Invibio[®] Ltd* (Gran Bretagna) mentre il terzo dalla *Quadrant* (Svizzera). Tutti e tre i materiali sono dei compositi costituiti da una matrice in PEEK rinforzata con fibre di Carbonio in rapporto 70:30.

In appendice B è disponibile una tabella in cui sono confrontate le principali proprietà chimico-meccaniche delle tre tipologie.

4.2. Analisi delle fibre e dell'interfaccia matrice-fibre

Per valutare il grado di adesione tra matrice polimerica e materiale di rinforzo e determinare dimensioni (diametro e lunghezza) e orientazione delle fibre sono stati analizzati due campioni di MOTIS e KETRON PEEK tramite un'analisi al SEM e al microscopio ottico. Ciascun provino è stato ricavato a partire dal materiale in forma di barra dalla quale è stato ottenuto un dischetto dallo spessore di circa 1.5cm in modo tale da poter investigare una sezione trasversale ed una longitudinale. L'obiettivo era quello di valutare se il materiale si presenta, in termini di interfaccia fibre-matrice, in maniera differente a seconda che ci si trovi nella zona centrale o periferica rispetto all'asse longitudinale della barra, e se l'orientamento delle fibre segue la direzione di estrusione con la quale è stata ottenuta la barra stessa.

Le immagini al SEM di entrambe le sezioni longitudinale e trasversale di MOTIS PEEK, riportate in Figura 4.1 e Figura 4.2, dimostrano un ottimo livello di adesione e inglobamento delle fibre all'interno della matrice polimerica, confermando così gli elevati valori di resistenza del composito ottenuti sperimentalmente.

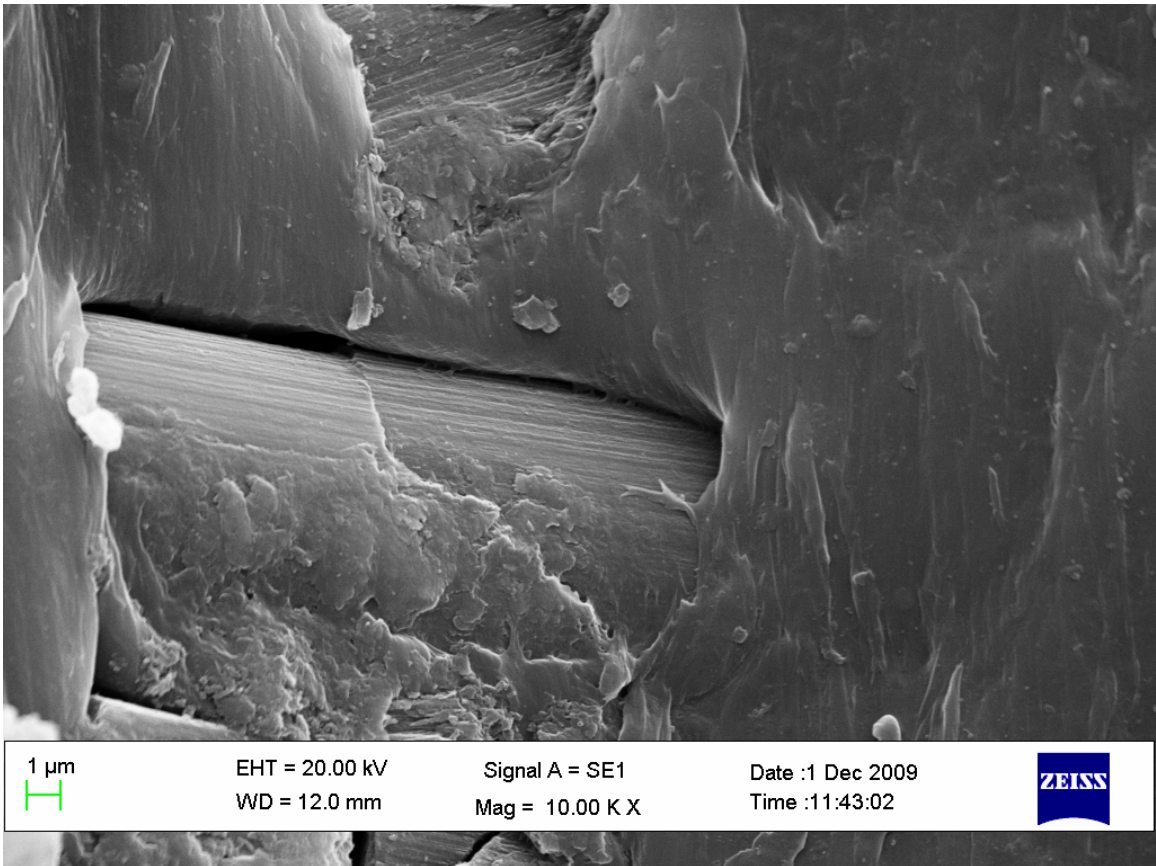


Figura 4.1: Immagine al SEM di una sezione longitudinale di MOTIS PEEK in forma di barra

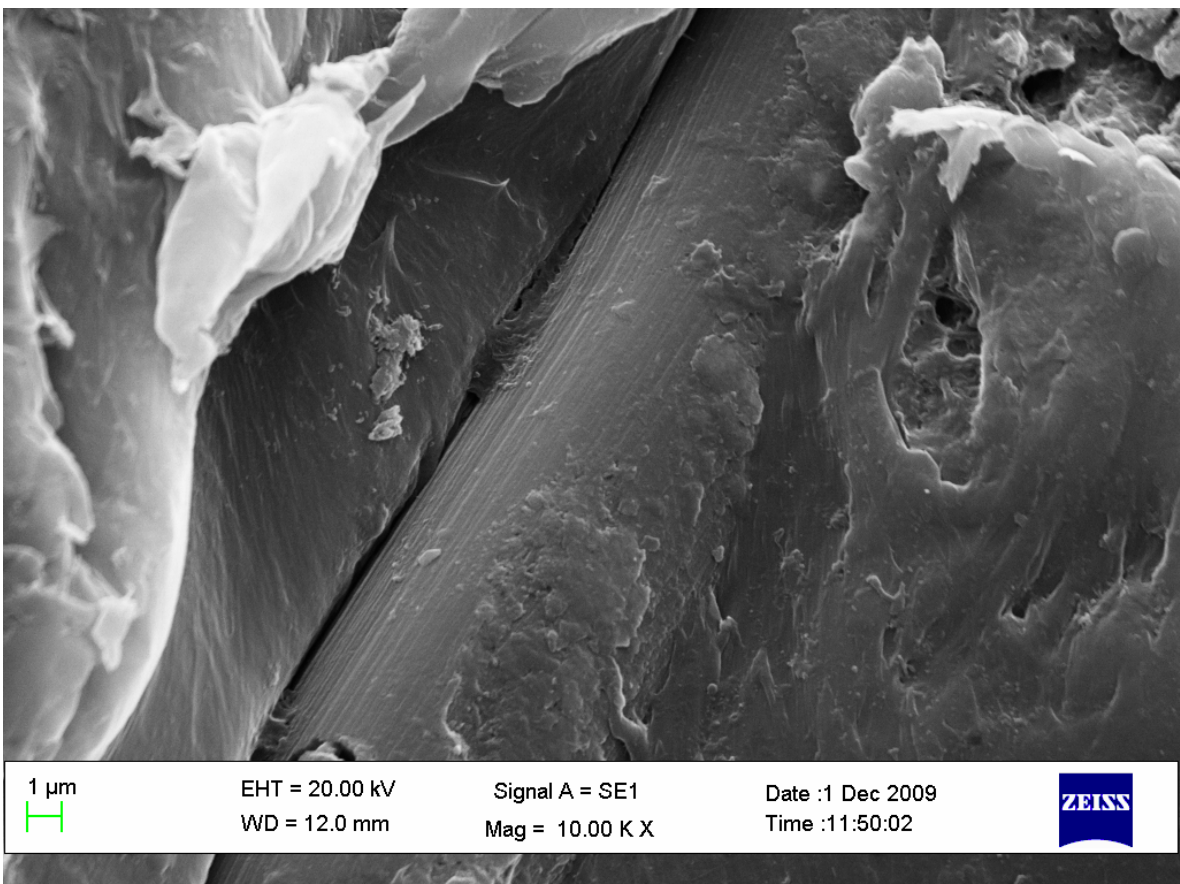


Figura 4.2: Immagine al SEM di una sezione trasversale di MOTIS PEEK in forma di barra

Per la determinazione delle dimensioni delle fibre le immagini al SEM sono state poco informative; si è proceduto allora con un'analisi al microscopio ottico delle quattro sezioni, previa accurata lucidatura dei campioni per migliorarne la superficie. Le Figura 4.3 e Figura 4.4 mostrano quattro immagini al microscopio ottico a diversi ingrandimenti rispettivamente di una sezione di MOTIS™ e KETRON PEEK; le macchie nere presenti sull'immagine sono dovute all'asportazione di porzioni di fibra in seguito al taglio del provino o all'azione di lucidatura, oppure una semplice presenza di agenti contaminanti.

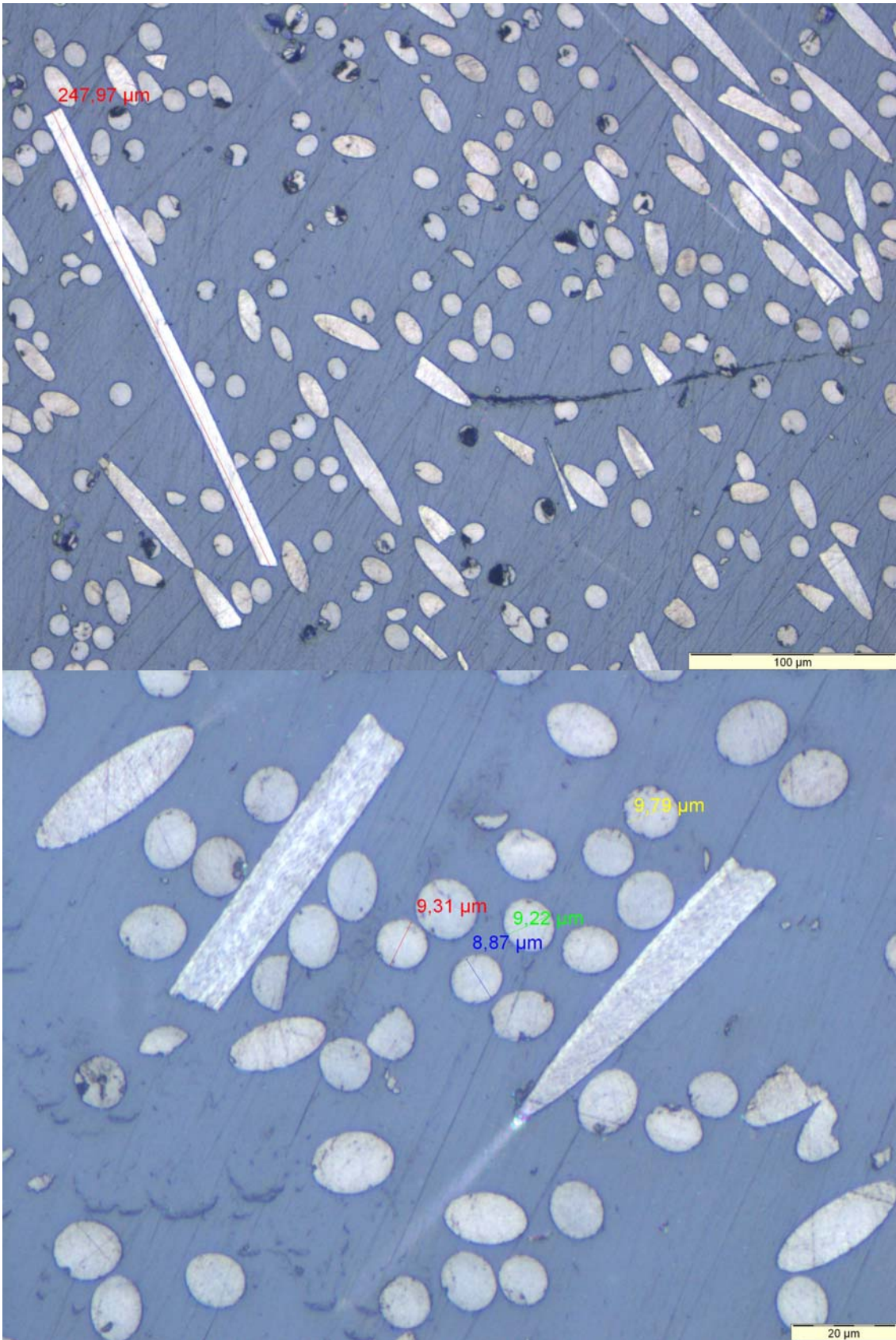


Figura 4.3: Immagini al microscopio ottico di due sezioni di PEEK MOTIS (figura A: sezione longitudinale con ingrandimento a 200x; figura B: sezione trasversale con ingrandimento a 500x)

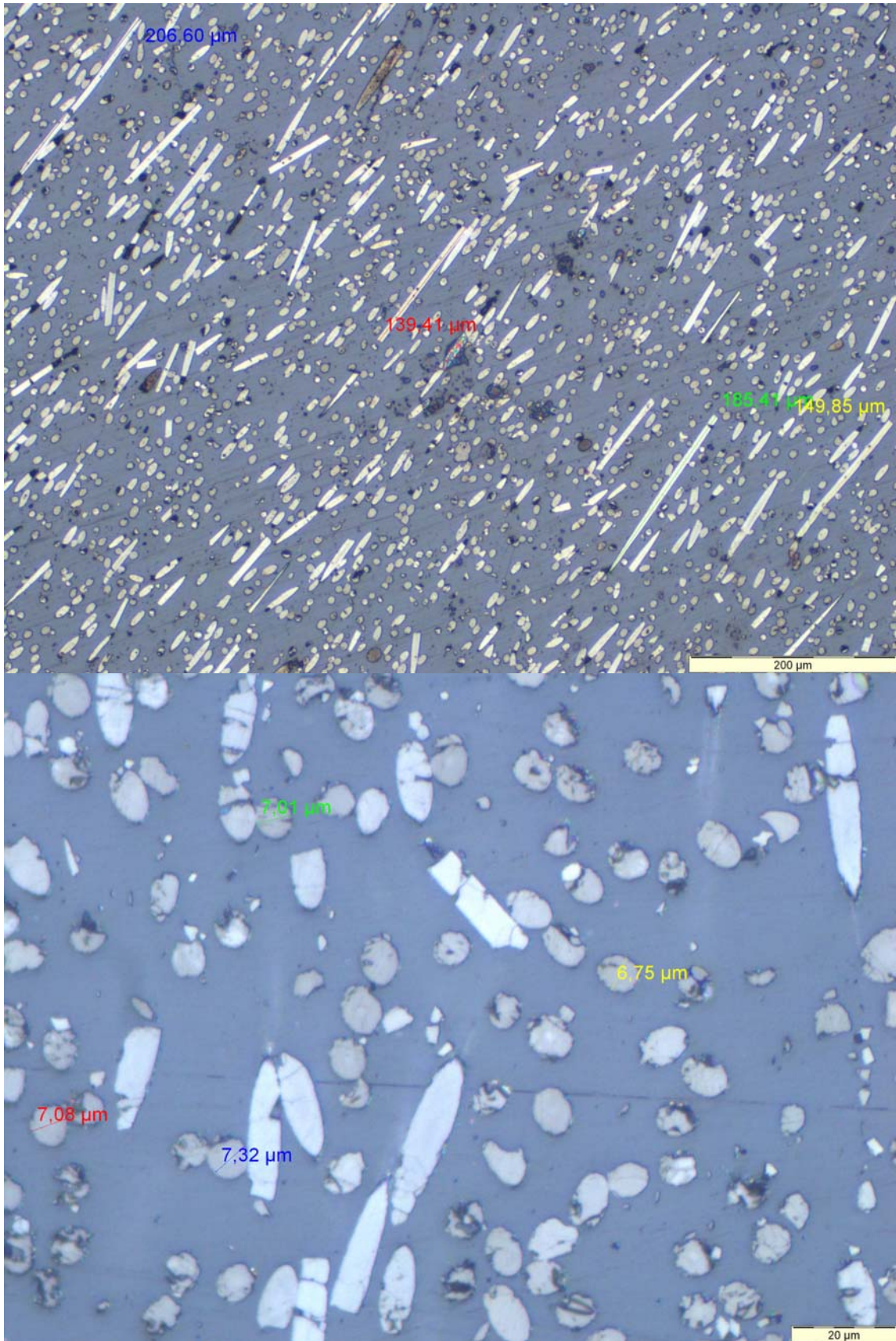


Figura 4.4: Immagine al microscopio ottico di una sezione di KETRON PEEK (figura A: sezione longitudinale con ingrandimento a 100x; figura B: sezione trasversale con ingrandimento a 500x)

Un'altra importante osservazione può essere fatta confrontando l'orientazione delle fibre in una sezione longitudinale e una trasversale del campione. Quello che ci si attendeva di vedere sulla superficie trasversale del campione era un elevato numero di sezioni trasversali delle fibre (di forma circolare), a scapito di quelle disposte parallelamente al piano, e viceversa sulla superficie longitudinale, in quanto ci si aspettava che durante il processo di formazione del materiale le fibre si orientassero lungo la direzione di estrusione del materiale stesso. In realtà quello che si è notato è stata una distribuzione alquanto casuale, nonostante le fibre orientate avessero ugualmente una direzione preferenziale.

In Tabella 4.1 sono riassunte le dimensioni medie rilevate analizzando un certo numero di immagini.

Tabella 4.1: dimensioni delle fibre di Carbonio di due campioni di MOTIS e KETRON PEEK rilevate tramite analisi al microscopio ottico

DIMENSIONI FIBRA	MOTIS PEEK	KETRON PEEK
LUNGHEZZA [μm]	235 ± 15	200 ± 15
DIAMETRO [μm]	10 ± 2	6 ± 2

La correttezza di questi risultati non può essere garantita al 100% per il fatto che le fibre misurate potrebbero non essere state misurate sulla loro totale lunghezza in quanto il taglio del provino potrebbe avere frammentato la fibra stessa. Una possibile soluzione al problema potrebbe essere quella di ottenere una sezione molto sottile attraverso particolari macchinari di cui l'azienda però non dispone, tale da poter distinguere le due estremità delle fibre e certificarne l'integrità; in alternativa è possibile sciogliere/fondere la matrice polimerica utilizzando un solvente chimico, ad esempio l'acido solforico concentrato, oppure alte temperature che permette così di analizzare le fibre separatamente; la pericolosità di entrambe le operazioni ha per il momento interrotto l'approfondimento dell'analisi.

5. CAPITOLO 5: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL CFR/PEEK

Vediamo ora la parte relativa alla caratterizzazione meccanica del materiale, in cui sono descritte le prove meccaniche eseguite e sono riportati i risultati ottenuti.

Per entrambe le prove è stato utilizzato il KETRON PEEK, prodotto dalla Quadrant in forma di barre da 30mm di diametro da cui sono stati poi ricavati i relativi provini.

5.1. Prova di trazione

La prova di trazione permette di determinare il valore di resistenza a trazione del materiale. Sono stati sperimentati sei campioni a forma di “osso di cane” (Figura 5.1) secondo la normativa “ASTM E8M TIPO C”.

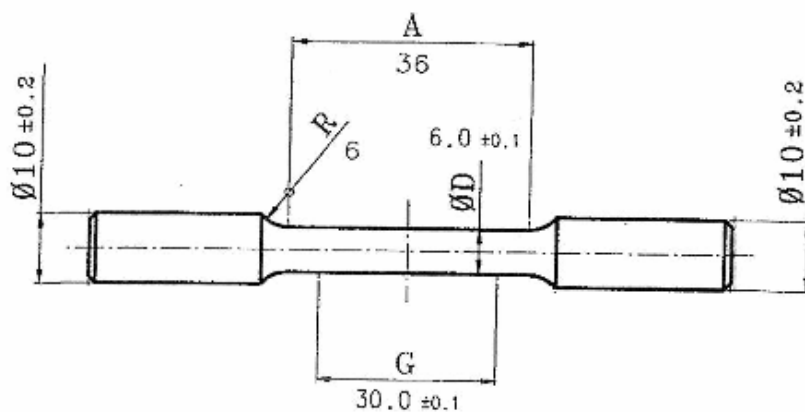


Figura 5.1: Tipologia (forma e dimensione) del campione da sottoporre a prova di resistenza a trazione secondo la normativa ASTM E8 TIPO C

Il test consiste nell'applicazione di un carico monoassiale crescente F (Figura 5.2 e Figura 5.3) fino al raggiungimento della rottura del materiale; mediante estensimetri, uno strumento di misura utilizzato per rilevare piccole deformazioni dimensionali di un corpo sottoposto a sollecitazioni meccaniche, vengono registrati i valori delle tensioni di snervamento e rottura su ciascun campione.

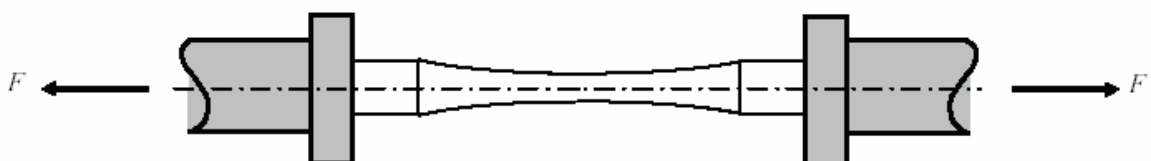


Figura 5.2: Rappresentazione schematica della prova di trazione



Figura 5.3: Esempio di macchina per l'attuazione della prova di trazione

Dei sei campioni analizzati, il numero 1 ha fornito risultati non attendibili a causa di un errore nella predisposizione della macchina da test. In Tabella 5.1 sono riportati i risultati del test per i soli cinque campioni validi, mentre il Grafico 5.1 mostra la curva tensione-deformazione. Questi valori verranno poi utilizzati per caratterizzare il composito nelle simulazioni FEM, come vedremo nel capitolo §7.

Tabella 5.1: Risultati della prova meccanica di trazione su provini in KETRON PEEK

Specimen	Modulus [GPa]	Yield Load [N]	Yield Stress [MPa]	Peak Load [N]	Peak Stress [MPa]	Final Deformation [%]
2	6.60	1801	62.87	2594	90.52	0.00
3	6.41	1782	61.79	2631	91.23	1.00
4	6.47	1905	65.41	2663	91.42	1.33
5	6.39	1770	60.36	2618	89.28	0.67
6	6.35	1763	60.52	2623	90.05	0.67
Mean	6.44	1804	62.19	2626	90.70	0.73
Std. Dev.	0.10	58	2.07	25	1.19	0.49

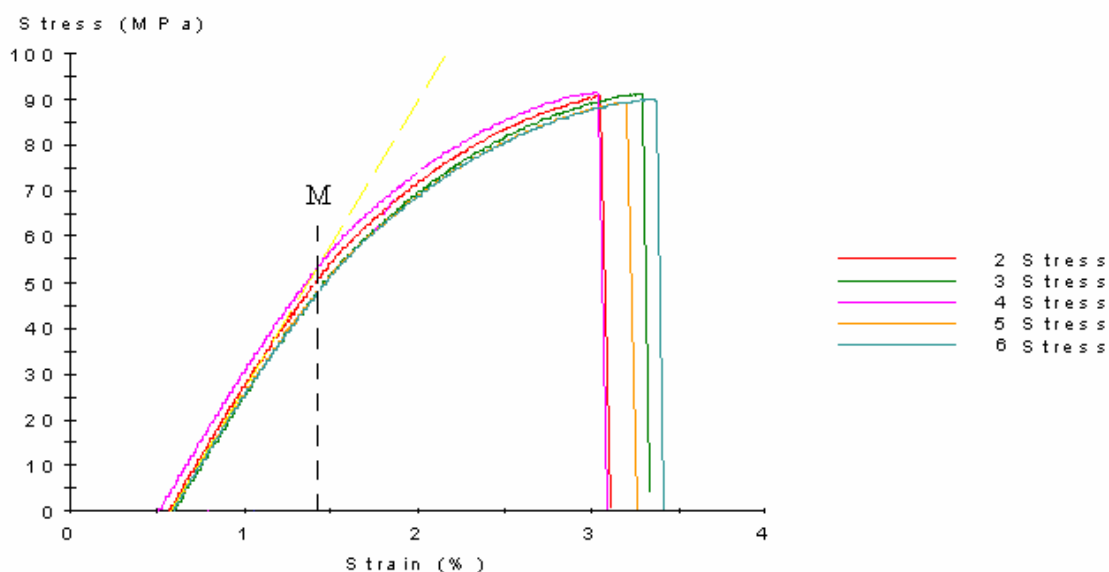


Grafico 5.1: Curva tensione-deformazione dei provini in KETRON PEEK per la prova di resistenza a trazione

La prima porzione di curva, quella approssimabile con una linea retta, descrive il comportamento elastico del materiale, per cui, almeno teoricamente, alla rimozione del carico la deformazione si annulla e il provino ritorna alle sue dimensioni originarie. A partire dal punto M il materiale inizia a deformarsi in modo plastico, ossia permanente; questo comportamento continua finché il materiale si rompe completamente e la curva raggiunge la pendenza verticale.

È importante sottolineare che questa è la curva ingegneristica, che si differenzia da quella reale in quanto, nel calcolo della tensione σ come rapporto tra forza applicata e area della sezione del provino, questa sezione è considerata costante per tutta la durata della prova. In realtà, durante la prova, oltre ad un allungamento lungo l'asse di trazione, si verifica anche una contrazione in direzione trasversale a tale asse, che raggiunge il suo massimo nella zona di strizione, per cui, la sezione diminuisce durante la prova; fino al 10% di deformazione comunque lo scarto tra curva reale e curva ingegneristica è trascurabile.

Confrontando i valori delle tensioni e deformazioni ottenuti con quelli ad esempio dell'UHMWPE (Tabella 5.2) si può affermare come l'aggiunta del Carbonio crea un composito con un valore di resistenza superiore di almeno tre volte rispetto al polietilene e una elasticità, invece, molto più fisiologica rispetto al Titanio.

Tabella 5.2: Confronto delle proprietà meccaniche a trazione tra CFR-PEEK, UHMWPE e Titanio

MATERIAL	Tensile Modulus [GPa]	Tensile Strength [MPa]	Deformation [%]
CFR-PEEK	6.5	95	1.5
UHMWPE	1	30	200
TITANIO	110	900	4.5

La Figura 5.4 mostra la superficie della sezione di rottura dei provini; si può chiaramente rilevare la bassa deformabilità di questo materiale, rispetto a quello che ci si aspetterebbe di ottenere con un polimero.



