

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS PARA MEJORAR LA ADHESIÓN DE PRÓTESIS DE CADERAS (*)

Roberto J. J. Williams, Sergio A. Pellice, Diana P. Fasce

Palabras clave: adhesivos para prótesis, recubrimientos híbridos, recubrimientos epoxi-silano, resistencia adhesiva

El despegue parcial del cemento acrílico usado en la fijación del vástago metálico de prótesis de caderas, en la interfase con el metal, es la causa inicial de la falla de la prótesis y de la necesidad de una nueva operación para su reemplazo. En este trabajo se muestra como se puede lograr una mejora significativa de la resistencia adhesiva de esta interfase usando un recubrimiento bicapa sobre el vástago metálico. La primera capa está basada en un recubrimiento híbrido epoxi-silano que permite hacer uso de la excelente adhesión de un recubrimiento epoxi sobre un sustrato metálico al tiempo que aporta grupos alcoxilano que permiten la unión covalente con la siguiente capa. La segunda capa está basada en una formulación híbrida orgánico-inorgánica sintetizada usando una técnica sol-gel. Esta capa se une en forma covalente a la primera capa a través de grupos silanol y aporta grupos C=C que permiten lograr uniones covalentes con el cemento acrílico. Placas de acero inoxidable (AISI 304L) fueron recubiertas en forma sucesiva por ambas capas (espesor de 700 nm por capa), usando un proceso de recubrimiento por inmersión. Pares de placas con y sin el recubrimiento desarrollado fueron pegadas usando un cemento acrílico comercial usado para la fijación de prótesis de caderas (espesor = 0.55 mm). Se utilizó una geometría adecuada para ensayos de adherencia en corte (lap-shear strength test). La resistencia en corte se incrementó de 3.4 ± 1.5 MPa para las placas sin recubrimiento hasta 9.7 ± 1.5 MPa para las placas recubiertas con el sistema bicapa. El examen de la superficie de fractura mostró despegue del cemento acrílico en las zonas de contorno y desgarro del propio recubrimiento en la zona central de la junta.

Keywords: bone cement, hybrid coatings, epoxy-silane coatings, adhesive strength

Abstract

Debonding of the metal stem-bone cement interface is the initial event of loosening in cemented hip prostheses. The adhesive strength between metal stem and bone cement was improved using a bilayer coating. The first layer was based on an epoxy/silane hybrid material to make use of the excellent adhesion of epoxies to metals and to provide alcoxysilane groups for the covalent bonding to the next coating. The second layer was based on an organic-inorganic hybrid formulation synthesized using a sol-gel technique. This layer provided silanol groups to react with the alcoxysilane groups of the first layer and C=C unsaturations to produce covalent bonds with the bone cement. Stainless steel (AISI 304L) plaques were successively coated with both layers (about 700 nm per layer), using a dip coating process. Both coated and uncoated plaques were

* Conferencia dictada por el Dr. Roberto J. J. Williams con motivo de su incorporación como Académico Correspondiente en Mar del Plata.

bonded with a 0.55-mm thickness of bone cement, using the standard geometry to perform single lap-shear strength tests. The average lap-shear strength increased from 3.4 ± 1.5 MPa for the uncoated metals to 9.7 ± 1.5 MPa for the plaques coated with the bilayer system. The fracture surface revealed debonding of the bone cement from the coating in the boundary regions and stretching and failure of the coating in the central part of the joint.

1. INTRODUCCIÓN

La adhesión de un material adhesivo a un sustrato es un fenómeno de superficie que depende de las interacciones físicas, enlaces químicos, o una combinación de ambos. La adhesión entre materiales de características muy diferentes puede mejorarse mediante un tratamiento superficial del sustrato. Esta situación se presenta en la unión adhesiva entre el vástago metálico de una prótesis de cadera y el cemento acrílico usado para adherirla al hueso (Figura 1). Los metales utilizados pueden ser acero inoxidable o aleaciones de cobalto, cromo y titanio. El adhesivo es un cemento acrílico, que polimeriza a la temperatura corporal del paciente fijando el vástago metálico al hueso. De este modo, el cemento queda adherido al vástago de la prótesis y a la pared interior de la cavidad del hueso.



