

#### UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE CEMENTOS OSEOS BIOACTIVOS"

T		Ε		S		J		S
QUE	РА	RA	OBTEN	IER	EL.	וטדוד	LO	DE
F	J		S		I	С		Α
Р	R	Е	S	E	N	т	Α	:
MIRI	AM	E	RICKA		ISLAS	В	LAN	CAS

.

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN VALERIO CAUICH RODRIGUEZ



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



1295 M255

FACULTAD DE CIENCIAS UNAM



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



VNIVERADAD NACIONAL AVTONOMA DE MEXICO

#### MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO Jefa de la División de Estudios Profesionales de la Facultad de Ciencias Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE CEMENTOS OSEOS BIOACTIVOS"

realizado por Miriam Ericka Islas Blancas

con número de cuenta 8937225-3 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propietario DR. JUAN VALERIO CAUICH RODRIGUEZ Propietario OR. RICARDO VERA GRAZIANO Propietario DR. ENRIQUE SALVADOR BUZO CORDOVA uap L-r DRA. MARIA CRISTINA PIÑA BARBA Suplente Suplente DR. LAURO BUCIO GALINDO

Consejo Departamental de Físis DRA. PATRICIA GOLDSIELY MENA IND B CIENCIAS DEPARTAMENTO DE FISICA

#### AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Juan V. Cauich por su amable guía pero sobre todo por su gran paciencia y comprensión durante la realización de este trabajo.

Al DR. Ricardo Vera por su apoyo y valiosos comentarios para la culminación de este trabajo.

Al M. Manuel Cervantes por compartir con**m**nigo su experiencia y contestar mis constantes preguntas con eficacia y simpatía.

A la Q.I. Rossana Vargas por los incontables días comemigo frente a la computadora, por su animo y paciencia pero sobretodo por su invaluable amistad.

Al Dr. José Guzmán Mendoza por el trabajo de microscopia electrónica de barrido.

Al Dr. Antonio Martínez Richa por la determinación de monómero residual por RMN.

A los Drs. Iván González y Gonzalo Canche por compartir conmigo su experiencia y conocimientos.

A Yunuhén por el peso de mis altibajos y desvelos desde ya hace mucho tiempo.

A mi gran amigo Manolo.

A mis padres por darme la vida.

A mis hermanos porque si.

A mis amigos Karin, Daniela, Tanit, Lupita, Gonzalo, y Andy que hicieron de esta, a veces angustiosa, tarea toda una experiencia y por todos los grandes momentos compartidos.

A las personas del Departamento de Materiales del CICY que de una u otra forma colaboraron en la realización del presente trabajo. Al Centro de Investigación Científica de Yucatán por el apoyo y facilidades Brindadas en la realización del presente trabajo.

A DGAPA y CONACYT por el apoyo económico.

-

Sobra aclarar, por supuesto, que los errores o incoherencias del presente trabajo me pertenecen a mi exclusivamente.

A Yuni

.

.

.

,

.

# Estudio de las Propiedades Mecánicas de Cementos Óseos Bioactivos.

### PRÓLOGO

Los cementos óseos son materiales poliméricos tolerados por el cuerpo humano. Estos además de tener como finalidad la fijación de prótesis metálicas deben transferir, de manera homogénea, cargas mecánicas de la prótesis al hueso y funcionar como un amortiguador mecánico entre éstos.

En general, los problemas de los cementos óseos se pueden resumir en propiedades mecánicas inadecuadas y en una pobre biocompatibilidad. En cuanto al primer punto, los cementos óseos deben ser lo suficientemente flexibles para amortiguar los esfuerzos interfaciales bajo los niveles que estimulen reabsorción ósea pero lo suficientemente resistentes para cumplir con los requerimientos globales en cuanto al esfuerzo que deberá soportar durante un periodo mínimo de 10 años en un medio ambiente hostil. Con respecto al segundo punto, los cementos óseos deben promover la incorporación de tejido óseo circundante. Estos problemas pueden ser atacados modificando tanto la estructura molecular del material polimérico como incorporando refuerzos bioactivos.

La realización de este trabajo tiene como objetivos determinar tanto el efecto de la adición de comonómeros ionizables (ácido metacrílico o dietil aminoetil metacrilato) como de cerámicos bioactivos(hidroxiapatita, fosfato tricálcico) y de contraste para rayos X (sulfato de bario u óxido de zirconio) en los cementos óseos. También, el efecto en las propiedades mecánicas debido al acondicionamiento en fluido corporal simulado # 9 de cementos con los comonómeros ionizables presentes.

El trabajo inicia con una breve introducción en donde se definen algunos conceptos básicos de los biomateriales y sus aplicaciones. También se incluyen algunos aspectos generales sobre artroplastías totales de cadera y cementos óseos.

En el segundo capítulo se mencionan los conceptos generales tanto de polímeros como de propiedades mecánicas. Adicionalmente en este capítulo se incluyen algunos factores químicos y físicos que influyen en el comportamiento mecánico de los cementos óseos.

i

En el tercer capítulo se describe la metodología para la realización de las pruebas mecánicas incluyendo desde la preparación de las probetas hasta la adquisición y procesamiento de los datos durante y después de la prueba respectivamente.

En el cuarto capítulo se presentan tanto los resultados como las discuciones de las pruebas mecánicas realizadas a cada uno de los diferentes cementos óseos. Dentro de este contexto se incluyen las principales características mecánicas derivadas de la adición de metacrilatos funcionalizados en cementos óseos. Posteriormente, aparece las repercusiones físicas debido al acondicionamiento en fluido corporal simulado de cementos óseos. Siguiendo la misma línea se reportan las variaciones mecánicas observadas a partir de la adición de refuerzos bioactivos en cementos óseos. Por último en dicho capítulo se ofrecen los registros experimentales asociados con la adición de agentes de contraste en cementos óseos. Finalmente se encuentran las conclusiones del trabajo realizado.

## ÍNDICE

PRÓLOGO	1
ÍNDICE	111
ÍNDICE DE TABLAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Biomateriales	1
1.2. Artroplastía total de cadera	5
1.2.1. Fijación de prótesis articular de cadera.	6
1.2.2. Técnica de fijación de prótesis cementadas	8
1.3. Cementos óseos	10
1.3.1. Ventajas y desventajas del uso de los cementos óseos	11
1.3.2. Factores que afectan las propiedades químicas y físicas de los cementos óseos.	13
1.3.2.1. Variables controlables	13
1.3.2.2. Propiedades Físicas	16
1.3.2.3. Medio fisiológico.	20
CAPÍTULO 2	22
GENERALIDADES	22
2.1. Conceptos básicos de polímeros	22
2.1.1. Polimeros	22
2.1.2. Clasificación de los polímeros.	23
2.1.3. Polimerización.	24
2.1.4. Peso Molecular	29
2.2. Conceptos básicos de mecánica.	30
2.2.1. Tensión y Compresión	32
2.2.2. Concentracion de esfuerzo	36
2.2.3. Interfases	39
2.2.4. Medidas de la resistencia de la unión adhesiva	42

JUSTIFICACIÓN	44
OBJETIVOS	46
CAPÍTULO 3	47
MATERIALES Y MÉTODOS	47
3.1. Materiales	47
3.2. Métodos	48
3.2.1. Formulaciones	48
3.2.1.1. Cementos óseos preparados con monómeros ionizables	48
3.2.1.2. Cementos óseos preparados con HA o α-TCP	49
3.2.1.3. Cementos óseos preparados con sulfato de bario u óxido de zirconio	49
3.2.2. Caracterización general de cementos óseos sin relleno bioactivo.	49
3.2.2.1. Análisis espectroscópico	49
3.2.2.2. Distribución de peso molecular	50
3.2.2.3. Temperatura de transición vítrea	50
3.2.2.4. Pruebas de absorción.	50
3.2.3. Caracterización de cementos óseos con refuerzos bioactivos	50
3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	50
3.2.3.2. Determinación de porosidad	50
3.2.3.3. Difraccion de rayos-X	51
2.2.4. Francisco Monénicon	51
5.2.4. Ensayos mecanicos	57
3.2.5. Preparación de probetas para ensayos mecanicos	53
3.2.6. Analisis estadístico	53
CAPÍTULO 4	54
RESULTADOS Y DISCUSIONES	54
4.1. Características físicas de los cementos óseos	54
4.2. Propiedades mecánicas de cementos comerciales	56
4.3. Efecto de la adición de metacrilatos ionizables en propiedades mecánio de tensión.	cas 57
4.4. Efecto del acondicionamiento en fluido corporal simulado en las propiedades mecánicas	61
4.5. Efecto de la adición de cerámicos en las propiedades mecánicas.	69
4.5.1. Propiedades de cementos con Hidroxiapatita	69
4.5.2. Propiedades de cementos con $\alpha$ -TCP	72

.

•

.

.

.

- 1

4.5.3. Efecto de la adición de agentes de contraste para Rayos-X.	75
CONCLUSIONES	78
BIBLIOGRAFIA	80
	84
ESTADO DE ESFUERZOS	84
APÉNDICE II	90
DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD	90
	92
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	92

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Biomateriales utilizados en el cuerpo humano.	4
Tabla 1.2 Efecto del método de mezclado en las propiedades mecánicas decementos óseos comerciales.	15
Tabla 1.3 Propiedades típicas de algunos cementos acrílicos.	19
Tabla 2.1 Algunos tipos de plásticos rígidos, flexibles y elastómeros.	36
Tabla 3.1 Reactivos utilizados para la preparación del FCS # 9.	48
Tabla 3.2 Composiciones de los cementos óseos preparados para la primera serie.	49
Tabla 4.1 Propiedades físicas de cementos óseos preparados con monómerosfuncionalizados.	54
Tabla 4.2 Densidad y porosidad de cementos óseos preparados con HA.	55
Tabla 4.3 Densidad y porosidad de cementos óseos preparados con $\alpha$ -TCP.	55
Tabla 4.4 Propiedades Mecánicas de Cementos Óseos Comerciales.	56
Tabla 4.5 Propiedades Mecánicas a Tensión de Cementos Óseos No Acondicionados	57
Tabla 4.6 Propiedades Mecánicas a Tensión de Cementos Óseos Acondicionadosdurante 3 y 6 meses en F.C.S. #9.	62
Tabla 4.7 Variación de la Temperatura de Transición Vítrea, Tg, debido al acondicionamiento en F.C.S # 9.	64
Tabla 4.8 Propiedades mecánicas a tensión de cementos óseos con hidroxiapatita, HA.	70
Tabla 4.9 Propiedades mecánicas a tensión de cementos óseos con $\alpha$ -TCP.	73
Tabla 4.10 Efecto de la adición de ZrO₂ y BaSO₄ en las propiedades de compresión de cementos óseos.	76

• :

•

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 a) Articulación Normal de Cadera b) Prótesis Articular de Cadera.	5
Figura 1.2 Diseño de diferentes componentes femorales.	7
Figura 1.3 Interfaces en un cementado ideal con vástago de superficie porosa.	7
Figura 1.4 Interface de un cementado ideal utilizando cementos con refuerzos bioactivos	8
Figura 1.5 Inserción del cemento óseo dentro del canal femoral.	9
Figura 1.6 Esquema de un mal cementado.	10
Figura 1.7 Diagrama Tiempo-Temperatura para la cinética de polimerización de un cemento óseo.	11
Figura 1.8 Cambios en los tiempos de curado (•) y de moldeo ( <i>o</i> ) debido al incremento de la temperatura ambiente.	14
Figura 1.9 Efecto de la variación de la razón P-L sobre la exoterma de reacción.	14
Figura 1.10 Representación esquemática de las diferentes interfaces que se encuentran en un cemento óseo típico.	19
Figura 2.1 Tipos de copolímeros.	22
Figura 2.2 Representación de estructuras poliméricas.	23
Figura 2.3 Clasificación de los polímeros.	23
Figura 2.4 Monómero de metacrilato de metilo, MMA.	26
Figura 2.5 Reacción entre el DMPT y el PBO.	27
Figura 2.6 Reacción del radical libre con el monómero.	27
Figura 2.7 Etapa de propagación.	28
Figura 2.8 Estructura del poli(metacrilato de metilo), PMMA.	29
Figura 2.9 Ejemplos de distribuciones de pesos moleculares: a) distribución normal, b) distribución simétrica y c) distribución asimétrica.	29
Figura 2.10 Distribución normal típica de peso molecular.	30
Figura 2.11 Cemento óseo sometido a diferentes esfuerzos.	31
Figura 2.12 Barra sometida a tensión.	32
Figura 2.13 Curva esfuerzo deformación.	33
Figura 2.14 Curvas de $\sigma$ - $\varepsilon$ de a) plástico rígido, b) plástico flexible y c) elastómero.	35
Figura 3.1 Máquina típica de ensayos mecánicos.	52
Figura 3.2 a) Curva esfuerzo-deformación de un cemento óseo (Simplex). b) determinación del módulo elástico.	52
Figura 3.3 Probetas para pruebas mecánicas de a) Compresión y b) Tensión en cementos óseos.	53

Figura 4.1 Espectros de difracción de rayos X de cementos óseos con refuerzos bioactivos	56
Figura 4.2 Dependencia del Módulo de Young con respecto ala concentración de DEAEMA presente en el cemento óseo.	58
Figura 4.3 Dependencia del Módulo de Young respecto a la concentración de MAA presente en el cemento óseo.	58
Figura 4.4 Variación de la temperatura de transición vítrea, Tg, de cementos óseos.	59
Figura 4.5 Superficies de fractura de cementos óseos con monómeros funcionalizados. (A) PMMA MMA, (B) PMMA MMA 0.96 DEAEMA 0.04, (C) PMMA MMA 0.94 DEAEMA 0.06, (D) PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08, (E) PMMA MMA 0.9 MAA 0.1, (F) PMMA MMA 0.8 MAA 0.2, (G) PMMA MMA 0.7 MAA 0.3	60
Figura 4.6 (A) Perlas de PMMA sin disolver presentes en un defecto de la superficie de fractura. (B) Perlas sin disolver sobre la superficie lateral de la probeta.	61
Figura 4.7 Dependencia del Módulo de Young respecto al acondicionamiento en F.C.S#9	62
Figura 4.8 Absorción de F.C.S #9 de cementos óseos con DEAEMA presente.	63
Figura 4.9 Superficies de fractura de cementos óseos con MMA acondicionados en F.C.S. #9. (A) No acondicionados, (B) Acondicionados durante 3 meses, (C) Acondicionados durante 6 meses.	65
Figura 4.10 Superficies de fractura de cementos óseos con DEAEMA. (A, B y C) No acondicionados, (D, E y F) Acondicionados 3 meses, (G, H e I) Acondicionados durante 6 meses.	65
Figura 4.11 Dependencia del Módulo de Young con respecto al acondicionamiento en F.C.S #9.	66
Figura 4.12 Absorción de F.C.S #9 de cementos óseos con MAA presente.	67
Figura 4.13 Superficies de fractura de cementos óseos con MAA acondicionados en F.C.S #9. (A, B y C) No acondicionados, (D, E y F) Acondicionados durante 3 meses, (G, H e I) Acondicionados 6 meses.	68
Figura 4.14 Dependencia del Módulo de Young con respecto a la concentración de HA.	71
Figura 4.15 Superficies de factura de cementos óseos con 20% de HA. (A) PMMA MMA, (B) PMMA MMA 0.7 MAA 0.3, (C) PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08	72
Figura 4.16 Dependencia del Módulo de Young con respecto a la concentración de α-TCP.	74
Figura 4.17 Superficies de fractura de cementos óseos con 20 % de α-TCP. (A) PMMA MMA, (B) PMMA MMA 0.7 MAA 0.3, (C) PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08	74
Figura 4.18 Radiografía de cementos óseos con cerámicos.	75
Figura 4.19 Dependencia del Módulo de Youna con respecto a la adición de Zr0» v	-
BaSO₄ presente en el cemento óseo.	77

•

### **CAPÍTULO 1**

#### INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Biomateriales

El cuerpo humano es una de las mejores maquinarias logradas por la naturaleza aunque también es una de las más frágiles en su entorno. Diversos factores pueden causar severos daños en él y en algunos casos, pérdidas de miembros u órganos que limiten sus funciones. Por ello, desde la antigüedad, el hombre se ha dado a la tarea de desarrollar cada vez nuevos y mejores materiales con el único fin de mejorar la calidad de vida de personas con algún daño físico. El primer registro que se tiene en el campo de los materiales con aplicaciones médicas, es de hace aproximadamente 4000 años y se trata de una sutura para reparar una herida. También se encontró que en la antigua India se utilizaba como material de suturación cabello y algodón. Hace más de 2000 años los romanos y chinos usaron oro para fines odontológicos [Ratner, 1996]. Con el paso del tiempo se ha ido incrementando el uso de varios tipos de materiales con diferentes aplicaciones médicas, por ejemplo, con la introducción del acero inoxidable y las aleaciones cromo-cobalto en 1930, se produjeron grandes acontecimientos en cuanto a la fijación de fracturas realizándose así los primeros implantes de cadera [Park, 1992].