Figura 5.4: Immagine del cedimento occorso ai provini sottoposti al test di resistenza a trazione

5.2. Prova di fatica a flessione rotante

Lo scopo di questa prova è quello di ricavare il carico di rottura a fatica del materiale; mentre è in rotazione sul suo asse, il provino è soggetto, nella parte centrale, ad una flessione costante; la prova è stata condotta mediante una macchina apposita chiamata *macchina di Moore* (Figura 5.5 e Figura 5.6); il test continua finché il campione si rompe oppure viene

raggiunto il numero di cicli prefissato. L'analisi è basata su un approccio basato sulla tensione nominale agente nella sezione del componente, facilmente ottenibile con le formule semplici della sollecitazione; nel caso elastico lineare si ha $\sigma_n = F/A$, dove F è il carico applicato e A è l'area della sezione trasversale del provino.

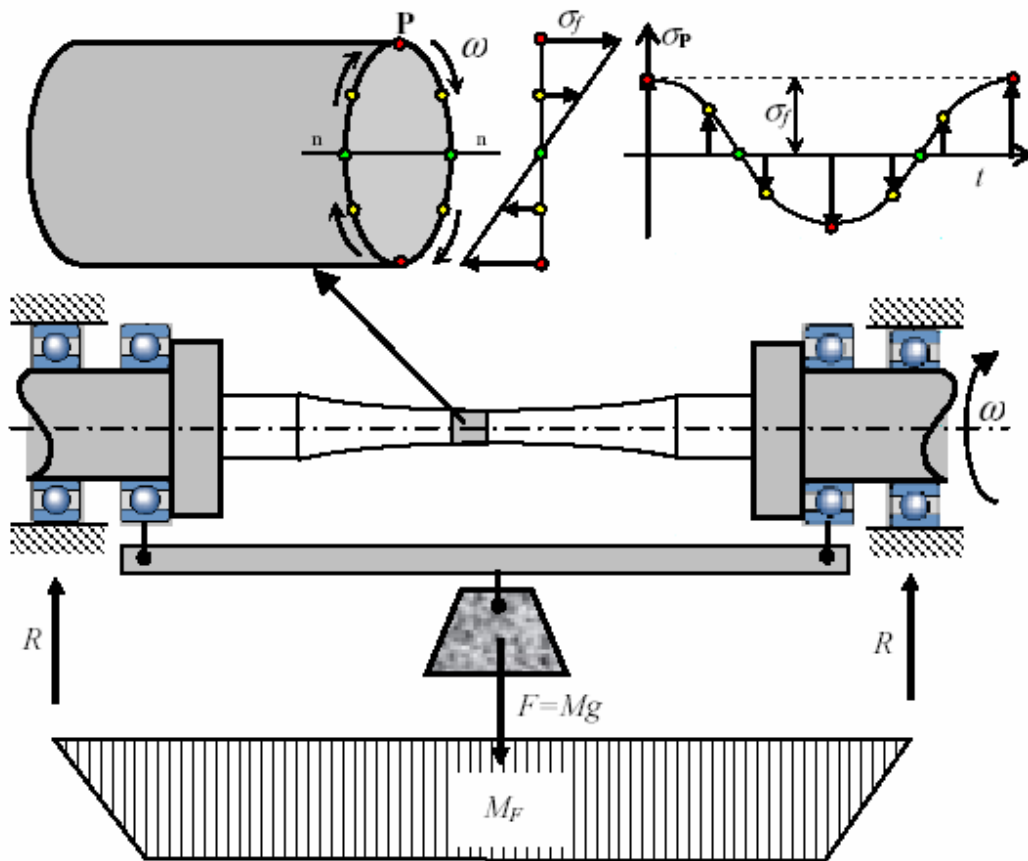


Figura 5.5: Rappresentazione schematica della macchina di Moore. Dall'alto: andamento della tensione nel punto P al variare del tempo, schema della macchina, diagramma del momento flettente M_F

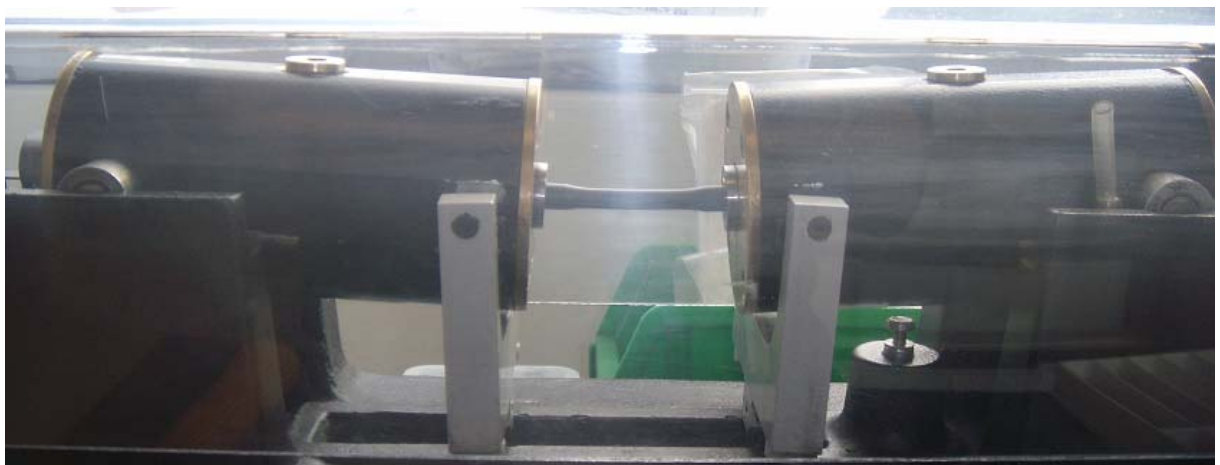


Figura 5.6: Macchinario utilizzato per la prova a fatica di flessione rotante

Sono stati sperimentati 18 campioni a forma di “osso di cane” (Figura 5.7) secondo la normativa “ISO 1143”. Detti provini devono avere una lavorazione superficiale molto curata per non favorire la nascita di cricche accidentali nel corso della prova a fatica e conseguentemente favorire una rottura precoce.

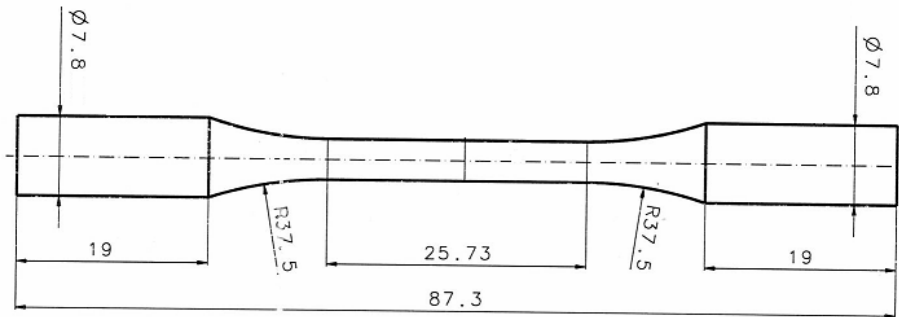


Figura 5.7: Tipologia (forma e dimensione) del campione da sottoporre a prova di resistenza a fatica secondo la normativa ISO 1143

La Tabella 5.3 riassume i dati relativi alle dimensioni dei provini, al carico applicato, alla tensione agente sulla sezione trasversale di ciascun campione, e alla durata del campione prima della sua rottura espressa in cicli, ossia il numero totale di rotazioni. La velocità di rotazione imposta è stata pari a 2000 giri al minuto.

Tabella 5.3: Risultati della prova a fatica di flessione rotante

Provino N°	Diametro [mm]	Carico [Kg]	Tensione [MPa]	Cicli [N]	Log N
1	4,03	3	232,8	4	1
2	6,1	5	111,9	844	3
3	6,28	3	61,5	28.385	4
4	6,11	2,70	60,1	33.295	5
5	6,22	2,80	59,1	70.869	5
6	6,09	2,60	58,5	865.000	6
7	6,11	2,60	57,9	768.800	6
8	6,24	2,7	56,4	2.358.000	6
9	6,16	2,60	56,5	1.046.295	6
10	6,26	2,70	55,9	3.022.000	6

11	6,12	2,5	55,4	21.400.000	7
12	6,3	2,7	54,8	1.231.386	6
13	6,13	2,5	55,1	3.275.361	7
14	6,16	2,50	54,3	12.992.000	7
15	6,23	2,60	54,6	1.310.571	6
16	6,19	2,50	53,5	11.183.693	7
17	6,28	2,6	53,3	13.893.915	7
18	6,48	2,5	46,7	16.854.622	7

Per determinare il limite a fatica del materiale si utilizza la cosiddetta *curva di Wöhler*: essa mette in relazione la tensione agente su ciascun provino con il numero di cicli prima della rottura del pezzo, ed è ottenuta interpolando i singoli dati sperimentali (Grafico 5.2). La curva richiede che in ascissa sia riportato il numero di cicli espressi in scala logaritmica, così da rendere il grafico più facilmente leggibile e interpretabile.

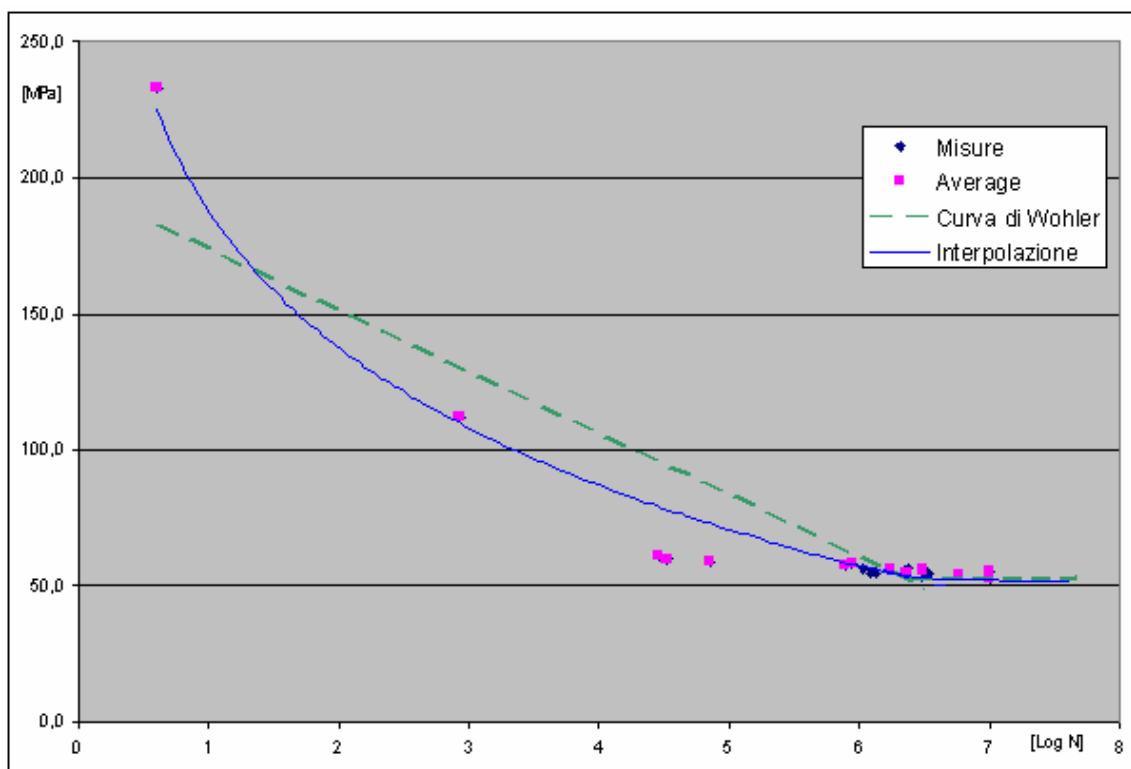


Grafico 5.2: Curva di Wöhler per la prova di flessione rotante

Il limite a fatica è rappresentato da quel valore di tensione, corrispondente al punto della curva oltre il quale essa ha un andamento asintotico, al di sotto del quale, anche per un numero idealmente infinito di cicli, il materiale non si romperà mai. Osservando la curva in verde, che rappresenta una approssimazione lineare della curva reale, si può vedere che il limite per questa tipologia di PEEK è di circa 54MPa (Grafico 5.3).

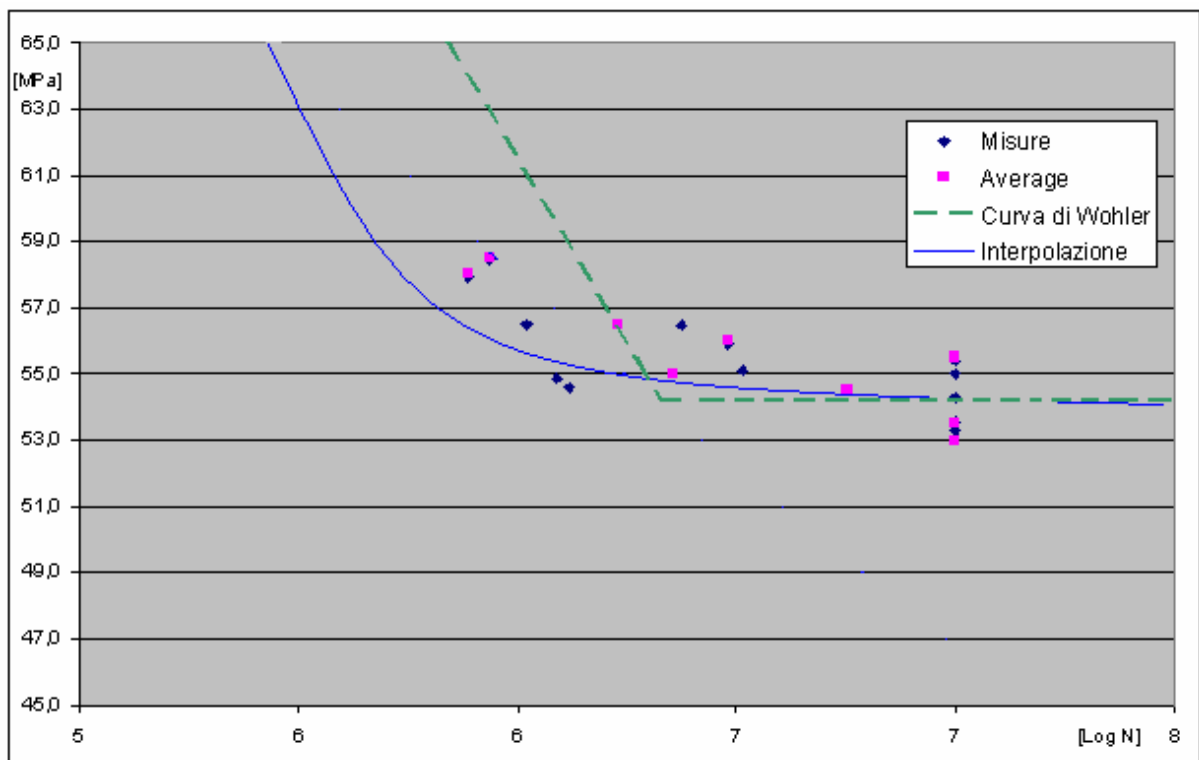


Grafico 5.3: Ingrandimento della porzione asintotica della Curva di Wohler

6. CAPITOLO 6: PROGETTO DI UNA NUOVA PROTESI ACETABOLARE

Il prodotto in questione è stato sviluppato in collaborazione con il dott. Luca Giorgini. Come si può notare dalla Figura 6.1, il progetto consiste in una coppa a doppia sfericità, grazie a un sovradimensionamento nella zona equatoriale affinché l'interferenza meccanica tra coppa e acetabolo permetta una ottimale condizione di press-fit. La doppia sfericità, generando forze di compressione non sull'intero acetabolo ma solo sulla parte periferica, consente l'inserimento della coppa con una forza minore riducendo il rischio di frattura dell'osso e della coppa stessa.



Figura 6.1: Prototipo di coppa in CFR-PEEK

La “fascia” sovradimensionata di 1mm è inclinata di 10° rispetto alla verticale al fine di sfruttare i vantaggi di una coppa “ribassata”, ossia non completamente emisferica; grazie, infatti, a una dimensione ridotta più prossima alla morfologia dell'acetabolo, è possibile non fresare in modo eccessivo l'osso subcondrale preservandone il “bone-stock”. Per sfruttare invece i vantaggi di una coppa emisferica è stato aggiunto un prolungamento che completa la semisfera aumentando così la superficie articolare e non influisce nel press-fit generale; questa protrusione infatti, avendo un diametro inferiore rispetto alla “fascia” di interferenza, non va in “impingement” con l'osso.

Questa particolare morfologia consente di posizionare la coppa con due diverse inclinazioni, 35° o 45° , rispetto all'asse anatomico trasversale (asse giacente su un piano

orizzontale): nel primo caso la coppa sporge maggiormente dal lato craniale dell'acetabolo aumentando però il ROM dell'articolazione, nel secondo invece viene facilitata l'operazione di inserimento della coppa in quanto il bordo equatoriale si trova allo stesso livello del bordo del bacino. In ogni caso la porzione che presenta la protrusione deve essere posizionata in prossimità della zona craniale dell'acetabolo.

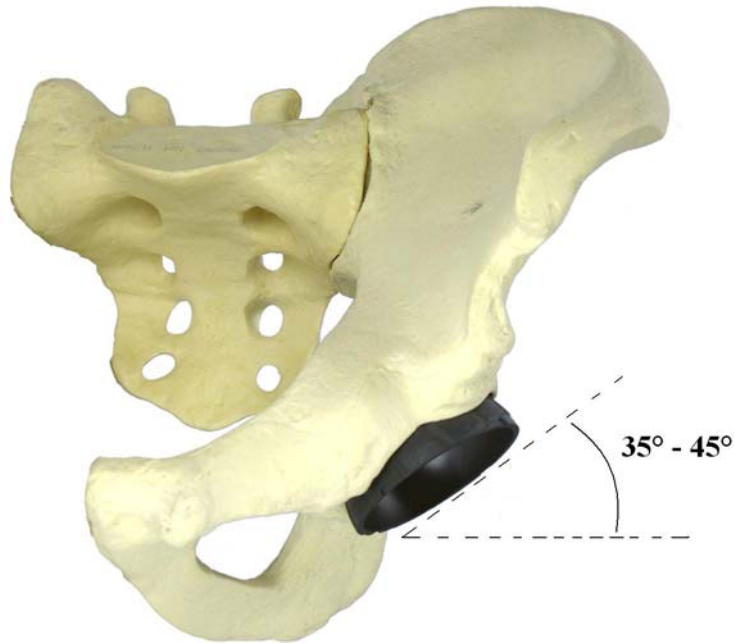


Figura 6.2: Posizionamento della coppa in CFR-PEEK all'interno della cavità acetabolare

In Figura 6.3 sono riportati alcuni esempi di varie geometrie di coppe acetabolari che sfruttano diverse condizioni di press-fit.

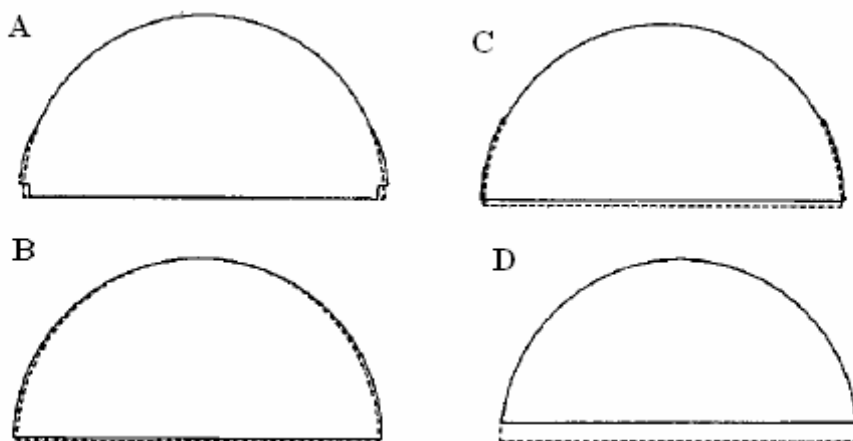


Figura 6.3: Immagine di diverse geometrie di coppe acetabolari. La linea tratteggiata in ogni diagramma rappresenta una emisfera, mentre la linea continua rappresenta la geometria reale della coppa. Le coppe A e C hanno una forma emisferica nella zona polare con un allargamento nella zona equatoriale; la coppa B ha una geometria ellittica; infine la coppa D coincide con una emisfera a cui è sottratta una parte della porzione equatoriale

La coppa è realizzata interamente in CFR/PEEK in cui cotile e inserto sono un tutt'uno; questo è possibile grazie al materiale che combina la rigidità e la resistenza delle fibre di Carbonio con la flessibilità del PEEK.

Il sistema prevede l'accoppiamento con teste femorali di grande diametro e una clearance di 0.3mm; attualmente è previsto l'utilizzo di teste in CoCr in quanto l'azienda non produce teste ceramiche di queste dimensioni; è comunque in corso un progetto per la loro realizzazione che, come già detto in precedenza, dovrebbero fornire prestazioni superiori rispetto alla lega metallica. In questo modo si ottiene un'articolazione "Hard-Soft" di grande diametro con elevati vantaggi soprattutto nella durata a lungo termine degli inserti in materiale polimerico: una superficie sferica elevata consente una distribuzione della pressione di contatto maggiore e una riduzione dell'effetto penetrante della testa femorale e di deformazione della sede acetabolare.

Questo particolare conferisce inoltre all'articolazione un "range of motion" maggiore (fino a 160°) che riduce, da un lato il pericolo di contatto accidentale tra collo femorale e bordo della coppa, dall'altro il rischio di lussazione in quanto il percorso che la testa femorale deve effettuare per uscire dalla sua sede è maggiore; il tutto si traduce in un aumento dei benefici in termini di sicurezza.

In Tabella 6.1 sono riassunte le dimensioni e le taglie dei tre componenti protesici (cotile, inserto, testa) per ognuno dei due sistemi "Hard-Hard" e "Hard-Soft" prodotti dall'azienda con tutti gli accoppiamenti possibili. Le coppe acetabolari nell'accoppiamento Met-Met possono essere monoblocco, in cui cotile e inserto sono un tutt'uno e che si accoppiano con teste di grande diametro, oppure modulari, in cui cotile e inserto sono combinabili a seconda delle taglie che permettono l'articolazione con teste metalliche di diametro inferiore. Le teste femorali sono fornite in taglie crescenti ad intervalli di 4mm mentre le coppe acetabolari in taglie crescenti a intervalli di 2mm. Per le coppe in PEEK sono previsti gli stessi accoppiamenti del sistema "Met-Met".

Tabella 6.1: Dimensioni e taglie dei tre componenti della protesi d'anca nei diversi sistemi "Hard-Hard" e "Hard-Soft" prodotti dalla Lima Lto.

	COTILE (Diametro, mm)	INSERTO (Taglia)	TESTA FEMORALE (Diametro, mm)	
MET-MET	46		42	
	48			
	50			
	52		46	
	54			
	56			
	58		54	
	60			
	62			
	64		58	
	42 - 48			S
	50 - 52			M
	54 - 66	L	36	
CER-CER	42 - 48	S	32	
	50 - 52	M	36	
	54 - 62	L	36 - 40	
HARD-SOFT	42	S	28	
	44			
	46			
	48			
	50	M / L	28 / 32	
	52			
	54	L	28 / 32 / 36	
	56			
	58			
	60			
	62			
	64			
	66			

La sfera che genera la superficie interna della coppa ha il centro ribassato di 1mm sulla verticale rispetto al centro delle due sfere esterne; questo permette di aumentare lo spessore della coppa e renderla più resistente e meno deformabile.

Quattro “cavette” nel bordo equatoriale consentono l’aggancio della coppa all’impattatore, l’attrezzo chirurgico utilizzato dagli ortopedici per l’inserimento e il posizionamento della coppa all’interno della cavità acetabolare, mentre una serie di dodici fresature verticali sulla superficie esterna del bordo in rilievo contribuiscono ad aumentare la stabilità torsionale.

Il modello proposto prevede un sistema di fissaggio non costituito né da viti né dal cemento. Il sistema primario è garantito, come detto, da un press-fit di 1.2mm derivante dal sovradimensionamento equatoriale e dal doppio rivestimento in Titanio poroso e Idrossiapatite, di 200µm di spessore applicato mediante la tecnica del Plasma Spray, che costituisce il secondo sistema di fissazione. Prima della deposizione del rivestimento, la coppa potrebbe essere trattata mediante sabbiatura; questa operazione consiste nel lanciare ad alta velocità contro la superficie interessata un getto di una polvere di natura opportuna, quale ad esempio il Corindone (Al_2O_3), con l’obiettivo di rendere più ruvida la superficie stessa e favorire il processo di adesione del rivestimento. La rugosità della superficie, anche in questo caso, dipende dalla dimensione della polvere, espressa in termini di “mesh”, ossia la dimensione del reticolo utilizzato per filtrare il materiale; maggiore è la mesh, maggiore sarà la dimensione della polvere, e viceversa. Solitamente si adoperano mesh pari a 16 o 22 (Figura 6.4).

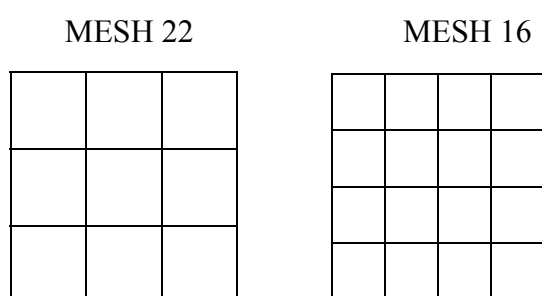


Figura 6.4: Dimensioni della polvere del Corindone utilizzato per la sabbiatura della protesi

L’intero processo di rivestimento richiede particolare attenzione per un aspetto piuttosto delicato; il continuo bombardamento con particelle ad elevata rigidità, metallica per il Titanio e ceramica per l’HA, provoca la formazione di piccole cricche sulla superficie del substrato che possono alla lunga inficiare negativamente sulle proprietà meccaniche del materiale limitandone il valore di resistenza. Griffith (1920) dimostrò che la reale resistenza di un elemento può risultare significativamente inferiore a quella teorica in presenza di fessure

all'interno del materiale; questa discrepanza è legata alla concentrazione di tensioni che si sviluppa alle estremità dei microfori, che amplificano in maniera importante le sollecitazioni in gioco. Questo fenomeno deve essere tenuto in maggiore considerazione per il fatto che il polimero è molto meno resistente rispetto sia ai metalli sia ai ceramici.