Figura 1. Ubicación de la prótesis de cadera dentro del hueso del fémur.

Las prótesis cementadas pueden presentar falla adhesiva tanto entre el cemento y el hueso como entre el cemento y el metal de la prótesis. Estas fallas dan origen al aflojamiento de la prótesis y a la necesidad de una nueva intervención quirúrgica para fijarla nuevamente. Las causas de la falla adhesiva han sido objeto de numerosos estudios. Estos han confirmado que la falla inicial ocurre en la interfase metal- adhesivo (Anthony et al., 1990; Jasty et al, 1990, 1991). Por consiguiente, el problema de mejorar la adherencia debe focalizarse primordialmente en esta interfase.

Distintos trabajos han mostrado que la adherencia del cemento acrílico al vástago metálico puede mejorarse recubriendo el vástago metálico con una capa de sílice (SiO_2), aplicada por deposición desde fase vapor o por una técnica sol-gel, y aplicando luego un segundo recubrimiento capaz de unirse a los grupos silanol (SiOH) presentes en la sílice y conteniendo grupos $\text{C}=\text{C}$, capaces de unirse covalentemente al cemento acrílico durante su polimerización en el cuerpo (Caeg et al., 1990; Yerby et al., 2000; Fischer et al., 2001). La segunda capa es un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico, formulado en forma tal de actuar como un material de acoplamiento entre el recubrimiento de sílice y el adhesivo acrílico. Si bien todos estos trabajos muestran mejoras en la adherencia, subsiste el problema de la propia adherencia del recubrimiento de sílice a la superficie metálica. El problema a resolver es como reemplazar la capa de sílice por un recubrimiento de mejor adhesión a la superficie metálica y que presente grupos silanol o alcoxisilano en su estructura capaces de unirse en forma covalente a la

segunda capa, transmitiendo la adhesión química desde la superficie del metal hasta el cemento acrílico. La propuesta fue desarrollar un recubrimiento epoxi-silano aprovechando la excelente adherencia de las resinas epoxi sobre sustratos metálicos y conteniendo los grupos químicos deseados para su unión a la segunda capa de recubrimiento.

El esquema de adhesión en esta interfase se ilustra en la Figura 2. El recubrimiento epoxi (DGEBA-DAS) permite lograr una correcta adhesión con el metal y con la segunda capa (TEOS-□MPS-HEMA). Está última permite producir una unión química covalente con el cemento acrílico.

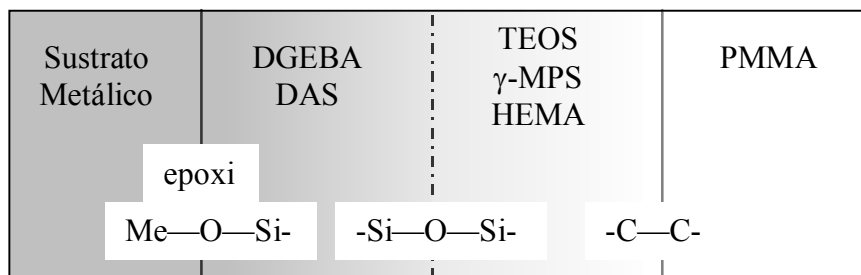


Figura 1. Esquema del recubrimiento bicapa propuesto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales. Las placas de acero (AISI 304L) (110x25x1.45 mm) fueron desengrasadas con un detergente comercial y limpiadas con propanol en un baño de ultrasonido. El cemento acrílico comercial se basa en un material en polvo y un líquido. Se emplean 2 partes en peso del material en polvo por una parte en peso del líquido. El material en polvo contiene 87.6 % de polimetilmetacrilato (PMMA), 10 % de sulfato de bario y 2.4 % de peróxido de benzoilo, que actúa como iniciador de la polimerización de la parte líquida. El líquido es metilmetacrilato (98.8 %) y N,N-dimetil-p-toluidina (1.2 %), que actúa como catalizador de la descomposición del iniciador a temperatura ambiente. La mezcla del polvo y el líquido inicia la reacción de polimerización. La aplicación de la pasta en la cavidad ósea y la inserción de la prótesis deben realizarse en forma relativamente rápida, compatible con la velocidad de fraguado del cemento.

