

BIOMATERIALI COMPOSITI

Definizione

Si definiscono **materiali compositi** i materiali che, su scala microscopica o macroscopica, contengono due o più componenti o fasi costituenti

Il termine *compositi* è generalmente riservato ai materiali nei quali **le fasi sono separate su una scala maggiore di quella atomica** e nei quali **le proprietà caratteristiche risultano significativamente diverse rispetto a quelle di un materiale omogeneo**

Secondo questa definizione sono considerati materiali compositi la vetroresina, e le plastiche rinforzate in genere, ed i tessuti biologici; non sono invece considerati materiali compositi l'acciaio e le leghe

La grande importanza e diffusione dei materiali compositi è motivata dal fatto che essi possono fornire **prestazioni migliori rispetto a quelle dei materiali omogenei**

I materiali compositi si differenziano da questi ultimi in quanto offrono la possibilità di esercitare un **notevole controllo sulle proprietà macroscopiche e quindi di pilotarle verso le caratteristiche desiderate**

Per queste ragioni, i materiali compositi rivestono grandissima importanza tecnologica, industriale ed applicativa

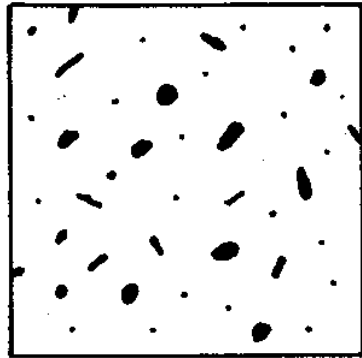
Anche i **tessuti biologici**, in quanto formati da cellule e dalla matrice extracellulare, possono essere considerati come materiali compositi: **in realtà, è stata proprio la scoperta della struttura dei tessuti biologici a suggerire la fabbricazione dei compositi**

Il **tessuto osseo**, ad esempio, è formato dagli osteociti e dalla matrice intercellulare, costituita da una parte fibrosa e da una componente interfibrillare amorfa e per la rimanente parte da una importante componente inorganica

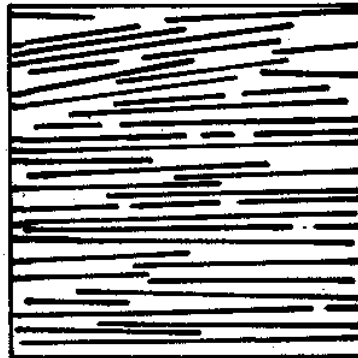
Le proprietà dei materiali compositi dipendono in modo particolare dalla **forma** e dalla **disposizione** delle componenti disomogenee incluse nella matrice; esse sono anche funzione della **frazione di volume occupato** e delle **caratteristiche delle interfacce** che si creano tra i diversi componenti

Le **inclusioni disomogenee** possono essere classificate in base alla loro microstruttura e alle dimensioni in:

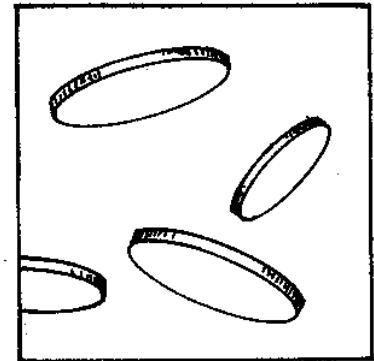
- ❑ **particelle**: elementi privi di sviluppo preferenziale in una direzione;
- ❑ **fibre**: elementi sviluppati secondo una direzione preferenziale;
- ❑ **lamine** o **lastre**: elementi a sviluppo bidimensionale



particelle



fibres



lamelle

Anche la morfologia delle inclusioni può variare; esse possono essere, infatti, **sferiche, ellissoidali, poliedriche o irregolari**

Nei **solidi cellulari**, detti comunemente **schiume** (*foam*), le inclusioni sono rappresentate da spazi vuoti, denominati celle, che possono essere aperte o chiuse e, eventualmente, riempite di aria o liquidi

In ciascuno di questi tipi di struttura si possono ulteriormente distinguere inclusioni orientate in modo casuale oppure ordinato.

Queste classificazioni sono importanti in quanto influiscono, in modo determinante, sulle proprietà meccaniche del materiale

I materiali compositi anisotropi presentano caratteristiche superiori a quelle dei materiali compositi isotropi: **il miglioramento delle proprietà in una direzione viene infatti ottenuto a scapito delle proprietà in altre direzioni**

È pertanto opportuno usare materiali compositi anisotropi solamente quando sia nota la direzione di applicazione della tensione

Per quanto riguarda i materiali solidi cellulari, il punto critico consiste nel fatto che **la densità relativa influenza drammaticamente la durezza e la rigidezza del materiale**

L'osso, ad esempio, è un solido cellulare naturale ed è interessante paragonare la sua resistenza, determinabile sperimentalmente, con quella di una schiuma a celle aperte in funzione della densità

Benché l'osso si comporti talora come una normale schiuma a celle aperte, esistono tuttavia configurazioni ossee che possono comportarsi in modo diverso

La resistenza dei materiali compositi dipende anche dalla fragilità o dalla duttilità delle inclusioni e della matrice

Il cedimento di compositi fibrosi può infatti essere causato da **deformazioni, espansioni o scollamento delle fibre** oppure dalla **rottura delle fibre o della matrice**

Mentre i compositi con fibre unidirezionali possono essere molto resistenti alla trazione longitudinale, essi risultano più deboli della sola matrice quando vengono sottoposti a carichi laterali, a causa delle tensioni che si concentrano attorno alle fibre

Pertanto, in molte applicazioni, vengono usati compositi rinforzati con fibre corte

Questi materiali, anche se sono meno resistenti di quelli dotati di fibra continua, possono essere preparati in modo economico attraverso processi di stampaggio a iniezione o per polimerizzazione *in situ*