Per le successive prove di simulazione al calcolatore e prove sperimentali, il lavoro sarà focalizzato sul “worst-case”, ossia sulla coppa di dimensioni maggiori; infatti quanto più la coppa è grande, minore è la sua rigidità e maggiore la deformabilità. In questo caso, dunque, considerando la percentuale di vendita media delle coppe prodotte dall'azienda verrà utilizzata la taglia 58.

7. CAPITOLO 7: ANALISI FEM

7.1. Introduzione

Il metodo FEM (metodo agli elementi finiti) è una tecnica estremamente potente e versatile per la risoluzione numerica di equazioni differenziali alle derivate parziali. La sua estrema generalità di calcolo e l'ampia scelta dei parametri di risoluzione lo rendono uno strumento molto interessante ogni qual volta la soluzione con metodi classici non sia raggiungibile. La possibilità di trattare domini geometrici complessi, modelli di materiali non lineari non omogenei e non isotropi lo rendono un metodo appropriato per la risoluzioni di problemi strutturali complessi in ambito biomedico. L'estrema libertà nella scelta dei parametri deve però mettere in guardia sulla qualità dei dati ottenibili dalla risoluzione di un modello numerico. Di fatto, una scelta non appropriata dei valori di soluzione, può portare a risultati non convergenti o che esulano completamente dalla reale natura delle cose. Bisogna dunque affrontare la soluzione di un modello FEM con molto spirito critico e già prevedendo, almeno a grandi linee, qual potrebbe essere una soluzione plausibile del problema.

Il metodo agli elementi finiti è essenzialmente un processo attraverso il quale un continuo con infiniti gradi di libertà viene approssimato con un assemblaggio di subregioni o elementi, ognuna delle quali con uno specificato e finito numero di incognite. Ogni elemento è interconnesso agli altri attraverso dei nodi, ai quali sono applicate alcune forze fittizie rappresentative della distribuzione delle tensioni agenti sui contorni dell'elemento. Se una tale idealizzazione è ammissibile il problema è ricondotto a quello di una struttura numericamente risolubile. Il metodo porta alla creazione di un sistema di equazioni in cui le incognite sono gli spostamenti dei punti nodali, i termini noti sono i carichi ricondotti a forze sui punti nodali e la matrice dei coefficienti è costituita dai coefficienti di rigidità del sistema esaminato.

Modellazione geometrica

L'analisi FEM si compone di due fasi: una prima fase in cui viene realizzato il modello definendo la geometria dei diversi corpi che lo costituiscono attraverso un qualsiasi modellatore solido 3D; e una seconda fase, sicuramente la più delicata, in cui solamente un buon lavoro di discretizzazione del modello reale e una corretta modellizzazione dei vincoli, dei contatti e dei carichi agenti porta a risultati che rispecchiano il comportamento reale del problema analizzato. Il software utilizzato come ambiente di simulazione è ANSYS nella sua versione 11.0.

In seguito si riportano le operazioni da eseguire per avviare la simulazione agli elementi finiti tramite ANSYS accennando ai comandi principali utilizzati per questo lavoro, senza le pretese di fornire una spiegazione esauriente sul funzionamento del software.

Inserimento della geometria

Una volta definita la geometria, il primo passo è quello di far riconoscere al software di simulazione la geometria del problema che ci prestiamo ad analizzare, e questo lo si fa importando i modelli precedentemente costruiti nel formato PARASOLID.

Generazione del contatto

Il secondo passo consiste nel modellare la separazione tra i vari corpi utilizzando i tipi di contatto più opportuni. Il problema di accoppiamento biomeccanico tra osso e protesi porta inevitabilmente a chiedersi quale sia il comportamento all'interfaccia tra i vari componenti dell'impianto. Questa valutazione della natura del contatto è di importanza cruciale per le successive analisi: passando, ad esempio, dall'ipotesi di superfici perfettamente vincolate a quella di attrito o di strisciamento cambia il tipo di studio, si passa cioè da un'analisi lineare a una non lineare, che comporta una complessità e un tempo di calcolo molto maggiore con il rischio di non ottenere una soluzione convergente; l'utilizzo di modelli non lineari è limitato ai casi in cui il livello di approssimazione richiesto nell'analisi lineare è necessariamente alto. Il caso di accoppiamento osso-impianto, almeno in alcuni casi è di tipo non lineare e ne segue che la trattazione del problema del contatto è un aspetto cruciale per la realizzazione di un modello calzante. La non linearità in questo caso è dovuta al fatto che il contatto con attrito, o con scorrimento, impone un cambiamento di stato nella geometria.

La definizione del contatto tra due superfici può essere realizzato in maniera automatica, sufficientemente accurata nel caso di geometrie semplici, o in maniera manuale, richiesta nel caso di geometrie complesse o di dimensioni particolari. Per definire manualmente un contatto, ANSYS offre diverse modalità. Innanzitutto bisogna scegliere tra *Contact* e *Target*; al primo si associa il corpo che si deforma maggiormente mentre al secondo quello che si deforma in maniera minore. In secondo luogo bisogna stabilire la tipologia del contatto; le alternative sono un contatto di tipo *Bonded*, in cui le due superfici sono legate tra loro, *No Separation*, in cui le due superfici sono libere di scorrere una sull'altra ma non possono separarsi, *Frictionless* e *Frictional/Rough*, per cui le superfici sono libere di separarsi e scorrere una sull'altra rispettivamente senza e con attrito.

Generazione della mesh

In questa fase si procede a discretizzare il dominio fisico in una collezione di elementi finiti sui quali, il solutore, svolgerà tutti i calcoli. Anche qui si deve porre seria attenzione alle scelte che si intendono prendere; infatti se da un lato una mesh fissa consente di mantenere una dimensione dell'elemento ridotta e quindi probabilmente elementi poco distorti, dall'altro si manifesta un tempo di calcolo elevato, soprattutto nel caso non lineare. Il numero di elementi impiegati risulta dunque determinante per il fatto che un numero di nodi insufficiente sovrastima la rigidità del sistema.

Si riporta ora una breve descrizione degli elementi disponibili.

Elementi BEAM

La classe BEAM contiene gli elementi TRUSS (asta) e gli elementi BEAM (trave). Come si può vedere in Figura 7.1, i primi possono ricevere e trasmettere solamente forze assiali, mentre sui secondi possono essere applicate anche forze trasversali e momenti flettenti, il che implica che i nodi dell'elemento TRUSS possono essere solamente traslati mentre quelli dell'elemento BEAM subiscono anche movimenti rotazionali (3 vs. 6 gradi di libertà).



Figura 7.1: Elementi BEAM

Elementi SHELL

Gli elementi SHELL possono essere suddivisi in 3 categorie (Figura 7.2): gli elementi PLANE (o MEMBRANA) possono ricevere e trasmettere solamente le forze giacenti nel piano e vengono solitamente utilizzati per modelli di tensione e deformazioni 2D; gli elementi PLATE possono sopportare carichi trasversali e momenti flettenti; gli elementi SHELL possono sostenere anche forze e momenti che non giacciono sul loro piano.

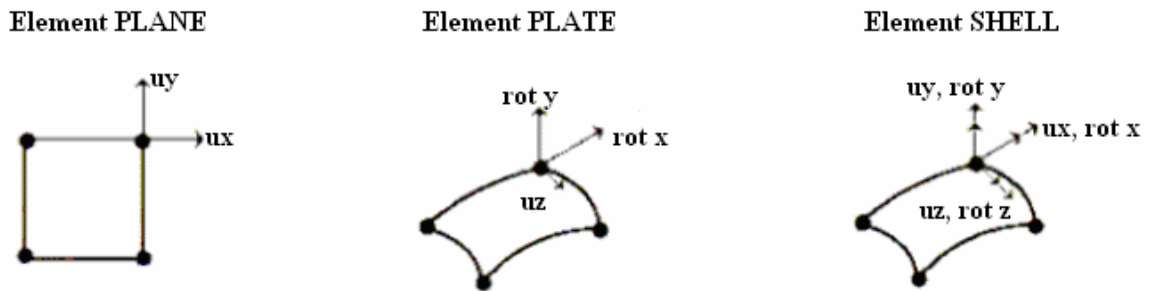


Figura 7.2: Elementi SHELL

Quest'ultima tipologia descrive elementi più generici che vengono utilizzati per rappresentare strutture 3D la cui dimensione in una direzione è molto minore rispetto alle altre due. Sono disponibili gli elementi TRI3, TRI6, QUAD4, QUAD8 e QUAD9 (Figura 7.3).

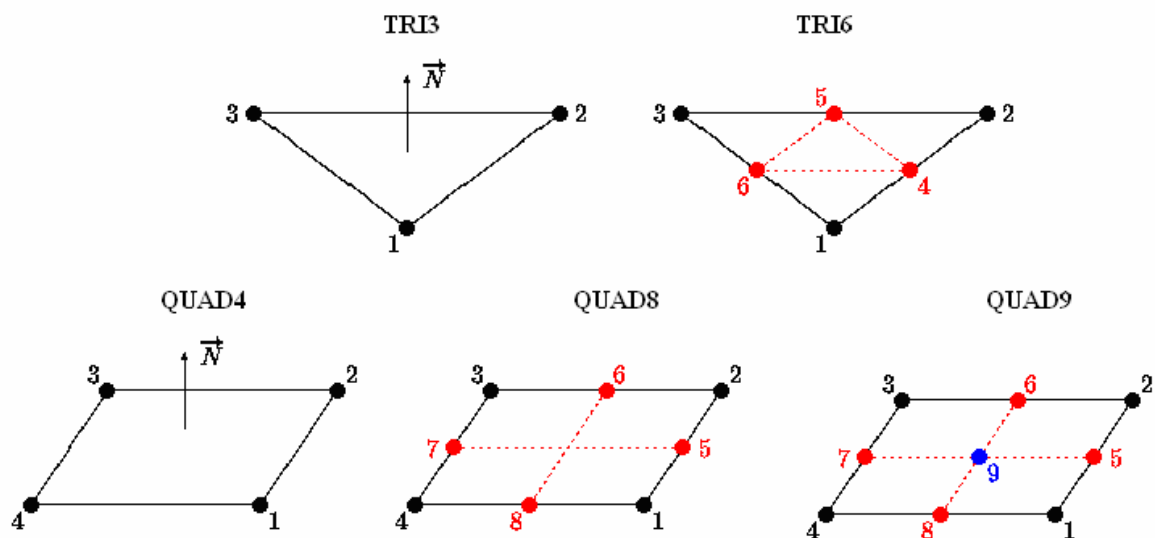


Figura 7.3: Elementi TRI e elementi QUAD

Elementi SOLID (BRICK)

Gli elementi BRICK contengono elementi solidi 3D che permettono la modellazione di qualsiasi struttura volumetrica. Il numero di elementi e, quindi, il numero di nodi è molto maggiore rispetto ai modelli bidimensionali.

In questa categoria rientrano gli elementi (Figura 7.4):

- TETRA4 e TETRA10
- PYRA3 e PYRA13
- PENTA6 e PENTA15
- HEXA8, HEXA16 e HEXA20.

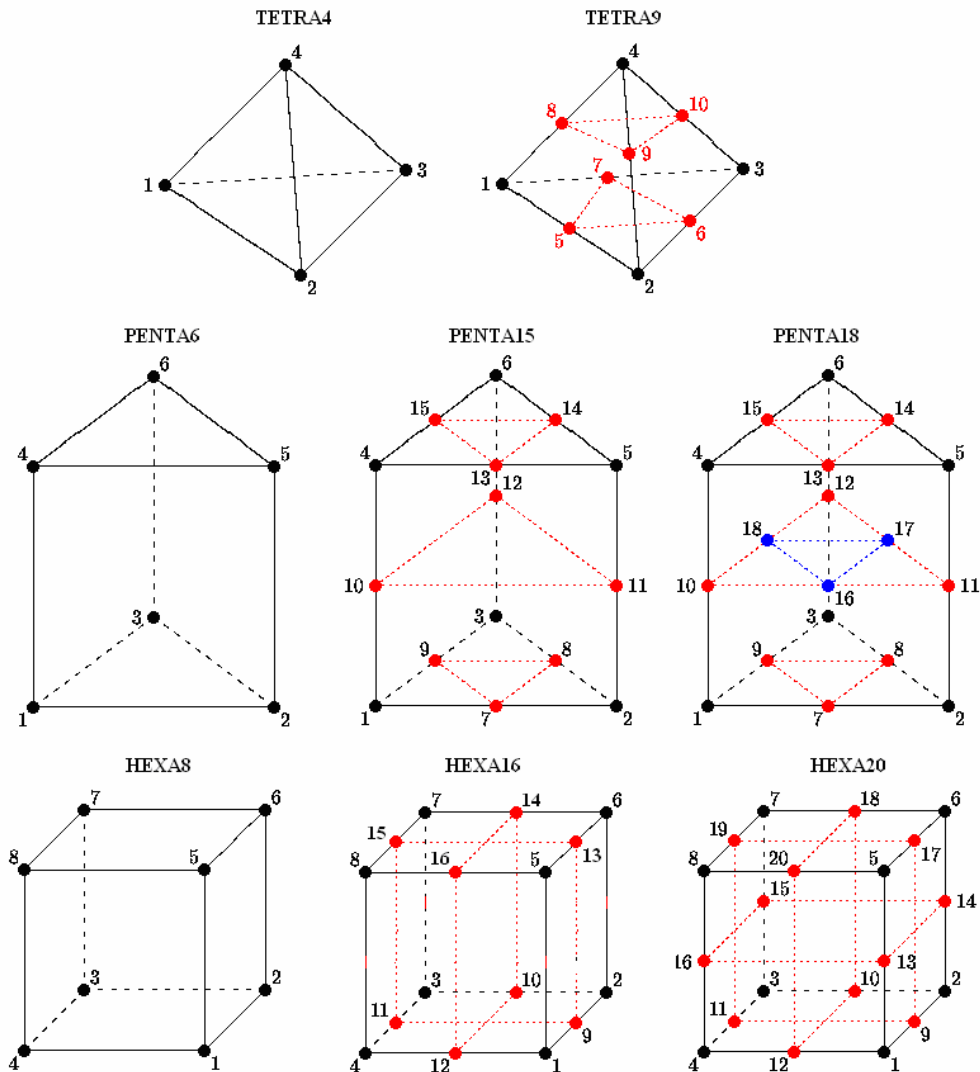


Figura 7.4: Elementi BRICK

Altri parametri di fondamentale importanza per la realizzazione di una mesh corretta sono rappresentati dai “settaggi” *Edge Behavior* e *Element Size*. Con il primo si sceglie se affinare e rendere più fitta la mesh in prossimità dell’intersezione tra corpi diversi, mentre con il secondo si fissa la dimensione di ciascun elemento.

Vincoli, carichi e materiali

Questa fase di modellazione consiste nel definire quali siano i vincoli e i carichi agenti sulla struttura in esame. Il fine ultimo è quello di ricreare una condizione di carico il più possibile fedele a quella reale. Per far questo si devono prevedere dei modelli di vincolamento compatibili con le deformazioni attese, assegnare i carichi in modo da evitare effetti locali distribuendo, ad esempio, le forze su superfici invece che sui nodi. Se presenti, si devono sfruttare al massimo tutte le simmetrie del problema per realizzare un modello di calcolo che non sia inutilmente oneroso.

Anche le caratteristiche meccaniche del materiale devono essere debitamente modellate per realizzare uno studio affidabile. Si deve tener conto che l'introduzione di un'anisotropia o di un comportamento non lineare del materiale comporta un'ulteriore complicazione del modello di calcolo introducendo una non linearità materiale oltre a quella del contatto.

Solutori e parametri di soluzione

Una volta ultimato il modello FEM si deve passare alla sua risoluzione. La scelta degli algoritmi con i quali intraprendere la risoluzione del problema influisce sia sulla qualità che sull'economia di calcolo; si deve pertanto scegliere un giusto compromesso tra queste due necessità. Oltre ai diversi tipi di algoritmi per la generazione del contatto, ci si trova a dover selezionare il tipo di solutore, le norme e le tolleranze di convergenza, etc. Non volendo entrare nel dettaglio dei singoli parametri si cercherà di fornire una rapida carrellata dei comandi più importanti.

Per i problemi lineari i solutori si dividono in diretti e iterativi. I primi si basano sui processi di eliminazione Gaussiana che, sfruttando determinate proprietà, semplificano il problema economizzando le richieste di memoria e il tempo di calcolo. I metodi iterativi offrono molti vantaggi in più in termini di economia di calcolo; tali solutori sono però meno "robusti", specialmente là dove si presentano matrici prossime alla singolarità o dove sono presenti dei moltiplicatori di Lagrange.

Per la soluzione dei problemi non lineari ANSYS impiega il metodo "Newton-Raphson". Con questo approccio il carico viene suddiviso in una serie di incrementi, in cui ciascuno è considerato come un problema lineare e viene risolto come tale. Dopo ogni risoluzione viene valutata la convergenza: se è tale si passa all'incremento successivo altrimenti si riprendono i calcoli del passo precedente. Questa procedura iterativa continua fino al raggiungimento del criterio di convergenza per l'intero carico applicato. Si devono definire numero e ampiezza degli substep, cercando il giusto compromesso tra qualità ed economia di soluzione.

Analisi dei dati

L'ultimo aspetto da considerare è la cosiddetta fase di *post-processing*, che consiste nella valutazione dei risultati ottenuti. ANSYS fornisce una vasta quantità di dati, è dunque indispensabile decidere quali siano quelli più significativi in base alle analisi condotte. Come vedremo in seguito l'attenzione è ricaduta sullo stato tensionale e deformativo indotto sulla coppa acetabolare e sull'osso.

Dopo aver introdotto le modalità e le finalità di una analisi agli elementi finiti al calcolatore, si può procedere con la descrizione delle simulazioni effettuate. Sono state analizzate due particolari situazioni, una per valutare la resistenza a fatica della coppa e l'altra per quantificare le deformazioni della coppa stessa in seguito alle forze di compressione per press-fit.

In Figura 7.5 è riportata l'immagine del modello geometrico della coppa realizzato mediante il software IDEAS.

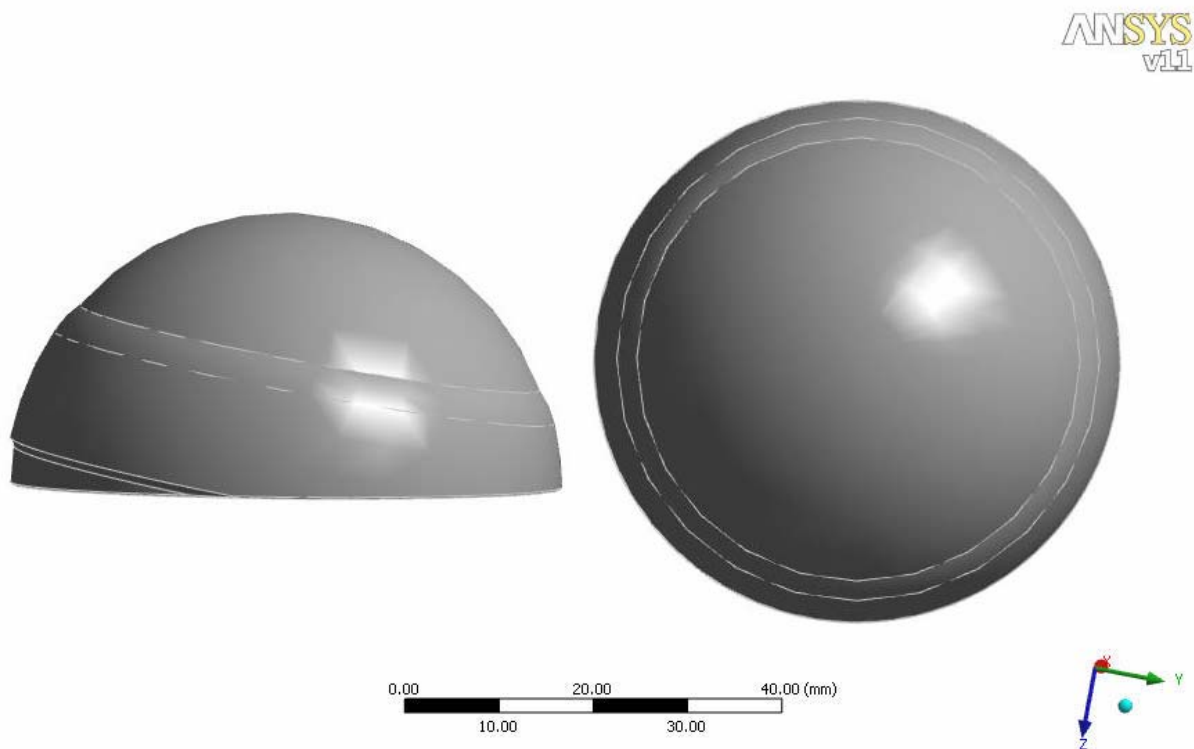


Figura 7.5: Modello di simulazione della coppa in PEEK realizzato mediante il software IDEAS

7.2. Caso Studio 1: Simulazione della prova di resistenza a fatica

Il primo studio eseguito consiste nell'applicazione di un carico statico con lo scopo di quantificare le tensioni e le deformazioni che si generano sulla coppa per una successiva caratterizzazione del comportamento a fatica. Si è considerata la condizione peggiore, in cui la forza è applicata nella porzione più critica della coppa, quella cioè che verrà inserita nella zona craniale dell'acetabolo.

7.2.1. Modello

Come mostra la Figura 7.6, il modello completo è composto dalla coppa acetabolare (nera), un sistema di bloccaggio della coppa costituito dalla componente ossea (verde) e lo strato di cemento osseo (rosa), e la testa femorale (grigia).

La componente ossea è stata fortemente semplificata con una blocco in poliuretano a forma di parallelepipedo in quanto, in questo caso, la sua funzione è solo quella di rappresentare una solida base d'appoggio per la coppa, che fosse poi anche facilmente realizzabile per la prova sperimentale. La forza è applicata non puntualmente ma su tutta la superficie di contatto tra la sfera e la coppa così da riprodurre in maniera più realistica il carico portato normalmente dalla testa femorale.

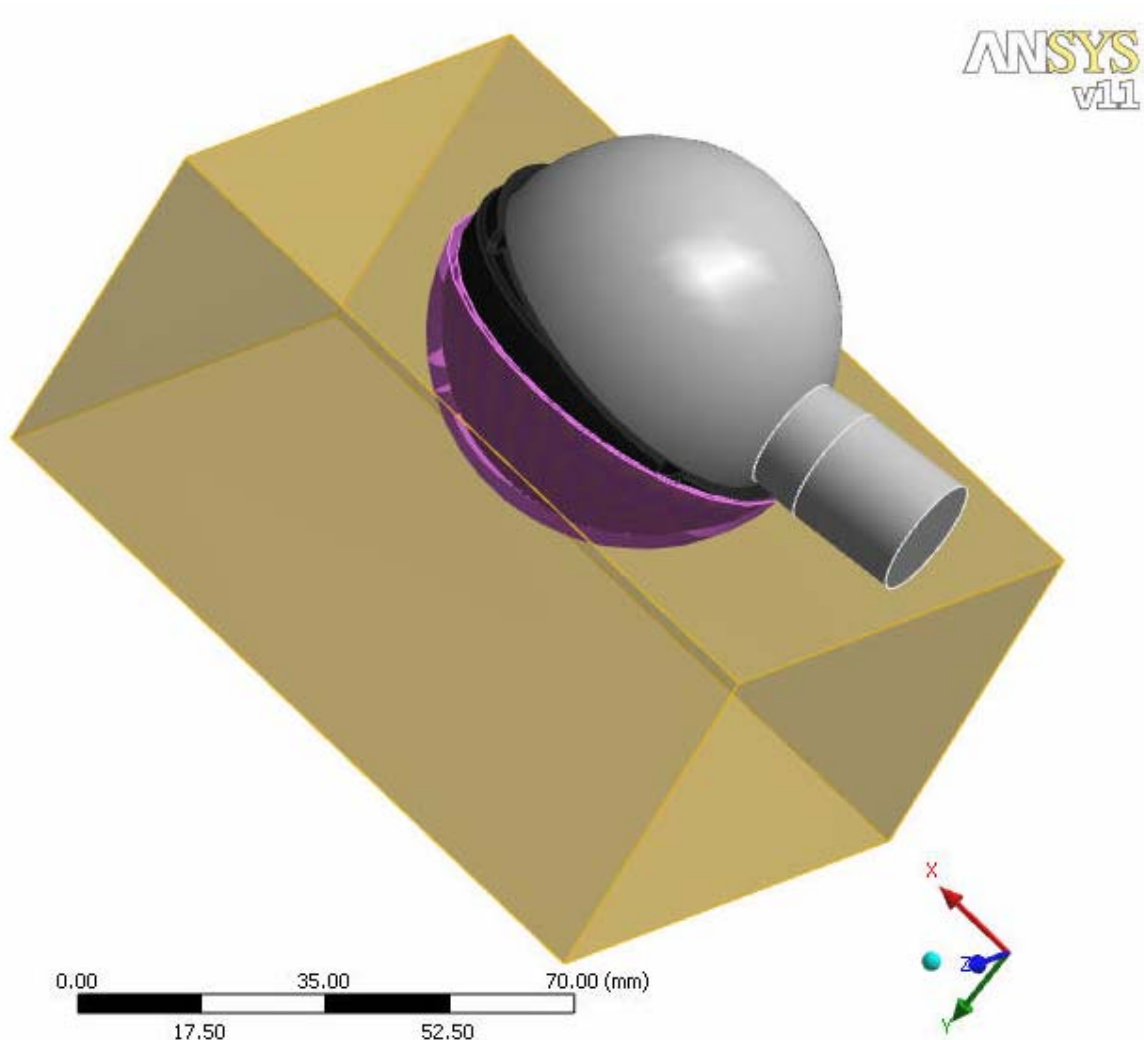


Figura 7.6: Modello per la simulazione a fatica

I materiali scelti sono il “Polyuretano Sawboned pcf20”⁴ per l’elemento di supporto, il Polimetilmetacrilato per il cemento osseo, il PEEK MOTIS per la coppa e l’acciaio AISI 413L per la sfera; le loro principali proprietà meccaniche sono riassunte in Tabella 7.1:

Tabella 7.1: Caratteristiche dei materiali impiegati per la simulazione a fatica

MATERIALE	DENSITA’ [Kg/mm³]	MODULO DI ELASTICITA’ [GPa]	COEFFICIENTE DI POISSON	TENSILE STRENGTH [MPa]
PEEK KETRON	$1.41 \cdot 10^{-6}$	6.5	0.41	62
POLIURETANO pcf20	$0.32 \cdot 10^{-6}$	0.284	0.30	5.6
PMMA	$1.17 \cdot 10^{-6}$	2.70	0.445	61
ACCIAIO	$7.85 \cdot 10^{-6}$	200	0.30	1000

Per la realizzazione della mesh sono stati utilizzati elementi tetraedrici a 10 nodi con dimensioni diverse per ottenere una discretizzazione sufficientemente accurata nelle zone più critiche e meno complessa nelle altre regioni per non rendere troppo elevato l’onere computazionale. Come si può notare in Figura 7.7, la meshatura della coppa è molto più fitta rispetto a quella del poliuretano e dello spintore (1mm vs. 5mm e 3mm); non si è potuto aumentare le dimensioni sulla testa femorale per non comprometterne la sfericità, aspetto molto importante in quanto essa rappresenta la superficie di applicazione della forza.