La formulación usada para la preparación de la primera capa (recubrimiento epoxi) se basó en la reacción de DAS (N-[3-(trimetoxisilil)propil]-etilendiamina, Dow Corning) con una resina epoxi derivada de diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, Ciba MY790).

La formulación utilizada para preparar la segunda capa (capa de acoplamiento) se basó en 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA, Aldrich 97%), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (□-MPS, ABCR 98 %), y tetraetoxisilano (TEOS, ABCR 98 %). Como solvente se empleó isopropanol y el catalizador usado para la policondensación fue una solución 0.1 N de ácido nítrico. La polimerización parcial de los grupos C=C presentes en HEMA y en □-MPS se realizó empleando 2,2'-azobis (isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador.

2.2 Recubrimiento epoxi. Una formulación no estequiométrica de DGEBA (0.75 moles) y DAS (2 moles) fue reaccionada a 50 °C durante 3 h hasta alcanzar una conversión prácticamente completa de los grupos epoxi presentes en defecto respecto a la estequiometría. La cantidad de DGEBA faltante (2.25 moles) fue agregada en una segunda etapa y el producto fue disuelto en tetrahidrofurano (THF), para dar una solución al 15 % en peso.

Los recubrimientos sobre las placas de acero inoxidable se obtuvieron mediante el método de inmersión. La velocidad de extracción utilizada fue de 25 cm/min, de modo de lograr un espesor de recubrimiento comprendido entre 600 y 800 nm. Una vez extraídas del baño de inmersión, las placas fueron rápidamente introducidas en una estufa a 120 °C para producir el curado de la resina epoxi, durante 1 h. Durante el almacenamiento posterior a temperatura ambiente, los grupos metoxisilano presentes en el recubrimiento son parcialmente hidrolizados a grupos SiOH por efectos de la humedad ambiente. Tanto los grupos metoxisilano iniciales como los grupos SiOH producidos por su hidrólisis permiten la unión química con grupos similares presentes en la segunda capa de recubrimiento.

2.2 Segunda capa de recubrimiento. En una primera etapa se realizó la hidrólisis y condensación de los grupos alcoxisilano presentes en TEOS y en γ -MPS. Se usó una solución de estos reactivos en isopropanol, usando ácido nítrico 0.1 como catalizador y una relación molar TEOS/ γ -MPS/H₂O = 6/1/13.5. La concentración de la solución fue de 0.15 g SiO₂/cm³ y la reacción se produjo durante 3 h a 50 °C. En una segunda etapa se agregó HEMA (3 moles) y AIBN (0.04 moles) y una cantidad adicional de isopropanol para llevar la solución a una concentración de 0.04 g SiO₂/cm³. La co-polimerización parcial de los grupos C=C presentes en HEMA y en γ -MPS se llevó a cabo a 65 °C durante 5 h, produciendo el consumo de un 25 % de los grupos C=C iniciales. La formulación resultante contiene grupos silanol libres para su unión con la primera capa del recubrimiento y grupos C=C para producir la unión química con el cemento acrílico.

Las placas de acero inoxidable que habían sido recubiertas con la primera capa (epoxi) fueron sumergidas en esta solución y extraídas a 25 cm/min para generar una segunda capa de un espesor similar a la primera (del orden de los 700 nm). Se observó una excelente adhesión entre ambas capas, originando un recubrimiento global transparente y uniforme sobre las placas de acero.

2.3 Preparación de las juntas para los ensayos de resistencia adhesiva. Las probetas para los ensayos de adhesión se prepararon con las dimensiones requeridas por la Norma ASTM D 3164–92a a partir de las chapas de acero AISI 304L. Se prepararon probetas con las placas de acero con y sin el recubrimiento bicapa (5 probetas de cada tipo). La configuración de las juntas se muestra en la Figura 3.