Los materiales que se usan como implantes o prótesis, es decir, materiales que se usan para reparar, restaurar o reemplazar algún tejido, órgano o función que se encuentran en contacto interfacial con el medio fisiológico se les llaman *biomateriales*. Sin embargo, hay que tener cuidado en cuanto al uso de éste término ya que se aplica con frecuencia erróneamente en algunos materiales que se usan para el cuidado de la salud, como son por ejemplo, los instrumentos quirúrgicos. Por tanto para evitar confusiones se llegó a la siguiente definición formal: Un "biomaterial" es un material que en contacto interfacial con sistemas biológicos debe evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo.

Tradicionalmente, la investigación de biomateriales se ha enfocado principalmente a encontrar materiales que no produzcan respuesta del sistema tóxicos. decir. materiales inmune ni que sean es biocompatibles. Desafortunadamente no se tiene una definición precisa de biocompatibilidad ya que no es una propiedad intrínseca de un material sino que depende de la aplicación específica en la cual el material se encuentra. Sin embargo, si se tiene una definición operacional: biocompatibilidad es la capacidad de un material de llevar acabo una función con una respuesta del huésped apropiada a una situación específica.

La interacción entre un sistema biológico y los materiales sintéticos presenta problemas muy complejos, debido a ello el desarrollo de un biomaterial es muy largo y laborioso, requiriendo la participación de un grupo interdisciplinario. A continuación se muestran los requisitos de evaluación para los biomateriales [Cauich, 1999].

#### **REQUISITOS DE EVALUACIÓN**

#### Especificaciones Técnico Médicas

- Enfermedades a tratar, principios de operación, funcionamiento e instructivos
- Requisitos de diseño y construcción
- Estudio de las propiedades químicas, físicas, mecánicas y otras de cada componente y del conjunto.
- Procedimientos de fabricación
- Normas de seguridad para su uso
- Aseguramiento de la calidad del producto y del proceso productivo
- Inspección y ensayos
- Etiquetado, empaque, etc.

#### Evaluación Biológica Preclínica

Evaluación Toxicológica (in vitro e in vivo)

- Genotoxicidad
- Hemocompatibilidad
- Citoxicidad
- Inmunotoxicidad
- Carcinogenicidad
- Toxicidad sistémica
- Acción sobre órgano distante

Evaluación Biológica (modelo animal)

- Irritabilidad dérmica
- Biocompatibilidad
- Biodegradación
- Respuesta local y sistémica

#### Ensayos clínicos

Protocolo de ensayos clínicos (por especialidad o por aplicaciones)

- Fase I (Controlados)
- Fase II (Abiertos)
- Fase III (Multicentros)
- De vigilancia a largo plazo

Pese a los problemas de biocompatibilidad que se presentan frecuentemente, existe una gran variedad de biomateriales que van desde los de origen natural como colágeno, fibras de proteínas (seda, lana, cabello), polisacáridos (algodón, celulosa), tejidos tratados (pericardio, homoinjerto) hasta los sintéticos por ejemplo, metales, cerámicos y polímeros [Mark, 1985]. Algunos ejemplos de biomateriales y su aplicación en el cuerpo humano se muestran en la Tabla 1.1.

Entre el vasto espectro de los biomateriales, los polímeros presentan grandes ventajas sobre los demás debido a que se pueden fabricar en distintas formas, pueden desempeñar tanto funciones temporales como permanentes y lo más importante, presentan propiedades mecánicas que semejan algunos tejidos naturales. Los polímeros más comunes para aplicaciones médicas son los acrílicos y entre ellos uno de los más estudiados y utilizados es el PMMA o polimetacrilato de metilo.

El uso del PMMA como un biomaterial se dió de manera accidental. Durante la segunda guerra mundial era frecuente que se incrustaran fragmentos de PMMA en los ojos de los pilotos, provenientes de la destrucción de los cascos de los aviones. Tiempo después, Ridley (1952) encontró estos fragmentos en los ojos de pilotos veteranos sin observar reacciones crónicas o adversas por la presencia de este material extraño [Williams, 1990].

	Material	Aplicación		
	Aceros Inoxidables	Implantes ortopédicos, dentales		
	Aleaciones Co-Cr	Implantes ortopédicos, dentales		
	Aleaciones de Titanio	Implantes ortopédicos, dentales		
Metales	Aleaciones de NIquel-Titanio	Implantes ortopédicos, dentales, músculos artificiales contráctiles		
	Amalgamas Dentales	Odontología		
	Tantalio	Suturas		
	Metales Nobles	Odontologia, electrodos		
	Óxido de Aluminio	Implantes ortopédicos, dentales		
	Óxido de Titanio	Materiales en contacto con sangre y como relleno		
	Titanato de Bario	Recubrimientos ortopédicos		
Cerámicos	Fosfato de Calcio	Recubrimientos ortopédicos y dentales, reconstrucción de hueso		
	Cerámicos de Vidrio	Recubrimientos y rellenos de materiales poliméricos		
	Carbón Pirolítico	Recubrimientos ortopédicos, ligamentos y materiales en contacto con sangre		
	Poliamidas	Bases para dentaduras		
	Poliolefinas	Implantes ortopédicos		
	Poliacrilatos y Metacrilatos	Cementos óseos y lentes de contacto, adhesivos		
	Polímeros Flurocarbonados	Ligamentos, prótesis vasculares, cirugia reconstructiva		
Polímeros	PET (Polietilen tereftalato)	Ligamentos, catéteres		
	PVC (Policloruro de vinilo)	Tubos		
	PU (Poliuretano)	Sistema cardiovascular		
	Silicones, hule sintético y Natural	Prótesis mamarias		
	Termoplásticos de Alta resistencia	Dispositivos para corazón y pulmón		

Tabla 1.1 Algunos biomateriales utilizados en el cuerpo humano.

Este suceso dió inició a la utilización del PMMA como lentes de contacto y lentes intraoculares. Con el tiempo, el PMMA se ha convertido en un material frecuentemente utilizado con distintas aplicaciones, por ejemplo, reemplazo de córneas, secciones dañadas de huesos del cráneo, prótesis como ojos artificiales, narices y orejas, etc. La aplicación más común e importante del PMMA es su uso como "cemento óseo". Este uso fue introducido por Charnley en los años 60's, para la estabilización de la prótesis metálica de cadera dentro del canal femoral [Ratner, 1996, Park, 1992].

#### 1.2. Artroplastía total de cadera

La lesión más devastadora que el cuerpo humano puede sufrir a cualquier edad es la fractura superior del fémur, en especial del cuello y de la región de trocánteres. Estas fracturas son un importante problema médico y social debido a su alta incidencia, asociado principalmente a la edad y en algunas ocasiones a enfermedades metabólicas óseas.

La artroplastía total de cadera es el procedimiento quirúrgico en el cual se reemplaza la articulación por medio de dos componentes; un componente femoral y un componente acetabular, tal como se muestra en la Figura 1.1. La función principal del componente femoral es el reemplazo de la cabeza y cuello del fémur luego de la resección de un segmento necrótico o artróstico. En condiciones ideales, la cabeza femoral protésica logra reproducir el centro de rotación normal de la cadera, y una buena fijación de ésta lleva a una estabilidad funcional con un riesgo mínimo para el paciente [Cambell, 1993].



Figura 1.1 a) Articulación Normal de Cadera b) Prótesis Articular de Cadera.

Los componentes de la artroplastia total de cadera deben soportar varios años de cargas cíclicas equivalentes de tres a cinco veces el peso corporal, y en ocasiones estar sometidas a sobrecargas de hasta diez o doce veces el peso corporal; en virtud de esto, tanto los biomateriales utilizados en la elaboración de los componentes como los componentes mismos deben cumplir con las propiedades requeridas para su buen funcionamiento. El tratamiento quirúrgico de elección para las fracturas de cadera es de gran controversia ya que existe un gran número de procedimientos quirúrgicos con buenos resultados y por supuesto, también con grandes fracasos, sin dilucidarse aún el tratamiento quirúrgico ideal que brinde estabilidad funcional y riesgo mínimo para el paciente. Por lo tanto, se siguen buscando cada día mejores técnicas y materiales de fijación para el tratamiento de estas fracturas. [González, 1994, Vetulini, 1991]

#### 1.2.1. Fijación de prótesis articular de cadera.

El éxito de este tipo de intervenciones quirúrgicas depende de muchos factores, entre ellos: el diseño de prótesis, los tipos de materiales y la técnica quirúrgica utilizados, pero principalmente del método de fijación de la prótesis al hueso.

Respecto a la fijación de los componentes acetabulares se clasifican como: cementados, no cementados y bipolares. Pese a las mejoras logradas en el diseño de los componentes y la técnica de cementación, la duración a largo plazo de los componentes acetabulares cementados no ha mejorado de manera considerable; en consecuencia, ha habido una tendencia hacia la fijación no cementada de ellos, principalmente en pacientes jóvenes.

En cuanto al componente femoral metálico existe una gran variedad en formas y tamaños (Figura 1.2). Sin embargo, la gran parte de las innovaciones en el diseño para aumentar la vida útil de las prótesis se ha orientado a mejorar la fijación de los implantes dentro del canal medular. Por tanto, en la mayoría de los casos, la elección del componente femoral no se basa principalmente en el segmento metálico articulante sino en los requerimientos para la fijación del vástago; esto es debido a que una mala fijación del vástago conlleva a una serie de problemas que provocan la falla del implante.



Figura 1.2 Diseño de diferentes componentes femorales.

La fijación de vástagos con superficie porosa es un símil a la naturaleza ya que consiste en el crecimiento del tejido óseo dentro de los poros de la superficie del implante como se muestra en la Figura 1.3. Sin embargo, en algunos casos, para la fijación de estos componentes femorales porosos se utiliza también cemento óseo.



Figura 1.3 Interfaces en un cementado ideal con vástago de superficie porosa.

A pesar de las investigaciones que se siguen llevando a cabo sobre fijaciones biológicas, es probable que el cemento siga siendo un recurso atractivo para la fijación de componentes femorales en el futuro previsible desarrollándose nuevos y mejores cementos óseos. Una de las innovaciones más importantes en cementos óseos es la adición de cerámicos bioactivos en sus formulaciones, tales como la hidroxiapatita, con el objeto de estimular el crecimiento de tejido óseo dentro de los poros contenidos en el cemento y aumentar así la fijación mecánica (Figura 1.4).



Figura 1.4 interfase de un cementado ideal utilizando cementos con refuerzos bioactivos

#### 1.2.2. Técnica de fijación de prótesis cementadas

La técnica de fijación de implantes articulares por medio de cementos acrílicos surgió durante los años 60's. Sir. John Charnley (1969) presentó un estudio comparativo entre prótesis no cementadas y prótesis cementadas. Sus resultados, demostraron que con el uso del cemento los esfuerzos provenientes de la prótesis al hueso se transmiten en un área mayor. Estos esfuerzos son 300 veces menores a los que se presentan en prótesis no cementadas. Sin embargo, la transferencia de esfuerzos al fémur es conveniente debido a que proporciona un estímulo fisiológico para el mantenimiento de la masa ósea y para prevenir la osteoporosis por desuso. Por tanto, el cemento óseo además de fijar el implante funciona como un amortiguador mecánico entre una prótesis metálica rígida (con módulo elástico de 214 GPa) y el hueso (con un módulo elástico menor a 20 GPa) [Lazcano, 1995, Lewis, 1985 Ege, 1994].

El método de fijación de prótesis por medio de cementos óseos es el siguiente:

Se utilizan generalmente un cemento basado en la mezcla de PMMA, en fase sólida y MMA en fase líquida [Marck, 1985, 1985, Williams, 1990, Kühn,

2000]. Esta mezcla se hace una vez que ya haya sido retirado totalmente el tejido esponjoso del canal femoral para que el cemento pueda apoyarse directamente sobre el hueso cortical. En caso de no ser retirado totalmente el tejido esponjoso (hueso trabecular), éste se necrosa creando una interfase.

Una vez que el cemento tiene una consistencia pastosa, éste es insertado dentro de la cavidad femoral cuidando que no se mezcle con sangre ni se fragmente ya que esto debilitaría sus propiedades. La inserción del cemento se puede realizar por medio de una jeringa, una pistola o manualmente. Si el cemento se aplica manualmente, con jeringa o pistola, debe ser firmemente compactado con el dedo antes de introducir el vástago (Figura 1.5) para evitar que queden espacios vacíos entre el hueso cortical y la prótesis, esto es, burbujas dentro del cemento. [Cambell, 1993, 1993,Lazcano, 1995]



Figura 1.5 Inserción del cemento óseo dentro del canal femoral.

La colocación de la prótesis dentro del canal debe hacerse de manera precisa desde el principio ya que los cambios en la alineación o rotación producen vacíos dentro del cemento, como lo muestra la Figura 1.6 [Noble, 1994]. Una vez en la posición correcta, la prótesis se mantiene firmemente en esa posición hasta que el cemento haya terminado de polimerizar.



Figura 1.6 Esquema de un mal cementado.

#### 1.3. Cementos óseos

Los cementos óseos son elaborados principalmente a partir de poli(metil metacrilato) en polvo o de un copolímero de éste y un componente líquido igualmente acrílico que se polimeriza *in-situ* durante la intervención quirúrgica [Amstutz, 1973]. Una formulación típica es una mezcla que incluye dos componentes, polímero-monómero, con una razón de dos. El componente sólido además de ser básicamente perlas de PMMA contiene peróxido de benzoílo como iniciador. En algunas ocasiones suele añadirse también en esta fase agentes de contraste para rayos-X tales como el sulfato de bario o el óxido de zirconio. Refuerzos bioactivos como la hidroxiapatita, y antibióticos también son incluidos en la parte sólida de la formulación. El componente líquido se presenta con base en monómero de metacrilato de metilo y por lo general N,N dimetil-p-toluidina (DMPT por sus siglas en inglés) como activador. También en esta fase líquida se añaden otros componentes tales como estabilizantes, inhibidores y colorantes.

Los cementos óseos deben permitir un tiempo de moldeo, junto a un tiempo de curado, compatibles con el procedimiento quirúrgico. El proceso de polimerización puede ser dividido en tres etapas básicas: 1) tiempo de mezclado, 2) tiempo de moldeo y 3) tiempo de endurecimiento.

En el tiempo de mezclado, el cemento es esencialmente un fluido de baja viscosidad. En la segunda etapa el monómero se difunde hasta el polímero y

consecuentemente una pasta moldeable es obtenida como resultado del proceso de difusión, observándose generalmente entre los 3 y 7 minutos. En la siguiente etapa, el material solidifica alrededor de los 20 minutos. El proceso de curado de un cemento óseo se esquematiza en la Figura 1.7.





#### 1.3.1. Ventajas y desventajas del uso de los cementos óseos

Algunas de las ventajas que ofrecen los cementos óseos, además de funcionar como amortiguador mecánico entre el hueso y una prótesis metálica ya mencionado anteriormente, incluyen las siguientes:

- a) No biodegradabilidad.
- b) Tiempo de curado rápido.
- c) Fijación del implante en menos de 30 minutos.
- d) Un excelente anclaje y facilidad de remoción para una posible revisión posterior [Gibbons, 1982].