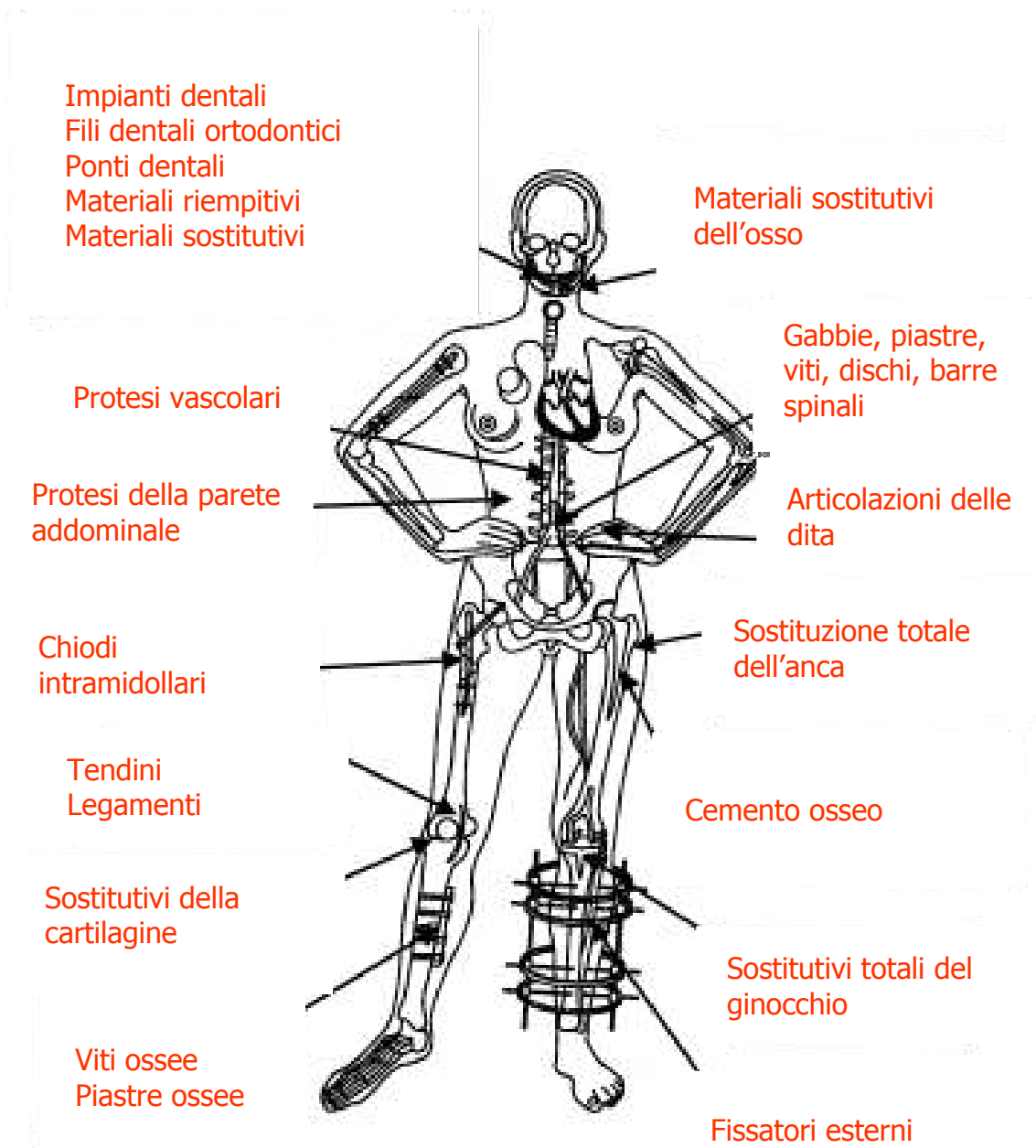
La scelta della **lunghezza ottimale della fibra** è un fattore critico per migliorare la resistenza del materiale, dal momento che la fuoriuscita della fibra dal materiale rappresenta il più comune meccanismo di frattura

Applicazioni biomediche di compositi polimerici

I materiali compositi polimerici offrono una serie di vantaggi rispetto ai materiali omogenei; tuttavia, quando li si voglia utilizzare come biomateriali, è necessario che **ogni componente del composito sia biocompatibile** e che l'interfaccia tra i diversi costituenti **non costituisca un punto particolarmente debole rispetto all'attacco da parte dei fluidi biologici** con i quali viene a contatto

In generale, le applicazioni biomediche di materiali compositi sono numerosissime ed interessano in particolare: **riempitivi** per protesi odontoiatriche, **protesi porose** in generale e **protesi ortopediche**

Particolarmente interessanti risultano i **compositi polimerici**, impiegati per moltissimi scopi: impianti dentali, protesi addominali, chiodi ortopedici, tendini artificiali, cartilagine ricostruita, viti e piastre ossee, fissatori esterni, cementi ossei, ...



Impianti dentali
Fili dentali ortodontici
Ponti dentali
Materiali riempitivi
Materiali sostitutivi

Materiali sostitutivi
dell'osso

Protesi vascolari

Gabbie, piastre,
viti, dischi, barre
spinali

Protesi della parete
addominale

Articolazioni delle
dita

Chiodi
intramidollari

Sostituzione totale
dell'anca

Tendini
Legamenti

Cemento osseo

Sostitutivi della
cartilagine

Sostitutivi totali del
ginocchio

Viti ossee
Piastre ossee

Fissatori esterni

Il principale vantaggio dei materiali polimerici compositi, che ne giustifica l'ampio utilizzo, è dovuto alla enorme varietà di composizioni, proprietà, morfologia (solidi, fibre, tessuti, film, gel,...) nei quali possono essere prodotti, resi disponibili in forme e strutture complesse proprio come i materiali polimerici

I polimerici compositi hanno però proprietà meccaniche estremamente migliori, dal momento che **possono riprodurre quelle dei tessuti biologici**