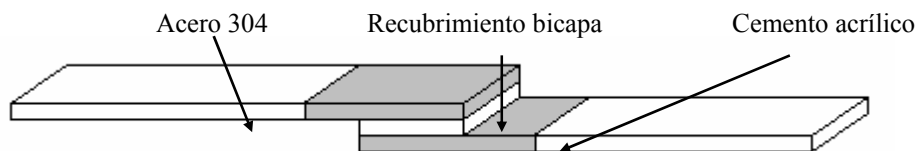


Figura 3. Configuración de probetas para determinación de la resistencia a la adhesión.

Las chapas de acero se unieron con el cemento acrílico comercial, sujetándolas con pinzas y separadores de modo de asegurar un espesor uniforme del adhesivo, ~550 μ m, y el paralelismo necesario. El área de solapamiento fue de 25 x 15 mm. Posteriormente se calentaron en estufa a 37 °C durante 7 días

antes del ensayo mecánico. La temperatura seleccionada corresponde a la temperatura corporal para las condiciones de un implante.

2.4 Resistencia a la adhesión. Los ensayos mecánicos se realizaron con una máquina universal de ensayos Instron 4467 provista de una celda de carga de 30 kN. Las probetas se solicitaron en modo de tracción con una velocidad de travesa de 1,27 mm/min y a 20 °C. El valor de resistencia de adhesión se calcula como el máximo de carga del registro carga-desplazamiento dividido por el área de adhesión. Las superficies de fractura fueron inspeccionadas para observar el tipo de falla producido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos de tracción realizados sobre los dos tipos de junta mostraron que la resistencia adhesiva se incrementó en un factor próximo a tres al usar las placas metálicas con el recubrimiento bicapa. Los valores de resistencia adhesiva fueron de 3.4 ± 1.5 MPa para las placas sin recubrir y 9.7 ± 1.5 MPa para las placas con el recubrimiento bicapa. El factor de mejora en la adhesión es muy superior a los valores obtenidos usando una primera capa de sílice en lugar del recubrimiento epoxi-silano desarrollado.

En la Figura 4 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de tensión de corte / desplazamiento para una probeta sin recubrimiento y otra con el recubrimiento bicapa. En el caso de la probeta sin recubrir, la velocidad de aumento de carga (derivada de la carga respecto al desplazamiento) es aproximadamente constante en el período inicial y luego disminuye paulatinamente hasta la ruptura de la junta. En el caso de la probeta con el recubrimiento bicapa, el período de disminución de la derivada se extiende a mayores desplazamientos hasta alcanzar un punto en que la probeta comienza a tomar carga nuevamente con una mayor derivada hasta producir su ruptura.