Sin embargo, los cementos óseos también presentan algunas desventajas tales como las que se mencionan a continuación:

 a) Un elevado calor de polimerización (137 cal/g). Este calor liberado durante la polimerización puede llegar hasta los 100°C (en el seno del cemento) causando necrosis a los tejidos cercanos

- b) El monómero residual (de 2 a 4%) liberado en el torrente sanguíneo, el cual ha sido relacionado con embolismo pulmonar y caída en la presión arterial [Hench, 1982],
- c) El alto porcentaje de contracción (alrededor del 7%). Sin embargo, se ha observado un hinchamiento lineal en cementos de PMMA que va desde 0.2 al 0.3% en soluciones salinas a 37°C [Semlitsch, 1977].
- d) La mezcla de dos componentes sólido y líquido que da como resultado un material frágil (quebradizo) con numerosos defectos (poros) e inhomogeneidades. Consecuentemente se tiene una inadecuada resistencia a la tensión y una pobre resistencia a la fractura [Bell,1989].
- e) Sin embargo, la mayor deficiencia de los cementos óseos es el deterioro adhesivo de sus diferentes interfaces tales como las generadas con el hueso, con el implante metálico y dentro del mismo cemento. La ruptura de estas interfaces conduce a problemas de inestabilidad mecánica del implante haciendo necesaria una operación posterior.

Uno de los problemas de mayor importancia, al presentarse inestabilidad mecánica, es el aflojamiento aséptico que ocurre generalmente en un 10% de los pacientes al año 10 [Vetulini,1991]. Aunque el aflojamiento aséptico no es solamente provocado por las pobres propiedades mecánicas del cemento óseo también se debe mencionar el diseño de los tallos femorales y la presencia de poros en el mismo.

Para evitar el aflojamiento aséptico e incrementar el tiempo de vida útil de los implantes se están desarrollando nuevas formulaciones de cementos óseos que contengan cementos acrílicos con bajo módulo elástico, tratando de que sean suficientemente flexibles para amortiguar los esfuerzos interfaciales bajo los niveles que estimulen reabsorción ósea pero, lo suficientemente resistentes para cumplir los requerimientos globales en cuanto al esfuerzo que debieran soportar.

Entre las modificaciones en la composición de los cementos convencionales se encuentra también la adición de monómeros ionizables o compuestos bioactivos de origen sintético, los cuales estimulan el crecimiento del hueso mejorando la fijación del implante. La adición de dichos componentes afecta las propiedades mecánicas de los cementos. Por tal motivo, es necesario determinar como cambian estas propiedades en función de la concentración de los nuevos componentes en el cemento.

# 1.3.2. Factores que afectan las propiedades químicas y físicas de los cementos óseos.

Hay un gran número de factores que influyen en el comportamiento mecánico de los cementos óseos. Por tanto, es de suma importancia entender y tratar de controlar estos factores para obtener un material con las propiedades adecuadas. Estos factores o variables pueden agruparse en tres grupos: 1) Los que pueden ser controlados tanto por el investigador como por los médicos, 2) Las propiedades físicas y estructurales del material resultante y 3) El medio fisiológico.

#### 1.3.2.1. Variables controlables

#### a) Temperatura ambiente

El tiempo de curado que tiene el cirujano desde que se mezclan los componentes hasta que se fija la prótesis debe ser el suficiente para obtener una masa homogénea y un llenado perfecto del canal femoral para evitar alguna fractura posterior en el cemento. La Figura 1.8 muestra como el tiempo de mezclado y el tiempo de introducción así como el trabajo intermedio se ve afectado por la temperatura ambiente. Algunos investigadores han encontrado que no solo la temperatura del medio ambiente influye en el tiempo de manipulación del cemento óseo sino que también depende de la temperatura de los componentes [Kühn, 2000].



Figura 1.8 Cambios en los tiempos de curado (•) y de moldeo (o) debido al incremento de la temperatura ambiente.

#### b) Razón Polvo-Líquido

La razón del PMMA en polvo y el monómero MMA líquido puede influenciar significativamente en las propiedades del cemento óseo. Al alterar esta razón cambia la cantidad de monómero que pude reaccionar en la mezcla del cemento. La variación en la razón P-L tiene también, un efecto sobre la temperatura de la exoterma de reacción (Figura 1.9). Un valor grande de la razón P-L da como resultado una disminución en el tiempo de curado y un alto porcentaje de polimerización. El incremento en la cantidad de monómero causa una alta exoterma de reacción así como en un prolongado tiempo de curado [Lautenshlager. 1987].





Cuando se llega a altas temperaturas pueden llevarse a cabo la formación de poros debido a la evaporación del monómero antes de la polimerización; la presencia de los poros reduce la resistencia a los esfuerzos mecánicos.

#### c) Mezclado y tiempo de colocación

La fase de mezclado no es trivial. Durante este proceso muchas burbujas de aire (poros) pueden quedar atrapadas dentro de la masa obteniéndose así un material con alta porosidad que pone en peligro la estabilidad mecánica. Los principales factores que influyen en la formación de burbujas durante el mezclado son: la forma del recipiente de mezclado, la velocidad del mezclado y el número de ciclos del mezclado. La velocidad del mezclado del polímero en polvo con el monómero líquido afecta tanto el tiempo de curado como a la pérdida de monómero. Un mezclado rápido reduce el tiempo de curado e incrementa la perdida de monómero pero al mismo tiempo introduce una gran cantidad de aire dentro de la mezcla incrementándose así la porosidad del cemento. Además de la descripción de la formación de poros por la mezcla es necesario tomar en cuenta las burbujas de aire presentes en el polvo y las burbujas en el monómero. Existen diversas técnicas de mezclado para reducir la formación de poros tales como el empleo de vacío y centrifugación. Se ha reportado que con el uso de estas técnicas se reduce la porosidad del 4-15% a 0.5-2.2% dando como resultado un cemento con mayor resistencia a los esfuerzos externos y disminuyendo la probabilidad de aflojamiento aséptico [Wixson, 1987]. La Tabla 1.2 muestra el efecto que tiene la técnica de mezclado en las propiedades mecánicas de diferentes cementos comerciales.

Tabla	1.2	Efecto	del	método	de	mezclado	en	las	propiedades	mecánicas	de	cementos	óseos
comer	ciale	es.											

Método de mezclado	Porosidad (%)	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)		
Manual	4.3-14.8	73-117	50-74		
Centrifugado	2.3-11.0	88-97	68-73		
Vacio	1.2-2.2	81-114	60-72		

El tiempo de colocación dentro del paciente después de la mezcla también es importante ya que la viscosidad de la mezcla aumenta con el tiempo haciendo que el flujo del cemento dentro de los intersticios del hueso sea más difícil y dando como resultado una mala fijación mecánica. Sin embargo, la pérdida de monómero incrementa con el tiempo después del mezclado, por tanto es benéfico para el paciente esperar tanto como sea posible antes de la inserción del cemento dentro del canal femoral, limitando de este modo la cantidad de monómero presente en el cuerpo.

#### 1.3.2.2. Propiedades Físicas

#### a) Peso molecular

Esta bien establecido, que las propiedades mecánicas de un polímero dependen en gran medida tanto de su peso molecular como de su distribución de pesos moleculares. Se ha encontrado una discrepancia entre los valores del peso molecular promedio en número del polímero en polvo y el polímero ya en conjunto como cemento óseo. La hipótesis dada para esta aparente diferencia es que el polímero que se genera por la reacción líquida forma cadenas moleculares más largas que las del componente en polvo.

Se han realizado numerosos estudios que correlacionan el efecto del peso molecular y su distribución con las propiedades mecánicas de cementos óseos. Para un polímero amorfo tal como el PMMA de temperatura de transición vítrea baja, ~110°C, las propiedades tales como abrasión y desgaste, son dependientes del peso molecular. Sin embargo propiedades tales como el esfuerzo a tensión, elongación y dureza tienen valores mínimos críticos para los cuales las propiedades son independientes del peso molecular. Estos valores críticos del peso molecular promedio para tensión y elongación son de aproximadamente 1.5X10<sup>5</sup>. La dureza del PMMA es independiente del peso molecular a valores promedio de 10<sup>4</sup> [Lautenschlager, 1987].

#### b) Porosidad

Cuando se aplican esfuerzos en un espécimen con defectos en la estructura interna, el defecto sirve como un concentrador de esfuerzos que debilita al material. Al nivel de microestructura, la presencia de poros disminuye el área de la sección transversal y por tanto el material trabaja por debajo de sus valores óptimos de esfuerzo. Los poros y defectos también actúan como puntos de inicio para la propagación de fracturas [Topoleski, 1993].

Los cementos óseos acrílicos habitualmente pueden exhibir una variedad de microestructuras (generalmente porosas) dependiendo de los componentes químicos que lo constituyen y las condiciones externas de curado. Por ejemplo en la industria los acrílicos son procesados bajo control de temperatura y presión externa que conduce a un producto libre de porosidad. Sin embargo, bajo condiciones quirúrgicas y presión atmosférica los cementos exhiben una porosidad considerable.

Investigaciones hechas por Tuckfield (1943) mostraron que cuando la temperatura de la exoterma de reacción alcanza 100°C en condiciones normales de presión y temperatura hay evaporación del monómero, el cual queda atrapado durante la polimerización en forma de poros. Estos tipos de poros son pequeños, esféricos y se presentan en gran número. En cuanto a los poros que se forman por una inadecuada presión son de forma irregular y varían en tamaño. En esta estructura desigual generalmente se observa que las perlas de PMMA están aparte de la matriz monomérica y que las perlas no están en contacto físico entre sí. Se ha encontrado que a presiones en exceso de 26 MPa, se elimina totalmente la porosidad de la masa acrílica. Sin embargo, esta magnitud de presión hidrostática es totalmente inasequible en una situación clínica [Lautenschlager, 1987].

Otros estudios han mostrado que un control en el tamaño de partícula no cambia significativamente el módulo elástico, la resistencia a la tensión y compresión de los cementos [Pascual, 1996]. Sin embargo, se ha observado que la presencia de partículas pequeñas (20 µm) conduce a la formación de una gran

cantidad de pequeños poros mientras que partículas con tamaños mayores (65 µm) reducen la cantidad de poros presentes en el cemento óseo.

#### c) Interfaces

Otro de los factores que influyen en las propiedades mecánicas de los cementos óseos es la presencia de múltiples interfaces. Comenzando sólo con el polímero y el monómero ya se observa una estructura desigual, ya que las perlas del polímero PMMA no se alcanzan a disolver quedando de varios tamaños, sin contacto entre sí y en algunas en ocasiones aparte de la matriz. Cameron mostró que el tamaño y la forma de las partículas de PMMA experimentan pequeños cambios durante la polimerización.

Kusy y Turner confirmaron la teoría de Cameron analizando tres tamaños de las perlas en la parte inicial y al final de la mezcla. La fracción volumen de las perlas fue originalmente de 0.60 y decreció a un 0.44 ya en la mezcla. El diámetro promedio de las perlas del componente en polvo fue de 20µm y ya en el cemento incremento hasta 42µm. Las perlas grandes (>160µm de diámetro al solubilizare durante el mezclado disminuyeron en diámetro generalmente llegando a un diámetro de 142 µm. El aumento en el valor promedio del diámetro de las perlas es debido a que las perlas pequeñas experimentan una disolución completa en presencia del monómero quedando en mayoría las perlas que tenían diámetros mayores en el principio de la mezcla. Solamente las perlas de gran tamaño sobreviven a la mezcla manteniendo su estructura esférica [Lautenschlager, 1987].

Existen otras interfaces tales como las generadas por la presencia de refuerzos bioactivos, antibióticos, medios de contraste, etc. La Figura 1.10 esquematiza las diferentes fases que se pueden encontrar, por lo general, en un cemento óseo.



Figura 1.10 Representación esquemática de las diferentes interfaces que se encuentran en un cemento óseo típico.

La iniciación y propagación de las fracturas en un sistema acrílico con numerosas interfaces se lleva a cabo principalmente en la región intergranular. En la Tabla 1.3 se ilustra como dos fases acrílicas se debilitan mecánicamente más que una sola fase.

Dresieded	Una Fase curado por calor PMMA	Dos Fases curado en frio PMMA			
Propiedad	Plexiglas	Simplex-P radioluminicente	Simplex-P radiopacificante		
σ <sub>τensión</sub> (MPa)	24.67-29.87	22.73-29.22	12.34		
σ <sub>Compresión</sub> (MPa)	24.02-29.87	· •	29.22		
E <sub>Tensión</sub> (MPa)	45.45-71.43	30.52	25.97-42.86		
E <sub>Compresión</sub> (MPa)	77.92-116.89	90.91-116.89	84.41		
Densidad (g/cc)	1.186	1.088	1.183		

Tabla 1.3 Propiedades típicas de algunos cementos acrílicos.

#### d) Absorción de fluido

La estructura porosa del cemento óseo y la habilidad de presentar cambios dimensionales está también asociado con la propiedad de absorber fluidos. La absorción de líquidos por cementos óseos ha demostrado ser un factor importante en la variación de algunas propiedades mecánicas después de la implantación *in situ.* La absorción de líquidos, particularmente agua, es una combinación de los fenómenos de adsorción y absorción. La adsorción describe mecanismos de difusión líquida en PMMA. El incremento en el contenido líquido se debe a las

propiedades polares del PMMA, esto determina el proceso de absorción. La cinética del fenómeno de adsorción obedece las leyes de difusión.

Dos parámetros físicos de importancia que tienen que ser investigados son el coeficiente de difusión de agua, D, y el equilibrio de la concentración de absorción de agua, C<sub>0</sub>. Los valores que se obtienen para estos parámetros están bajo la dependencia de la temperatura y la técnica de fabricación de los cementos.

El incremento en la absorción de agua es dependiente del tamaño y la forma del espécimen y también del área expuesta al proceso de absorción de agua. La cantidad de agua que se absorbe varía dependiendo el cemento comercial, pero por lo general después de un año de inmersión en un medio acuoso un cemento óseo absorbe aproximadamente 2% w/w.

La absorción de agua por cementos acrílicos, generalmente, baja sus propiedades mecánicas. La presencia de H<sub>2</sub>O dentro de la estructura acrílica actúa como un plastificante, incrementando la movilidad de las cadenas dentro del cemento, permitiendo de este modo que ocurra una deformación mayor. El agua puede también inhibir la propagación de fracturas limitando al defecto y disipando el esfuerzo a todo lo largo del volumen del material.

Frietag y Cannon (1977) reportaron que el curado de especímenes en suero de bovino a 37°C incrementa la resistencia a la fractura respecto a los especímenes curados al aire. Este efecto se vio incrementado cuando el BaSO<sub>4</sub> estuvo presente en Simplex P y Zimmer, dos cementos comerciales. El fluido actúa aparentemente como un agente plastificante reduciendo la propensión de la propagación de la fractura.

#### 1.3.2.3. Medio fisiológico.

La caracterización de las propiedades mecánicas *in vitro* está relativamente bien comprendida en comparación con el comportamiento mecánico que se presenta *in vivo*. Esto se debe a que hay muchos factores que pueden alterar las propiedades mecánicas de los cementos óseos, como por ejemplo, la contaminación fisiológica dada por la sangre, la grasa y otros fluidos corporales.

Aparentemente la presencia de sangre ayuda a la formación de encapsulamiento laminar en el acrílico impidiendo de este modo adecuados enlaces en el proceso de polimerización. Esta laminación sirve como sitios de iniciación de fracturas para esfuerzos cíclicos y acelera la propagación de las fracturas por fatiga. Además, la presencia y la concentración de sangre en el cemento disminuye el módulo elástico, la resistencia a la tensión hasta un 23% y la resistencia a la flexión. Greenwald (1975) reportó una pérdida del 65% de las propiedades originales cuando se introdujo sangre dentro del cemento. Sin embargo, se encontró que la fatiga y resistencia a la fractura mejoran cuando los especímenes son curados a 37°C en suero bovino en comparación con los curados en aire. El mejoramiento en estas propiedades mecánicas fue atribuido al efecto plastificante del fluido sobre el acrílico, inhibiendo el futuro crecimiento de grietas. Este es un factor que hay considerar ya que la resistencia a la fractura es de suma importancia, pues esto es una medida de la propensión al crecimiento de la fractura y de este modo se tiene una predicción sobre la vida del cemento óseo [Lautenschlager, 1987].