Hard tissue	Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)
Cortical bone (longitudinal direction)	17.7	133
Cortical bone (transverse direction)	12.8	52
Cancellous bone	0.4	7.4
Enamel	84.3	10
Dentine	11.0	39.3

Soft tissue	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)
Articular cartilage	10.5	27.5
Fibrocartilage	159.1	10.4
Ligament	303.0	29.5
Tendon	401.5	46.5
Skin	0.1–0.2	7.6
Arterial tissue (longitudinal direction)		0.1
Arterial tissue (transverse direction)		1.1
Intraocular lens	5.6	2.3

Proprietà meccaniche dei tessuti duri e tessuti molli

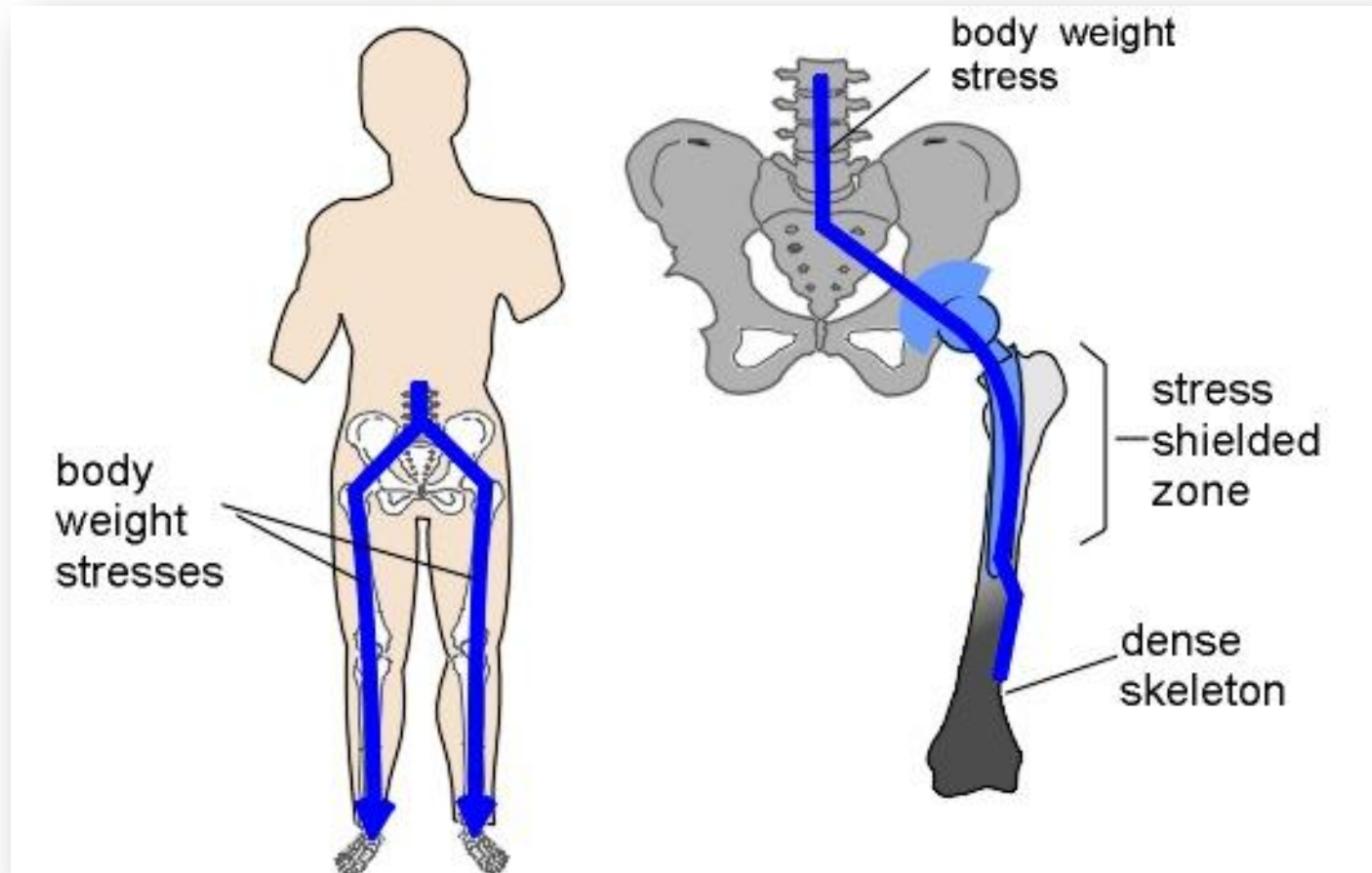
Material	Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
Metal alloys		
Stainless steel	190	586
Co–Cr alloy	210	1085
Ti-alloy	116	965
Amalgam	30	58
Ceramics		
Alumina	380	300
Zirconia	220	820
Bioglass	35	42
Hydroxyapatite	95	50

Material	Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
Polyethylene (PE)	0.88	35
Polyurethane (PU)	0.02	35
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	0.5	27.5
Polyacetal (PA)	2.1	67
Polymethylmethacrylate (PMMA)	2.55	59
Polyethylene terephthalate (PET)	2.85	61
Polyetheretherketone (PEEK)	8.3	139
Silicone rubber (SR)	0.008	7.6
Polysulfone (PS)	2.65	75

Proprietà meccaniche di biomateriali metalli, ceramici e polimerici

Un problema concreto che si pone nell'utilizzo di metalli e ceramici in ortopedia, è che il loro modulo elastico risulta 10-20 volte superiore a quello del tessuto duro; si verifica una discordanza tra la rigidità dell'osso e quella dell'impianto

In queste condizioni, caricando contemporaneamente osso e impianto, poiché la quantità di stress meccanico supportata è correlata alla rigidità del mezzo, **l'osso non risulta adeguatamente caricato in rapporto all'impianto: si genera il cosiddetto fenomeno di *stress shielding* (protezione da stress)**