⁴ Ulteriori informazioni sulle caratteristiche e proprietà meccaniche del materiale sono recuperabili al sito www.sawbones.com

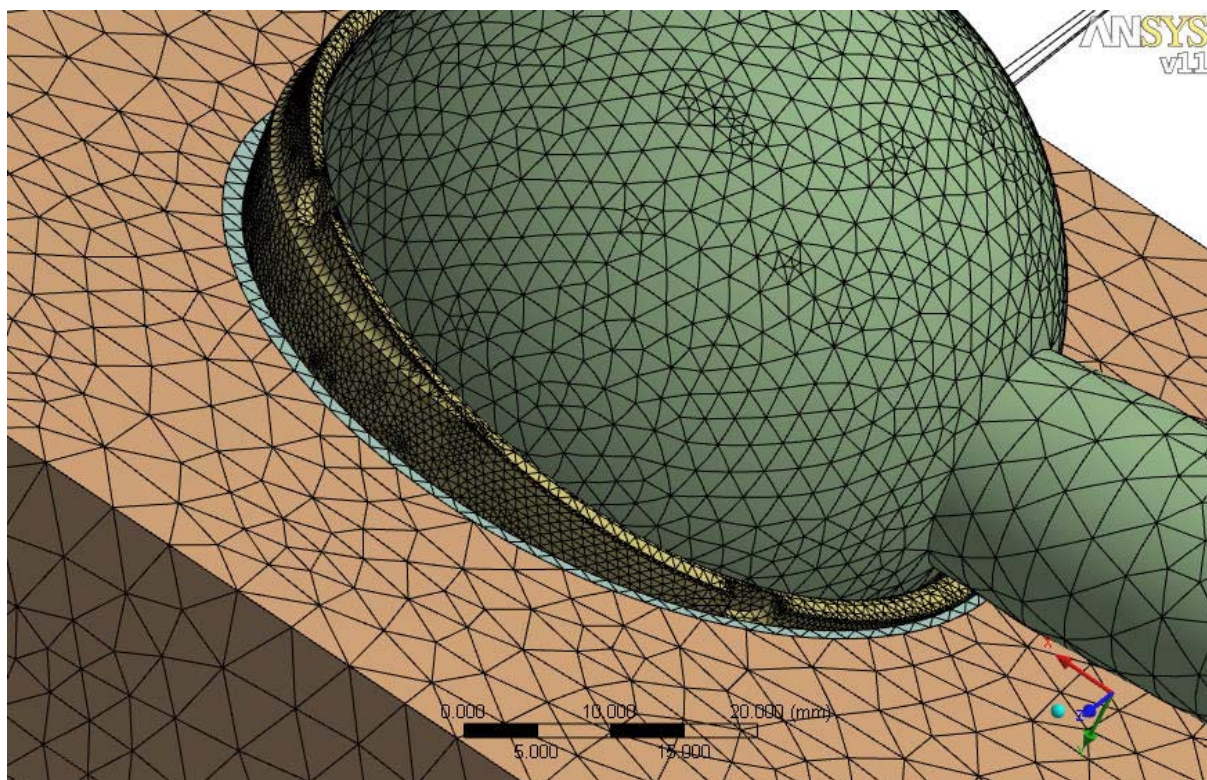


Figura 7.7: Mesh del modello per la prova a fatica

Le informazioni riassuntive sul tipo di analisi eseguita per la risoluzione del modello FEM a fatica sono riportate in Tabella 7.2:

Tabella 7.2: Dati riassuntivi del modello FEM per l'analisi statica a fatica

Modello per Analisi Statica a Fatica	
Tipo di Analisi	Non Lineare
Tipo di Elementi	Tetraedri a 10 nodi
Numero di Elementi	184,370
Numero di Nodi	309,540

Un aspetto molto importante per il successo della simulazione è la definizione dei contatti; è stato optato per un'interfaccia di tipo *Frictional* tra la coppa e la testa femorale con coefficiente d'attrito pari a 0.2, un contatto di tipo *Bonded* tra matrice ossea e cemento, e infine un contatto di tipo *No Separation* tra la coppa e il cemento.

Per la quantificazione del coefficiente frizionale ci si è basati su alcuni articoli presenti in letteratura che hanno calcolato valori medi compresi tra 0.18 e 0.23 [34,35]. Questi risultati sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di macchine "pin-on-plate" accoppiando provini in PEEK/CF30 (pin) con provini in acciaio AISI 316L e AISI 1045 (plate); le superfici sono

state trattate in modo tale da raggiungere rugosità (Ra) con valori inferiori a $0.1\mu\text{m}$ per il PEEK e pari a 0.45 , 0.15 e $0.05\mu\text{m}$ per l'acciaio.

Il supporto in poliuretano è stato vincolato sulle superfici esterne, ad eccezione di quella superiore, per impedirne qualsiasi tipo di spostamento.

Come ultima cosa rimangono da definire la modalità di carico; si è imposto uno spostamento iniziale della sfera in direzione della coppa per ottenere il completo contatto tra i due corpi, con la successiva applicazione di una forza di 4000N , superiore a quello richiesto (2300N) dalla normativa ISO 7206 per le prove di resistenza a fatica, per considerare una condizione peggiorativa.

Il modello realizzato risulta simmetrico rispetto al piano verticale definito dalla retta d'azione della forza applicata; questo ha consentito di ridurre la complessità di calcolo riducendo sensibilmente i tempi di risoluzione.

7.2.2. Risultati

In seguito sono riportati i risultati delle tensioni e deformazioni sviluppate sulla coppa in termini di massima tensione principale e deformazione totale (Figura 7.8 - Figura 7.9).

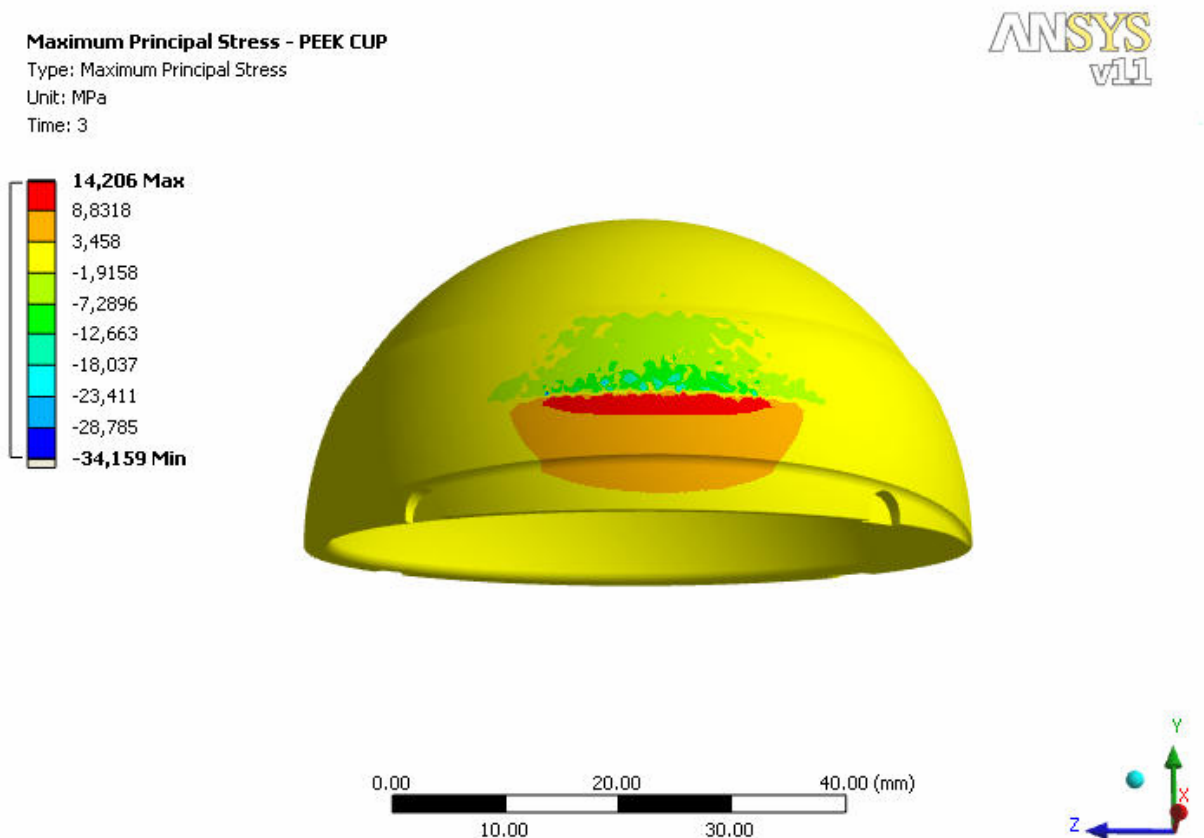


Figura 7.8: Massima tensione principale

Total Deformation - PEEK CUP

Type: Total Deformation

Unit: mm

Time: 3

ANSYS
v11

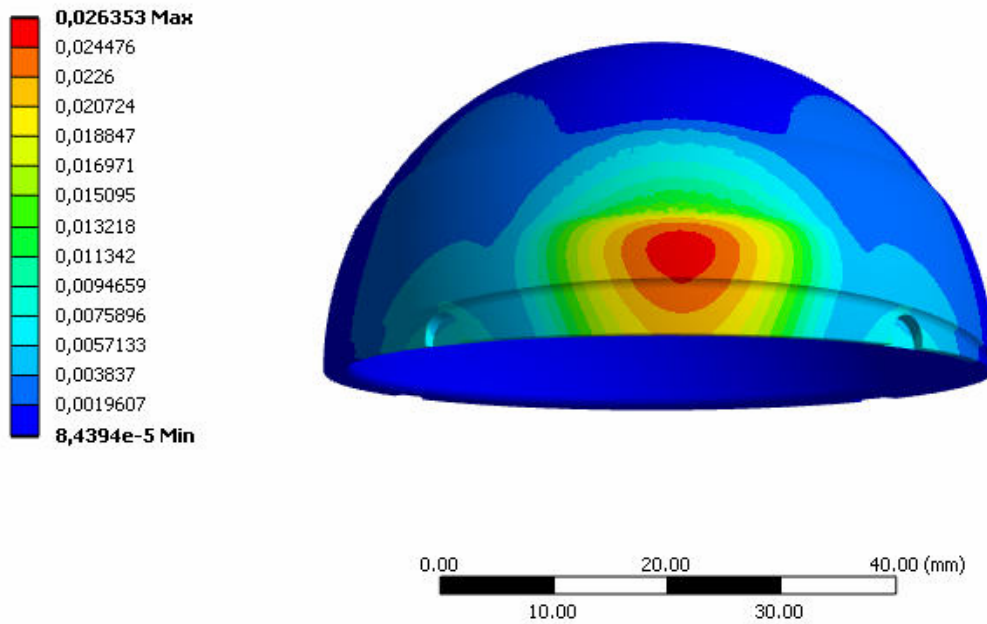


Figura 7.9: Deformazione totale

I valori massimi registrati sono pari a 14MPa in trazione e 34MPa in compressione corrispondenti rispettivamente alle zone rosse e blu della prima figura. La deformazione massima invece non supera i 30 μ m, pari a uno 0.25% in termini percentuali. Questi risultati sono positivi in quanto le tensioni registrate sono inferiori al limite a fatica del CFR/PEEK, che dalla prova di flessione rotante è risultato essere pari a circa 54MPa, così come le deformazioni non superano il limite a rottura del materiale stesso, superiore all'1%, determinato con la prova di trazione.

7.3. Caso Studio 2: Simulazione della prova di deformazione (Press-Fit)

Questa seconda simulazione ha l'obiettivo di analizzare il comportamento della coppa e dell'osso e quantificarne le deformazioni che si sviluppano in seguito all'inserimento della coppa all'interno della cavità acetabolare per verificare se tale deformazione è tale da poter compromettere la clearance stabilita.

Sono stati studiati casi differenti, assegnando alle varie componenti del modello proprietà meccaniche diverse a seconda della tipologia di PEEK e di osso adottata.

7.3.1. Modello con poliuretano

Il primo modello proposto è il più semplice, ed è quello che si avvicina di più alla prova sperimentale di deformazione effettuata, descritta in seguito al paragrafo §8.2. Il modello è costituito dalla coppa e da un simulacro della seguente forma: a partire da un blocco a forma cilindrica è stata ottenuta una cavità emisferica di diametro pari a 58mm per ottenere una condizione di press-fit di 1mm (Figura 7.10).

Geometry
25/02/2010 9.12

ANSYS
v11

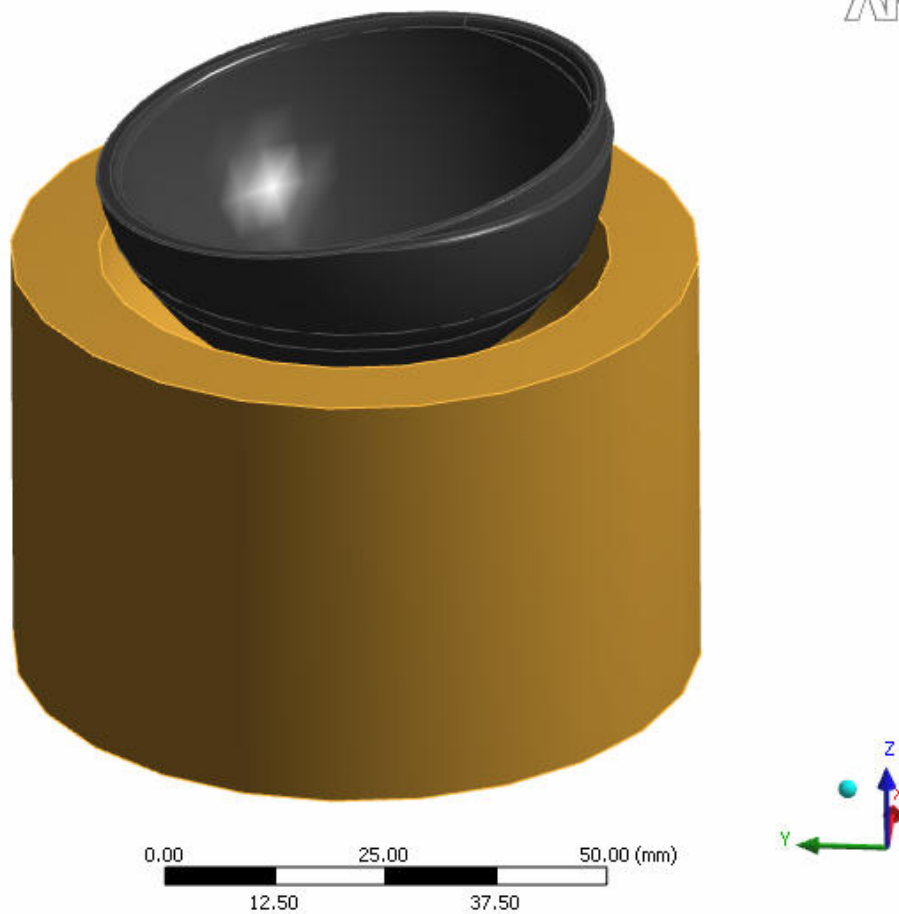


Figura 7.10: Modello per l'analisi FEM di deformazione con blocco in poliuretano

La coppa è stata modellizzata con il KETRON PEEK, mentre al simulacro sono state associate le proprietà del "Polyuretano Sawboned pcf20"; le principali proprietà meccaniche dei materiali sono riportate in Tabella 7.3.

Tabella 7.3: Caratteristiche dei materiali impiegati per la simulazione della prova di press-fit

MATERIALE	DENSITA' [Kg/mm ³]	MODULO DI ELASTICITA' [GPa]	COEFFICIENTE DI POISSON	TENSILE STRENGTH [MPa]
KETRON PEEK	$1.41 \cdot 10^{-6}$	6.60	0.41	62
POLIURETANO pcf20	$0.32 \cdot 10^{-6}$	0.284	0.30	5.6

Anche in questo caso (vedi Figura 7.11) la mesh della coppa e della superficie d'interfaccia coppa-poliuretano è più fitta (elementi tetraedrici di dimensioni pari a 2mm) rispetto alle dimensioni degli elementi di tutto il blocco in poliuretano (5mm).

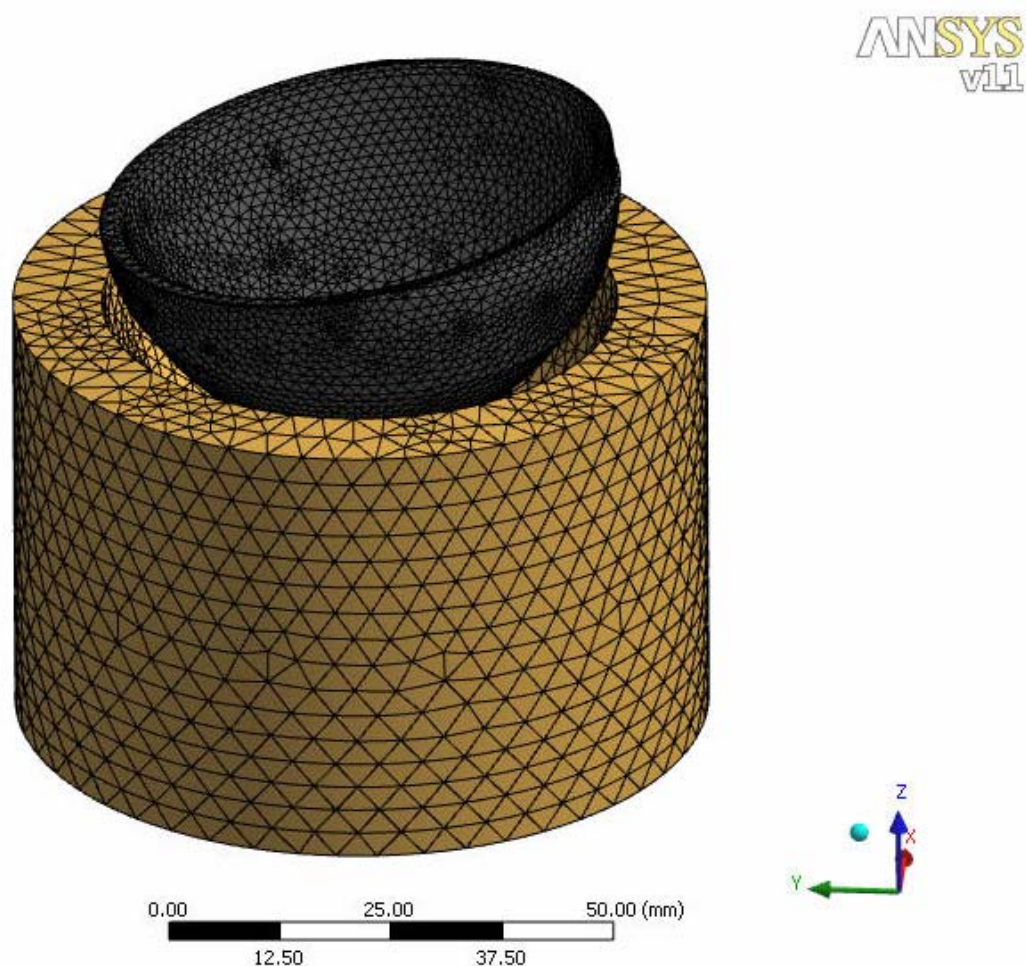


Figura 7.11: Mesh del modello per la prova di deformazione con blocco in poliuretano

Si è definito un contatto di tipo *Frictional* tra coppa e poliuretano con coefficiente d'attrito di 0.4 nella zona di press-fit e di 0.2 nella zona polare. Questi valori per i coefficienti d'attrito tra coppa e blocco sono stati scelti con "buon senso" in base ai valori utilizzati con gli altri materiali in quanto non sono presenti in letteratura informazioni a riguardo. Si è scelto un valore superiore per la zona di press-fit in quanto prima dell'esecuzione della prova sperimentale la coppa ha soluto una fase di sabbiatura per aumentarne la stabilità e rendere il test più verosimile.

Il supporto è stato vincolato su tutte le facce ad esclusione di quella superiore, vietando così qualsiasi tipo di deformazione e spostamento delle superfici esterne. Infine è stato imposto alla coppa uno spostamento iniziale di 15mm tale da inserirla all'interno della cavità fino al completo contatto delle due superfici e, successivamente, è stata applicata una forza di 10N al fine di mantenere la coppa all'interno della cavità e permetterne l'assestamento.

Un primo risultato della simulazione è riportato in Figura 7.12, che evidenzia una deformazione percentuale della coppa che raggiunge il 2% in una piccola porzione mentre rimane inferiore allo 0.2% nella quasi totalità; questi valori confermano quelli ottenuti sperimentalmente durante la prova di trazione del materiale (si veda Tabella 5.1 a pag. 48).

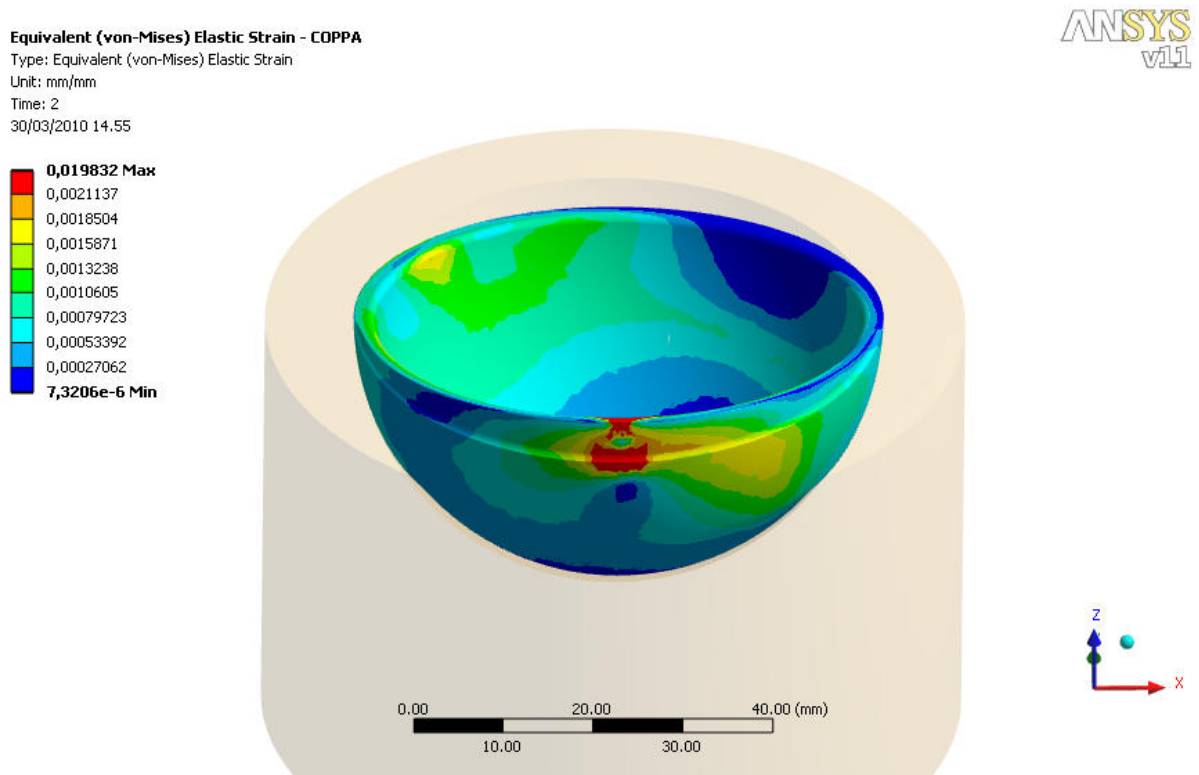


Figura 7.12: Deformazione percentuale

Si è notato però che la coppa subisce una leggera rotazione all'interno della cavità durante la fase di assestamento; bisogna dunque maneggiare questi valori con le debite precauzioni in quanto considerano anche questo spostamento rigido. Per isolare la deformazione reale si è proceduti con una leggera modifica al modello; è stata ottenuta una linea di sezione sulla coppa come in Figura 7.13 a cui è stato imposto uno spostamento nullo in direzione X e un vincolo di simmetria che permette di stabilizzare la coppa vietando ogni possibile rotazione.

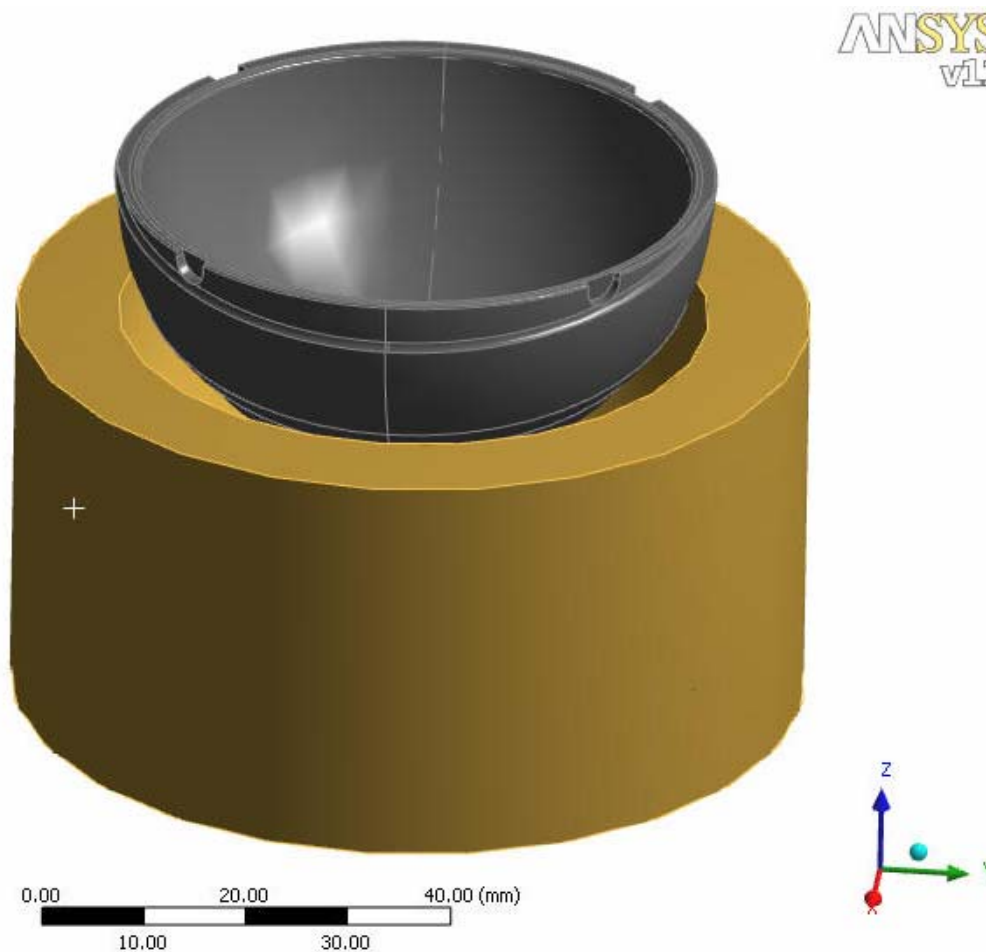


Figura 7.13: Modello modificato per la prova di deformazione con blocco in poliuretano

In questo si è potuto quantificare in maniera più chiara la compressione che la coppa subisce in seguito alle forze di press-fit; la Figura 7.14 mostra una riduzione diametrale in direzione Y leggermente superiore ai 0.3mm, mentre la Figura 7.15 evidenzia una deformazione percentuale inferiore allo 0.8%. Questi valori rispecchiano ancora una volta quelli ottenuti sperimentalmente ma rivelano una deformazione totale che supera il limite imposto dalla clearance al fine di assicurare un corretto accoppiamento con la testa femorale.