Para conocer el efecto del fluido corporal sobre las propiedades mecánicas de los cementos óseos se han simulado una gran variedad de fluidos corporales. Hailey (1994) estudió la influencia de tres ambientes: agua, solución Ringer's y un medio lípido en el trabajo de fractura de cementos óseos de PMMA. El resultado del almacenamiento en agua y en solución Ringer's fue un incremento en el trabajo de fractura, pero no tan significativa como en el caso del almacenamiento en el medio lípido. Los valores obtenidos del trabajo de fractura para los ejemplares almacenados 37°C fueron altos en comparación con los ejemplares almacenados a 21°C. Este comportamiento se atribuyó al incremento de movilidad de monómero residual a temperaturas altas. Resultados similares fueron obtenidos por Nguyen (1997) quién observó que el cemento es más resistente a la fatiga cíclica cuando las pruebas se hacen en solución Ringer.

La disminución en las propiedades de los cementos también ha sido atribuida tanto a la lixiviación del monómero en el fluido fisiológico como a la degradación del cemento por enzimas o por la actividad celular.
# CAPÍTULO 2

# GENERALIDADES

# 2.1. Conceptos básicos de polímeros

### 2.1.1. Polímeros

Los *polímeros* son compuestos formados por la unión repetitiva de unidades simples llamadas *monómeros*.

Cuando los monómeros que componen al polímero son del mismo tipo, en cuanto a su composición química, se les llama *homopolímeros* y a los que contienen diversos tipos de monómeros se les denomina *copolímeros*. De acuerdo a la secuencia en la que se encuentren los diferentes tipos de monómeros en la cadena del copolímero se dividen en copolímeros aleatorios, alternantes, injertados y en bloque, tal y como se describe en la Figura 2.1 [Morton, 1989, Cowie, 1991].

Aleatorio
Alternante
En Bloque
Injertado

Figura 2.1 Tipos de copolímeros.

En algunos casos los polímeros presentan estructuras lineales con un principio y un fin. Sin embargo, existen también macromoléculas no lineales que forman estructuras ramificadas o entrecruzadas tal como se muestran en la Figura 2.2 [Young, 1991].



## 2.1.2. Clasificación de los polímeros.

Los polímeros pueden ser clasificados de acuerdo a distintos criterios y uno de los más comunes es con respecto a su comportamiento ante la temperatura. Dicha clasificación se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Clasificación de los polímeros.

Los *elastómeros* son materiales que recuperan casi totalmente su forma original después de aplicar algún esfuerzo sobre ellos. Son insolubles y no pueden fundirse mediante calor. El comportamiento de estos polímeros se debe a que las macromoléculas de elastómeros están entrecruzadas por enlaces químicos.

Los polímeros *termofijos* son generalmente materiales que no pueden ser disueltos o calentados a una temperatura elevada que permita una deformación continua, es decir, se mantienen rígidos y sólidos. Este comportamiento es debido a que el movimiento de las cadenas está restringido por el alto grado de entrecruzamiento. Como ejemplo de los termofijos se pueden citar a las resinas epóxicas.

Los polímeros *termoplásticos* son materiales que pueden fluir cuando son calentados y al enfriarse endurecen reteniendo la forma impuesta en la etapa de calentamiento. El ciclo de enfriamiento y calentamiento puede repetirse varias veces; algunos ejemplos de polímeros termoplásticos son el polietileno, el poli(cloruro de vinilo), y el poli(metacrilato de metilo). Este comportamiento se deriva de la misma estructura del termoplástico ya que sus macromoléculas están libres o sueltas unas de otras y pueden deslizarse entre sí ante la aplicación de calor.

Los termoplásticos se dividen a su vez en amorfos, cristalinos y semicristalinos. Los polímeros cristalinos se caracterizan por presentar una temperatura a la cual comienzan a fundirse hasta llegar a formar un líquido viscoso, a esta temperatura se le llama temperatura de fusión (T<sub>m</sub>). Los polímeros que son totalmente amorfos también presentan una temperatura a la cual sufren un cambio abrupto de un estado vítreo a un estado de fluidez, a esta temperatura que los caracteriza se le llama temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>). En los termoplásticos semi-cristalinos se observan tanto regiones amorfas como cristalinas, de tal forma que en este tipo de polímeros se observan tanto la temperatura de transición vítrea como la temperatura de fusión correspondientes a cada región.

#### 2.1.3. Polimerización.

La unión de los monómeros, para la formación de cadenas se lleva acabo a través de reacciones químicas, a este proceso se le llama polimerización. Existen dos mecanismos principales de polimerización: por condensación o etapas y por adición o reacción en cadena [Young, 1991, Morrison, 1990].

En la *polimerización por condensación*, las moléculas del monómero se combinan paso a paso por reacciones de condensación, eliminando generalmente una molécula sencilla, por ejemplo agua. Como ejemplo de estos polímeros podemos encontrar a las fibras textiles artificiales (nylon, poliester, etc.), biomoléculas como las proteínas y ácidos nucleicos, etc.

La polimerización por adición involucra una serie de reacciones en cada una de las cuales se consume una molécula reactiva produciendo otra similar, por lo que cada reacción depende de la anterior. La partícula reactiva o iniciadora puede ser un ion o una especie reactiva con un electrón desapareado llamado radical libre. Algunos ejemplos de polímeros que son obtenidos mediante reacciones de adición son el polietileno, el policloruro de vinilo y el poli(metil metacrilato).

La polimerización por adición se puede clasificar en polimerización iónica (aniónica o catiónica), de coordinación y por radicales libres. El tipo de polimerización que se lleve acabo depende en gran parte del centro activo en el monómero y su efecto en el doble enlace.

La polimerización aniónica se lleva acabo de dos diferentes formas: por la adición de un anión a un doble enlace vinílico para formar un carbon-ión, o por la transferencia de un electrón de una molécula activa por el ataque directo de una base al doble enlace monomérico y así formar un radical aniónico.

En la *polimerización catiónica* se emplea un catalizador responsable de la cesión de un protón (ácido de Brondsted) o un aceptor de electrones (ácido Lewis) al monómero dando lugar a la formación de un ion de carbonio. Este ion carbonio en presencia de monómeros, cuyos grupos sean donantes de electrones, da lugar a la siguiente reacción de adición.

La polimerización coordinada utiliza para la iniciación del proceso catalizadores heterogéneos (Ziegler-Natta) que consiste en una sal de un metal de transición. Estos reaccionan para formar el catalizador activo, por complejo la formación de un titanio que contiene un grupo etilo. Este tipo de polimerización tiene dos ventajas importantes sobre la polimerización de radicales libres: origina moléculas poliméricas lineales y permite un control estereoquímico (formación de polímeros isotácticos o sidiotácticos).

En la polimerización por radicales libres la partícula reactiva, es decir, el radical libre es capaz de abrir un doble enlace, generalmente vinílico, y

adicionarse a él, dejando nuevamente un electrón desapareado, permitiendo así que se adicionen varias unidades y finalizando cuando dos radicales libres se eliminan mutuamente. Este proceso de polimerización por radicales libres se lleva acabo en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Como ejemplo de este proceso se muestra el caso del PMMA [Williams, 1990, Lautenschlager, 1984].

La estructura de la unidad repetitiva que forma las cadenas de PMMA se muestra en la Figura 2.4.



Figura 2.4 Monómero de metacrilato de metilo, MMA.

La etapa de iniciación involucra dos reacciones, la primera reacción es la producción de radicales libres (\*) procedentes, por lo general, de la descomposición de compuestos llamados iniciadores. Frecuentemente se utilizan como iniciadores peróxidos o hidroperóxidos. La formación de radicales libres es el resultado de la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno en el peróxido. La descomposición del peróxido puede ser activada por calor o también por la presencia de una amina terciaria. Este último tipo de sistema se utiliza principalmente para iniciar la reacción de polimerización a temperatura ambiente. La Figura 2.5 describe el mecanismo de formación de radicales libres en el sistema redox peróxido de benzoílo-N, N dimetil-p-toluidina (PBO-DMPT).

26

.



Figura 2.5 Reacción entre el DMPT y el PBO.

La segunda etapa de la iniciación es la reacción de estos radicales libres con las moléculas del monómero, según se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6 Reacción del radical libre con el monómero.

La etapa de propagación consiste en la rápida adición de moléculas monoméricas al monómero radical que se formó en la etapa de iniciación. Durante esta etapa, cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad del radical previo, excepto que es más grande; esta etapa se esquematiza en la Figura 2.7.



Figura 2.7 Etapa de propagación.

En la *fase de terminación* el proceso de crecimiento de las cadenas poliméricas se ve interrumpido debido a la aniquilación de los radicales libres. Esta etapa de terminación se puede llevar acabo por cuatro distintos caminos: 1) por la interacción de dos finales de cadenas activas, 2) por la reacción del final de una cadena activa con un radical iniciador, 3) por transferencia del centro activo a otra molécula, tal como solvente, iniciador o monómero, y 4) por interacción con impurezas, por ejemplo oxígeno, o inhibidores.

El tipo de terminación más importante, o la más frecuente, es la reacción biomolecular entre dos finales de cadenas activas. Este tipo de terminación tiene a su vez, dos rutas posibles: por combinación, en la cual se origina una cadena de longitud igual a la suma de las longitudes de las cadenas activas que intervienen, y por desproporción o disminución, en ese caso, ambas cadenas conservan su longitud. Para el caso de la síntesis del PMMA, la terminación es predominantemente por desproporción, especialmente a temperaturas cercanas a 60°C [Young, 1991]. Finalmente, después del proceso de polimerización se obtiene el polímero, en nuestro ejemplo el PMMA cuya estructura se muestra en la Figura 2.8.



Figura 2.8 Estructura del poli(metacrilato de metilo), PMMA.

Las tres etapas, durante la polimerización por adición, ocurren simultáneamente. Sin embargo, la etapa de terminación es muy rápida en comparación con la generación de radicales libres regulando así la concentración de éstos, manteniéndolo casi en un valor constante.

#### 2.1.4. Peso Molecular

El concepto de peso molecular encierra algunas particularidades ya que durante el proceso de polimerización no se adicionan un número estrictamente constante de monómeros; y como consecuencia, se forman macromoléculas de distinta longitud y, por consiguiente, de distinta masa molecular. Por lo tanto, para asignar la masa molecular de un polímero se utiliza el valor promedio de una distribución de tamaños de moléculas de acuerdo con métodos estadísticos. En la Figura 2.9 se muestran los ejemplos más comunes de distribuciones.



Longitud de las cadenas



Los dos promedios más importantes para la caracterización de peso molecular promedio son: el peso molecular promedio en número  $(\overline{M}_n)$  y el peso molecular promedio en masa  $(\overline{M_w})$ .  $\overline{M_n}$  es la comparación entre el número total de cadenas presentes en el polímero y el numero de cadenas con longitud *i*.  $\overline{M_w}$  es la comparación del total de las cadenas con la fracción de masa *i*. En la Figura 2.10 se muestran estos dos valores para un polímero con una distribución normal de peso molecular.



Peso Molecular

Figura 2.10 Distribución normal típica de peso molecular.

El llamado promedio-z  $(\overline{M_z})$ , es de gran importancia, ya que es frecuentemente utilizado en la descripción de las propiedades mecánicas de los polímeros. Este valor esta relacionado con la viscosidad.

La razón de entre  $\overline{M_w}$  y  $\overline{M_n}$ , es una medida de la polidispersidad o heterogeneidad del peso molecular de un polímero. Cuando esta razón es mayor que la unidad entonces el polímero es polidisperso. Para un polímero perfectamente monodisperso la razón entre los pesos promedio es igual a uno.

# 2.2. Conceptos básicos de mecánica.

La mayor parte de los materiales tienen como objetivo principal transmitir o soportar cargas, tal como lo muestra la Figura 2.11 donde se indican las fuerzas a las cuales están sometidos los cementos óseos. Por tanto, es de suma importancia conocer el comportamiento mecánico de los materiales ante esfuerzos

externos, ya que si las cargas aplicadas durante el funcionamiento excedieran la resistencia propia del material este fallaría al efectuar su trabajo con consecuencias catastróficas.



Figura 2.11 Cemento óseo sometido a diferentes esfuerzos.

Los materiales sometidos a fuerzas externas cambian de forma y dimensiones, es decir, se deforman. La capacidad de deformarse es una de las propiedades principales de todos los materiales. La aplicación de fuerzas exteriores hace que varíen la distancia entre las moléculas y por tanto que el cuerpo se deforme. Al mismo tiempo varía la interacción intermolecular y como consecuencia, dentro del cuerpo se producen fuerzas que se oponen a la deformación, tendiendo a restituirse a su posición original.

La propiedad que presenta un cuerpo de recuperar totalmente su forma y dimensiones iniciales después de remover la carga se le llama *elasticidad*, y a las deformaciones que desaparecen cuando se suprime la carga, se les llaman *deformaciones elásticas*.

La experiencia muestra que la deformación elástica se observa mientras las fuerzas que actúan sobre el cuerpo no superan un limite determinado (punto de cedencia) para cada cuerpo; si la carga que actúa es mayor, el cuerpo además de la deformación elástica recibe siempre una *deformación residual o plástica*.

Las propiedades mecánicas de los materiales se estudian sometiendo las muestras (probetas) del material a cargas hasta romperlas. Estos ensayos mecánicos a los que someten los materiales pueden clasificarse por el tipo de deformación. En tal caso, las probetas pueden ser de tensión, compresión, corte o

cizallamiento, torsión y flexión. El estudio presente solo se enfoca en pruebas de tensión, compresión y flexión.

#### 2.2.1. Tensión y Compresión

Cuando en los extremos de una barra se aplican dos fuerzas iguales y de sentidos opuestos que actúan a lo largo de su eje, como se muestra en la Figura 2.12, se dice que la barra esta sometida a tensión o a compresión. Las dos fuerzas, que se aplican en los extremos de la barra, crean esfuerzos dentro del cuerpo ocasionando la deformación de éste. Sin embargo, la deformación del cuerpo no depende solo de las fuerzas externas, sino de la magnitud de la fuerza por unidad de área que actúa en cualquier parte del cuerpo (ver Apéndice I). El nombre que recibe la magnitud de fuerza entre área es el de esfuerzo representado comúnmente por  $\sigma$ .



Figura 2.12 Barra sometida a tensión.

Cuando la barra de longitud inicial  $I_0$  se estira, su longitud después de la tensión es I y el incremento  $\Delta I = I \cdot I_0$  es la variación total de la barra, o sea, su alargamiento. La razón entre el alargamiento y la longitud inicial de la barra se le llama *deformación longitudinal* y se expresa de la siguiente forma:

$$\varepsilon = \Delta I / I_0 \tag{1}$$

esta magnitud se expresa generalmente en porcentajes de deformación.

Existe una dependencia directamente proporcional entre el esfuerzo y la deformación. A esta dependencia se le conoce como la *ley de Hooke*. Esta es una ley fundamental de la resistencia de los materiales ya que caracteriza la rigidez del material. A la magnitud de la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación se le denomina *módulo de elasticidad longitudinal* o simplemente *módulo elástico*, E.

Los materiales sometidos a este tipo de fuerzas uniaxiales también cambian sus dimensiones transversales. El cambio de la dimensión transversal será  $\Delta A = A_0 - A$ , y la deformación transversal estará dada por:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta A}{A_0} \tag{2}$$

Se ha establecido experimentalmente que la razón entre la deformación transversal  $\varepsilon_{\perp}$  y la deformación longitudinal  $\varepsilon$  en tensión o compresión elástica, es una magnitud constante para cada material. Al valor absoluto de esta magnitud se le conoce como *coeficiente de Poisson* ( $\mu$ ).