<i>Cause</i>	<i>Numero pazienti</i>	<i>%</i>
Mobilizzazione asettica	3846	79
Infezione	472	9,7
Errore di tecnica	285	5,9
Lussazione	117	2,4
Rottura stelo	50	1
Dolore	21	0,4
Altre cause	77	1,6

Tab.2.1. Incidenza delle cause di fallimento dell'impianto protesico primario su 4858 revisioni

Lo *stress shielding* influisce sul rimodellamento osseo e sulla guarigione, conducendo ad un aumento anomalo della porosità dell'osso (atrofia ossea)

Per prevenire questo effetto, occorre inserire impianti di rigidità comparabile a quella del tessuto ospite; facendo ricorso a materiali di rigidità inferiore ai metalli o ai ceramici, quali sono i polimerici, non si migliorano le cose dal momento che essi possiedono una resistenza meccanica inadeguata

I materiali polimerici compositi uniscono ad un basso valore del modulo elastico una elevata resistenza meccanica e quindi si configurano come **biomateriali ideali** per applicazioni ortopediche

Inoltre, potendo controllare la frazione volumetrica e la disposizione locale delle fibre di rinforzo all'interno del composito, le proprietà e la forma dell'impianto vengono realizzate “su misura” per adattarsi alle condizioni meccaniche e fisiologiche del tessuto ospite

Altre ragioni che inducono alla scelta dei compositi polimerici sono dovute a:

- ✓ **assenza di corrosione**
- ✓ **assenza degli effetti della fatica**
- ✓ **assenza di rilascio di ioni**, che potrebbero indurre la perdita dell'impianto e reazioni indesiderate di varia natura nell'organismo
- ✓ **resistenza alla frattura** più elevata dei ceramici

Metalli, leghe metalliche e ceramici sono radio-opachi; i compositi polimerici sono compatibili con le più moderne tecniche diagnostiche (CT e NMR)

Applicazioni per i tessuti duri

Riparazione di fratture

Esistono diverse tipologie di fratture che vengono trattate (ridotte) secondo due procedure fondamentali:

- fissaggio interno
- fissaggio esterno

Queste procedure si differenziano sostanzialmente per la necessità o meno di esporre chirurgicamente il sito di frattura

Fissaggio esterno

L'approccio consiste nel tenere allineati i frammenti ossei mediante diversi mezzi: stecche, stampi, apparecchi e fissatori esterni

Il materiale tradizionalmente utilizzato per la modellazione dello stampo è un composito formato da fibre di cotone in una matrice di gesso

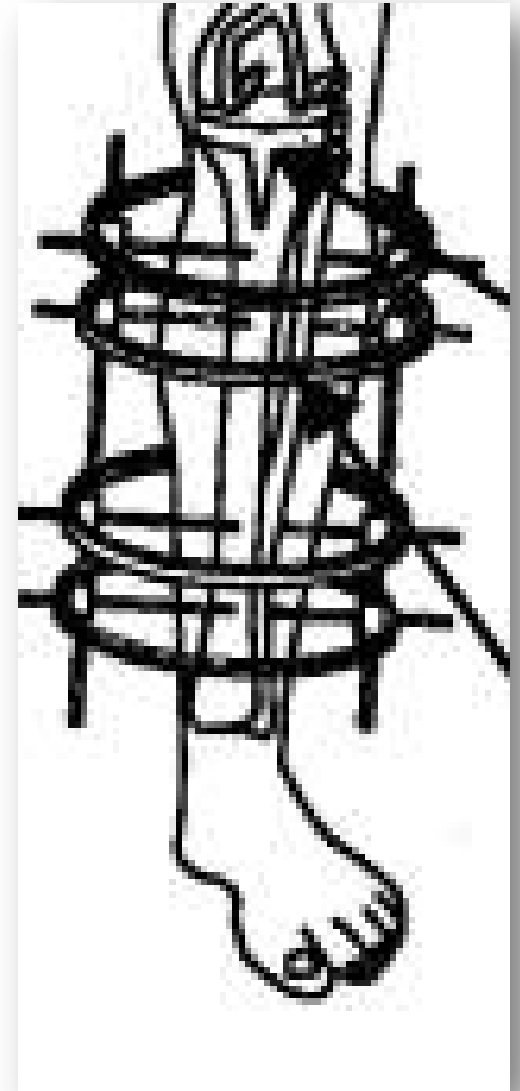
Gli svantaggi di questo tipo di materiale sono evidenti: peso elevato, scarsa resistenza all'acqua, basso modulo elastico e ridotta resistenza, radio-opacità, lunghi tempi di attesa prima di sostenere carichi

Di recente stanno prendendo piede stampi realizzati con tessuti contenenti fibre di vetro e di poliestere, e poliuretani

Un materiale ideale dovrebbe essere infatti facilmente maneggiabile, di peso contenuto, facilmente adattabile alla forma anatomica, forte, rigido, resistente all'acqua, radio-lucente, facilmente removibile e possibilmente permeabile alla ventilazione

I fissatori esterni tipo *Kirschner*, dovendo garantire assoluta stabilità, erano realizzati in acciaio inossidabile, con caratteristiche di rigidezza e resistenza: questo materiale risulta però pesante e poco confortevole per il paziente che deve mantenerlo per diversi mesi

Di recente, sono stati proposti fissatori esterni in fibra di carbonio e resine epossidiche, il cui successo è favorito dal peso contenuto e dalle proprietà meccaniche sufficienti



Fissaggio interno

L'approccio consiste nel tenere accoppiati i frammenti ossei mediante impianti quali: fili, viti, piastre e chiodi ortopedici