Y Axis - Directional Deformation - PEEK KETRON CUP

Type: Directional Deformation (Y Axis)

Unit: mm

Time: 2

30/03/2010 14.49

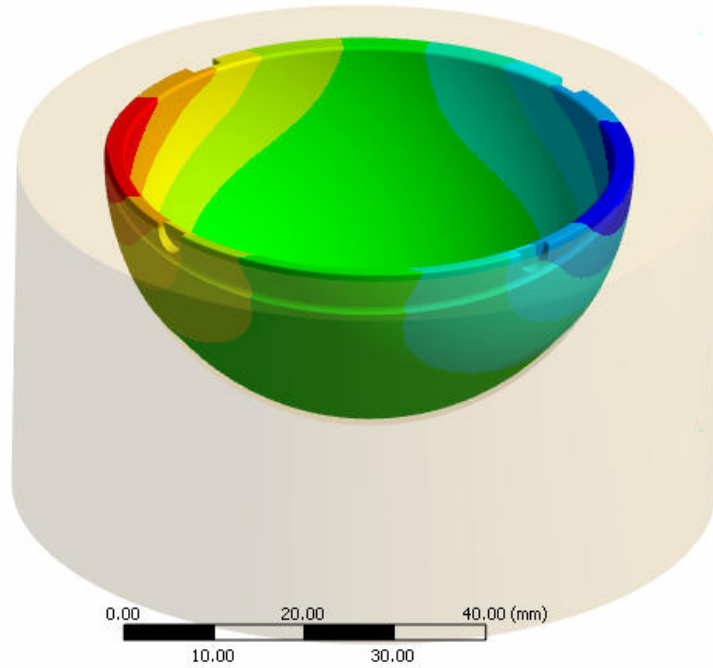
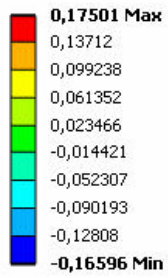


Figura 7.14: Deformazione lineare in direzione Y

Equivalent (von-Mises) Elastic Strain - PEEK KETRON CUP

Type: Equivalent (von-Mises) Elastic Strain

Unit: mm/mm

Time: 2

30/03/2010 14.46

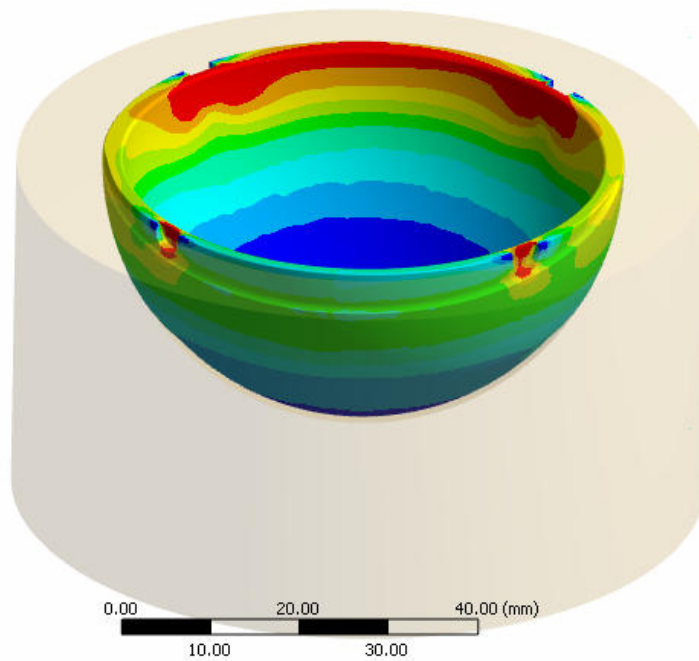
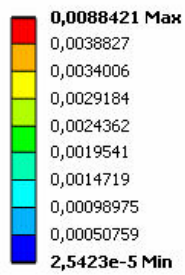


Figura 7.15: Deformazione percentuale

7.3.2. Modello bacino di osso spongioso

La successiva simulazione si avvicina maggiormente al caso reale in quanto il bacino è stato modellato nella forma e dimensione il più fedele possibile, attraverso un modello molto particolareggiato e complesso. Per la sua realizzazione, un metodo collaudato è quello della tomografia assiale computerizzata (TAC); essa consente di ottenere immagini di varie sezioni trasversali del corpo che si vuole analizzare e di combinarle insieme, mediante appositi algoritmi, fornendo così l'immagine radiologica tridimensionale del corpo stesso. Nel nostro caso, a partire da immagini radiologiche 2D, attraverso un software di modellazione 3D si è ottenuto il modello virtuale rappresentato in Figura 7.16:

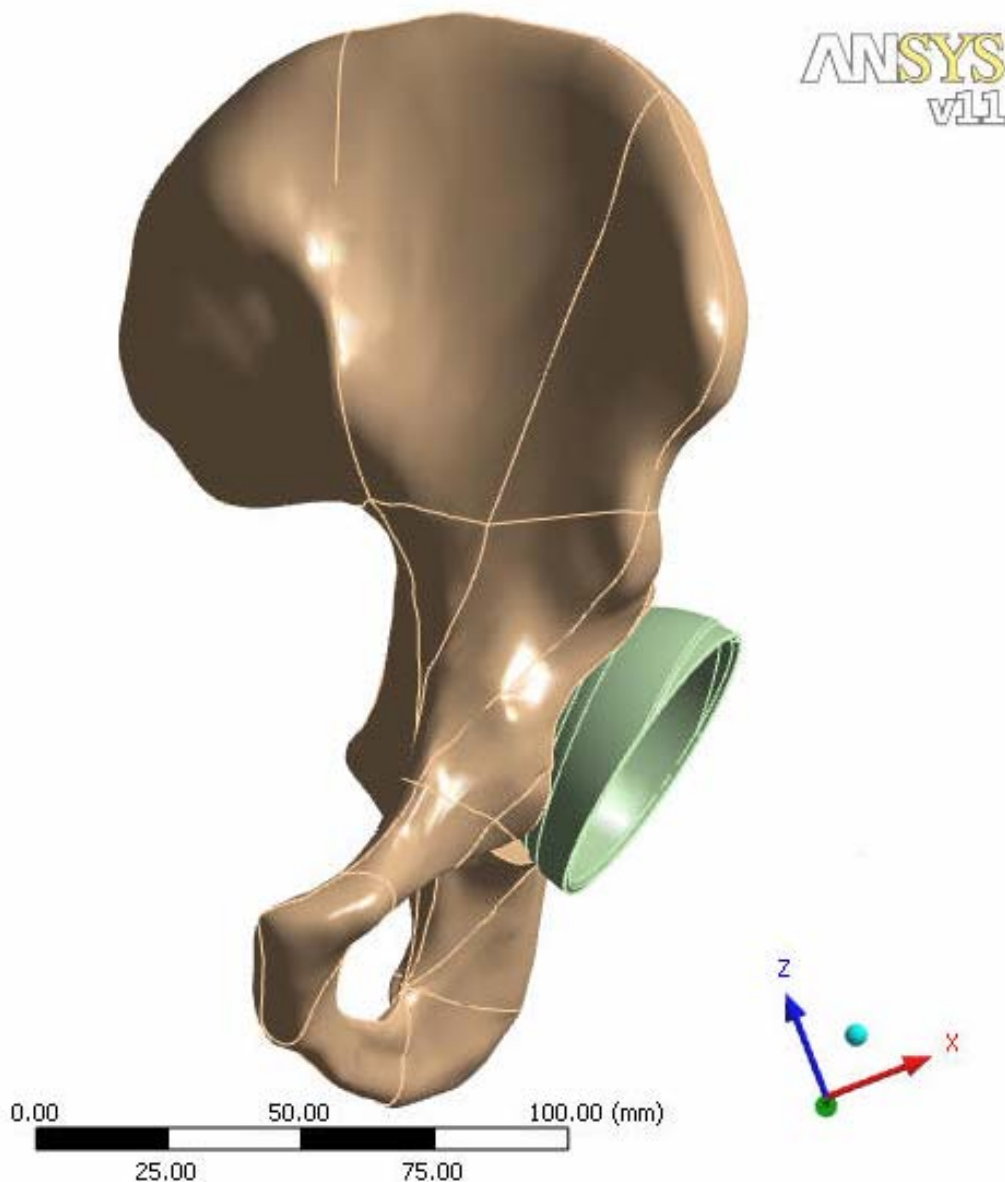


Figura 7.16: Modello per l'analisi FEM per la prova press-fit con bacino

I materiali assegnati alle due componenti del modello, con le rispettive caratteristiche meccaniche, sono riportate in Tabella 7.4:

Tabella 7.4: Caratteristiche dei materiali impiegati per la simulazione della prova di press-fit

MATERIALE	DENSITA' [Kg/mm³]	MODULO DI ELASTICITA' [GPa]	COEFFICIENTE DI POISSON	TENSILE STRENGTH [MPa]
PEEK KETRON	$1.41 \cdot 10^{-6}$	6.5	0.41	62
OSSO SPONGIOSO	$0.6 \cdot 10^{-6}$	1.5	0.12	26

Il bacino è stato modellizzato interamente come osso spongioso. In realtà bisognerebbe realizzare un modello molto complesso, composto da porzioni diverse ognuna con un differente comportamento meccanico a seconda che corrisponda a una zona di osso corticale o spongiosa; numerosi studi hanno infatti dimostrato come il bacino abbia un comportamento fortemente anisotropo, dove le sue proprietà meccaniche variano fortemente tra una zona e l'altra [36,37]. La risoluzione di questo modello più approfondito e dettagliato non è ancora terminata, e questo richiederà ancora un po' di tempo.

Come nel caso precedente, la mesh è stata ottenuta utilizzando elementi tetraedrici a 10 nodi; la Figura 7.17 riporta un particolare della mesh adottata ed evidenzia un infittimento locale sulle superfici di contatto tra coppa e bacino in quanto rappresentano la zona più critica del modello.

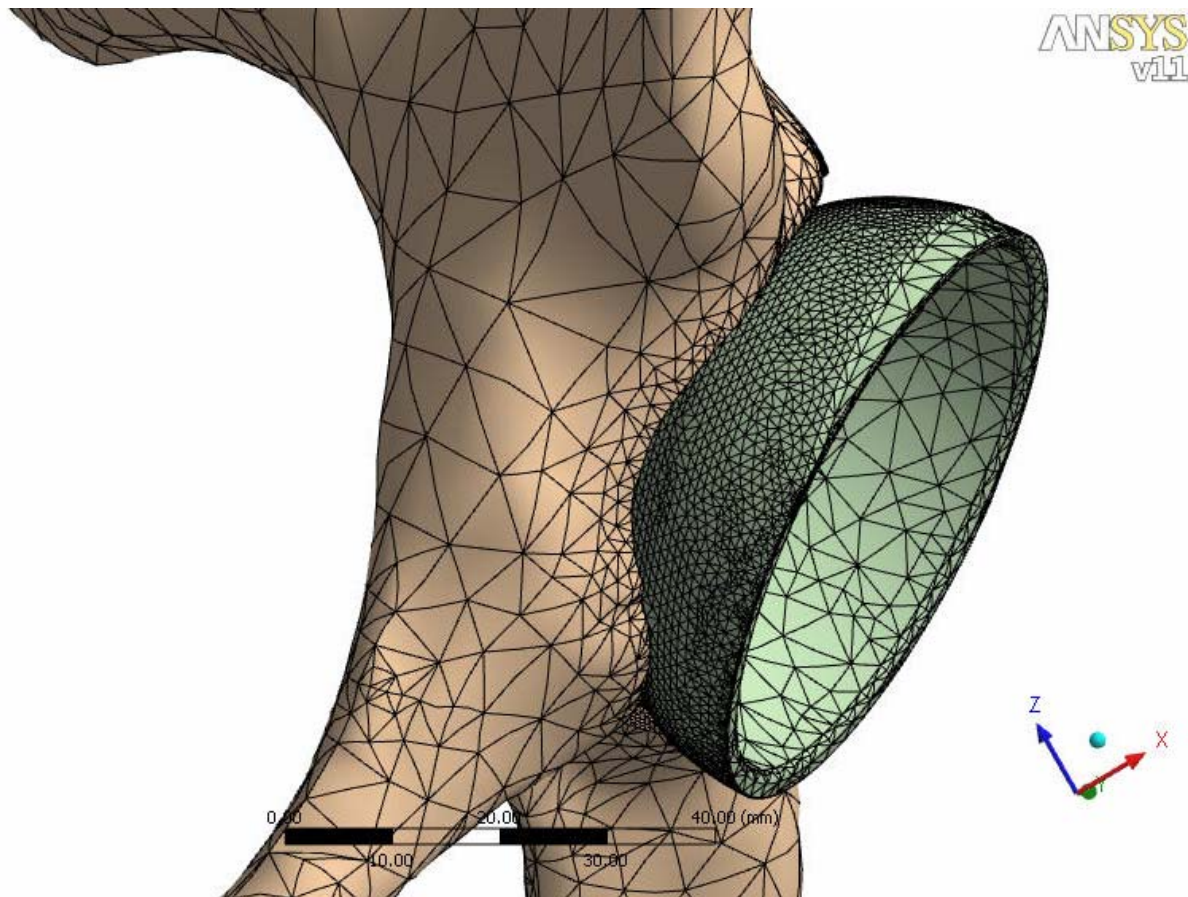


Figura 7.17: Mesh del modello bacino

I dati del modello numerico utilizzato sono riassunti in Tabella 7.5:

Tabella 7.5: Dati riassuntivi del modello FEM per la prova di press-fit

Modello per Analisi di Press-Fit	
Tipo di Analisi	Non Lineare
Tipo di Elementi	Tetraedri a 10 nodi
Numero di Elementi	63,480
Numero di Nodi	118,554

L'unico contatto definito nel modello è di tipo *Frictional* con coefficiente d'attrito di 0.2. La porzione di bacino rappresentata è stata vincolata nelle zone corrispondenti all'arcata pubica, rigidamente fissata sull'altra porzione del bacino, e alla superficie superiore-posteriore dell'osso iliaco, rigidamente articolata con la parte terminale del rachide e con l'osso sacro.

Dopo aver precedentemente preparato la cavità acetabolare tramite fresatura sferica di diametro adeguato e collocato la coppa nella posizione stabilita, si è imposto alla coppa uno spostamento di 15mm per assicurarne il corretto inserimento poi è stata applicata una forza di qualche Newton per mantenere la coppa nella sua sede e permetterne la stabilizzazione.

La Figura 7.18 mostra una deformazione lineare in direzione Y della coppa piuttosto elevata mentre la Figura 7.19 ne quantifica la deformazione percentuale, rilevando un picco inferiore allo 0.8% e anche in questo caso, dunque, in linea con i valori ottenuti sperimentalmente. In realtà, come nel caso precedente, i risultati non si possono considerare “puliti” nel senso che la coppa subisce una rotazione durante il periodo di assestamento che rientra in questi risultati.

Le tensioni registrate sulla coppa (inferiori a 15MPa) e sul bacino (minori di 3.5MPa) sono molto inferiori rispetto ai limiti di snervamento e rottura non destando particolari preoccupazioni.

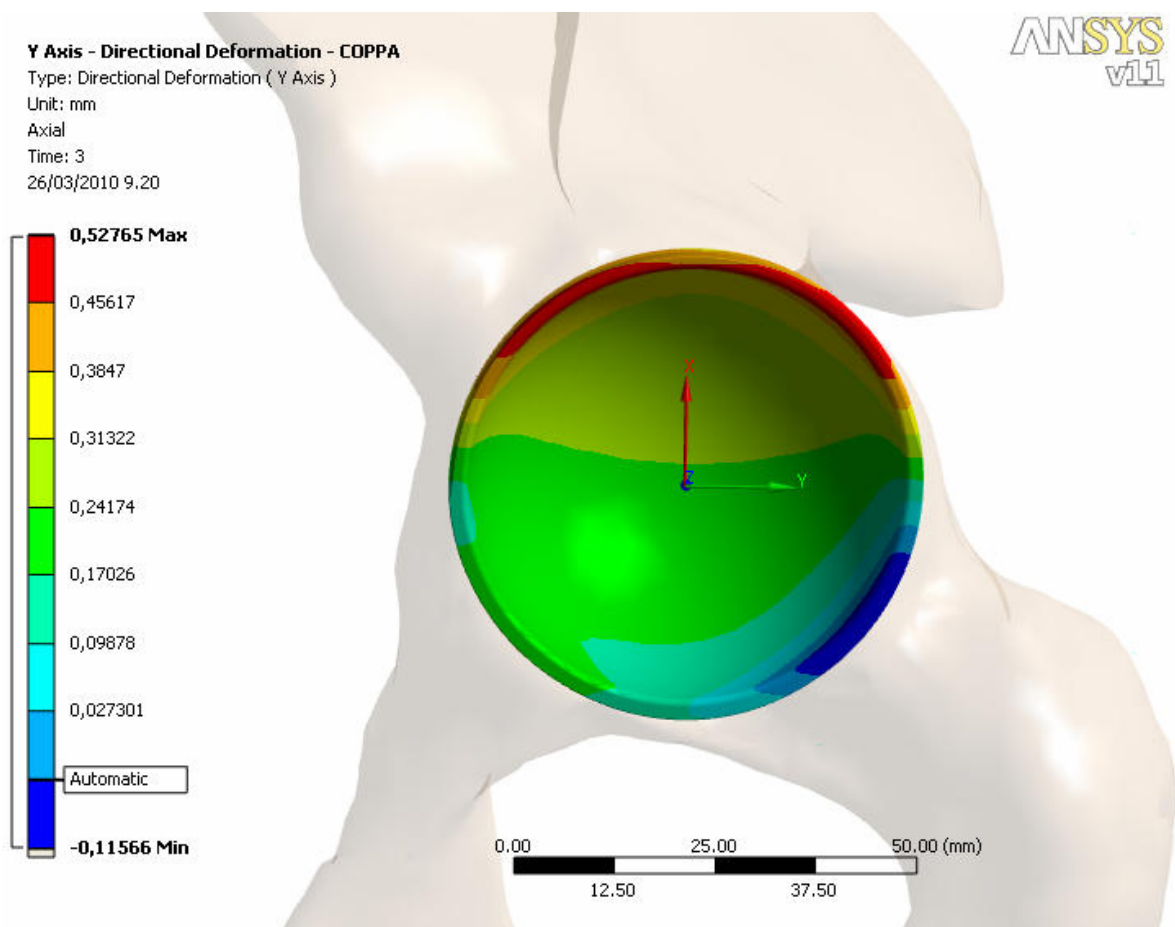


Figura 7.18: Deformazione lineare in direzione Y

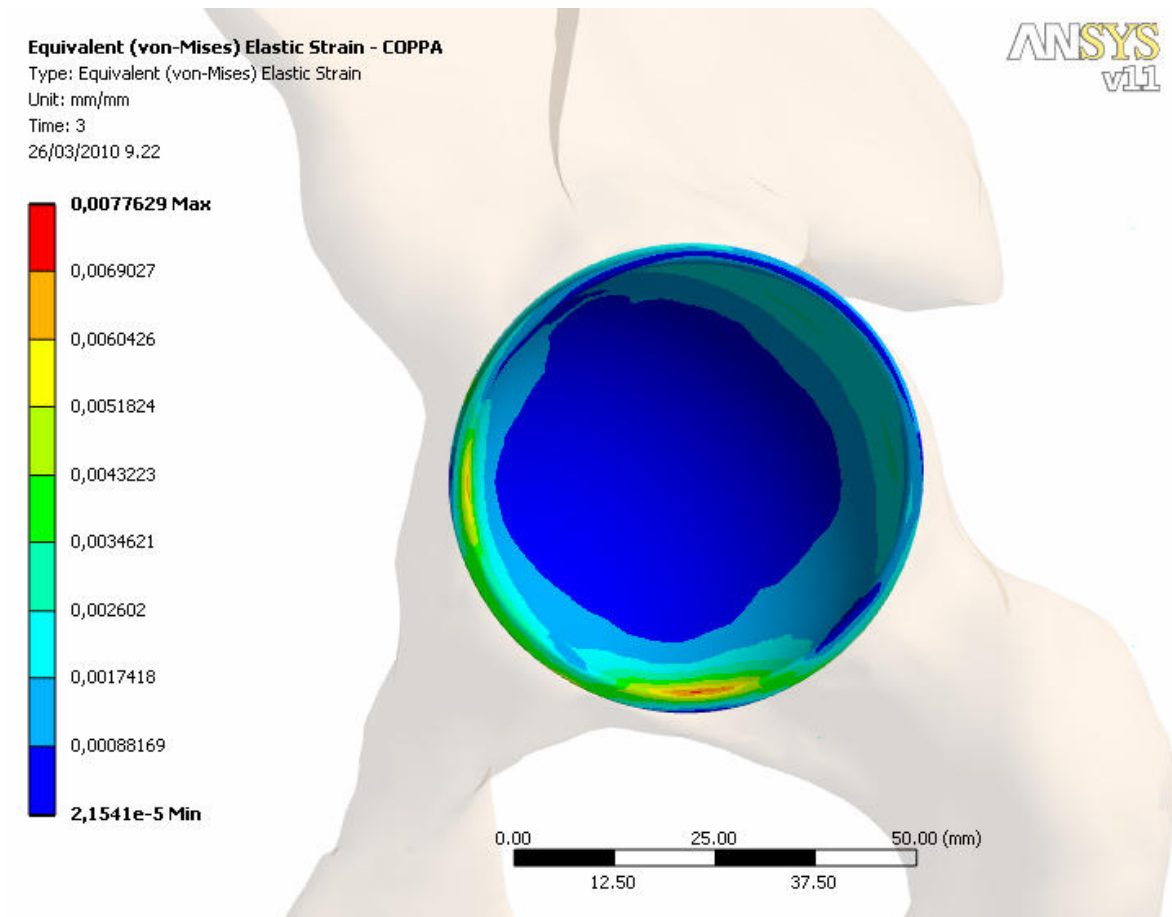


Figura 7.19: Deformazione percentuale

7.4. Considerazioni finali

Le due simulazioni eseguite hanno fornito risultati diversi; la prova a fatica ha permesso di constatare che la coppa possiede una buona resistenza meccanica alle sollecitazioni, mentre non si può dire lo stesso per la sua deformabilità. Le simulazioni di deformazione, nei vari casi analizzati, non hanno fornito i risultati sperati nel senso che la coppa, per come è stata progettata, si deforma in maniera eccessiva sotto una condizione di press-fit pari a 1mm.

Queste informazioni sono ovviamente da convalidare con le rispettive prove sperimentali che verranno trattate in seguito, ma se i risultati saranno confermati occorrerà modificare il progetto della coppa e/o ridurre l'interferenza tra coppa e acetabolo.

8. CAPITOLO 8: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL PROTOTIPO DI COPPA ACETABOLARE IN CFR/PEEK

Si riporta ora una descrizione delle prove meccaniche eseguite sul prototipo di coppa e dei rispettivi risultati. Sono state analizzate due tipologie di coppa: una in forma di semilavorato realizzata in PEEK MOTIS, e una in forma finale in KETRON PEEK. La morfologia è la medesima per entrambe, quello che cambia è il diametro interno e dunque lo spessore: i semilavorati hanno diametro interno di 53.5mm (spessore minimo, nella zona polare, pari a 3.25mm) contro i 54.3mm (spessore minimo pari a 2.85mm) del prodotto finale.

8.1. Analisi di rugosità

La prima indagine effettuata sulle due coppe è stata l'analisi di rugosità superficiale interna; ogni prototipo è stato accuratamente lucidato con tecniche diverse per determinare il migliore risultato di finitura superficiale raggiungibile e su ciascuno sono state eseguite tre misurazioni. In Tabella 8.1 sono riportati i valori minimi di rugosità (Ra^5) raggiunti.

Tabella 8.1: Valori minimi di rugosità misurati su coppe in MOTIS e KETRON PEEK

	MOTIS	KETRON
Ra minimo [μm]	0.14 ± 0.07	0.65 ± 0.15

Analizzando i dati riportati in tabella si vede immediatamente la superiorità delle coppe prodotte dalla Invibio (MOTIS); su queste si raggiungono valori di quasi un ordine di grandezza inferiore, e si avvicinano molto allo 0.05 richiesto in fase di progettazione. Considerando che la rugosità è causata dalle fibre che fuoriescono dalla matrice polimerica, questa notevole differenza può trovare spiegazione nel fatto che le coppe in MOTIS, essendo ottenute per "Injection Molding", hanno le fibre orientate come la superficie da lucidare, mentre le fibre delle coppe in KETRON, ottenute da barra, si dispongono prevalentemente lungo la direzione di estrusione, e dunque perpendicolarmente rispetto alla superficie.