Para dar una idea clara del comportamiento mecánico, bajo esfuerzos de tensión y compresión, se construyen curvas de dependencia entre la magnitud del alargamiento o acortamiento de la probeta y la magnitud de las fuerzas que lo producen, es decir, la llamada curva de esfuerzo-deformación,  $\sigma$ - $\epsilon$  (Figura 2.13). Esta curva se obtiene generalmente ensayando una probeta del material en máquinas especiales provistas de dispositivos que registran automáticamente el desplazamiento y la carga durante la prueba de tensión o compresión.



Figura 2.13 Curva esfuerzo deformación.

33

Hasta el valor del esfuerzo correspondiente al punto B del diagrama se cumple la dependencia lineal entre el porcentaje de deformación y el esfuerzo, o sea, en esta región se cumple la ley de Hooke. El esfuerzo correspondiente al punto B del diagrama, como ya se dijo, se llama límite de proporcionalidad y se designa por  $\sigma_p$ . Una vez que el esfuerzo supera el límite de proporcionalidad, la gráfica  $\sigma$ - $\varepsilon$  comienza a curvarse ya que el porcentaje de deformación crece más rápidamente que el esfuerzo. Hasta el punto C de la gráfica, el aumento del esfuerzo no produce prácticamente deformaciones permanentes de la probeta. El material se deforma elásticamente y el esfuerzo correspondiente al punto C recibe el nombre de límite de elasticidad y se denota por  $\sigma_e$ .

El límite de proporcionalidad  $\sigma_p$  y el de elasticidad  $\sigma_e$ , de muchos materiales, están tan próximos entre sí que frecuentemente se consideran uno mismo a pesar de la diferencia física de éstos límites.

La pendiente de la recta, correspondiente a la región donde se cumple la ley de Hooke, es decir, la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación se llama *módulo de elasticidad* el cual se representa por E.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{para } \sigma \le \sigma_{\text{p}} \tag{3}$$

Cuanto mayor sea la pendiente de este tramo, tanto mayor es el módulo de elasticidad del material y tanto más rígido es éste.

A partir del punto C, en el diagrama de la Figura 2.13, la curva comienza a hacerse horizontal o casi horizontal, segmento CD, lo cual indica un aumento grande de la deformación para un valor constante de la fuerza; el material, como suele decirse, fluye. El esfuerzo  $\sigma_f$  correspondiente al punto D se le denomina límite de fluencia de cedencia. Con esta tensión se produce un crecimiento importante de la deformación plástica.

Después del escalón de fluencia, el material empieza nuevamente a oponer resistencia a la deformación pero como es natural, la dependencia entre la deformación y el esfuerzo no se subordina a la ley de Hooke. En esta zona además de que la deformación es elástica, la probeta adquiere un gran alargamiento permanente. El segmento DE de la curva recibe el nombre de zona o periodo de fortalecimiento.

El punto E en el diagrama determina el esfuerzo máximo,  $\sigma_m$ , que soporta la probeta. Al llegar a este esfuerzo máximo en la probeta se origina un brusco estrechamiento local o cuello disminuyéndose la sección transversal por lo cual la fuerza que se requiere para romper la probeta es menor que  $\sigma_m$ . El punto G corresponde a la ruptura de la probeta, en el caso de tensión.

La curva  $\sigma$ - $\epsilon$  antes explicada la presentan comúnmente los materiales plásticos aunque la mayoría de éstos materiales dan una curva  $\sigma$ - $\epsilon$  que no presenta escalón de fluencia. La Figura 2.14 presenta las curvas típicas de esfuerzo-deformación para un material plástico rígido, uno flexible y un elastómero.



Figura 2.14 Curvas de  $\sigma$ - $\varepsilon$  de a) plástico rígido, b) plástico flexible y c) elastómero.

Los plásticos rígidos son resistentes a la deformación y se caracterizan por su alto módulo elástico y bajo porcentaje de deformación. Por tanto, la ruptura de las probetas de plástico rígido se produce con deformaciones pequeñas (del orden del 0.5% al 2.0%. Como característica de la resistencia de los materiales rígidos se toma el valor máximo de resistencia correspondiente al instante de la ruptura. Los elastómeros sufren con facilidad grandes deformaciones y exhiben un amplio rango de elasticidad. Los plásticos flexibles tienen un comportamiento intermedio. Algunos plásticos de estos tipos se presentan en la Tabla 2.1

Rígidos		Plásticos		Elastómeros
		Poli(metil metacrilato)		Polibutadieno
		Polietileno		Polisobutileno
		Poliestireno		
		Polifenol-formaldeido		
	Poliéster		Poliuretano	
	Polipropileno		Policloruro de vinilo	
	Poliamida			

Tabla 2.1 Algunos tipos de plásticos rígidos, flexibles y elastómeros.

#### 2.2.2. Concentracion de esfuerzo

Ante la inevitable presencia de defectos en materiales, como por ejemplo poros, se requiere un análisis del comportamiento de estos defectos. Este análisis se apoya en la mecánica de fractura.

La mecánica de fractura relaciona el tamaño y forma de un defecto y las fuerzas o cargas que conducen a la fractura de un componente de forma y dimensiones conocidas. Para esto se apoya en el cálculo de la distribución de esfuerzos, deformaciones, desplazamientos alrededor de un defecto y en el establecimiento de los balances de energía que tienen lugar durante la extensión de una grieta.

Uno de los parámetros principales dentro de la mecánica de fractura, el cual caracteriza la fractura es el llamado factor de intensidad de esfuerzos (K), el cual en su forma más general es expresado matemáticamente como

$$K = Y \sigma /_{\pi a}$$

Donde Y es un parámetro que involucra la geometría del defecto y del componente, a es el tamaño del poro y  $\sigma$  una función que representa la magnitud del esfuerzo en el componente.

Cuando se alcanza un valor critico de K, conocido como tenacidad de fractura, denotado por Kc, ocurre la fractura. Es decir, si K> Kc ocurrirá la fractura.

Las expresiones para el factor de intensidad de esfuerzos pueden llegar a ser bastante complicadas empleando el análisis teórico, de manera que la estimación de K suele determinarse mediante la razón del esfuerzo máximo y el esfuerzo medio. Es decir,

$$K = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{med}}$$

Como ejemplo de lo anterior se muestra en la Figura 2.15 a). líneas de fuerza en una placa simple cargada uniaxialmente. En la Figura 2.15 b). se indican como se concentran dichas líneas alrededor de un orificio en la placa.



Figura 2.15 Representación esquemática de la concentración de esfuerzos en una placa, con y sin orificio esférico, cargada uniaxialmente.

La longitud de los vectores en la Figura 2.16 se indica la magnitud del esfuerzo en diversos puntos a lo largo del plano A-A.



Figura 2.16 Representación esquemática de la magnitud de los esfuerzos en una placa, con y sin orificio esférico, cargada uniaxialmente.

En la Figura 2.16 a) el esfuerzo es uniforme y no se altera en la porción situada lejos de los efectos de extremo de las cargas. Cuando se introduce un orificio (Figura 2.16 b) las deformaciones, y por tanto los esfuerzos, se concentran en mayor grado en los limites del orificio. Por tanto, el esfuerzo máximo a tensión uniaxial se produce en los bordes del orificio. En general, los esfuerzos máximos se presentan en los cambios bruscos en la configuración geométrica.

Para el ejemplo de la Figura 2.16 b) el esfuerzo máximo va a estar dado por

$$\sigma_{\max} = K \frac{P}{a_{neta}}$$

El esfuerzo medio se determina utilizando el área neta de la sección transversal Por tanto,  $a_{neta} = (w-d)t$ , siendo t el grueso de la placa. El factor de concentración de esfuerzos , excepto en casos muy poco usuales, es mayor que la unidad. Para una placa con orificio cargada uniaxialmente el factor tiende a un valor teórico de 3, a medida que la anchura de la placa se hace extremadamente grande en comparación con el diámetro del agujero. La curva de la Figura 2.17 da algunos valores de factores teóricos de concentración de esfuerzos para placas con cargas uniaxiales.



Figura 2.17 Factores teóricos de concentración de esfuerzos para carga uniaxial obtenidos por fotoelasticida [Byars, 1987].

El factor de concentración de esfuerzos varía con la forma del orificio. Para un orificio elíptico con el eje mayor perpendicular al esfuerzo aplicado está dado por

bien  

$$K = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{med}} = 1 + 2\frac{c}{b}$$

$$K = 1 + 2\left(\frac{c}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$

0

donde p es el radio de curvatura en el extremo de la elipse. Así, el factor de concentración de esfuerzos será mucho mayor para los orificios elípticos largos y achatados o para las grietas.

En la actualidad existen varios métodos para conocer K, los cuales se clasifican en:

a) Solución analítica

b) Solución por métodos numéricos (elemento finito, integral de límite, etc.)

- c) Métodos experimentales (complianza, fotoelasticidad, etc.)
- d) Métodos indirectos (propagación de grietas por fatiga)

#### 2.2.3. Interfases

En un sistema sencillo la unión en una interfase es debida a la adhesión entre los componentes del sistema. La adhesión puede ser atribuida a 5 mecanismos principales que pueden tener lugar en la interfase, ya sea aisladamente o en combinación, para producir la unión [Hull, 1987].

a) Adsorción y humectación. Cuando dos superficies eléctricamente neutras se ponen lo suficientemente juntas hay una atracción física que se comprenderá mejor considerando la humectación de las superficies sólidas por líquidos. En el caso de dos sólidos que se coloquen juntos, la rugosidad de la superficie en una escala microscópica y atómica impide que las superficies entren en contacto excepto en puntos aislados como se muestra en la Figura 2.18 a).





Figura 2.18 a) los puntos de contacto aislados llevan a una adhesión débil entre dos superficies rugosas sólidas. b) Angulo de contacto, θ, y tensiones superficiales, γ, para una gota de líquido en una superficie sólida. SV, SL y LV indican interfases sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente.

Para la humectación efectiva de la superficie, la resina líquida debe cubrir cada saliente y cada entrante de la superficie para desplazar todo el aire y mejorar la adhesión promedio.

La adhesión puede ser entendida con dos simples ecuaciones. La ecuación de Dupré para el trabajo termodinámico de adhesión, W<sub>A</sub>

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

donde,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son las energías libres de superficie del líquido y del sólido respectivamente y  $\gamma_{12}$  es la energía libre de la interfase líquido-sólido. Esta ecuación puede relacionarse con la situación física de una gota líquida sobre una superficie sólida, como se observa en la Figura 2.18 b), usando la ecuación de Young. Cuando se resuelve el equilibrio de las fuerzas en dirección horizontal en un punto A, entonces la ecuación de Young establece

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

donde,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  y  $\gamma_{LV}$  son las energías libres de superficie o tensiones superficiales de las interfaces sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente, y  $\theta$  es el ángulo de contacto. Para que se produzca una humectación espontánea debe ser  $\theta$ =0°.

Puede estimarse el valor de W<sub>A</sub> combinando las dos ecuaciones anteriores y tomando  $\gamma_1 = \gamma_{SV}, \gamma_2 = \gamma_{LV}, \gamma_{12} = \gamma_{SL}$ 

$$W_{A} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Sin embargo, este fuerte enlace físico no se consigue usualmente debido a que la superficie está contaminada, a la presencia de aire u otros gases atrapados en la superficie sólida y a causa de la aparición de grandes esfuerzos de contracción durante el proceso de curado.

b) Interdifusión. Es posible formar la unión de dos superficies poliméricas por la difusión de las moléculas de polímero de una de las superficies en la red molecular de la otra como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.19 a). La fuerza de la unión dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del número de moléculas implicadas.

c) Atracción electrostática. Estas fuerzas de atracción se producen entre dos superficies cuando una de ellas lleva una carga positiva neta y la otra una carga negativa neta, como en el caso de la interacción ácido-base y del enlace iónico, Figura 2.19 b). La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de carga. Aunque la atracción electrostática probablemente no sea la contribución principal de la resistencia final de la unión.

d) *Enlace químico*. Se forma un enlace químico entre un grupo químico de una de las superficies y en la otra superficie un grupo químico compatible con la anterior, Figura 2.19 d). La fuerza de la unión depende del número y tipo de enlaces y el fallo de la unión implica la rotura de los enlaces.

e) Adhesión mecánica. La unión se puede producir puramente por la interpenetración mecánica de dos superficies como se ilustra en la Figura 2.19 e). Una resina que moje completamente la superficie seguirá cada detalle de esta superficie. La resistencia de esta interfase a tracción probablemente no será alta a menos que haya un gran número de entrantes y salientes en la superficie. La resistencia de corte puede ser muy significativa y dependerá del grado de rugosidad.

Además de los aspectos geométricos simples de la adhesión mecánica, hay muchos esfuerzos internos en un material compuesto que se desarrollan durante la operaciones de procesado y el ensayo mecánico, que afectan la resistencia aparente de la unión.

a) 4 ورکرہ. فرکرہ 



Figura 2.19 a) Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión. b) Unión formada por atracción electrostática. c) Grupos iónicos al final de moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie. d) Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los B de la otra superficie. e) Unión mecánica formada cuando un polímero líquido moja una superficie sólida rugosa.

#### 2.2.4. Medidas de la resistencia de la unión adhesiva

No hay ningún método satisfactorio para medir la resistencia de la unión entre la carga y la matriz, pero, de todas formas es muy importante tener alguna medida de la resistencia para la evaluación de las propiedades del material compuesto.

Considérense dos sólidos A y B unidos entre si y ensayados a tracción uniaxial como se ilustra en la Figura 2.20. Si A y B se comportan como sólidos elásticos lineales y la resistencia de la unión es menor que la resistencia de ambos, entonces la curva de esfuerzos-deformaciones hasta la rotura será como se muestra y la separación se producirá en la interfase para un esfuerzo crítico  $\sigma_{F}$ . El trabajo realizado por unidad de área en la creación de dos nuevas superficies, W, está dado por el área bajo la curva de esfuerzos-deformaciones.

$$W = \frac{1}{2}\sigma_F \varepsilon = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

La Figura 2.20 a) representa un caso ideal puesto que supone que la interfase es perfecta. Supóngase que hay una pequeña entalla de longitud *c* en la interfase (Figura 2.20 b). De la teoría debida a Griffith la resistencia a la rotura del sólido será:

$$\sigma_F = \left(\frac{\alpha E \gamma_s}{c}\right)^{\frac{1}{2}}$$

donde  $\alpha$  es un parámetro geométrico que está relacionado con la forma de la entalla y de la probeta de ensayo, E es el módulo de Young y  $\gamma_s$  está dado por:

$$\gamma_s = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

La resistencia a la rotura es por tanto inversamente proporcional a  $c^{(1/2)}$  y tiende a infinito con longitudes de entalla muy pequeñas. Sin embargo, la experiencia en estudios de rotura para un amplio espectro de materiales muestra siempre que hay defectos inherentes en el material, o de otra forma, que los defectos se nuclean por deformación plástica que conlleva a la limitación de la resistencia a la rotura límite correspondiente a un tamaño de defecto inherente c<sub>0</sub> dado por:

$$\sigma_F = \left( \frac{\alpha E \gamma_S}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Así, la resistencia a la fractura medida de la interfase depende del parámetro c<sub>0</sub>, que puede obtenerse normalmente mediante una medida directa. Es también dependiente de las propiedades no lineales de los sólidos A y B. Considerando el ejemplo de la Figura 2.20, en donde el sólido A es elástico y el sólido C experimenta cierta deformación plástica antes de que se produzca la separación. El trabajo aparente realizado al crear las nuevas superficies, es decir, el área bajo la curva de esfuerzo-deformación, incluye un término elástico y uno plástico, o sea  $\gamma_s + \gamma_p$ , donde  $\gamma_p^{(1/2)}$  es el trabajo plástico por unidad de área de la nueva superficie de la grieta. La resistencia a la fractura será:



Figura 2.20 Representación esquemática de las diferencias en la resistencia de la unión adhesiva debidas a los defectos y a la deformación plástica. Suponiendo que la rotura se produce en la interfase. (a) Dos sólidos elásticos sin defectos en la interfase. (b) Dos sólidos elásticos con una entalla de tamaño c en la interfase. (c) Un sólido elástico y otro plástico sin defectos en la interfase.