Il principale problema nella scelta del biomateriale per la costruzione delle piastre è, come detto, legato al fenomeno del *stress shielding*: se l'osso non guarisce in modo opportuno, è esposto al rischio di una nuova frattura a seguito della rimozione della piastra

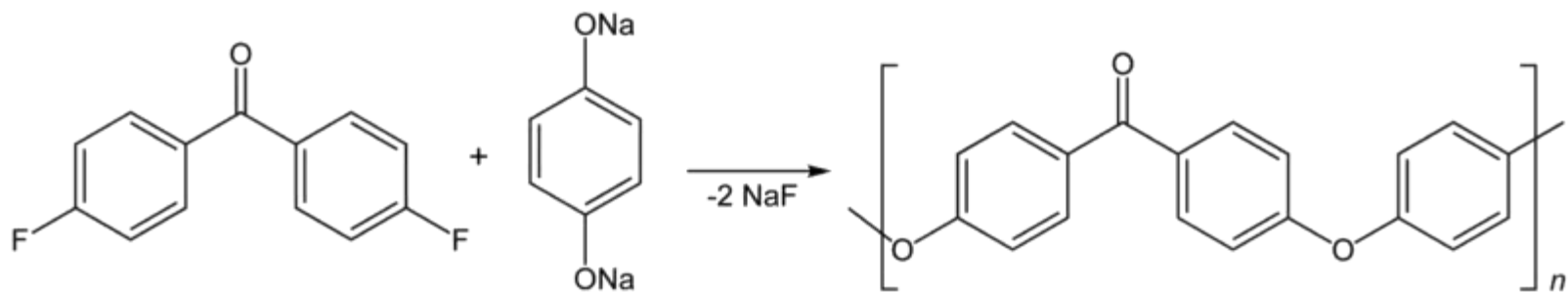
Si è osservato che questo rischio è maggiore nel caso di piastre in acciaio piuttosto che in lega di Titanio

Di recente sono state sperimentate piastre in PTFE, rapidamente scartate per la loro inadeguatezza in termini di rigidità : queste piastre sono infatti sottoposte a carichi ciclici estremamente elevati e non possono dare luogo a carichi eccessivi in corrispondenza della frattura, pena la mancata guarigione

I compositi polimerici uniscono all'elevata resistenza meccanica proprietà elastiche analoghe all'osso



Piastra ortopedica in CF/PEEK



Polieter e etere chetone (PEEK)

Tra i numerosissimi compositi sperimentati (CF/PMMA, CF/PP, CF/PS, CF/PE, CF/nylon, ...), il CF/PEEK possiede le seguenti caratteristiche:

- ✓ biocompatibile
- ✓ resistente all'idrolisi
- ✓ resistente alle radiazioni (per la sterilizzazione)
- ✓ elevata resistenza meccanica
- ✓ resistente alla fatica
- ✓ inerzia biologica
- ✓ non mutageno e non carginogeno

Rimane un problema di tipo tecnologico, connesso alla messa a punto di un processo di produzione in grado di garantire compositi a base di PEEK rinforzati con CF di buona qualità

In alcuni casi, può essere utile che il materiale di cui la piastra ortopedica è costituita **perda progressivamente la rigidità iniziale favorendo una maggiore sollecitazione meccanica sull'osso**; è dunque possibile pensare di progettare piastre in materiale riassorbibili (PLA, PGA) che si degradino nel tempo, man mano che la guarigione procede

La ricerca in questo settore va nella direzione di ottimizzare i tempi di riassorbimento

Protesi d'anca

La sostituzione integrale dell'articolazione d'anca rappresenta un intervento assai comune (150.000 all'anno in USA)

L'intervento tipico si basa su due componenti: una coppa acetabolare ed un elemento femorale la cui testa sia perfettamente contenuta nella coppa per consentire l'articolazione

Questi elementi furono inizialmente costruiti in acciaio, o in lega di Titanio

Per migliorare lo scorrimento, eliminando la produzione di particelle metalliche per usura, negli anni '60 fu proposto il rivestimento della coppa acetabolare in materiale polimerico (PTFE)

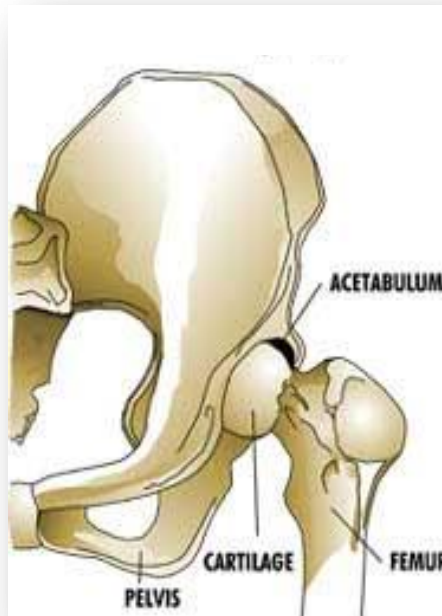
Il PTFE ha proprietà interessanti: è stabile alla temperatura, è idrofobico, è inerte, ma ...

... se **sottoposto a carichi ciclici elevati**, dà luogo alla **formazione di particelle di polimero** che generano una reazione indesiderata con formazione di granulomi

Per questa ragione, è stato quindi sostituito con UHMWPE, rinforzato con fibre di carbonio

Resta però irrisolto il problema dello *stress-shielding* che risulta particolarmente rilevante in considerazione del tipo di intervento, soprattutto nei pazienti più giovani e attivi

Si è così giunti, di recente, alla progettazione di steli protesici in materiale composito polimerico: CF/PS, CF/C e CF/PEEK



Cementi ossei

L'intervento di protesi d'anca spesso richiede l'utilizzo di cemento osseo per incrementare l'adesione delle componenti protesiche ai tessuti ospiti

Il cemento osseo più ampiamente applicato è a base di PMMA, ottenuto mediante mescolamento di PMMA in polvere con il monomero MMA