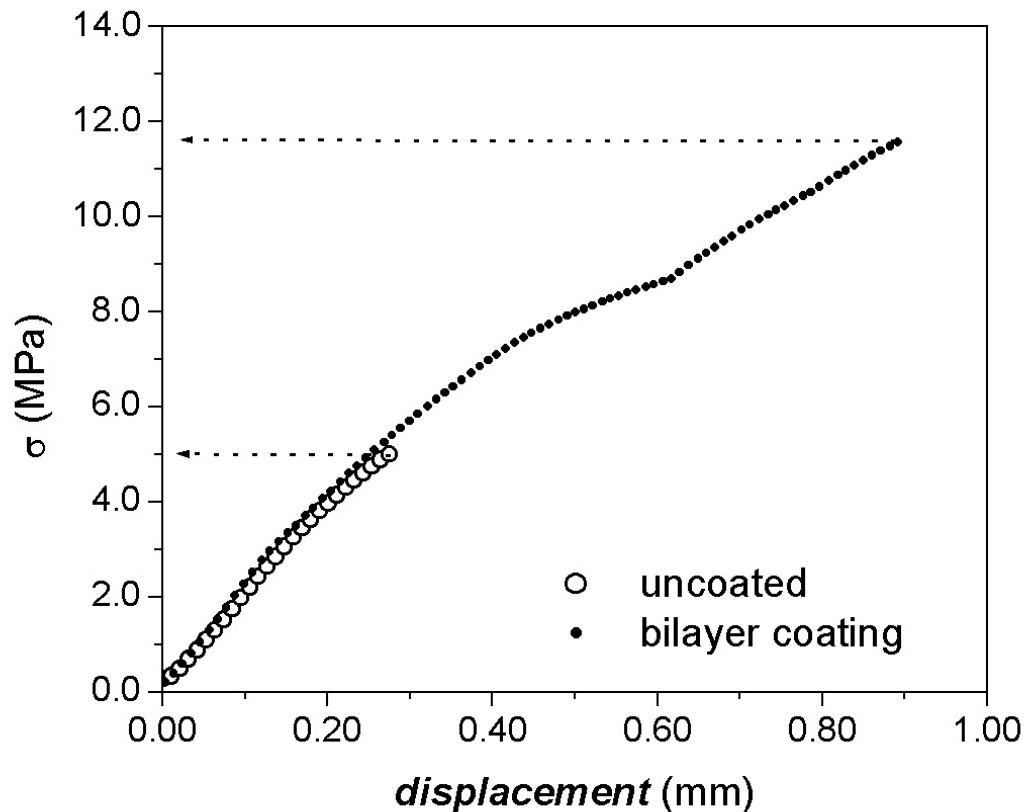


Figura 4. Curvas de tensión de corte en función del desplazamiento para el caso de una probeta sin recubrimiento y otra con el recubrimiento bicapa.

Se realizó una observación visual de las fallas de adhesión en ambos casos. En el caso de las probetas sin recubrimiento la falla fue adhesiva en la interfase cemento acrílico-metal, mostrando la baja efectividad de los cementos acrílicos para fijar prótesis metálicas. En el caso de las probetas con el recubrimiento bicapa se observó una superficie de fractura donde existen tres zonas con modos de falla bien diferenciados (Figura 5): (1) zona exterior con falla cohesiva/adhesiva del cemento acrílico, (2) zona de desgarro del recubrimiento y (3) zona de propagación rápida de la falla producida hasta el despegue de las placas.

La configuración de las probetas utilizadas ocasiona que las mayores tensiones se produzcan en el contorno de la junta (Pereira y de Morais, 2003), con lo cual la falla adhesiva comienza en la zona 1. El modo de falla observado es mayoritariamente adhesivo con una pequeña componente cohesiva del cemento acrílico. En la placa de acero recubierto quedan partículas del cemento adheridas a la superficie. A medida que la probeta va recibiendo carga, la falla adhesiva se propaga en la región 1 hasta que se produce un mecanismo de anclaje en la parte central de la probeta, probablemente originado en la distribución de tensiones en la junta (mayor en la periferia y menor en el centro). A partir de este punto aumenta la derivada de la carga respecto al desplazamiento atribuido al mecanismo vinculado con el desgarro del recubrimiento (región 2). Finalmente se produce una propagación catastrófica de la falla y un rápido despegue de la junta (región 3). Es importante señalar que

este comportamiento en las curvas tensión/desplazamiento se observó en todas las probetas preparadas con el sistema bicapa.

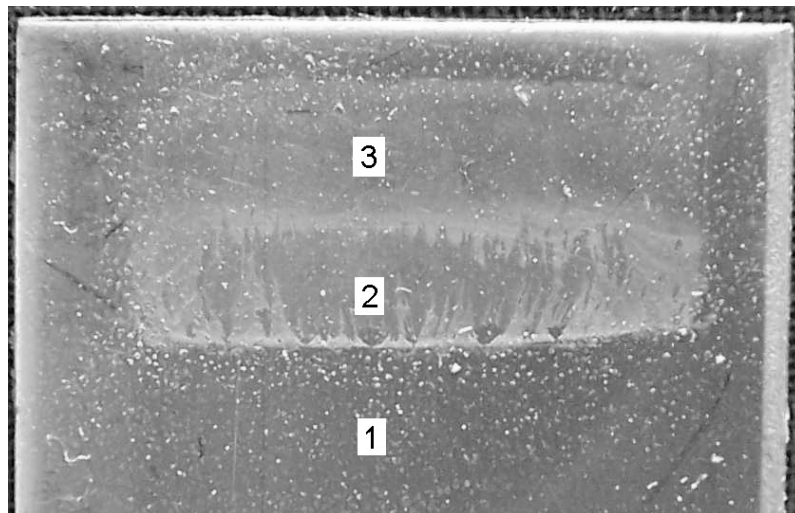


Figura 5. Fotografía de la superficie de falla de una probeta de adhesión con el recubrimiento bicapa.