Una ulteriore ipotesi, che però non può trovare una conferma certa e assoluta, può essere legata alla diversa tipologia di fibre, PAN o pitch, utilizzata per produrre il materiale; questo può portare a concludere che il PEEK MOTIS contiene fibre di tipo pitch mentre il KETRON PEEK contiene fibre di tipo PAN in quanto, come già spiegato al paragrafo §2.4.2, la maggiore rigidità uni-assiale delle fibre PAN potrebbe ostacolare l'operazione di lucidatura

⁵ È un parametro numerico utilizzato per quantificare la rugosità di una superficie; è espresso in micron e rappresenta il valore medio degli scostamenti del profilo reale della superficie rispetto alla linea media.

rendendo più ruvida la superficie, a differenza delle fibre pitch che oppongono una minore resistenza al taglio.

8.2. Prova di deformazione (Press-fit)

La prova di deformazione, come già anticipato al §7.3, consiste nel forzare la coppa all'interno di una cavità, opportunamente preparata su un particolare supporto, al fine di quantificare la deformazione subita dalla coppa stessa in seguito all'effetto press-fit pari a 1mm. Il test ha l'obiettivo di simulare quello che succede durante l'operazione clinica in cui una coppa acetabolare viene inserita all'interno della sede acetabolare. Da un lato, dunque, il supporto, che riproduce la porzione ossea del bacino, deve essere della forma e del materiale che lo rappresenta nella maniera più veritiera possibile, dall'altro l'azione di inserimento della coppa deve simulare la normale procedura svolta dal clinico in sala operatoria; per questi motivi si è preparata una cavità emisferica di 58mm di diametro e si è utilizzato un impattatore per l'inserimento della coppa (Figura 8.1-1).

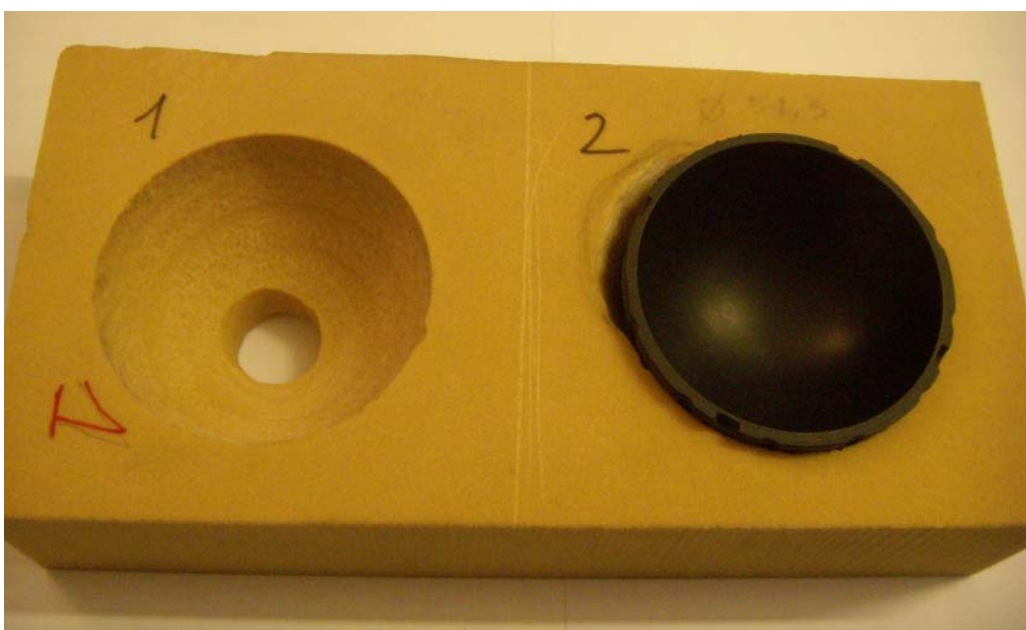


Figura 8.1: Supporti in Poliuretano utilizzati per la prova di deformazione

Come materiale si è scelto di utilizzare due tipologie di poliuretano, il “Polyuretano Sawboned pcf20” e il “Polyuretano Sawboned pcf40”, che si differenziano per densità e resistenza; questo materiale non ha la pretesa di replicare in maniera fedele le proprietà dell'osso, ma è ammesso per la realizzazione dei test dalla normativa ASTM F1839 come migliore alternativa. Su questi supporti sono state testate sia le coppe in KETRON PEEK che quelle in MOTIS per determinare in quale misura la deformazione viene influenzata dallo spessore.

Le proprietà meccaniche dei diversi materiali sono riportate in Tabella 8.2:

Tabella 8.2: Proprietà meccaniche medie delle due tipologie di poliuretano utilizzato per la prova di deformazione

Material	Density [g/cm ³]	Tensile		Compressive	
		Strength [MPa]	Modulus [MPa]	Strength [MPa]	Modulus [MPa]
Pcf 20	0.32	5.6	284	8.4	210
Pcf 40	0.64	19	1000	31	759
KETRON PEEK	1.41	62	6.60·10 ³	200	12
MOTIS PEEK	1.41	155	15·10 ³	200	12

In Tabella 8.3 sono riportati i risultati relativi alla prova con la cavità emisferica. Nelle prime due colonne sono indicate la tipologia di poliuretano e del PEEK utilizzati mentre nella terza lo spessore della coppa; la quarta e quinta colonna riportano il valore diametrale prima e dopo l'esecuzione della prova, mentre le ultime tre colonne riassumono la deformazione finale in termini di variazione diametrale, percentuale e rotondità.

Tabella 8.3: Risultati della prova di deformazione della coppa in una cavità emisferica

CAVITA' EMISFERICA			Diametro [mm]		Deformazione		
Poliuretano	Coppa	Spessore [mm]	Pre-Deformaz. [Ø _i]	Post-Deformaz. [Ø _f]	Variazione diametro, ΔØ [mm]	ε [%]	Rotondità
pcf40	KETRON n°1	2,919	54,192	53,774	0,418	0,77	0,071
pcf40	KETRON n°3	2,918	54,252	53,851	0,401	0,74	0,062
pcf40	MOTIS n°1	3,253	53,481	53,331	0,15	0,28	0,028
pcf20	KETRON n°1	2,919	54,192	53,92	0,272	0,50	0,04
pcf20	MOTIS n°2	3,252	53,464	53,281	0,183	0,34	0,035

I valori registrati mostrano una deformazione molto elevata della coppa in KETRON PEEK con entrambe le tipologie di poliuretano, confermando i valori determinati con la prova a trazione (si veda pag. 48, Tabella 5.1); il diametro interno subisce una riduzione tale da compromettere l'accoppiamento con una testa femorale, in questo caso, da 54mm. Le coppe in MOTIS PEEK invece, di spessore leggermente superiore, determinano una sensibile riduzione della deformazione, limitando la compressione a valori inferiori allo 0.3mm, che rappresenta il limite di tolleranza per questo tipo di accoppiamento.

Per valutare quale sia lo spessore minimo a garantire una deformazione contenuta e comunque compresa all'interno del range definito dalla clearance si sono graficati i risultati; in ascissa è riportato lo spessore della coppa mentre in ordinata è quantificata la deformazione ε in percentuale (Grafico 8.1), definita dalla Equaz. 1, e la variazione diametrale (Grafico 8.2).

$$\varepsilon = \frac{\Delta\varnothing}{\varnothing_i} \cdot 100, \quad \text{(Equazione 1)}$$

dove $\Delta\varnothing$ è la variazione diametrale in valore assoluto e \varnothing_i è il valore iniziale.

I punti rappresentano il valore della deformazione misurata in funzione dello spessore; in nero quelli relativi al poliuretano pcf40 e in rosso relativi al pcf20, mentre la retta è ottenuta tramite interpolazione lineare.

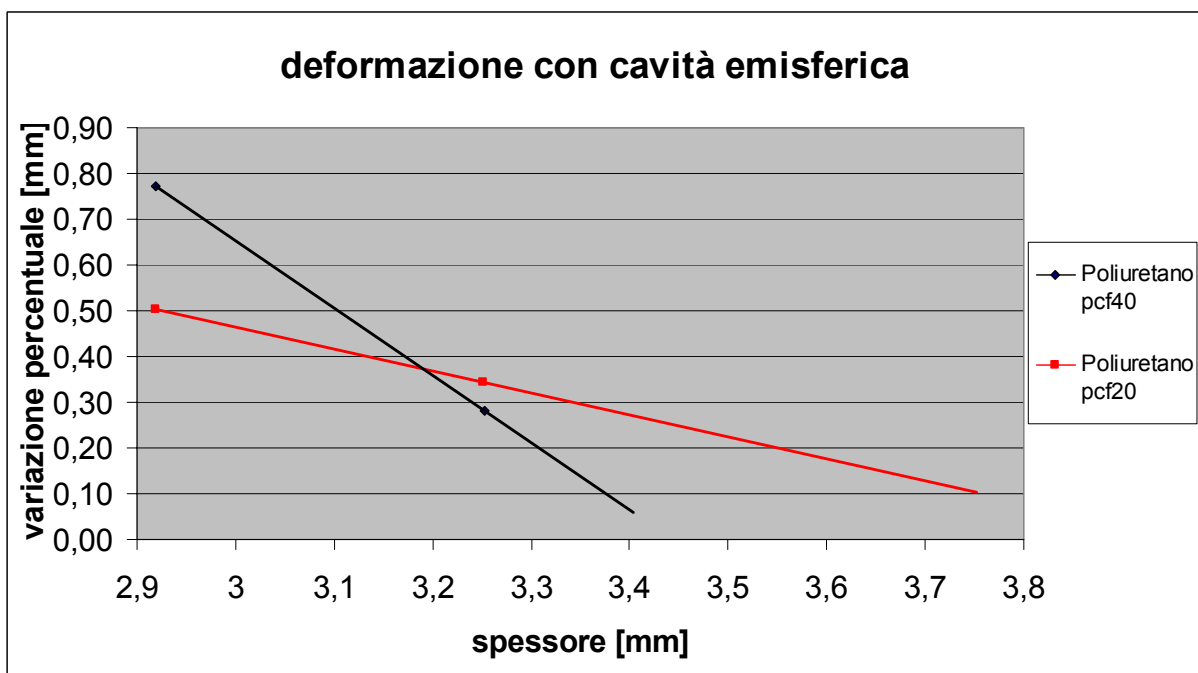


Grafico 8.1: Deformazione, espressa in termini di variazione percentuale sul diametro, di due coppe in CFR/PEEK con differente spessore (la curva in rosso è relativa alla prova realizzata con il poliuretano pcf20, mentre quella in nero è relativa al poliuretano pcf40)

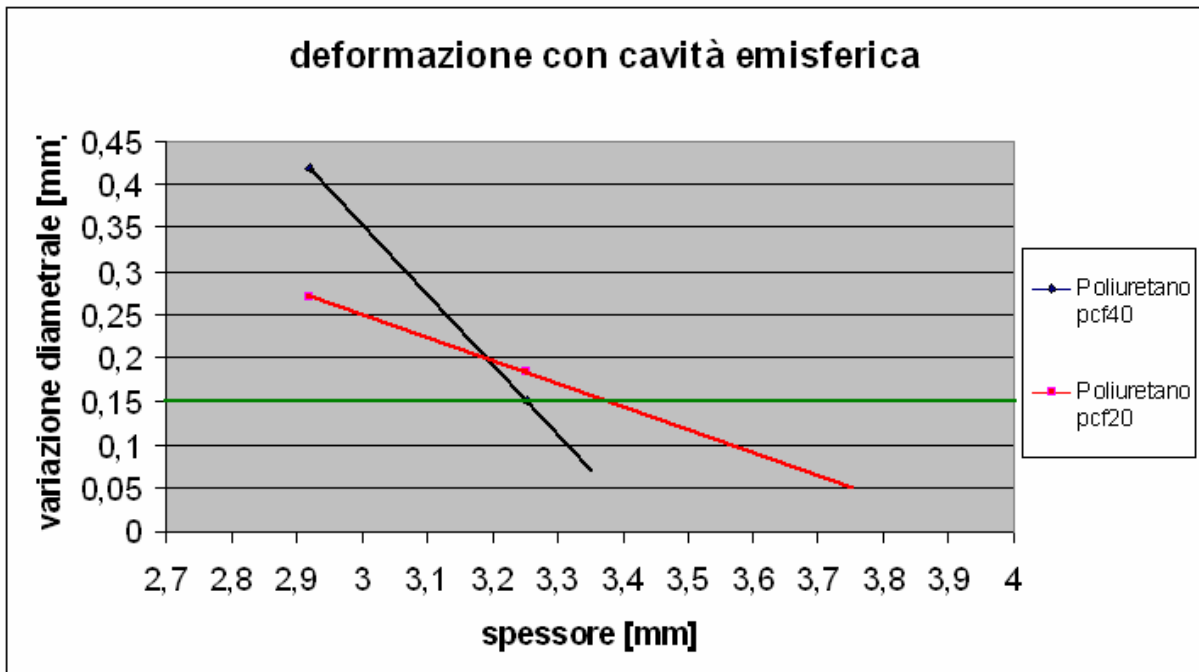


Grafico 8.2: Deformazione, espressa in termini di variazione lineare sul diametro, di due coppe in CFR/PEEK con differente spessore (la curva in rosso è relativa alla prova realizzata con il poliuretano pcf20, mentre quella in nero è relativa al poliuretano pcf40)

Il secondo grafico, considerando una riduzione diametrale non superiore a 0.15mm, dimostra che è richiesto uno spessore minimo di 3.25mm. A partire da un diametro interno di 54.3mm e uno spessore di 3.25mm, bisognerebbe dunque ridimensionare la coppa con un diametro esterno reale di 60.8mm (diametro interno + 2 volte lo spessore) da posizionare in una cavità acetabolare di 60mm di diametro; considerando un “coating” di 200 μ m di spessore, si ottiene un press-fit complessivo di 0.6mm, inferiore comunque al quello con cui si è realizzata la prova.

La stessa prova di deformazione è stata ripetuta utilizzando una cavità non perfettamente emisferica ma leggermente ovalizzata attraverso una piccola apertura che permette uno sfogo alla coppa e simula maggiormente la conformazione del bacino (Figura 8.2-2).



Figura 8.2: Blocco in poliuretano con cavità di forma leggermente ovalizzata utilizzato per la prova di deformazione

In Tabella 8.4 sono riportati i risultati ottenuti: le prime tre colonne coincidono con quelle della tabella precedente, nella quarta è riportato il diametro iniziale, mentre nelle ultime quattro sono indicati i valori diametrali minimo e massimo, la rotondità e la riduzione diametrale rispetto al valore iniziale; questi ultimi valori sono molto importanti per valutare quanto la coppa si ovalizza discostandosi dalla condizione di sfericità perfetta e se la deformazione è tale da superare la clearance iniziale.

Tabella 8.4: Risultati della prova di deformazione della coppa in una cavità di forma ovalizzata

CAVITA' OVALIZZATA			Pre-Deformazione	Post-Deformazione			
Poliur.	PEEK	Spessore [mm]	Diametro (\emptyset) [mm]	\emptyset min [mm]	\emptyset max [mm]	Rotondità	Restringimento [mm]
pcf20	MOTIS n°1	3,253	53,481	52,74	54,12	0,608	0,741
pcf20	KETRON n°3	2,918	54,252	53,36	54,96	0,674	0,892
pcf40	MOTIS n°1	3,253	53,481	52,91	54,04	0,849	0,571
pcf40	KETRON n°3	2,918	54,252	53,48	54,69	0,858	0,772

In maniera analoga al caso precedente si sono graficati i risultati per determinare lo spessore minimo richiesto per assicurare una deformazione contenuta entro i limiti previsti; in questo caso però le deformazioni sono molto più marcate e in ogni caso, come si può notare nell'ultima colonna, superano anche abbondantemente il limite di 0.3mm; dal Grafico 8.3 si può vedere come lo spessore deve essere superiore ai 4mm.

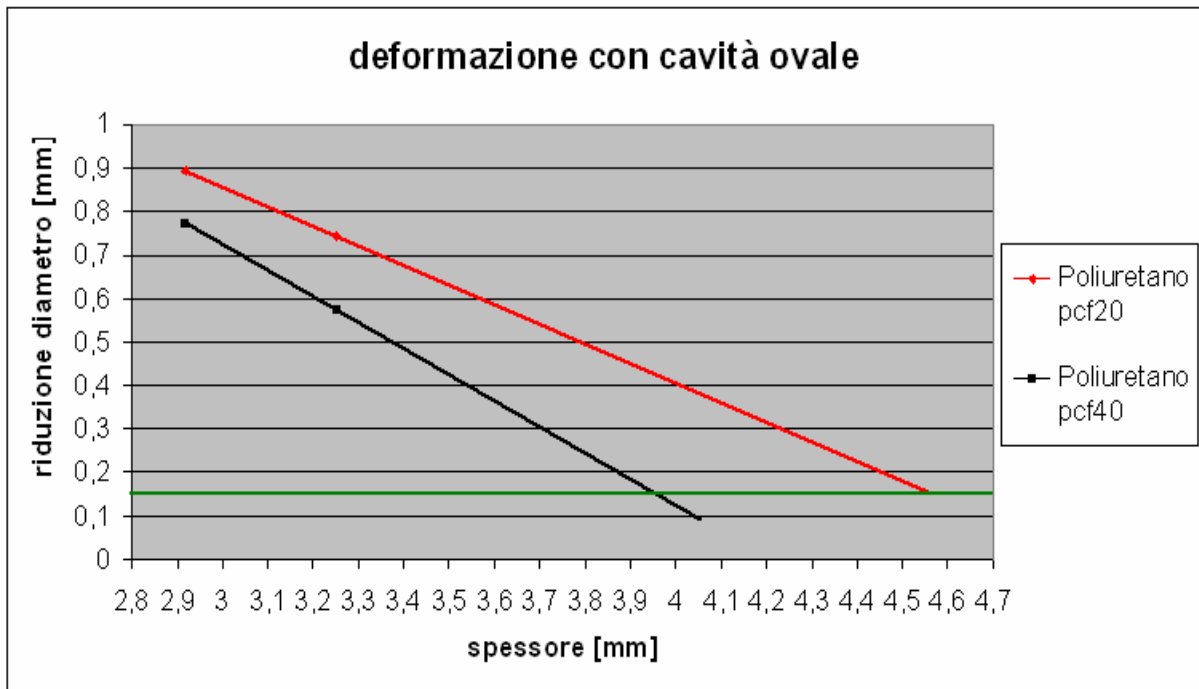


Grafico 8.3: Deformazione, espressa in termini di variazione lineare sul diametro, di due coppe in CFR/PEEK con differente spessore (la curva in rosso è relativa alla prova realizzata con il poliuretano pcf20, mentre quella in nero è relativa al poliuretano pcf40)

Riassumendo, questi risultati sono poco incoraggianti in quanto richiedono necessariamente una riprogettazione della coppa per ottenere il nuovo spessore determinato.

Una possibile soluzione è quella di agire sul diametro per ottenere lo spessore richiesto; aumentare il diametro esterno trova un ostacolo nel ridotto spessore di osso del bacino sacrificabile, mentre ridurre quello interno comporta una diminuzione dei possibili accoppiamenti con le teste femorali di diametro più grande. Questa problematica diventa ancora più critica nel caso di applicazione come protesi di “Hip Resurfacing” oppure per le eventuali operazioni di revisione dell’impianto; nel primo caso, volendo preservare il più possibile la testa femorale originale non si possono ottenere gli accoppiamenti più piccoli, nel secondo invece, se la prima cavità acetabolare è stata realizzata già di grandi dimensioni, non è poi possibile allargarla ulteriormente e dunque sostituire la protesi con una ancora più grande.

In alternativa l'idea è quella di ridurre il press-fit introducendo però altre componenti per aumentare la stabilità della coppa, come ad esempio dei pioli o protuberanze sulla superficie esterna della coppa stessa; una possibile soluzione è mostrata in Figura 8.3, dove è riportata la coppa "RM Classic Cup" prodotta dalla *Mathys Ltd Bettlach*, dove la stabilità primaria della coppa è basata sull'effetto di press-fit prodotto quando i due pioli vengono posizionati nei rispettivi fori ricavati nella cavità acetabolare.



Figura 8.3: Coppa "RM Classic Cup" prodotta dalla *Mathys Ltd Bettlach*

A partire dai risultati ottenuti in precedenza e utilizzando la seguente proporzione:

$$Imm \text{ press-fit} : \text{deformazione misurata} = \text{press-fit incognito} : \text{deformazione voluta}$$

è possibile quantificare il press-fit ottimale per ottenere la massima deformazione accettabile.

Nelle due situazioni proposte, si è determinato un valore pari a $190\mu\text{m}$ per la coppa con 3.25mm di spessore e pari a $170\mu\text{m}$ per la coppa con 2.9mm di spessore; se si vogliono mantenere questi spessori bisogna, dunque, ridurre sensibilmente il press-fit fino a un massimo di circa $200\mu\text{m}$, valore dovuto in sostanza alla sola componente del rivestimento.

Realizzato il progetto definitivo, verranno ultimate le prove previste per valutare la reale resistenza a fatica della coppa e per quantificarne la velocità di usura.

9. CAPITOLO 9: COATING

Esistono svariate tecniche che consentono di depositare uno strato di un particolare materiale sulla superficie di una protesi. Queste si possono distinguere in deposizione chimica da vapore (CVD), deposizione fisica da vapore (PVD), tecniche chimiche ed elettrochimiche, spray e rivestimenti ottici. Qui tratterò la tecnica del Plasma Spray, deputata per realizzare il rivestimento sulla coppa acetabolare in PEEK.

9.1. Plasma Spray

La tecnica del Plasma Spray consiste nel proiettare ad altissima velocità particelle fuse di una polvere del materiale che si vuole depositare verso il substrato da ricoprire. Lo strumentario si compone di varie parti: all'interno della cosiddetta "torcia", costituita da due elettrodi (un anodo di rame ed un catodo di tungsteno raffreddati), viene fatta fluttuare una miscela di argon ed idrogeno; un bruciatore al plasma ad arco voltaico ad alta frequenza genera tra i due elettrodi la prima ionizzazione del gas, che viene poi mantenuta da un generatore di corrente continua. In questo modo viene prodotto un plasma caldo, la cui temperatura può raggiungere i 18,000° C; la sua energia è tale da poter fondere la polvere di qualunque materiale venga iniettato al suo interno. Le microscopiche goccioline di polvere fusa vengono proiettate dal plasma stesso, a velocità comparabili a quella del suono, contro la superficie da ricoprire, e su cui vanno a depositarsi (Figura 9.1).

Si differenziano due tipologie: il Plasma Spray in aria (APS) è utilizzato per polveri che ad alta temperatura non reagiscono con i gas dell'aria (azoto, ossigeno), quali polveri di Allumina e Zirconia; con il Plasma Spray in vuoto (VPS) il processo di deposizione avviene in un'atmosfera a composizione e pressione controllata ed è particolarmente indicato per le polveri che hanno ad alta temperatura alta reattività con l'aria (ad esempio polveri di Titanio).

Tale tecnica è caratterizzata da:

- elevata velocità di deposizione
- processo altamente automatizzabile ed estrema versatilità, data dalla possibilità di ricoprire superfici grandi e di geometria complessa
- costi inferiori rispetto alle altre tecniche chimico-fisiche quali PVD e CVD
- possibilità di ottenere depositi a strati o compositi (ceramica + metallo) e di differenti spessori (da pochi μm a qualche mm)

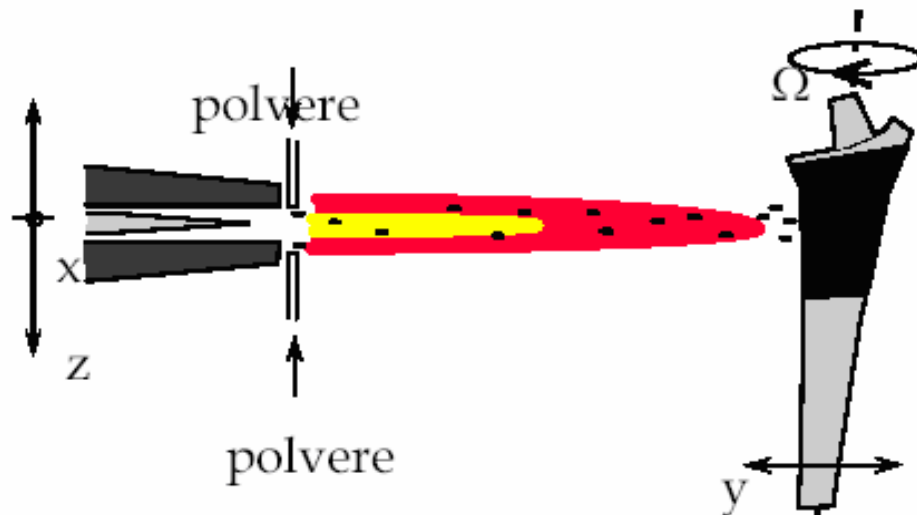


Figura 9.1: Tecnica del Plasma Spray

9.1.1. Titanio Plasma Spray

Il primo strato depositato è costituito dal Titanio poroso. All'interno del bruciatore vengono spruzzate polveri di Idruro di Titanio che, grazie alla fusione del loro strato più superficiale, aderiscono al corpo del substrato sul quale vengono depositate. Si possono ottenere rivestimenti di qualsiasi spessore a seconda dell'applicazione agendo sui vari parametri del macchinario, con pori di dimensione ottimale compresa tra 100 e 600 μ m. La nanostruttura porosa presente sulla superficie del materiale è in grado di mimare la struttura dell'osso naturale e permette di incrementare la superficie totale disponibile per il legame fino a circa dieci volte favorendo lo sviluppo, l'adesione e l'ancoraggio di nuovo tessuto osseo e la formazione di vasi sanguigni. In più risulta evidente come uno strato di Titanio poroso costituisce una condizione molto favorevole per la formazione di depositi di Idrossiapatite.

9.1.2. HA Plasma Spray

I depositi di HA possono essere realizzati con entrambe le tecniche, APS e VPS, e premettono di ottenere strati anche in questo caso di qualsiasi spessore e porosità.

Numerose sono le variabili che determinano la riuscita finale del rivestimento e che quindi condizionano il comportamento clinico nel lungo periodo dell'impianto; queste influenzano direttamente la struttura, la cristallinità e l'adesione dei depositi, e ne condizionano fortemente i fenomeni di riassorbimento, granulazione e distacco. Tali fattori sono la granulometria e il tipo di polvere di HA utilizzata, il tipo di substrato sul quale questa viene depositata, la temperatura, la pressione ed il grado d'automatizzazione del processo, ed il tipo di ambiente in cui si esegue. Durante tale processo, l'aumento della temperatura

provoca la fusione dello strato esterno delle particelle di HA che durante il raffreddamento possono subire un cambiamento di fase con formazione di α - e β -trifosfato di calcio (TCP), fosfati di calcio amorfi (ACP), tetrafosfato di calcio (TTCP) e in qualche caso anche ossidi di calcio. Variazioni nella composizione, principalmente nel rapporto ACP/HA, possono essere osservate tra la superficie interna e esterna del rivestimento; tale fenomeno riduce la cristallinità dell'HA, fatto questo che sembra avere forte rilevanza sul grado di riassorbibilità del rivestimento. Si ritiene che un maggior grado di cristallinità determini una minore solubilità [38].