# OBJETIVOS

- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas de tensión debido a la adición de comonómeros ionizables, ácido metacrílico o dietil amino etil metacrilato, en cementos óseos.
- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas a tensión de cementos óseos, preparados con comonómeros ionizables, debido a su acondicionamiento durante tres y seis meses en fluido corporal simulado número nueve.
- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas de tensión debido a la adición de refuerzos bioactivos, hidroxiapatita y fosfato tricálcico α en cementos óseos preparados con comonómeros ionizables.
- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas de compresión debido a la adición de agentes de contraste para rayos-X en cementos óseos preparados con comonómeros ionizables.

# JUSTIFICACIÓN

Una de las áreas con mayor actividad de estudio dentro de la ortopedia es el de los implantes articulares. Entre las investigaciones de mayor importancia se encuentran las prótesis articulares de cadera. Ya que, representan un gran problema médico y social debido a su alta incidencia mundial en personas de la tercera edad y en algunas ocasiones en personas con enfermedades metabólicas óseas. En 1986, en el IMSS se realizó un estudio en el que se encontró que, en fracturas que ocurren en la extremidad inferior, la fractura ocupa el primer lugar de incidencia en personas mayores de 50 años [García, 1994].

La incidencia de fracturas se incrementan importantemente con la edad. En todo México existe actualmente 3 millones de personas mayores de 65 años y se estima que en el inicio del siglo XXI sumen alrededor de 5 millones lo que significa un incremento en la población de edad avanzada lo que lleva a su vez el incremento en las fracturas de cadera. Por tanto, el implantar y proponer métodos de tratamiento que ofrezcan una más pronta recuperación y readaptación de los pacientes reviste gran importancia.

Uno de los factores de mayor importancia para lograr el éxito en una artroplastía total de cadera, es la fijación del implante. Entre las técnicas de fijación que han brindados resultados satisfactorios, se encuentra la fijación por medio de cementos óseos.

A pesar de la grandes ventajas que representa el uso de cementos óseos tales como su no biodegradación, fijación del implante en menos de 30 min., excelente anclaje inicial y facilidad de remoción se presentan algunos problemas asociados con su uso.

Dos de los principales problemas asociados con el uso de los cementos óseos son la poca biocompatibilidad y propiedades mecánicas inadecuadas. El primer punto es de suma importancia ya que los cementos no solo deben actuar como relleno si no que también debe promover la incorporación de tejido óseo circundante, es decir, se debe buscar que el cemento sea bioactivo *per se*. En cuanto al segundo punto se requiere de un material mecánicamente resistente a cargas simultáneas de tensión, compresión y corte de manera cíclica y durante un período mínimo de 10 años Adicionalmente, se busca que el cemento sea capaz de transferir de manera homogénea las cargas provenientes de la prótesis al hueso.

Estos problemas pueden ser atacados modificando tanto la estructura molecular de la materia polimérica del cemento como incorporando refuerzos bioactivos como por ejemplo HA o  $\alpha$ -TCP. También con el fin de mejorar la biocompatibilidad se pueden adicionar metacrilatos ionizables tales como el ácido metacrílico (MAA) y el dietil amino etil metacrilato (DEAEMA). Además, dada la presencia de grupos ionizables, la absorción de fluido por parte de estos cementos será mayor y como consecuencia la reducción en su módulo elástico.

Por otro lado, además de contribuir al mejoramiento del los cementos óseos, se necesita disminuir la dependencia del extranjero ya que hasta ahora todos los pocos cementos disponibles en México son de fabricación extranjera.

# **OBJETIVOS**

- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas de tensión debido a la adición de comonómeros ionizables, ácido metacrílico o dietil amino etil metacrilato, en cementos óseos.
- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas a tensión de cementos óseos, preparados con comonómeros ionizables, debido a su acondicionamiento durante tres y seis meses en fluido corporal simulado número nueve.
- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas de tensión debido a la adición de refuerzos bioactivos, hidroxiapatita y fosfato tricálcico α en cementos óseos preparados con comonómeros ionizables.
- Determinar el efecto en las propiedades mecánicas de compresión debido a la adición de agentes de contraste para rayos-X en cementos óseos preparados con comonómeros ionizables.

# CAPÍTULO 3

# MATERIALES Y MÉTODOS

## 3.1. Materiales

En la preparación de las diferentes formulaciones de cementos óseos se utilizaron los siguientes reactivos:

Poli(metacrilato de metilo), PMMA, de marca comercial Nictone. Este, mostró ser un copolímero de metil metacrilato y etil metacrilato con un peso molecular de 156000 g/mol y un tamaño de partícula promedio de 60.6 μm. Los parámetros correspondientes fueron determinados por resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN), cromatografía de permeación en gel y un analizador de distribución de tamaños de partículas. Otros reactivos utilizados fueron:

- Peróxido de benzoílo, PBO, marca Merck
- Fosfato tricálcico, α-TCP con un tamaño promedio de partícula de 7.59 μm
- Hidroxiapatita P81B, HA, adquirida de plasma biotal con un tamaño promedio de partícula de 9.3 μm
- Sulfato de bario, BaSO<sub>4</sub>, tamaño promedio de partícula de 4.40 μm
- Óxido de circonio, ZrO<sub>2</sub>, tamaño promedio de partícula de 3.37 μm
- Metacrilato de metilo, MMA
- Ácido metacrílico, MAA
- Dietil amino etil metacrilato, DEAEMA
- N, N dimetil para toluidina, DMPT

Para la preparación del fluido corporal simulado, FCS # 9, se agregaron los reactivos, en el orden y cantidad señalada por la Tabla 3.1, en 500ml de agua desionizada en agitación constante. Finalmente se aforó a un litro con agua desionizada ajustando el pH de la solución a 7.25 con HCl 1N.

Orden	Reactivo	Cantidad (1litro)
1	Cloruro de sodio, NaCl	7.996 g
2	Bicarbonato de sodio, NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g
3	Cloruro de potasio, KCI	0.224 g
4	Bifosfato de potasio trihiddratado, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 3H <sub>2</sub> O	0.228 g
5	Cloruro de magnesio hexahidratado,MgC12 6H2O	0.305 g
6	Acido clorhídrico, 1N-HCl	40 ml
7	Cloruro de calcio, CaCl <sub>2</sub>	0.278 g
8	Sulfato de sodio, Na2SO₄	0.071 g
9	Trizma, NH2C(CH2OH)9	6.057 g

Tabla 3.1 Reactivos utilizados para la preparación del FCS # 9.

Los reactivos, con excepción de los especificados previamente, fueron adquiridos de Aldrich con una pureza del 99%. Todos ellos se utilizaron tal como se recibieron.

Los cementos comerciales que se emplearon para la comparación de propiedades mecánicas fueron:

- Cemfix 3, cemento radiopaco de baja viscosidad.
- CMW-3, cemento de viscosidad media
- Osteobond, cemento radiopaco
- Simplex P cemento radiopaco

# 3.2. Métodos

### 3.2.1. Formulaciones

Las formulaciones experimentales de cementos óseos se llevaron a cabo en tres diferentes series. En todas las formulaciones se conservó la razón 2:1 de sólido-líquido respectivamente, tomando como base sólida PMMA y como base líquida MMA. Así mismo, el peróxido de benzoílo se adicionó al 1% w/w respecto a la fase sólida y la amina N, N dimetil para toluidina al 2.5% v/v respecto a la fase líquida.

## 3.2.1.1. Cementos óseos preparados con monómeros ionizables

En esta primera serie, las formulaciones se prepararon utilizando MMA como base y ácido metacrílico, MAA, o dietil amino etil metacrilato, DEAEMA, como comonómeros. Las composiciones respectivas se muestran en la Tabla 3.2.

	Componente Líquido		
Componente Sólido	Monómero	Composición (Fracción Molar)	
	MMA		
	MMA-MAA	0.1-0.9	
	MMA-MAA	0.2-0.8	
РММА	MMA-MAA	0.3-0.7	
	MMA-DEAEMA	0.92-0.08	
	MMA-DEAEMA	0.94-0.06	
	MMA-DEAEMA	0.96-0.94	

Tabla 3.2 Composiciones de los cementos óseos preparados para la primera serie.

#### 3.2.1.2. Cementos óseos preparados con HA o α-TCP

De las formulaciones de la serie anterior, se seleccionaron aquellas que contenían MAA 0.3, DEAEMA 0.08 y solo el monómero base, MMA. Se adicionó en la fase sólida HA o  $\alpha$ -TCP como refuerzo bioactivo. El porcentaje adicionado del refuerzo bioactivo, en cada una de las formulaciones elegidas, fueron 5, 10, 15 y 20 % en peso con respecto al PMMA.

# 3.2.1.3. Cementos óseos preparados con sulfato de bario u óxido de zirconio

El agente de contraste, sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>) u óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) se adicionó en la fase sólida de cada una de las formulaciones que contenían MAA 0.3, DEAEMA 0.08 y a la fórmula con solo MMA. El porcentaje adicionado de BaSO<sub>4</sub> y de ZrO<sub>2</sub> fueron respectivamente de 10 y 15% en peso del PMMA en cada una de las formulaciones elegidas.

# 3.2.2. Caracterización general de cementos óseos sin relleno bioactivo. 3.2.2.1. Análisis espectroscópico

El contenido de monómero residual fue obtenido por RMN en un equipo Varian Gemini 200 (0.050 g en 0.6 ml). El monómero fue cuantificado en placas de 3x1x0.1cm después de 7 días de su preparación.

Las probetas que contenían DEAEMA y sin éste comonómero fueron disueltos en cloroformo, CHCl<sub>3</sub>, mientras que los que los que contenían MAA fueron disueltos en tetrahidrofurano deuterado, THF-d6.

### 3.2.2.2. Distribución de peso molecular

La determinación de pesos moleculares se realizó por medio de cromtografía de permeación en gel, utilizando un GPC (Perkin-Elmer) con detentor LC30. Las muestras fueron disueltas en tetra hidrofurano, THF, e inyectadas a un flujo de 1mm/min y leídas con una longitud de onda de 632.8nm.

### 3.2.2.3. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea de los cementos óseos experimentales fue determinada por medio de un analizador dinámico mecánico DMA-7 (Perkin-Elmer). Las muestras de 20x3x0.1mm fueron deformadas aplicándoles una fuerza estática de 60mN y 40 mN de carga dinámica a una frecuencia de Hz. Los experimentos fueron realizados en el rango de temperatura de –50°C a 150°C a 2°C/min y utilizando nitrógeno como atmósfera inerte.

### 3.2.2.4. Pruebas de absorción.

Con cada una de las formulaciones de la primera serie se elaboraron probetas rectangulares de 30 x 11mm con un espesor entre 0.10 y 0.20mm que fueron acondicionadas en FCS #9 durante 6 meses a 37°C. El seguimiento de la absorción de fluido de estos cementos fue hecha con una balanza analítica AND Company HA-180M.

## 3.2.3. Caracterización de cementos óseos con refuerzos bioactivos

## 3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las superficies de fractura de los cementos óseos ensayados a tensión fueron recubiertas con oro y observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900-LV con un voltaje de 20 keV.

## 3.2.3.2. Determinación de porosidad

La densidad de los cementos óseos con los refuerzos bioactivos fue determinada por medio de un kit de densidades Ohaus Voyayer V12130. Agua a 20°C fue utilizada como el líquido de densidad conocida. La porosidad fue

determinada como la razón de las densidades observada y teórica (ver ApéndiceII). Las densidades teóricas que se utilizaron se calcularon siguiendo la regla de mezclas con  $\rho$ HA=3.156,  $\rho_{\alpha-TCP}$ =2.86 g/cm3,  $\rho_{HA}$ =  $\rho_{PMMA}$ =1.2 g/cm3,  $\rho_{PDEAEMA}$ =1.05 g/cm3 y  $\rho_{PMAA}$ =1.293 g/cm.

#### 3.2.3.3. Difracción de rayos-X

Ya que en las formulaciones de los cementos óseos se emplearon monómeros ácidos y alcalinos, se realizó un estudio de difracción de rayos-X para determinar si la HA y el α-TCP fueron modificados por estos monómeros. La difracción de rayos-X se corrió en películas de estos cementos usando un generador Phillips XRG3100

#### 3.2.3.4. Radiografías de cementos óseos

Las condiciones para los rayos-X realizados a los cementos óseos y determinar su opacidad a estos fueron de 50Kv y 5 mA.

#### 3.2.4. Ensayos Mecánicos

Los ensayos mecánicos de probetas de probetas elaboradas con los cementos óseos comerciales se realizaron después de una semana de su preparación.

Las probetas de tensión elaboradas con la primera serie de formulaciones fueron ensayadas después de una semana de su preparación. Dos bloques más de esta serie de formulaciones se ensayaron después de tres y seis meses de su acondicionamiento en FCS #9 a 37°C.

Los ensayos mecánicos de las probetas elaboradas con las formulaciones de la segunda y tercer serie se llevaron a cabo después de una semana de su preparación. Los cementos de la tercera serie se ensayaron únicamente a compresión.

Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125 (Figura 3.1) a temperatura ambiente (21°C). Los ensayos de tensión se realizaron de acuerdo a la norma ISO 527 con una velocidad de cabezal de 5mm/min y utilizando un extensómetro de contacto para la medición de la deformación. Para los ensayos de compresión se siguió la norma ISO 5833, anexo E, con una velocidad de cabezal de 20 mm/min.



Figura 3.1 Máquina típica de ensayos mecánicos.

De los datos registrados por la máquina de pruebas universales, carga y desplazamiento se elaboraron curvas de esfuerzo-deformación. De estas curvas, se obtuvieron el módulo de Young (E), el esfuerzo máximo ( $\sigma$ ) y el porcentaje de deformación ( $\epsilon$ ). En la Figura 3.2 a) se muestra un a curva esfuerzo-deformación típica de un cemento óseo, en ella se puede observar el valor del esfuerzo máximo y su valor correspondiente a la deformación máxima.



Figura 3.2 a) Curva esfuerzo-deformación de un cemento óseo (Simplex). b) determinación del módulo elástico.

El módulo elástico se determinó tomando el valor de la pendiente de la regresión lineal realizada en la sección de la parte recta de la curva esfuerzodeformación, Figura 3.2 b).

#### 3.2.5. Preparación de probetas para ensayos mecánicos

La preparación de los cementos para ensayos mecánicos se realizó a temperatura ambiente (21°C) mezclando manualmente los componentes, sólidolíquido, de cada una de las formulaciones anteriormente mencionadas.

La elaboración de las probetas para ensayos de tensión y compresión se llevó a cabo mediante la inyección en moldes de teflón. La forma y dimensiones de las probetas se hicieron de acuerdo a las especificaciones de la norma ISO 5833 para pruebas de compresión e ISO 527 para pruebas de tensión en cementos acrílicos. La Figura 3.3 muestra las dimensiones de las probetas utilizadas.





#### 3.2.6. Análisis estadístico

Los valores fueron expresados calculando la media correspondiente, así como su desviación estándar asociada. Los resultados de las pruebas mecánicas fueron comparadas usando Análisis de Varianza (ANOVA). La posible diferencia entre grupos de cementos óseos se determinó utilizando la prueba F de Fisher. Diferencias de p<0.05 fueron consideradas estadísticamente significativas. (ver Apéndice III)

# CAPÍTULO 4

# **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

# 4.1. Características físicas de los cementos óseos

Las características físicas más importantes de los cementos preparados con los monómeros funcionalizados se resumen en la Tabla 4.1

Cemento óseo	Monómero Residual (%)	Mn (g/mol)	(Mw/Mn)	Porosidad Relativa (%)
PMMA MMA	1.1	1.678x104	24.2	2.47
PMMA MAA0.9 MAA0.1	2.7	3.2822x105	4.45	1.57
PMMA MAA0.8 MAA0.2	2.9	2.4467x105	5.9	1.09
PMMA MAA0.7 MAA0.3	3.5	2.9587x105	2.35	0.90
PMMA MMAO.96 DEAEMA0.04	1.6	6.1750x104	7.48	1.29
PMMA MMAO.94 DEAEMA0.06	3.2	1.3307x105	3.99	1.31
PMMA MMAO.92 DEAEMA0.08	3.8	2.9214x104	18.04	2.10

Tabla 4.1 Propiedades físicas de cementos óseos preparados con monómeros funcionalizados.