Cabe destacar que este desarrollo preliminar presenta posibilidades de optimización para lograr aún un mayor aumento de la resistencia a la adhesión. En particular, la formulación usada para la segunda capa puede ser variada en amplios rangos con el objeto de lograr una mejor adhesión con el cemento acrílico comercial, que parece ser el origen de la falla (zona 1). Una menor cantidad de TEOS y una mayor cantidad de γ -MPS y HEMA, conducirían a una mayor concentración de grupos C=C y a un incremento en la concentración de uniones covalentes con el cemento acrílico.

El desarrollo futuro de estos recubrimientos requerirá realizar otro tipo de ensayos como el estudio de la variación de la resistencia a la adhesión después de la inmersión prolongada de las juntas en solución salina, ensayos de resistencia a la fatiga y ensayos in-vivo en animales. Los resultados preliminares reportados en este trabajo resultan alentadores para proseguir el desarrollo con vistas a la aplicación práctica.

4. CONCLUSIONES

La resistencia adhesiva de la interfase entre el vástago metálico de una prótesis y un cemento acrílico comercial fue mejorada en un factor próximo a 3 mediante el empleo de un recubrimiento bicapa sobre el vástago metálico. La primera capa se obtuvo a partir de una formulación epoxi-silano aprovechando la excelente adhesión de las resinas epoxi sobre superficies metálicas y la posibilidad de unirse a una segunda capa por los grupos silanol originados. La segunda capa contiene grupos químicos que permiten el acoplamiento con la primera capa y con el cemento acrílico. El espesor total de ambas capas es de

aproximadamente 1.4 μ m. El uso práctico de las formulaciones desarrolladas o de las que resulten de su optimización, requeriría que el fabricante de las prótesis realice este recubrimiento previo a su comercialización. Esto permitiría mantener las mismas condiciones en la práctica hospitalaria y no requeriría de cambio alguno en los cementos acrílicos usados habitualmente para estos fines.

Agradecimientos

Roberto Williams, Profesor Titular con Dedicación Exclusiva en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata e Investigador Superior del CONICET; Sergio Pellice, becario del CONICET y Diana Fasce, Profesional Principal del CONICET agradecen la ayuda financiera de las instituciones a las que pertenecen así como la de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica a través del PICT03-14738.

Bibliografía

Anthony PP, Gie GA, Ling RSM, Howie CR. Localised endosteal bone lysis in relation to the femoral components of cemented total hip arthroplasties. *J Bone Joint Surg* 1990;72:971-979.

Caeg C, Leinfelder KF, Lacefield WR, Bell W. Effectiveness of a method used in bonding resins to metal. *J Prosthet Dent* 1990;64:37-41.

Fischer H, Wirtz DC, Weber M, Neuss M, Niethard FU, Marx R. Improvement of the long-term adhesive strength between metal stem and polymethylmethacrylate bone cement by a silica/silane interlayer system. *J Biomed Mater Res* 2001;57:413-418.

Jasty M, Maloney WJ, Bragdon CR, Haire T, Harris WH. Histomorphological studies of the long-term skeletal responses to well fixed cemented femoral components. *J Bone Joint Surg* 1990;72:1220-1229.

Jasty M, Maloney WJ, Bragdon CR, O'Connor DO, Haire T, Harris WH. The initiation of failure in cemented femoral components of hip arthroplasties. *J Bone Joint Surg* 1991;73:551-558.

Pereira AB, de Morais AB. Strength of adhesively bonded stainless steel joints. *Int J Adhes Adhes* 2003;23:315-322.

Yerby SA, Paal AF, Young PM, Beaupré GS, Ohashi KL, Goodman SB. The effect of a silane coupling agent on the bond strength of bone cement and cobalt-chrome alloy. *J Biomed Mater Res* 2000;49:127-133.