In uno studio fu dimostrato come la deposizione di HA su determinati siti favorevoli della superficie in Titanio poroso inizia con piccoli grani sferici e continua con l'espansione di questi fino a una fusione con quelli adiacenti. Si forma in questo modo uno strato ceramico con le tipiche caratteristiche sferiche e strutturali del tessuto osseo [39].

9.1.3. CFR/PEEK coating

Diversi studi recenti hanno investigato la resistenza del rivestimento e l'eventuale deterioramento delle proprietà meccaniche di alcuni campioni in PEEK e PEEK rinforzato in seguito all'applicazione del rivestimento. Vedova et al. [40] dimostrarono che il solo processo di rivestimento non comporta sostanziali modifiche nei valori di resistenza dei provini non caricati, mentre il CFR/PEEK subisce un leggero deterioramento: la tensione di snervamento diminuisce del 5% mentre il coefficiente di elasticità si riduce del 9% (Tabella 9.1).

Tabella 9.1: Proprietà meccaniche a trazione del PEEK e del CFR/PEEK

PEEK	σ [Mpa]	E [GPa]
As molded	91 \pm 2	3.88 \pm 0.16
Sandblasted	85 \pm 1	4.22 \pm 0.17
Ha coated	86 \pm 1	4.38 \pm 0.43
CFR-PEEK	σ [Mpa]	E [GPa]
As molded	231 \pm 1	26.6 \pm 1.1
Sandblasted	221 \pm 1	24.9 \pm 0.2
Ha coated	212 \pm 5	22.2 \pm 1.3

Un successivo studio condotto mediante viti per la riduzione di fratture ossee in PEEK rinforzato ha evidenziato un grado più elevato di adesione ossea (50% vs. 1%) e una maggiore solidità (la forza media applicata per la rimozione delle viti è stata di 2.3 \pm 0.81 vs. 4.97 \pm 1.54Nm) dell'impianto rivestito rispetto a quello non rivestito [41].

Un'ulteriore conferma sul successo del trattamento è giunta dagli studi condotti sulla MITCH CUP che hanno dimostrato come l'utilizzo di uno strato in Titanio poroso sottostante quello in HA ha evitato la formazione di tessuto fibroso in sostituzione di matrice ossea nei casi in cui lo strato ceramico veniva riassorbito.

9.2. Prove meccaniche di resistenza del rivestimento

Dopo aver testato la resistenza meccanica del materiale, occorre verificare anche il grado di adesione e coesione del biorivestimento sul materiale, in questo caso di uno strato in Titanio poroso. Per certificare una sufficiente resistenza del rivestimento sul substrato è necessario eseguire delle prove meccaniche come richiesto dalla FDA (Agenzia per gli Alimenti e i Medicinali), l'ente governativo statunitense che si occupa della regolamentazione dei prodotti alimentari e farmaceutici.

Le prove richieste sono tre, la prova di resistenza a trazione, al taglio, statico e dinamico, e all'abrasione, tutte rigorosamente regolamentate da una normativa; per la loro realizzazione pratica ci siamo rivolti alla "*Alhenia AG*" (Svizzera), una tra le principali aziende produttrici di dispositivi e attrezzature ortopedici, cui si ringrazia per la collaborazione.

9.2.1. Prova di resistenza a trazione

La prova di resistenza a trazione (norma F1147) consiste nell'applicare un carico a trazione perpendicolare alla superficie del substrato su cui è applicato il rivestimento e verificare che la forza di adesione del rivestimento al substrato e di coesione interna sia superiore a 22MPa; questa tensione si ricava dividendo la forza applicata per l'area della superficie rivestita.

Il test prevede l'utilizzo di provini di forma cilindrica con area della sezione trasversale pari a 491mm²: una estremità presenta una cavità filettata per il fissaggio alla macchina di prova mentre sull'altra viene applicato il rivestimento. Durante l'esecuzione di ciascuna prova vengono utilizzati due provini che vengono posti a contatto tramite la superficie rivestita; viene anche utilizzata una particolare colla interposta tra i due strati del rivestimento che, evidentemente, deve avere una tenuta superiore a quella minima richiesta per il rivestimento (Figura 9.2).

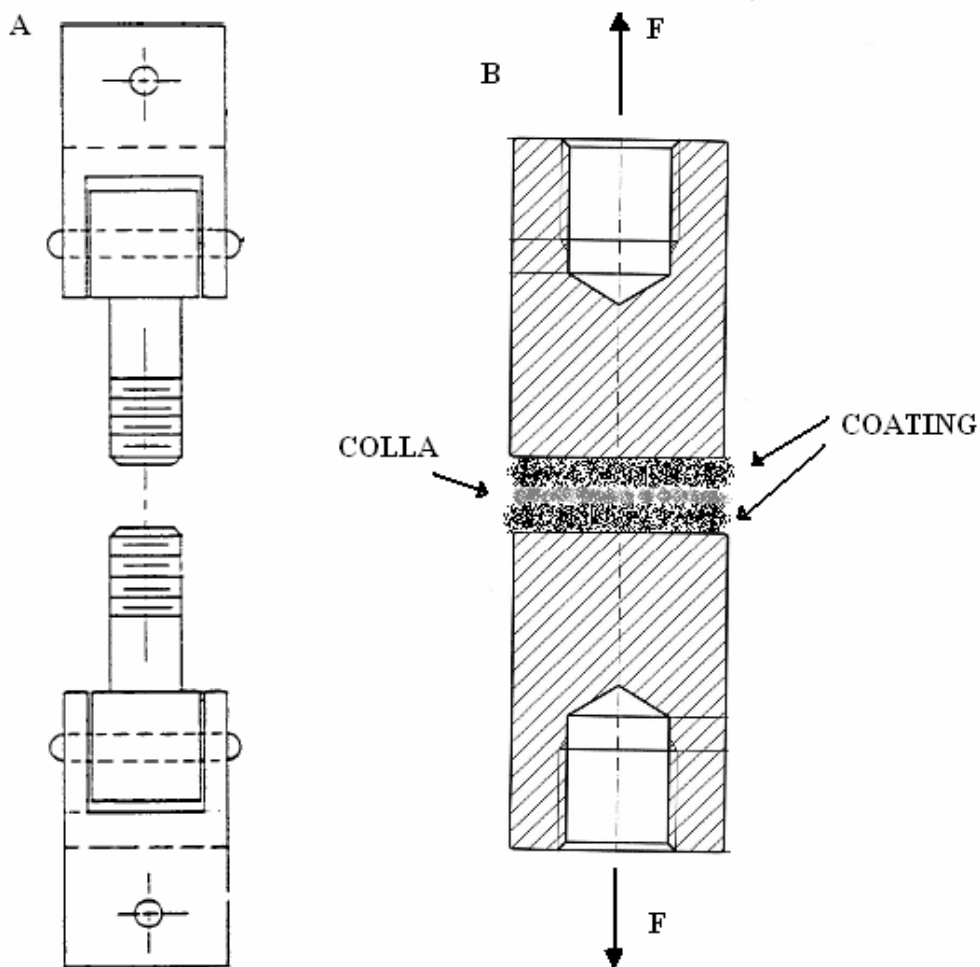


Figura 9.2: Rappresentazione schematica della prova di resistenza a trazione del rivestimento. A: macchina di prova, B: modalità del test

Sono state svolte quattro prove differenti a seconda dello spessore del rivestimento, e per ciascuna sono stati testati 5/6 provini. Il test ha permesso di quantificare oltre alla resistenza del rivestimento anche la percentuale di rottura dell'interfaccia substrato-rivestimento: i valori ottenuti sono riassunti nelle tabelle riportate in seguito.

Si può chiaramente notare come tutti i valori registrati superano il limite imposto dalla normativa certificando così l'ottima combinazione che si instaura tra Titanio poroso e PEEK; il range di valori varia tra 28.5 e 67.8MPa, ossia superiore rispetto alla condizione limite di una quantità variabile tra il 130 e il 300% circa. Un approccio più sicuro per valutare la bontà dei risultati non è solo quello di considerare il valore medio ma anche il valore meno (m) tre volte la deviazione standard (SD); assumendo infatti che i valori ottenuti possono essere descritti tramite una distribuzione gaussiana, l'intervallo di valori $[m \pm 3 \cdot SD]$ identifica il 99.73% della totalità dei campioni e dunque questo approccio agisce come una reale barriera contro un processo di produzione non completamente stabile e controllato e contro una tecnica di analisi non completamente affidabile. Solamente nel terzo caso questa analisi

fornisce un valore inferiore a quello limite, che è dovuto però alla elevata deviazione standard dei dati e non al valore medio.

Tabella 9.2: Risultati del test di resistenza a trazione del rivestimento con spessore di 69.8µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	69,8	33,3	67,8	20
2	69,8	26,4	53,8	95
3	69,8	28,6	58,2	70
4	69,8	28,2	57,4	95
5	69,8	28,9	58,9	90
6	69,8	30,4	61,9	50
Mean			59,7	
SD			4,8	
Mean - 3·SD			42,0	

Tabella 9.3: Risultati del test di resistenza a trazione del rivestimento con spessore di 60.2µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	60,2	24,5	49,9	90
2	60,2	31,0	63,1	95
3	60,2	27,3	55,6	95
4	60,2	27,1	55,2	95
5	60,2	28,6	58,2	95
Mean			56,4	
SD			4,8	
Mean - 3·SD			45,4	

Tabella 9.4: Risultati del test di resistenza a trazione del rivestimento con spessore di 120.5µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	120,5	16,7	34,0	75
2	120,5	22,4	45,6	95
3	120,5	18,9	38,5	75
4	120,5	15,5	31,6	25
5	120,5	14,0	28,5	50
Mean			35,6	
SD			6,7	
Mean - 3·SD			15,7	

Tabella 9.5: Risultati del test di resistenza a trazione del rivestimento con spessore di 123.6µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	123,6	20,3	41,3	10
2	123,6	17,3	35,2	10
3	123,6	19,4	39,5	10
4	123,6	24,4	49,7	5
5	123,6	20,4	41,5	5
Mean			41,4	
SD			5,3	
Mean - 3·SD			25,6	

9.2.2. Prova di resistenza al taglio

Questa seconda prova consente di valutare il grado di adesione del rivestimento in seguito all'applicazione di una forza di taglio parallela alla superficie del substrato su cui è applicato il rivestimento. Sono stati testati 5 provini di semplice forma cilindrica con area della sezione trasversale pari a 285mm² per ciascuna prova, anche in questo caso con diversi spessori del

rivestimento. La tipologia del test è sostanzialmente la stessa, a differenza della direzione di applicazione del carico. I risultati sono riassunti nelle tabelle riportate in seguito: i valori di resistenza variano tra 27.4 e 43.5MPa, decisamente superiori (oltre il 140% circa) dunque rispetto al limite di 20MPa imposto dalla normativa F1044.

Tabella 9.6: Risultati del test di resistenza al taglio del rivestimento con spessore di 65.9µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	65,9	11,0	38,6	75
2	65,9	9,1	31,6	90
3	65,9	10,7	37,5	90
4	65,9	11,3	39,6	60
5	65,9	12,4	43,5	75
Mean			38,2	
SD			4,3	
Mean - 3·SD			25,2	

Tabella 9.7: Risultati del test di resistenza al taglio del rivestimento con spessore di 69.8µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	69,8	10,1	35,4	85
2	69,8	10,8	37,9	75
3	69,8	10,5	36,8	75
4	69,8	11,3	39,6	60
5	69,8	11,2	39,3	90
Mean			37,8	
SD			1,8	
Mean - 3·SD			32,5	

Tabella 9.8: Risultati del test di resistenza al taglio del rivestimento con spessore di 125.3µm

Campione	Spessore rivestimento [µm]	Max tensione applicata [kN]	Resistenza [MPa]	Rottura interfaccia substrato-coating [%]
1	125,3	8,1	28,4	100
2	125,3	9,7	34,0	100
3	125,3	7,8	27,4	100
4	125,3	7,9	27,7	100
5	125,3	8,0	28,1	100
Mean			29,1	
SD			2,8	
Mean - 3·SD			20,9	

Informazioni interessanti sono fornite dal Grafico 9.1 e Grafico 9.2 che esprimono i risultati in funzione dello spessore; è piuttosto evidente una sostanziale differenza nei valori di resistenza il che porta a concludere che lo spessore del rivestimento gioca un ruolo chiave sulla forza di coesione e adesione al substrato.

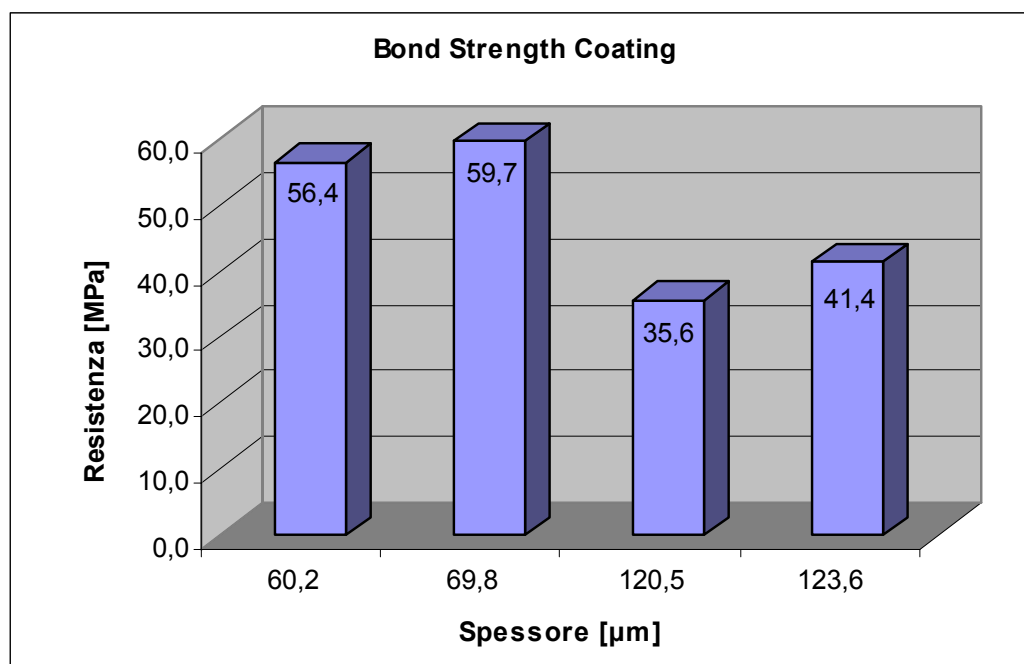


Grafico 9.1: Valori di resistenza media a trazione del rivestimento in funzione dello spessore

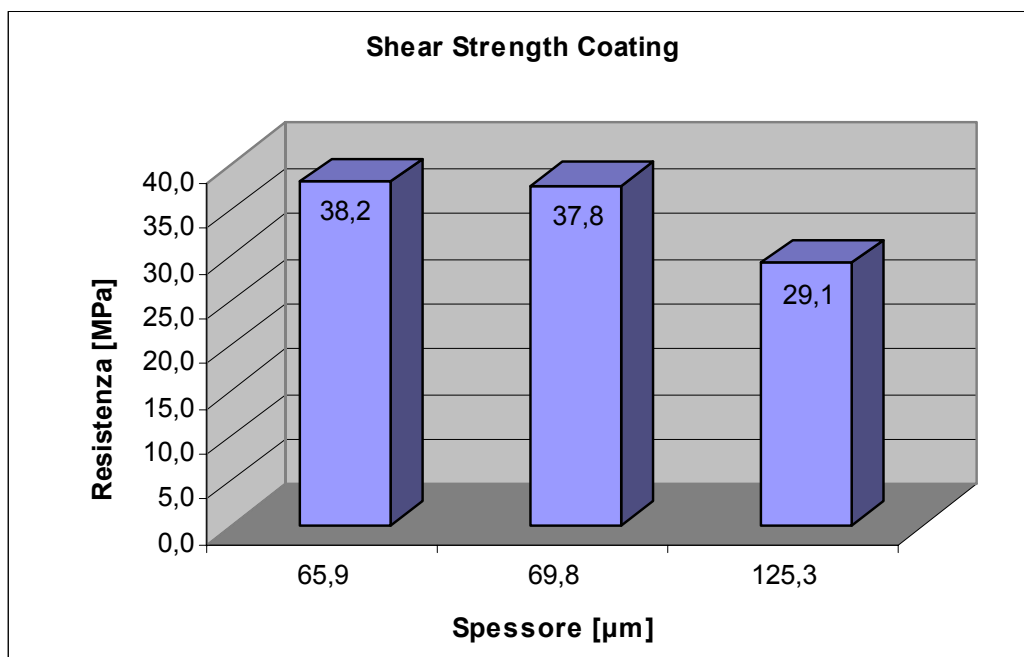


Grafico 9.2: Valori di resistenza media al taglio del rivestimento in funzione dello spessore

Le ultime due prove, come detto, riguardano la verifica di resistenza al taglio in seguito a una sollecitazione ciclica e all'azione abrasiva esercitata da un disco in rotazione, che sono però ancora in corso di svolgimento. Le normative che regolano i test sono, rispettivamente, la F1160 che richiede una durata superiore a 10 milioni di cicli e la F1978 che invece impone una perdita di massa non superiore ai 65mg ogni 100cicli.

10. CAPITOLO 10: CONCLUSIONI

La presente tesi di laurea è stata realizzata come tirocinio all'interno dell'azienda Lima Lto situata a Villanova di San Daniele Del Friuli, specializzata nella produzione e commercializzazione a livello mondiale di protesi articolari costituite da diverse tipologie di materiali che spaziano dai metalli e loro leghe, ai ceramici fino ai polimeri.

All'interno del settore dei materiali polimerici è stato avviato un ampio progetto da parte di Lima Lto con lo scopo di caratterizzare dal punto di vista chimico-fisico e meccanico un "nuovo" materiale composito per il suo utilizzo nella realizzazione di una nuova tipologia di protesi acetabolare dell'anca. Si tratta del PEEK (Poli-eter-eter-chetone), un polimero organico formato da una catena molecolare di anelli di Arile interconnessi attraverso specifici gruppi funzionali quali gli Eteri e i Chetoni, rinforzato con fibre di Carbonio in rapporto 70:30.

La tesi è stata strutturata in tra fasi distinte, ovvero:

- Fase introduttiva di ricerca e documentazione, nella quale si sono studiati gli articoli disponibili in letteratura con lo scopo di prendere conoscenza sulle attuali protesi articolari d'anca e sulle proprietà del composito e le sue differenze rispetto ai materiali tradizionali;
- Fase applicativa, suddivisa in una iniziale analisi chimico-fisica e meccanica del materiale, una successiva fase di progettazione della protesi e una finale caratterizzazione meccanica del dispositivo, prima attraverso studi di simulazione al calcolatore mediante il metodo agli elementi finiti e successivamente attraverso prove sperimentali, finalizzata alla determinazione dei valori di resistenza, deformabilità e usura del componente;
- Fase di elaborazione e di analisi dei risultati ottenuti.

La ricerca in letteratura ha fornito un'ampia documentazione sul fatto che questo composito è in grado di garantire una combinazione unica di proprietà e benefici che lo ha reso un materiale all'avanguardia e dalle sicure prestazioni in applicazioni medicali, soprattutto in campo ortopedico. L'eccellente resistenza all'usura e forza del legame matrice-fibre, un modulo di rigidità molto simile a quello dell'osso, la provata biocompatibilità, l'assoluta assenza di degradazione in seguito a sterilizzazione e la sua radiolucenza garantiscono al materiale un successo assicurato per la realizzazione di protesi articolari a lunga durata, attraverso un design unico non ottenibile con i tradizionali materiali quali

Allumina, Zirconia, Titanio, lega CoCrMo e UHMWPE, e che consente di ottenere componenti acetabolari più sottili, leggere e con un design molto più flessibile.

10.1. Affidabilità del materiale

La prima parte dell'indagine si è concentrata sull'analisi, dal punto di vista chimico e meccanico, di due tipologie del composito prodotte da due aziende diverse, e che ha permesso di rilevare alcune differenze tra i due campioni. La caratterizzazione chimico-fisica, condotta mediante l'utilizzo di un microscopio ottico ed uno elettronico a scansione (SEM) ha permesso di ottenere informazioni importanti sulle dimensioni e sull'orientazione delle fibre di Carbonio all'interno della matrice polimerica, e sull'ottimo grado di adesione e coesione tra le due componenti.

I test meccanici sono state condotti con l'obiettivo di valutare le proprietà a trazione e il comportamento a fatica del materiale. I risultati della prova statica hanno confermato valori di resistenza e rigidità molto più simili a quelli dell'osso rispetto a qualsiasi altro materiale fin qui utilizzato, mentre attraverso l'applicazione di un carico a flessione rotante ha permesso di determinarne il limite a fatica.

10.2. Elevata deformabilità della coppa

Il prototipo di coppa sviluppato consiste in una coppa emisferica nella zona polare che presenta un allargamento nella sola zona equatoriale tale da far sì che l'interferenza meccanica pari a 1mm tra coppa e acetabolo preservi il più possibile la naturale morfologia dell'acetabolo e permetta contemporaneamente una ottimale condizione di press-fit.

Tutte le prove effettuate, sia le simulazioni FEM al computer che i test sperimentali di press-fit, hanno rilevato una elevata deformabilità della coppa, incompatibile con gli accoppiamenti articolari previsti per questa tipologia di coppa.

Questi risultati hanno reso dunque necessaria una rivisitazione del disegno e l'esecuzione di un nuovo ciclo di prove meccaniche. Le alternative possibili sono quelle di aumentare lo spessore della coppa lasciando inalterati forma e press-fit oppure ridurre il press-fit per diminuire la deformazione della coppa. Per questa seconda soluzione è stata avanzata un nuovo progetto che consiste in una coppa di forma completamente emisferica di dimensioni leggermente superiori a quelle della cavità acetabolare e con l'aggiunta di due "pioli" o "protuberanze" sulla superficie esterna della coppa che, una volta posizionati nei rispettivi fori ricavati nell'acetabolo, siano in grado di produrre un grado di fissazione sufficiente da garantire la stabilità della coppa.

10.3. Ottime prestazioni del rivestimento

Le prove sul rivestimento infine, che consistono nel determinare il grado di adesione e di resistenza di uno strato di Titanio poroso su un substrato in PEEK, hanno permesso di rilevare l'ottima compatibilità tra questi due materiali e proclamare il successo della tecnica del Plasma-Spray per la realizzazione di questo tipo di rivestimento.

10.4. Sviluppi futuri

Le prossime fasi della ricerca sono finalizzate a realizzare il disegno definitivo del nuovo prototipo e convalidarlo con le prove di deformazione, completare la caratterizzazione del rivestimento con l'esecuzione delle prove di resistenza al taglio a fatica e all'abrasione, ed effettuare le prove a fatica e a usura sulla coppa per confermare i risultati forniti dalla simulazione FEM.

APPENDICE A: RICHIAMI DI ANATOMIA E FISIOLOGIA

Lo scopo di questa appendice è quella di fornire le conoscenze di base per quanto riguarda l'anatomia e la meccanica dell'articolazione dell'anca, dando una rapida carrellata ai possibili movimenti che interessano l'articolazione coxo-femorale e ai carichi fisiologici che si generano durante il ciclo di camminata di una persona normale [44].

ANATOMIA DELL'ANCA

L'anca è la parte del corpo situata fra il margine superiore dell'osso del bacino e il punto dove inizia la gamba. Le ossa componenti l'anca sono suddivisibili in: *ossa pelviche* (o ossa dell'anca) e *femore* (osso della coscia). Le ossa dell'anca sono di forma irregolare e di dimensioni notevoli; esse costituiscono le pareti laterali e la parete anteriore della cavità pelvica. Tuttavia, si è soliti descrivere ciascun osso dell'anca come formato da tre porzioni distinte: l'osso iliaco (ileo), posto superiormente; l'ischio, a sede infero-posteriore, assai robusto; e l'osso pubico (pube), posto infero-anteriormente. Queste tre parti ossee si articolano una sull'altra costituendo un'arcata, detta cintura pelvica e, infine, si fondono in corrispondenza di una profonda depressione, la cavità dell'acetabolo (acetabulum), nella quale si pone la testa del femore. L'arcata è completata posteriormente dal sacro e dal coccige, formando in tal modo un anello osseo completo, semirigido, denominato pelvi.

Con la pelvi si articolano le ossa degli arti inferiori, il femore, l'osso più lungo del corpo, che si connettono in tal modo con lo scheletro assile. La sua epifisi prossimale (estremità superiore) presenta una testa arrotondata, poggiante sopra un collo ristretto, e due rilievi ossei, il grande ed il piccolo trocantere. La testa si articola con la fossa acetabolare dell'osso dell'anca. L'epifisi distale (estremità inferiore) del femore ha dimensioni maggiori della superiore; è appiattita dall'avanti all'indietro ed è suddivisa in due cospicui rilievi, i condili femorali, da una incisura (o fossa) intercondiloidea.

L'acetabolo e la testa del femore sono rivestiti da cartilagine e umidificati da una sostanza lubrificante, detta liquido sinoviale. Grazie ai muscoli della coscia che si inseriscono sull'anca, il femore può ruotare all'interno dell'acetabolo e muoversi in tutte le direzioni; la sua libertà di movimento è limitata solo dalla presenza di alcuni legamenti, tra cui il legamento rotondo che mantiene la testa del femore nella sua sede all'interno della coppa. In Figura A.1 è riportata una rappresentazione grafica dell'articolazione.