Como se observa en la tabla anterior los cementos con la mayor concentración de los comonómeros ionizables presentaron el mayor porcentaje de monómero residual. En general, el peso molecular que presentaron los cementos óseos preparados con MAA fue mayor que en los cementos que contenían DEAEMA. Con respecto a la porosidad, esta aumentó con el aumento en la concentración de DEAEMA presente en el cemento óseo mientras que los que contenían MAA en mayor concentración su porosidad es menor.

La densidad y porosidad de los cementos preparados con los refuerzos bioactivos se presentan en la Tabla 4.2 y en la Tabla 4.3.

Cemento Óseo		ρ <b>(g/cm₃)</b>	Porosidad Relativa (%)
PMMA-MMA		1.225	2.153
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3	HA 5%	1.233	0.8683
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		1.217	2.226
PMMA-MMA		1.252	2.148
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3	HA 10%	1.259	1.350
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		1.243	2.043
PMMA-MMA		1.279	3.774
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3	HA 15%	1.296	2.739
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		1.271	3.640
PMMA-MMA	HA 20%	1.308	3.830
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3		1.316	2.083
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		1.299	4.080

Tabla 4.2 Densidad teórica y porosidad relativa de cementos óseos preparados con HA.

Tabla 4.3 Densidad teórica y porosidad relativa de cementos óseos preparados con α-TCP.

Cemento Óseo		ρ <b>(g/cm₃)</b>	Porosidad Relativa (%)
PMMA-MMA		1.223	1.381
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3	α-TCP 5%	1.231	1.510
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		2,219	2.218
PMMA-MMA		1.248	1.866
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3	] α-TCP 10%	1.256	1.288
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		0.000	0.000
PMMA-MMA		1.274	2.472
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3 .	α-TCP 15%	1.282	0.865
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08		0.472	0.472
PMMA-MMA		1.300	2.911
PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3	α-TCP 20%	1.309	2.221
PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08	,	1.291	0.8673

En general la presencia de ambos refuerzos bioactivos aumentó la porosidad del cemento. Sin embargo, la adición de HA en los cementos que contenían DEAEMA y solo MMA como monómero aumento el porcentaje de porosidad más que con la adición de  $\alpha$ -TCP.

Debido a que en la preparación de los cementos óseos con refuerzos bioactivos se utilizaron monómeros ácidos o básicos, se llevó a cabo difracción de rayos X de estos cementos para determinar si la HA y el  $\alpha$ -TCP no fue modificada por dichos monómeros. En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas correspondientes de la HA y del  $\alpha$ -TCP, así como de los cementos que contenían

la mayor cantidad de monómero ionizable y los que contenían únicamente MMA, todos ellos con el refuerzo bioactivo al 20 %.



Figura 4.1 Espectros de difracción de rayos-X de cementos óseos con refuerzos bioactivos
Como se puede observar en los difractogramas de la Figura 4.1, todos los
cementos óseos presentaron los picos característicos de la HA y del α-TC. El resto
de los difractogramas corresponden a la matriz polimérica. Esto resultados
sugieren, que los refuerzos bioactivos no fueron modificados o disueltos por la
presencia de los monómeros ácidos o básicos, conservando así su
biocompatibilidad.

# 4.2. Propiedades mecánicas de cementos comerciales

Los valores promedio del módulo elástico, el esfuerzo último a tensión y del porcentaje de deformación de los cementos óseos comerciales se muestran en la Tabla 4.4.

Cemento Óseo	E (GPa)	ਰ (MPa)	е (%)
Osteobond	3.36±0.20	37.92±6.43	4.30±2.26
Simplex P	3.60±0.67	50.28±4.50	5.12±2.90
CMW-3	4.10±1.46	35.27±9.50	5.31±0.90
Cemfix	3.49±0.11	37.07±8.65	4.07±2.34

Tabla 4.4 Propiedades Mecánicas de Cementos Óseos Comerciales.
# 4.3. Efecto de la adición de metacrilatos ionizables en propiedades mecánicas de tensión.

Los resultados de las pruebas de tensión de las diferentes formulaciones con metacrilatos funcionalizados se muestran en la Tabla 4.5.

Cemento Óseo	E (GPa)	σ (MPa)	е (%)		
	4.50±0.26	44.32±4.70	2.78±1.16	. –	_
PMMA MMA 0.9 MAA 0.1	4.80±0.60	34.54±2.81	1.79±0.57		
PMMA MMA 0.8 MAA 0.2	4.90 <u>±</u> 0.70	32.54±6.10	2.90±0.96		
PMMA MMA 0.7 MAA 0.3	5.40±1.30	33.09±3.65	1.70±0.75		
PMMA MMA 0.96 DEAEMA 0.04	2.77±0.33	41.37±6.94	3.14±1.58		
PMMA MMA 0.94 DEAEMA 0.06	2.41±0.30	43.40±3.11	5,10±0.86		
PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08	2.28±0.34	33.31±4.40	4.06±2.40		

Tabla 4.5 Propiedades Mecánicas a Tensión de Cementos Óseos No Acondicionados

Al analizar las propiedades mecánicas de tensión se observó que con la adición de DEAEMA el módulo elástico disminuye hasta un 49% debajo del valor que presenta el cemento sin el comonómero, Figura 4.2, y un 37.19% por debajo del valor promedio que presentan los cementos óseos comerciales. El análisis estadístico (p<0.05) muestra que la variación, tanto en el módulo elástico como en la resistencia a la tensión, se debió a la adición de este comonómero. Sin embargo, de acuerdo con el mismo nivel de significancia no se encontró diferencia formulaciones diferentes propiedades mecánicas de las а entre las concentraciones de DEAEMA.



Figura 4.2 Dependencia del Módulo de Young con respecto a la concentración de DEAEMA presente en el cemento óseo.

Por el contrario, la adición de MAA aumentó el módulo elástico hasta un 20% por arriba del valor que presenta el cemento sin el comonómero, Figura 4.3; con respecto al valor promedio de los cementos comerciales este aumentó un 48.76%. Sin embargo, la diferencia en el módulo de muestras que contenían solo MMA y las muestras que contenían el comonómero no fue significativa (p<0.05) al igual que ocurre con la variación de la concentración presente de MAA en el cemento óseo (p<0.05).



Figura 4.3 Dependencia del Módulo de Young respecto a la concentración de MAA presente en el cemento óseo.

La variación en las propiedades mecánicas a tensión debido a la adición de los comonómeros puede explicarse en términos de la temperatura de transición vítrea, Tg, ya que es claro que los polímeros que tienen Tg altas son muy diferentes mecánicamente a los que tienen Tg bajas. Por lo tanto, al analizar la Tg de los diferentes cementos (Figura 4.4) se pudo observar que al aumentar la concentración de DEAEMA la Tg disminuyó teniendo como resultado materiales con módulos más bajos. El aumento en las propiedades de los cementos que contenían MAA se debió a que la Tg del cemento aumentó obteniéndose así un material más rígido o sea de módulo elástico alto.



Figura 4.4 Variación de la temperatura de transición vítrea, Tg, de cementos óseos.

Aun cuando se presentaron cambios en la Tg con la adición de los monómeros funcionalizados, estos fueron relativamente pequeños y por tanto no se observó una transición de fractura tipo frágil a una fractura tipo dúctil tal como lo muestran las microfotografías de las superficies de fractura obtenidas por MEB, Figura 4.5.



Figura 4.5 Superficies de fractura de cementos óseos con metacrilatos funcionalizados. PMMA-MMA (A), PMMA-MMA 0.96 DEAEMA 0.04 (B), PMMA-MMA 0.94 DEAEMA 0.06 (C), PMMA-MMA 0.92 DEAEMA 0.08 (D), PMMA-MMA 0.9 MAA 0.1 (E), PMMA-MMA 0.8 MAA 0.2 (F), PMMA-MMA 0.7 MAA 0.3 (G). Las propiedades observadas también pueden ser atribuida a una pobre disolución del polímero en la mezcla de los monómeros, MMA y DEAEMA, o más probablemente al ineficaz mezclado manual, como puede ser observado en la micrografía que muestra la Figura 4.6.



Figura<sup>--</sup>4.6 -(A) Perlas de PMMA sin disolver-presentes en un defecto de la superficie de fractura. (B) Perlas sin disolver sobre la superficie lateral de la probeta.

En la microfotografia se observa que el polímero sin disolver tiende a concentrarse en las burbujas presentes, las cuales pueden ser originadas por la oclusión de aire durante el mezclado pero también por la evaporación del monómero debido a las altas temperaturas alcanzadas (~100°C) durante la polimerización.

## 4.4. Efecto del acondicionamiento en fluido corporal simulado en las propiedades mecánicas

El efecto del acondicionamiento en fluido corporal simulado, F.C.S. #9, durante 3 y 6 meses, en las propiedades mecánicas fue adverso. En general, las propiedades mecánicas de los cementos óseos acondicionados disminuyeron quedando por debajo tanto de los valores reportados para los cementos sin acondicionar como de los cementos óseos comerciales. El efecto del acondicionamiento sobre las propiedades mecánicas a tensión se muestra en la Tabla 4.6.

0	Acondi	cionamiento 3	3 meses	Acondicionamiento 6 meses		
Cemento oseo	E (GPa)	σ (MPa)	е (%)	E (GPa)	σ (MPa)	3 (%)
РММА ММА	2.82±0.24	30.59±3.86	4.01±2.08	2.48± 0.30	31.27± 2.56	7.71± 0.53
PMMA MMA 0.9 MAA 0.1	3.13±0.28	31.70±5.50	2.84±1.98	2.43± 0.28	31.39± 2.04	8.39± 0.97
РММА ММА 0.8 МАА 0.2	4.35±0.54	34.25±4.18	6.86±2.28	2.33± 0.09	29.92± 6.92	9.49± 2.78
PMMA MMA 0.7 MAA 0.3	4.37±0.43	32.80±2.16	6.64±0.75	2.00± 0.24	27.92± 4.04	8.24± 1.53
PMMA MMA 0.96 DEAEMA 0.04	2.84±0.27	39.23±6.73	8.54±3.86	2.15± 0.24	36.40± 4.02	12.53± 1.60
PMMA MMA 0.94 DEAEMA 0.06	2.36±0.24	30.63±1.41	5.86±0.45	1.92± 0.24	27.80± 1.74	9.03± 1.17
PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08	2.08±0.17	32.01±1.68	9.67±1.03	1.52± .09	31.11± 1.59	14.14± 0.73

Tabla 4.6 Propiedades Mecánicas a Tensión de Cementos Óseos Acondicionados durante 3 y 6 meses en F.C.S. #9.

Las muestras que contenían DEAEMA en altas concentraciones y aquellas preparadas con MMA con el acondicionamiento de 3 meses ya presentaban una disminución, significativa (p<0.05), en el módulo elástico hasta un 8.77% y un 37.33% respectivamente. La disminución en el módulo de elasticidad con el acondicionamiento se muestra en la Figura 4.7.





Con el acondicionamiento hasta los 6 meses las propiedades mecánicas continuaron disminuyendo. En el caso del DEAEMA disminuyó un 33.33% con respecto al valor observado sin su acondicionamiento mientras que la muestra patrón llegó hasta un 48.88% por abajo de la muestra sin acondicionar. Un factor importante que se observó, fue la diferencia significativa (p<0.05) entre los módulos de los diferentes cementos con DEAEMA debida al acondicionamiento en el F.C.S, pese a que estos mismos cementos sin acondicionar no presentaban diferencia significativa en el módulo elástico.

Generalmente, la disminución en el módulo elástico de especímenes en contacto con algún fluido, se le atribuye a la reducción en la fricción entre cadenas poliméricas adyacentes debida a la presencia de moléculas de agua las cuales están actuando como plastificante. Este efecto de plastificación, por parte del fluido, se corrobora al observar la reducción de la temperatura de transición vítrea, Tg, al tener un material menos rígido después de su acondicionamiento. Sin embargo, en este estudio, aún cuando el módulo disminuyó significativamente en los especímenes con DEAEMA y la ganancia en peso después de los 6 meses de acondicionamiento, llegó a ser de hasta un 6.8% (Figura 4.8), las Tg´s no redujeron considerablemente su valor como se puede observar en la Tabla 4.7.



Figura 4.8 Absorción de F.C.S #9 de cementos óseos con DEAEMA presente.

	Tg (°C)			
Cemento Oseo	No Acondicionadas	Acondicionadas 3 meses		
РММА ММА	95.2	86.3		
PMMA MMA 0.9-MAA 0.1	104.5	100.0 135.0		
PMMA MMA 0.8-MAA 0.2	109.7	83.0 119.9		
PMMA MMA 0.7-MAA 0.3	120.0	103.0 140.0		
PMMA MMA 0.96-DEAEMA 0.04	88.4	90.7		
PMMA MMA 0.94-DEAEMA 0.06	84.9	85.9		
PMMA MMA 0.92-DEAEMA 0.08	83.9	79.2		

Tabla 4.7 Variación de la Temperatura de Transición Vítrea, Tg, debido al acondicionamiento en F.C.S # 9.

.

Del mismo modo, en las superficies de fractura no se observó la transición de un tipo de fractura tipo frágil a una fractura tipo dúctil tal como se puede observar en las Figura 4.9 y Figura 4.10.



Figura 4.9 Superficies de fractura de cementos óseos con MMA acondicionados en F.C.S. # 9. (A) No acondicionados, (B) Acondicionados durante 3 meses, (C) Acondiocionados durante 6 meses.



Figura 4.10 Superficies de fractura de cementos óseos con DEAEMA acondicionados en F.C.S. # 9. (A, B y C) No acondicionados, (D, E y F) Acondicionados 3 meses y (G,H e I) Acondicionados 6 meses.

Por lo tanto, considerando que hubo absorción de fluido sin presentar cambios considerables en las Tg's, es decir, sin presentar un efecto plastificante por parte del fluido conservándose así el mismo tipo de fractura se deduce que el fluido que es absorbido se encuentra distribuido en zonas de alta porosidad.

Respecto a los especímenes que contenían MAA, el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 3 meses disminuyó significativamente (p<0.05) el módulo elástico. Sin embargo, la resistencia máxima a tensión no presentó una diferencia significativa respecto a las muestras que no fueron acondicionadas.

El módulo elástico en los especímenes que contenían la menor concentración de MAA disminuyó notoriamente, 34%, con el acondicionamiento durante 3 meses; a partir de los tres meses la variación en el módulo fue menor. Con respecto a las concentraciones de 0.2 y 0.3 de MAA la disminución drástica del módulo fue hasta los 6 meses del acondicionamiento llegando a ser un 62.96% menor que las muestras no acondicionadas, Figura 4.11.



Figura 4.11 Dependencia del Módulo de Young con respecto al acondicionamiento en F.C.S #9.

La disminución en las propiedades mecánicas por parte de estas formulaciones es debida a la gran absorción de fluido, proveniente de su naturaleza hidrofilica tal y como se observa en la Figura 4.12.



Figura 4.12 Absorción de F.C.S #9 de cementos óseos con MAA presente.

Sin embargo, aun con la gran cantidad de fluido que se absorbió, las Tg de los cementos no disminuyó considerablemente (Tabla 4.7) aunque estos cementos óseos con MAA presentaraon dos Tg sugiriendo una separación de fases lo cual puede implicar la disminución de la propiedades mecánicas

Pero por otro lado, el patrón de fractura siguió siendo frágil tal como se muestra en la Figura 4.13.