Il cemento viene introdotto allo scopo di trasferire i carichi dalla protesi all'osso o di incrementare la capacità di carico del sistema protesi-tessuto

Due problemi emergono con l'utilizzo del cemento:

- ✓ l'elevato incremento di temperatura durante la polimerizzazione, che può portare fino alla necrosi ossea;
- ✓ il rilascio di monomero nell'organismo

Il cemento è stato rinforzato con fili metallici (in acciaio o lega di Titanio), o con fibre polimeriche di UHMWPE, Kevlar, carbonio e PMMA

Secondo un diverso approccio, il PMMA è mescolato con particelle di biovetro o di osso

Applicazioni per i tessuti molli

Molteplici tipi di impianti vengono comunemente utilizzati in chirurgia per correggere difetti dei tessuti molli di origine congenita, legati allo sviluppo o acquisiti in seguito a traumi o patologie

A seconda dell'applicazione, gli impianti per tessuti molli possono svolgere le funzioni di:

- ❑ riempire lacune**
- ❑ includere, conservare, isolare o trasportare**
- ❑ supportare meccanicamente e favorire la crescita di nuovo tessuto (*scaffold*)**

Riempitivi

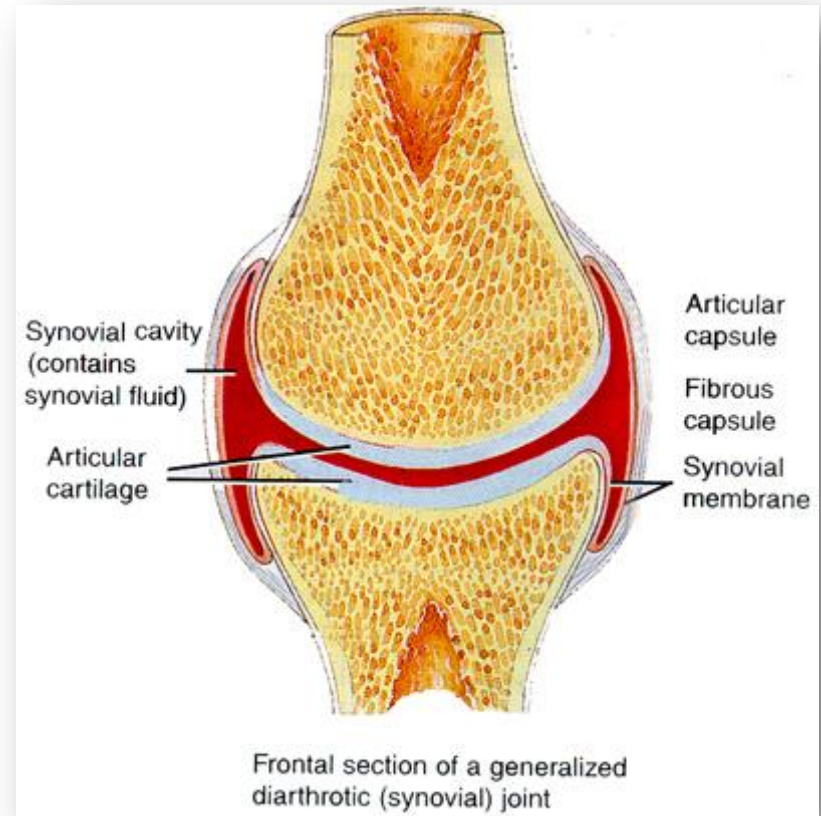
L'impianto in questo caso provvede a ripristinare difetti cosmetici, atrofie, ...

I materiali principalmente utilizzati includono SR, PE e PTFE

I riempitivi vengono anche impiegati per sostituire la cartilagine articolare danneggiata per osteoartrite; la cartilagine assolve ad una duplice funzione: assorbire i carichi e gli sforzi meccanici e garantire una bassa frizione tra le articolazioni

I materiali da utilizzare per la sostituzione della cartilagine devono dunque essere **idrofilici** (con un contenuto controllato di acqua), avere una **resistenza sufficiente** ed essere **adeguatamente sottili**

A questo scopo sono stati proposti compositi a base di fibre di PET e PTFE in PU



Medicazione di ferite

Le vittime di ustioni vengono sempre più spesso trattate con medicazioni che devono ovviamente rispondere a requisiti di elasticità e flessibilità, devono evitare la perdita di fluidi, elettroliti e altre biomolecole e l'ingresso di batteri, ma devono risultare permeabili ai composti che transitano attraverso i pori della cute

Devono inoltre aderire alla superficie della ferita per essere poi asportati senza compromettere la formazione di nuovo tessuto

Sono ampiamente impiegati tessuti o strati porosi a base di polimeri riassorbibili (collagene, chitina, PLLA)



Questi materiali possono anche essere utilizzati come substrati per la ricrescita tessutale di pelle *in vitro*

Si ottengono degli *ibridi* composti da polimeri sintetici e cellule coltivate (vital/avital)

Questi compositi sono in grado di dare inizio, accelerare e controllare il processo naturale di crescita della pelle

Tendini e legamenti

Tendini e legamenti rappresentano l'esempio migliore di tessuti molli capaci di sostenere carichi importanti

Il tendine è dato da un forte gruppo di fibre che si estendono dal muscolo all'osso