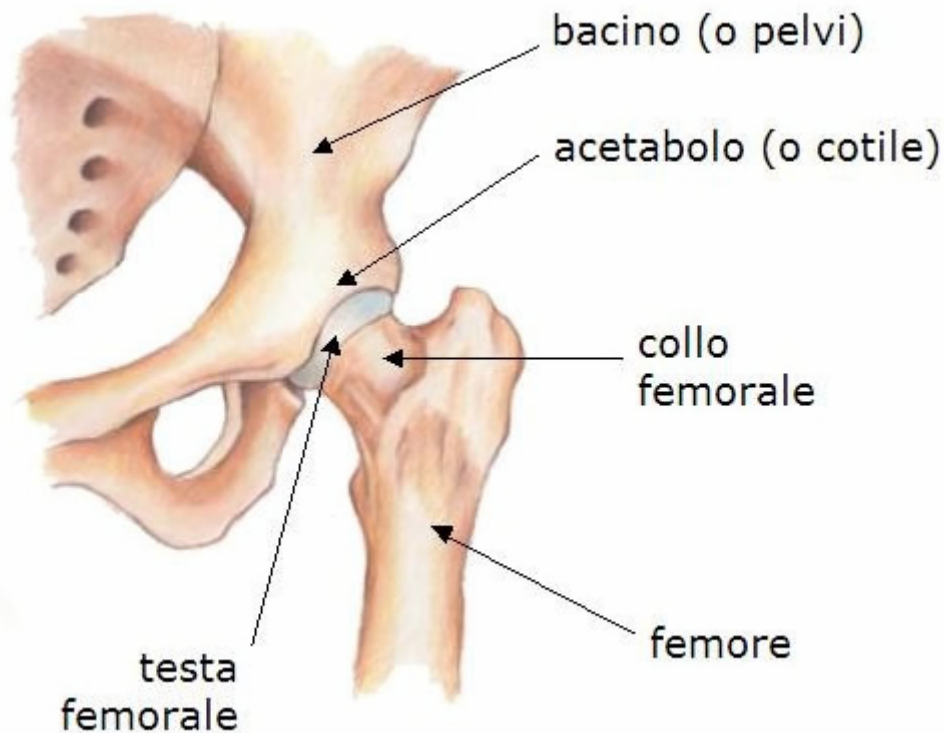


Figura A.1: Rappresentazione grafica dell'anca

FISIOLOGIA DELL'ANCA

L'articolazione dell'anca, detta anche articolazione coxofemorale, è la più stabile dell'organismo ma è anche quella che subisce i carichi più elevati, fino a 7 volte il peso di tutto il corpo. Essa è una enartrosi, o articolazione mobile del gruppo delle diartrosi, le cui superfici articolari sono costituite da una forma sferica o semisferica e da una concavità a sua volta sferica.

È caratterizzata da tre gradi di libertà, descritti secondo i seguenti assi (Figura A.2):

- asse trasversale o medio-laterale: è l'asse orizzontale situato sul piano frontale (o coronale) passante per il centro dell'articolazione. Rispetto a questo asse si effettuano i movimenti di flessione e estensione;
- asse longitudinale o antero-posteriore: è l'asse orizzontale posto su un piano sagittale passante per il centro dell'articolazione. Rispetto a questo asse si effettuano i movimenti di adduzione e abduzione;
- asse verticale: quando l'anca è nella posizione di riferimento (soggetto in postura eretta) esso è molto vicino all'asse longitudinale dell'arto inferiore (asse che congiunge la testa del femore con il centro dei malleoli, nella posizione di postura eretta del soggetto). Rispetto a questo asse si effettuano movimenti di rotazione esterna ed interna.

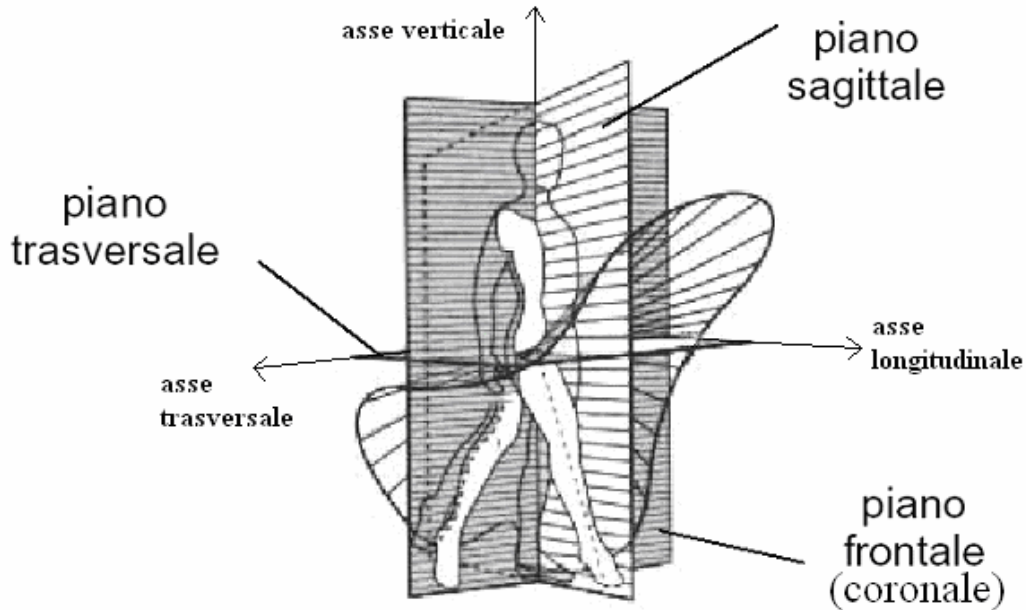


Figura A.2: Piani e assi anatomici di riferimento

I movimenti di flessione e di estensione (Figura A.3)

La flessione è il movimento che porta la parte anteriore della coscia verso il tronco, per cui la coscia e tutto l'arto inferiore si trovano anteriormente a un piano frontale passante per il centro dell'articolazione. L'ampiezza massima della flessione è condizionata da diversi fattori, a seconda che essa sia di tipo attivo o passivo e dalla flessione del ginocchio. Nei movimenti attivi dell'anca la flessione è di circa 90° con ginocchio esteso e di 120° con ginocchio flesso. Nella flessione passiva i valori cambiano rispettivamente in 120° e 140° .

L'estensione è il movimento che porta l'arto inferiore posteriormente al piano frontale. Come per la flessione la sua ampiezza è differente a seconda che sia di tipo attivo o passivo e che avvenga a ginocchio flesso o esteso. I valori tipici per un'estensione attiva sono: 20° e 10° rispettivamente per ginocchio esteso e ginocchio flesso. I valori caratteristici per un'estensione passiva sono 20° e 30° , rispettivamente per un affondo a ginocchio esteso e per ginocchio flesso tirato all'indietro.

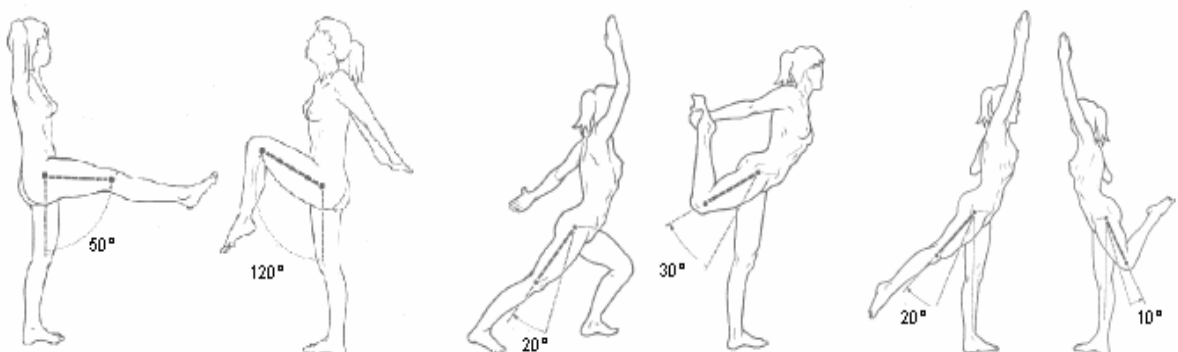


Figura A.3: Movimento di flesso-estensione dell'arto inferiore

I movimenti di abduzione e adduzione (Figura A.4)

L'abduzione è il movimento che porta l'arto inferiore esternamente allontanandolo dal piano di simmetria del corpo. L'abduzione dell'anca, misurata come l'angolo tra l'asse longitudinale dell'arto inferiore e l'asse formato dall'intersezione del piano sagittale e frontale, raggiunge i 45° se è di tipo attivo ma può arrivare a 180° in movimenti passivi come nella "spaccata frontale" di una ballerina.

L'adduzione è il movimento che porta l'arto ad avvicinarsi al piano di simmetria del corpo umano. A causa del contatto degli arti inferiori non esiste un movimento di adduzione "puro"; esso è possibile solo se accompagnato da una lieve flessione o estensione dell'anca.



Figura A.4: Movimento di ab-adduzione dell'arto inferiore

I movimenti di rotazione interna ed esterna (Figura A.5)

Questi movimenti avvengono rispetto all'asse verticale dell'articolazione. La rotazione esterna è il movimento che porta la punta del piede in fuori, quella interna lo porta in dentro. La relativa escursione massima viene misurata con il ginocchio flesso di 90°. A partire da questa posizione quando la gamba si inclina in fuori si misura la rotazione interna, la cui ampiezza massima varia da 30° a 40°. Quando la gamba si inclina in dentro si misura la rotazione esterna, che ha un'ampiezza massima di 60°.

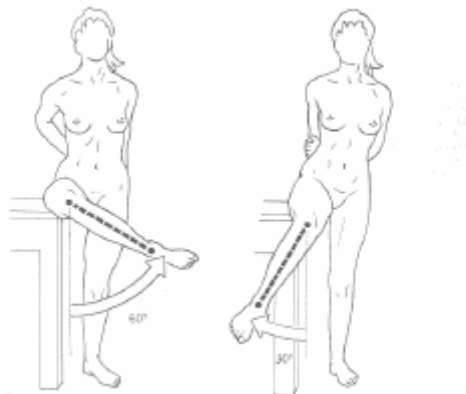


Figura A.5: Movimento di intra-extra rotazione della coscia

SOLLECITAZIONI AGENTI SULL'ARTICOLAZIONE

Fornisco ora una rapida panoramica sulle forze articolari che si sviluppano sull'anca durante la stazione eretta e durante le varie fasi di un normale ciclo di camminata [42].

La formalizzazione matematica del problema dell'appoggio monopodale si deve a Pauwels con la trattazione della "Bilancia di Pauwels", risalente agli anni '70. Tale metodo di calcolo si basa sulla valutazione di un equilibrio statico sul piano frontale tra le forze peso e le azioni muscolari. In Figura A.6 è schematizzato questo bilancio.

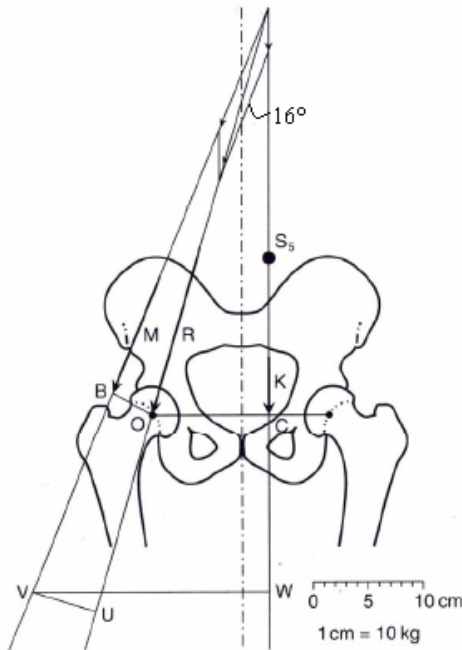


Figura A.6: Schema di carico della posizione monopodale

Brevemente, il peso corporeo viene ad avere un braccio pari alla distanza OC rispetto alla testa femorale, e il momento risultante deve dunque essere bilanciato dai muscoli abducenti attaccati al grande trocantere per garantire l'equilibrio. La distanza BO tra il centro di rotazione O e la retta d'azione di questi muscoli è notevolmente più piccola rispetto al braccio del peso corporeo. Per gli elementi principi della leva, la forza dei muscoli abducenti sarà un multiplo del peso corporeo. L'equilibrio dell'insieme delle forze muscolari e del peso corporeo producono una forza risultante di compressione sull'articolazione, indicata con R, inclinata di circa 16° sulla verticale e con intensità pari a 2.5-3 volte il peso corporeo.

Definito il ciclo del passo come il periodo di tempo compreso tra il primo appoggio del tallone di un piede (0%), ad esempio il destro, e il successivo appoggio del tallone dello stesso piede (100%), negli anni '60 Paul determinò il seguente andamento per l'intensità dei carichi articolari (Figura A.7).

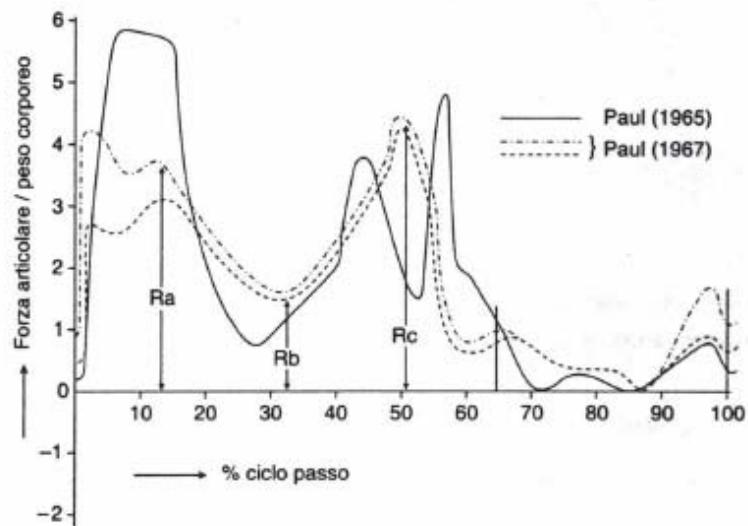


Figura A.7: Andamento della forza articolare normalizzata al peso corporeo durante un normale ciclo di camminata, determinata da Paul

I valori più elevati sono stati misurati in prossimità dell'inizio del ciclo e circa al 60% del ciclo, corrispondente alla fase di stacco della gamba destra e di completo carico sulla gamba sinistra.

**APPENDICE B: PROPRIETÀ MECCANICHE DEI PRODOTTI PEEK-
OPTIMA[®] LT1CA30, MOTIS[™] E KETRON PEEK**

Tabella B.1: Proprietà meccaniche di alcune tipologie di PEEK in forma granulare

Proprietà	Metodo	Unità di misura	LT1CA30	MOTIS	KETRON
Melt Viscosity	ISO 11443	Pa·s	880	730	
Density	ISO 1183	g cm ⁻³		1.42	1.41
Melting Point	ISO 3146	° C	340		340
Tensile Strength	ISO 527	MPa	225	155	131
Tensile Elongation	ISO 527	%	1.8	2.2	5
Tensile Modulus (Young's Modulus)	ISO 527	GPa		15	7.58
Flexural Strength	ISO 178	MPa	337	240	178
Flexural Modulus	ISO 178	GPa	21	12.5	8.62
Compressive Strength	ISO 604	MPa		200	200
Compressive Modulus	ISO 604	GPa		12	
Poisson's Ratio	ASTM D638		0.35	0.41	0.41
Charpy Impact Strength (Notched)	ISO 179/1	kJ m ⁻²			
Izod Impact Strength (Notched)	ISO 180	kJ m ⁻²	10.4	5.7	

APPENDICE C: PROPRIETÀ FISICO-MECCANICHE DEI PRINCIPALI MATERIALI PER PROTESI D'ANCA

Tabella D.1: Proprietà fisiche dei vari materiali

Materiale	Density (g/cm³)	Tensile Modulus (GPa)	Poisson's Ratio	Tensile Strength (MPa)	Tensile Elongation (%)
AISI 316L	8	193	0.3	580	50
M30 NW	8	195	0.3	841	
CoCrMo	8.4	230	0.3	960	20
Ti6Al4V	4.4	115	0.33	900	10
UHMWPE	0.94	1.2	0.3	35	200-300
Allumina	3.9	350	0.22	300	< 0.1
Zirconia	6.6	200	0.23		
KETRON PEEK	1.42	6.5	0.41	91	1.5

Tabella D.2: Caratteristiche meccaniche dell'osso [43]

Tipo di struttura	Density (g/cm³)	Poisson's Ratio	Tipo di carico	Tensile Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)
Corticale	1.9	0.3	Compressione	15.1-19.7	156-212
			Trazione		
			Direzione assiale	11.4-19.1	107-146
			Direzione trasversale	12	60
			Taglio		73-82
Spongioso	0.64	0.3	Compressione	0.1-3	1.5-50
			Trazione	0.2-5	3-20
			Taglio		6.6

BIBLIOGRAFIA

- [1] Michael D. Ries, MD, Mark Harbaugh, MS, Jeff Shea, BS and Richard Lambert, BS: Effect of Cementless Acetabular Cup Geometry on Strain Distribution and Press-Fit Stability. *The Journal of Arthroplasty* Vol. 12 No. 2 1997.
- [2] Diego Colombo: Titanio in ortodonzia, materiale didattico on-line sul sito: http://www.ing.unitn.it/~colombo/Titanio_in_ortodonzia/Relazione/Cap.3.htm
- [3] K. Soballe, S. Overgaard: The current status of hydroxyapatite coating of prostheses. *The journal of bone and joint surgery*, vol. 78-B, No 5, September 1996.
- [4] G. Dadi, Laboux, R. Le Geros: Outcome and perspectives in bioactive coatings: What's new, what's coming. *ITBM-RBM* 2002 ; 23 : 317-325, editions scientifiques et medicales Elsevier SAS.
- [5] Steven M. Kurtz, John N. Devine: PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials* 28 (2007) 4845–4869.
- [6] Zhang G, Latour RA, Kennedy JM, Del Schutte H, Friedman RJ: Long-term compressive property durability of carbon fibre-reinforced polyetheretherketone composite in physiological saline. *Biomaterials* 1996;17(8):781–9.
- [7] Li HM, Fouracre RA, Given MJ, Banford HM, Wysocki S, Karolczak S: Effects on polyetheretherketone and polyethersulfone of electron and gamma irradiation. *Dielect Elect Insulation IEEE Trans* 1999;6(3):295–303.
- [8] Rae PJ, Brown EN, Orlor EB: The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response. *Polymer* 2007;48:598–615.
- [9] Dr Stuart Green, Carbon Fibre Reinforced Polyetheretherketone for Medical Implantable Devices - A Literature Review, Invibio.
- [10] Saiello S, Kenny J, Nicolais L.: Interface morphology of carbon fiber/PEEK composites. *J Mater Sci* 1990;25:3493–6.
- [11] A. Godara, D. Raabe, S. Green: The influence of sterilization processes on the micromechanical properties of carbon fiber-reinforced PEEK composites for bone implant applications. *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 209–220.
- [12] Wenz LM, Merritt K, Brown SA, Moet A, Steffee AD: In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. *J Biomed Mater Res* 1990;24(2):207–15.
- [13] Hunter A, Archer CW, Walker PS, Blunn GW: Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use. *Biomaterials* 1995;16:287–95.

- [14] Morrison C, Macnair R, MacDonald C, Wykman A, Goldie I, Grant MH: In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials* 1995;16(13):987–92.
- [15] Howling GI, Sakoda H, Antonarulajah A, Marrs H, Stewart TD, Appleyard S, et al.: Biological response to wear debris generated in carbon based composites as potential bearing surfaces for artificial hip joints. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2003;67(2):758–64.
- [16] Scotchford CA, Garle MJ, Batchelor J, Bradley J, Grant DM: Use of a novel carbon fibre composite material for the femoral stem component of a THR system: in vitro biological assessment. *Biomaterials* 2003;24(26):4871–9.
- [17] Karen B. Sagomyants, Marcus L. Jarman-Smith, John N. Devine, Michael S. Aronow, Gloria A. Gronowicz: The in vitro response of human osteoblasts to polyetheretherketone (PEEK) substrates compared to commercially pure titanium. *Biomaterials* 29 (2008) 1563e1572.
- [18] Williams DF, McNamara A, Turner RM: Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications. *J Mater Sci Lett* 1987;6:188.
- [19] Jockish KA, Brown SA, Bauer TW, Merritt K: Biological response to chopped-carbon-fiber-reinforced PEEK. *J Biomed Mater Res* 1992;26(2):133–46.
- [20] Dr. Stuart Green, Technical Manager, Invibio Ltd: In Vivo Biostability Study on a Polyaryletheretherketone Biomaterial.
- [21] Tullberg T. Failure of a carbon fiber implant. A case report. *Spine* 1998;23(16):1804-6.
- [22] Anneaux, B.L., Taylor, M.S., Shih, M. Fulton, L.K., and Shalaby, S.W., Histomorphometric evaluation of osseointegration of metallic and PEEK-based endosteal dental implants, *Trans. Soc. Biomater.*, 28,431, 2005.
- [23] Nicola Pace, Mario Marinelli, Stefania Spurio: Technical and Histologic Analysis of a Retrieved Carbon Fiber–Reinforced Poly-Ether-Ether-Ketone Composite Alumina-Bearing Liner 28 Months After Implantation. *The Journal of Arthroplasty* Vol. 23 No. 1 2008.
- [24] Stuart Green: Effects of Gamma Sterilisation on Implant Grade Polyetheretherketone. Invibio Ltd UK.
- [25] K Cartwright, J Devine: Investigation into the effect of Gamma Sterilisation (200kGy) and Accelerated ageing on the properties of PEEK-OPTIMA[®]. Invibio Ltd UK.
- [26] A. Wang, R. Lin, V. K. Polineni, A. Essner, C. Stark and J. H. Dumbleton: Carbon fiber reinforced polyetherether ketone composite as a bearing surface for total hip replacement. *Tribology International* Vol. 31, No. 11, pp. 661–667, 1998.
- [27] Dalla Pria P., L'accoppiamento ceramica-ceramica nella protesi d'anca, Lima-Lto.

- [28] A. Wang, V.K. Polineni, C. Stark, J.H. Dumbleton: Effect of femoral head surface roughness on the wear of ultrahigh molecular weight polyethylene acetabular cups. *The Journal of Arthroplasty*, Volume 13, Issue 6, September 1998, Pages 615-620
- [29] Polineni VK, Wang A, Essner A, Lin R, Chopra A, Stark C, et al.: Characterization of carbon fiber-reinforced PEEK composite for use as a bearing material in total hip replacements. West Conshohocken: ASTM; 1998.
- [30] A. Wang, R. Lin, C. Stark, J.H. Dumbleton: Suitability and limitations of carbon fiber reinforced PEEK composites as bearing surfaces for total joint replacements. *Wear* 225–229_1999.724–727.
- [31] Clarke IC, Manaka M, Green DD, Williams P, Pezzotti G, Kim YH, et al.: Current status of Zirconia used in total hip implants. *J Bone Jt Surg Am* 2003;85-A(Suppl. 4):73–84.
- [32] R.A. Brooks, E. Jones, A. Storer, N. Rushton: Biological evaluation of carbon-fibre-reinforced polybutyleneterephthalate (CFRPBT) employed in a novel acetabular cup: *Biomaterials* 25 (2004) 3429–3438.
- [33] Ahmed M. H. Latif, Aude Mehats, Martyn Elcocks, Neil Rushton, Richard E. Field, Eric Jones: Pre-clinical studies to validate the MITCH PCR™ Cup: a flexible and anatomically shaped acetabular component with novel bearing characteristics *J Mater Sci: Mater Med* DOI 10.1007/s10856-007-3256-6.
- [34] J. Paulo Davim, Nuno Marques, A. Monteiro Baptista, Effect of carbon fibre reinforcement in the frictional behaviour of Peek in a water lubricated environment, *Wear* 251 (2001) 1100–1104.
- [35] J. Paulo Davim, Rosária Cardoso, Effect of the reinforcement (carbon or glass fibres) on friction and wear behaviour of the PEEK against steel surface at long dry sliding, *Wear* 266 (2009) 795–799.
- [36] Iain R. Spears, Martin Pfeleiderer, Erich Schneider, Ekkehard Hille, Michael M. Morlock, The effect of interfacial parameters on cup-bone relative micromotions. A finite element investigation, *Journal of Biomechanics* 34 (2001) 113-120.
- [37] Dalstra, M., Huiskes, R., Odgaard, A., van Erning, L., 1993. Mechanical and textural properties of pelvic trabecular bone. *Journal of Biomechanics* 26, 522-535.
- [38] G. Dadsì, Laboux, R. Le Geros: Outcome and perspectives in bioactive coatings: What's new, what's coming. *ITBM-RBM* 2002 ; 23 : 317-325, editions scientifiques et medicales Elsevier SAS.

- [39] Jianhui Xie, Ben Li Luan, Jianfeng Wang, Xing Yang Liu, Cecil Rorabeck, Robert Bourne: Novel hydroxyapatite coating on new porous titanium and titanium-HDPE composite for hip implant. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2960–2968.
- [40] Stefania Vedova, Pierfrancesco Robotti, Andrea Fabbri, Dario Zeni, Matteo D’Amato, Bernardo Monelli: Effects of Plasma Spray coating HA process onto mechanical properties of PEEK and Carbon Fiber-Reinforced PEEK. Eurocoating S.p.A., Via al Dos de la Roda 60, 38057 Cirè di Pergine, Trento, Italy.
- [41] D. M. Devine, L. P. Bouré, J. Hahn, A. Pearce, E. Schneider, R. Wieling, R. G. Richards, S. G. Pearce: Coating of Carbon Fibre Reinforced PEEK Implants with Titanium by Vapour Plasma Spray for Improved Bone Apposition. Research Institute, Davos, Switzerland; Icotec, Altstätten, Switzerland.
- [42] Nicola Petrone. Materiale didattico. Università degli Studi di Padova.
- [43] Turner C.H., Burr D.B.: “Basic biomechanical properties measurement of bone: a tutorial”, *Bone*; 1993, cap.14, pp.595-606.
- [44] Kapandji: *Fisiologia Articolare*. Tre Volumi, Monduzzi Editore, 2003.

RINGRAZIAMENTI

Desidero innanzitutto ringraziare gli ing. Paolo Dalla Pria e Alessandro Facchini per avermi dato la possibilità di intraprendere questa nuova ed utile esperienza dal punto di vista professionale e umano all'interno dell'azienda Lima Lto-Spa.

Un grazie particolare lo rivolgo al mio tutor, dott. Luca Giorgini, e agli ing. Fausto Sbaiz e Matteo Boccalon per il prezioso e continuo supporto offertomi nel corso dell'intero lavoro, e a tutti i colleghi dell'ufficio tecnico che mi hanno permesso di trascorrere questi sette mesi in un clima di amicizia e collaborazione.

Voglio inoltre porgere un ringraziamento al prof. Piero Pavan per avermi concesso l'importante opportunità al termine della mia carriera universitaria di svolgere questo tirocinio.

Un grazie di cuore va ai miei genitori, per i loro sacrifici che mi hanno permesso di portare a termine il percorso di studi lontano da casa, e a Chiara per l'affetto e il sostegno che mi ha dimostrato fin dal primo giorno facendomi sempre sentire la sua presenza... grazie, doveva andare così.

Infine ringrazio tutti gli inseparabili amici di Udine per l'amicizia dimostratami fin dai primi anni di vita e i bellissimi momenti trascorsi insieme.

Grazie...