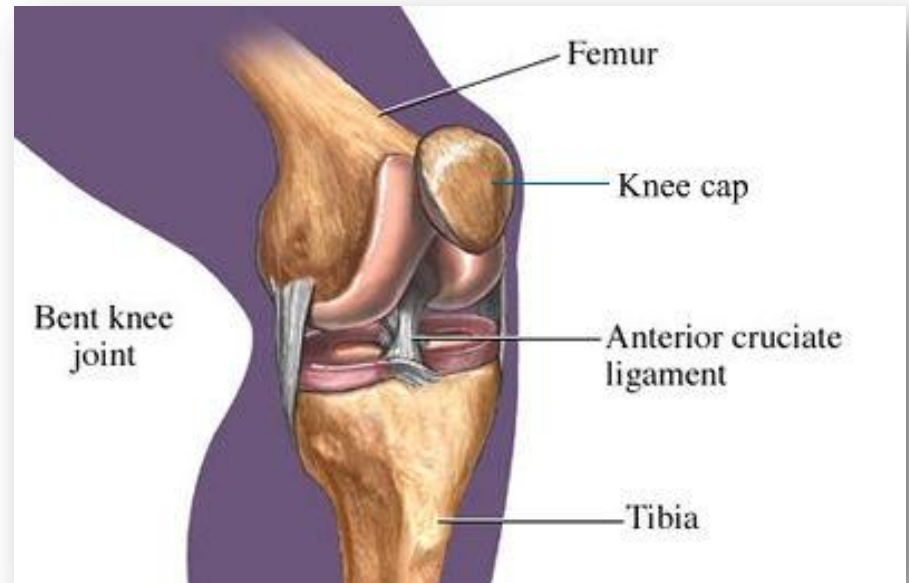
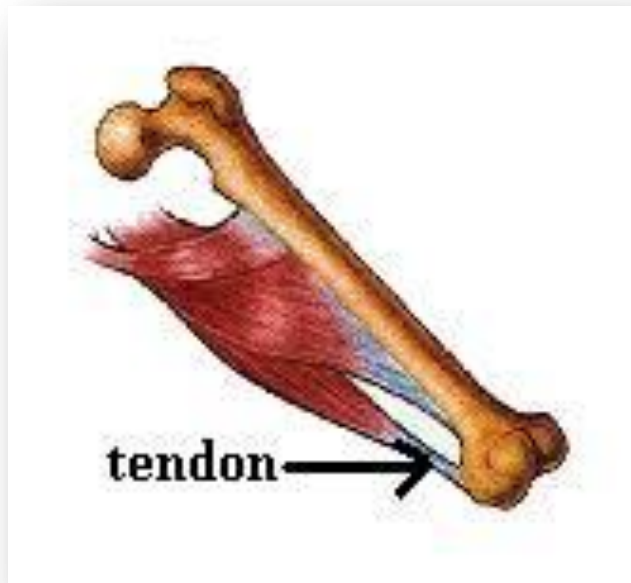
Il legamento è un tessuto connettivo che congiunge le ossa alle connessioni sinoviali

Sono entrambi costituiti da **fibre di collagene allineate** nel senso della lunghezza e immerse in una **matrice complessa di elastina e idrogel di mucopolisaccaridi**

La caratteristica meccanica più significativa di tendini e legamenti è legata alla loro tipica curva sforzo-deformazione, che è convessa anziché concava come per tutti gli altri materiali ingegnerizzati

Il comportamento meccanico di questi tessuti è fortemente condizionato da parametri quali la composizione e la struttura, l'idratazione, le interazioni fibre-matrice e le interazioni fibre-fibre

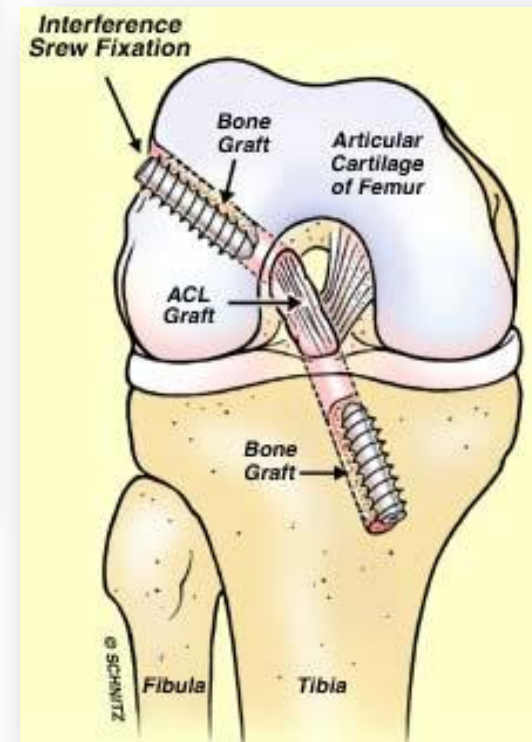
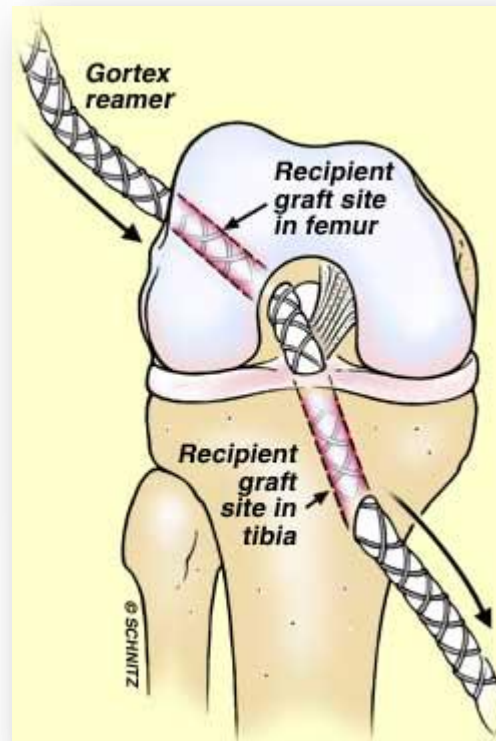
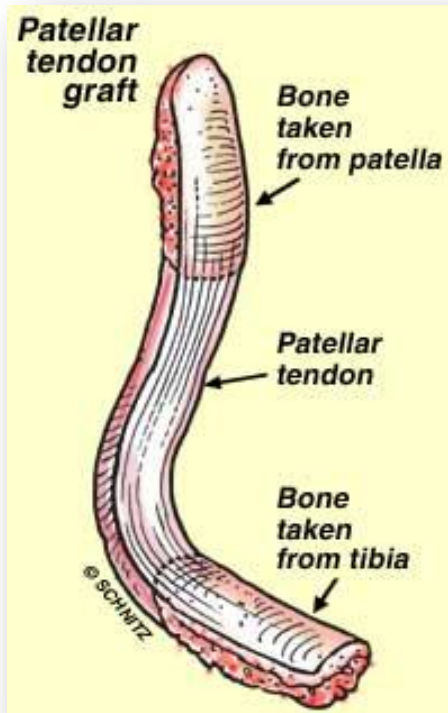
L'utilizzo di biomateriali per la riparazione di tendini e legamenti rappresenta una delle più importanti aree nel settore delle protesi dei tessuti molli

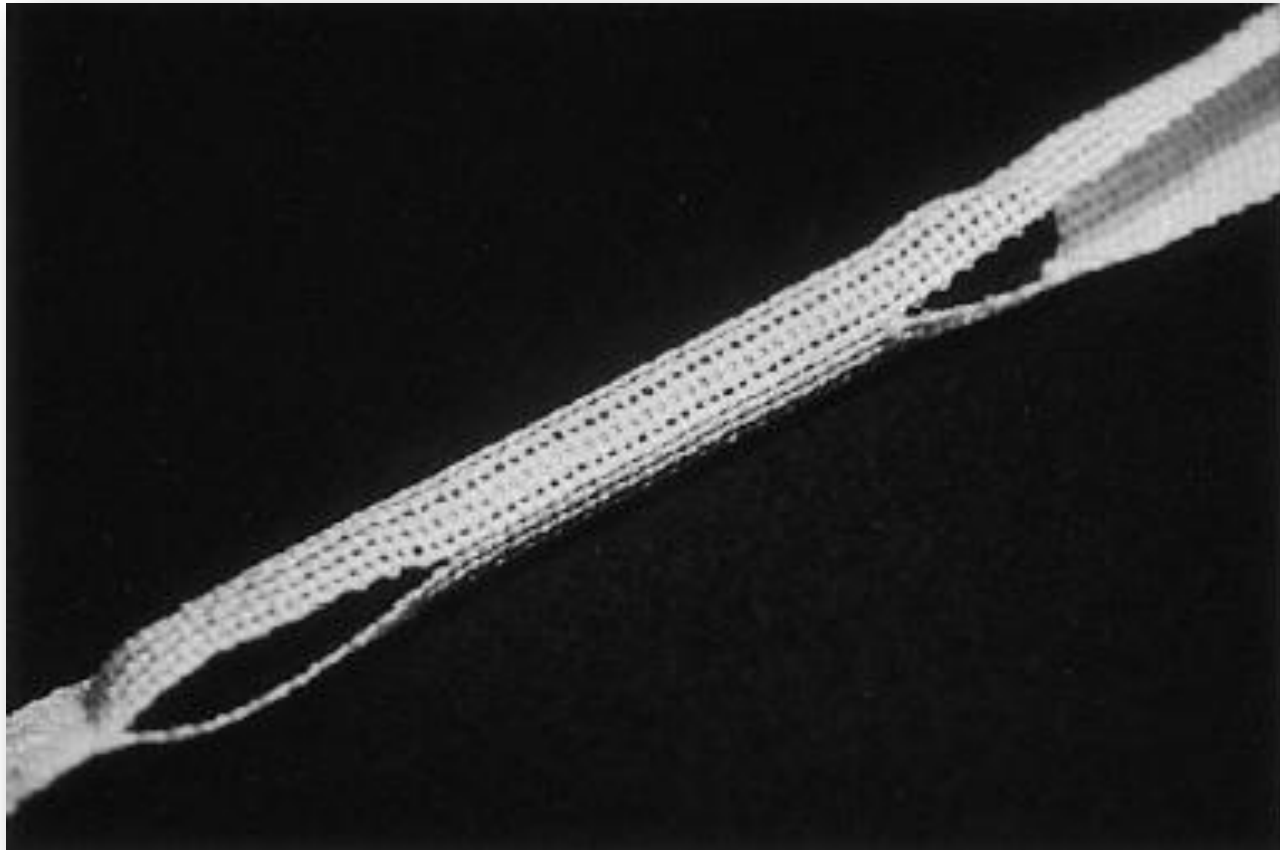


La protesi per tendini e legamenti deve:

- ✓ possedere la **medesima flessibilità dei tessuti naturali**
- ✓ **riprodurre le proprietà meccaniche**, tra le quali la curva sforzo deformazione
- ✓ consentire **ampia estensione senza deformazione permanente**
- ✓ **assicurare prestazioni costanti nel tempo**







Ai biomateriali si può ricorrere per rimpiazzare il tendine, per mantenere allineato un tendine danneggiato, o per formare una nuova guaina

Polimeri sintetici inizialmente utilizzati sono: UHMWPE, PP, PET, PTFE, PU, Kevlar, carbonio e fibre di collagene multi-filamento o intrecciate

Questi materiali non consentono però un adeguato ancoraggio all'osso e sono soggetti ad abrasione e fatica, con rilascio di particelle che possono indurre reazioni infiammatorie; **questi fenomeni deteriorano - sul lungo termine - le proprietà meccaniche di resistenza conducendo all'insuccesso clinico**

Per ridurre il problema del rilascio di particelle, si è fatto ricorso al rivestimento con materiali tipo SR, PHMA e PLA

Le proprietà meccaniche (sia statiche che dinamiche) migliori sono state riprodotte con un composito ottenuto combinando fibre in PET ripiegate elicoidalmente in una matrice di idrogel (PHMA)

Probabilmente, la soluzione migliore è rappresentata da una combinazione di tessuto autologo e materiali sintetici