Figura 4.13 Superficies de fractura de cementos óseos con MAA acondicionados en F.C.S # 9. No acondicionados (A, B y C), Acondicionados durante 3 meses (D, E y F), Acondicionados 6 meses (G, H e I).

# 4.5. Efecto de la adición de cerámicos en las propiedades mecánicas.

La adición de los refuerzos bioactivos, hidroxiapatita (HA) y el ( $\alpha$ -TCP), así como la adición de los agentes de contraste, óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) y sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>), se realizó en las formulaciones que contenían en mayor concentración los monómeros ionizables, DEAEMA 0.08 y MAA 0.3, y en la formulación patrón.

#### -4.5.1. Propiedades de cementos con Hidroxiapatita

La adición de HA en las formulaciones seleccionadas con los metacrilatos ionizables presentaron en general propiedades mecánicas inferiores respecto a las mismas formulaciones sin el refuerzo, según se observa en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Propiedades	mecánicas a	tensión de	cementos ós	seos con hidro	xiapatita, HA.
-----------------------	-------------	------------	-------------	----------------	----------------

Cemento óseo	E (GPa)	σ (MPa)	е (%)
PMMA MMA HA 5%	4.18±1.12	36.42±2.24	1.94±1.20
PMMA MMA HA 10%	2.67±0.21	36.69±3.53	2.94±0.49
PMMA MMA HA 15%	2.87±0.23	37.21±3.87	2.91±0.61
PMMA MMA HA 20%	3.09±0.70	29.44±4.49	2.12±0.81
PMMA MMA MAA 0.3 HA 5%	4.70±0.81	37.27±0.28	2.95±0.64
PMMA MMA MAA 0.3 HA 10%	4.20±0.68	32.71±1.39	1.30±0.56
PMMA MMA MAA 0.3 HA 15%	4.29±0.68	36.70±3.86	2.02±0.63
PMMA MMA MAA 0.3 HA 20%	5.16±0.52	34.39±2.90	1.69±1.11
PMMA MMA DEAEMA 0.08 HA 5%	1.68±0.11	29.71±2.61	9.13±1.82
PMMA MMA DEAEMA 0.08 HA 10%	1.72±0.01	27.22±0.94	4.38±0.97
PMMA MMA DEAEMA 0.08 HA 15%	1.83±0.21	21.28±3.37	2.88±1.13
PMMA MMA DEAEMA 0.08 HA 20%	2.31±0.67	20.09±3.03	2.30±1.48

Con respecto al promedio de los cementos comerciales, el módulo elástico que presentaron las formulaciones elegidas con HA tuvieron un comportamiento diferente. En el caso de DEAEMA 0.08 el módulo fue inferior para todas las concentraciones de HA, mientras que, las de MAA 0.3 presentaron módulos superiores en todos los casos, en ambos casos la variación fue significativa (p<0.05), La Figura 4.14 muestra la variación del módulo elástico conforme a la adición de HA.



Figura 4.14 Dependencia del Módulo de Young con respecto a la concentración de HA.

Como se observa en la Figura 4.14, los valores mínimos en el módulo elástico no se presentan en las que contenían el porcentaje más alto de HA sino en las concentraciones del 5 y 10%. Con el aumento en la concentración del refuerzo a partir del 15% el módulo se vuelve a incrementar, pero sin rebasar los valores obtenidos sin el refuerzo.

Tanto la resistencia a la tensión como el módulo de elasticidad que presentaron los cementos que contenían DEAEMA 0.08 y MMA disminuyeron significativamente (p<0.05) con el aumento en la concentración de HA. Por el contrario, en la formulación que contenía MAA 0.3 el aumento en la concentración de HA no representó un cambio significativo (p>0.05) en ambas propiedades. De igual manera, no se presentó una diferencia significativa entre los cementos con y sin el refuerzo para la misma formulación de MAA0.3.

El efecto en la disminución de las propiedades mecánicas con la adición de la HA es una consecuencia de su aglomeración como se puede observar en la Figura 4.15. Además, como se puede observar en las imágenes, existe una pobre adhesión entre las partículas de refuerzo bioactivo y la matriz polimérica lo que hacen un material más débil mecánicamente.



Figura 4.15 Superficies de factura de cementos óseos con 20% de HA. (A) PMMA MMA, (B) PMMA MMA 0.7 MAA 0.3, (C) PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08

Por otro lado, como lo muestra la Tabla 4.2 la porosidad aumenta al incrementar el porcentaje de refuerzo presente en el cemento óseo. Debido a que con el aumento en la concentración de HA aumenta la viscosidad evitando que escapen las burbujas de aire atrapadas durante el mezclado, dando como resultado un material más poroso y por tanto con propiedades mecánicas bajas. Claudia I. Vallo et al. [1998 y 199] reportó que la porosidad y el tamaño de los poros aumenta al incrementar la cantidad de HA al igual que aumenta el módulo elástico y la resistencia a la fractura hasta un 15%.

#### 4.5.2. Propiedades de cementos con $\alpha$ -TCP

La adición de α-TCP, en las formulaciones seleccionadas de cementos óseos tuvo un efecto variable en las propiedades mecánicas tal como puede observarse en la Tabla 4.9.

Cemento óseo	E (GPa)	σ (MPa)	е (%)
PMMA MMA α-TCP 5%	2.15±0.30	36.98±3.62	4.05±0.80
PMMA MMA α-TCP 10%	3.43±0.67	39.71±2.33	6.52±1.09
PMMA MMA α-TCP 15%	4.83±0.70	39.20±2.48	4.07±1.98
PMMA MMA α-TCP 20%	4.56±0.71	34.83±4.22	3.01±1.22
PMMA MMA MAA 0.3 α-TCP 5%	4. <u>09±0.</u> 38_	32.27±0.65	6.27±2.44
PMMA MMA MAA 0.3 α-TCP 10%	4.63±0.93	36.04±5.20	7.35±2.82
PMMA MMA MAA 0.3 α-TCP 15%	5.25±1.11	37.97±2.41	7.64±0.94
PMMA MMA MAA 0.3 α-TCP 20%	4.82±0.42	32.95±4.64	4.85±1.42
PMMA MMA DEAEMA 0.08 α-TCP 5%	1.52±0.10	26.08±0.56	4.52±0.32
PMMA MMA DEAEMA 0.08 α-TCP 10%	2.46±0.03	32.56±0.01	8.78±0.92
PMMA MMA DEAEMA 0.08 α-TCP 15%	2.39±0.21	28.28±0.54	7.11±0.79
PMMA MMA DEAEMA 0.08 α-TCP 20%	2.72±0.66	20.39±4.42	4.01±4.00

Tabla 4.9 Propiedades mecánicas a tensión de cementos óseos con  $\alpha$ -TCP.

La adición α-TCP presentó en mismo efecto que la adición de HA en el módulo de elasticidad, tomando valores significativamente superiores las de MAA 0.03 e inferiores las de DEAEMA 0.08, Figura 4.16.

La variación en el módulo elástico debida a la adición de α-TCP en las formulaciones que contenían DEAEMA 0.08 y sólo el monómero MMA fue significativa. Mientras que con el mismo nivel de significación los cementos con MAA 0.3 no presentaron una diferencia significativa con respecto a la formulación sin el refuerzo.



Figura 4.16 Dependencia del Módulo de Young con respecto a la concentración de α-TCP.

Como se muestra en la Figura 4.16, el módulo en todas las formulaciones alcanza su valor mínimo con el 5% del refuerzo. Con el 5% de  $\alpha$ -TCP en la muestra patrón la disminución en el módulo fue mayor (52.22%). Después de la marcada disminución en el módulo con el 5%, con el incremento en la cantidad de este refuerzo el módulo vuelve a incrementarse. Los valores máximos fueron muy cercanos a los obtenidos sin el refuerzo.

La Figura 4.17 se observa que el  $\alpha$ -TCP se aglomera al igual que ocurre con la HA así mismo se pueden observar poros en la estructura. Por tanto, el comportamiento mecánico que se observa con la adición de  $\alpha$ -TCP se puede atribuir a los mismos factores que se presentan con la adición de HA. Beruto et.al [1999] reportó que las propiedades mecánicas obtenidas de cementos que contienen  $\alpha$ -TCP son comparables con los que contienen HA.



Figura 4.17 Superficies de fractura de cementos óseos con 20 % de α-TCP. (A) PMMA MMA, (B) PMMA MMA 0.7 MAA 0.3, (C) PMMA MMA 0.92 DEAEMA 0.08

#### 4.5.3. Efecto de la adición de agentes de contraste para Rayos-X.

Es de suma importancia que los cementos óseos presenten una opacidad adecuada, es decir, que permita distinguir fácilmente algún tipo de anomalía como podría ser una fractura prematura en el cemento después del remplazo total de cadera.

En radiografías hechas, utilizando intensidades similares requeridas para radiografías de huesos (50KV, 5mA), se observó que los cementos con los refuerzos bioactivos al 20% no presentan el contraste suficiente para ser considerados como radiopacos. Por esta razón se adicionaron agentes de contraste para rayos-X, BaSO<sub>4</sub> y ZrO<sub>2</sub>, en los cementos óseos. En la Figura 4.18 se muestra la diferencia de contrastes entre cementos con-los-agentes bioactivos - y los cementos que contienen los agentes de contraste.

Porcentaje de r	efuerz	o bioactivo en el cemento	5 %	10 %	15 %	20 %
		РММА ММА				
α-ΤϹΡ		РММА ММА0.7МАА0.3				
		PMMA MMA0.92DEAEMA0.08	20 1 1			
		PMMA MMA	2 (20, 1) 2			
НА		PMMA MMA0.7MAA0.3	i Tages	• • : : : : : : : : : : : : :	and Selections Selections	
		PMMA MMA0.92DEAEMA0.08				
Agentes	de	BaSO₄ 10%		100 100 100 100 100 100 100 100 100 100		
contraste		ZrO <sub>2</sub> 15%				
				MMA	MAA0.3 DEAL	EMA0.08

Figura 4.18 Radiografía de cementos óseos con cerámicos.

La cantidad de agente de contraste que se adicionó en los cementos óseos fue 10% de  $BaSO_4$  o 15 %  $ZrO_2$  debido a que en numerosos estudios se ha reportado que esta es la cantidad óptima; un estudio comparativo entre 40 cementos óseos comerciales reportó que todos los cementos analizados contenían de 8 a 15% de estos agentes de contraste [Kühn, 2000].

La adición de agentes de contraste en el PMMA normalmente debilita mecánicamente al cemento óseo [Afsaneh, 1997]. Por tal motivo, es necesario establecer un compromiso entre una opacidad adecuada para un mejor control del remplazo total de cadera y sus propiedades mecánicas. Por tanto, aunque el objetivo principal de la adición de estos agentes es el de aumentar el contraste, también es importante realizar pruebas mecánicas en cementos óseos que contengan agentes de contraste. Las pruebas mecánicas que se realizaron fueron de compresión y solo en las formulaciones seleccionadas debido a la poca disponibilidad de estos agentes de contraste. Los resultados de las pruebas de compresión realizadas en cementos óseos con de agentes de contraste se muestran en la Tabla 4.10.

Cemento	Sin Cerámi	co	ZrO <sub>2</sub> 15%		BaSO₄ 10%	
Óseo	E (GPa)	σ (MPa)	E (GPa)	σ (MPa)	E (GPa)	σ (MPa)
PMMA MMA	2.19±0.20	104.60±6.1	2.50±0.15	112.4±5.8	2.46±0.11	109.1±6.7
PMMA MMA0.7 MMA0.3	2.80±0.18	131.80±4.8	2.77±0.09	127.4±5.0	2.76±0.13	128.8±3.5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	2.01±0.08	86.32±2.8	1.90±0.10	78.9±3.5	1.73±0.12	72.5±5.7

Tabla 4.10 Efecto de la adición de ZrO<sub>2</sub> y BaSO<sub>4</sub> en las propiedades de compresión de cementos óseos.

En la formulación PMMA MMA, la adición de ambos agentes de contraste aumentó significativamente (p<0.05) tanto en el módulo de elasticidad como en la resistencia máxima a la compresión. Por el contrario, la adición de estos cerámicos en los cementos con los monómeros ionizables, redujo estas propiedades; siendo significativo solo para las que contenían DEAEMA.

76

En general, el módulo elástico que presentan estos cementos con agentes de contraste quedan por debajo del valor promedio que presentan los cementos óseos comerciales (Figura 4.19). Sin embargo, la resistencia a la compresión estuvo por arriba de los 70 MPa que es el valor mínimo aceptado por la norma ISO 5833 para su uso como cemento óseo.



Figura 4.19 Dependencia del Módulo de Young con respecto a la adición de Zr0<sub>2</sub> y BaSO<sub>4</sub> presente en el cemento óseo.

La disminución en el módulo de muestras que contenían MAA 0.3 fue semejante con la presencia de ambos agentes, 1.07% menor con  $ZrO_2$  y 1.43% con BaSO<sub>4</sub>. La disminución del valor del módulo que presentaron los cementos con DEAEMA 0.08 fue 5.47% menor con  $ZrO_2$  y 13.93% con BaSO<sub>4</sub>. Sin embargo, Hasenwinkel JM et.al [2000] encontró que el módulo elástico y la resistencia máxima a flexión aumentaron con la adición de BaSO<sub>4</sub> al 10 %.

La disminución en las propiedades mecánicas de compresión es una consecuencia directa de la aglomeración del agente y su pobre adhesión con la matriz polimérica.

### CONCLUSIONES

#### Adición de mónomeros ionizables en cementos óseos.

Los cementos óseos preparados con DEAEMA presentaron una resistencia a la tensión y un módulo elástico inferior a los que presenta la formulación sin este monómero y los cementos comerciales. Por el contrario, los cementos preparados con MAA presentaron propiedades mecánicas superiores que los preparados sin comonómero y los cementos comerciales.

Las superficies de fractura de los cementos óseos preparados con los monómeros ionizables presentaron una fractura tipo frágil.

#### Acondicionamiento en fluido corporal simulado de cementos óseos

El acondicionamiento en F.C.S # 9 tuvo, en general, un efecto adverso sobre los cementos óseos ya que condujo a propiedades mecánicas inferiores a las que presentaron los cementos no acondicionados y los cementos óseos comerciales.

Las superficies de fractura tanto de los cementos acondicionados durante 3 meses como los acondicionados 6 meses, mantuvieron un patrón de fractura tipo frágil.

La absorción de agua por parte de los cementos acondicionados fue significativa. Sin embargo, el agua que fue absorbida se depositó en los poros de los cementos óseos y no condujo a una disminución en su Tg.

#### Adición de refuerzos bioactivos en cementos óseos

La adición de los cerámicos bioactivos tuvo, en general, un efecto adverso. Se encontró que con la adición de HA en bajas concentraciones (5 y 10 %) la resistencia máxima a la tensión y el módulo disminuyen. Sin embargo, a partir del 10 % el módulo se incrementa sin llegar a ser mayores que la formulación sin el cerámico, presentándose un efecto reforzante.

Por otro lado la presencia de  $\alpha$ -TCP en los cementos óseos presentó un efecto variable en las propiedades mecánicas. Sin embargo, en general, se

observó que la adición de  $\alpha$ -TCP tuvo un efecto reforzante mayor que el presentado por la HA.

#### Adición de agentes de contraste en cementos óseos

La cantidad de agente de contraste para rayos X, ZrO<sub>2</sub> al 15 % o BaSO<sub>4</sub> al 10 %, fue suficiente para lograr una opacidad adecuada. Más no así con la presencia de los agentes bioactivos.

Las propiedades mecánicas de compresión de cementos óseos con los agentes de contraste fueron inferiores con respecto a los cementos de las mismas formulaciones sin los agentes. Sin embargo, la resistencia máxima a compresión de los cementos con los agentes de contraste superó el valor mínimo requerido por la ASTM para su uso como cemento óseo.

#### ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

### BIBLIOGRAFIA

- 1. Afsaneh S., Yosuke F., David W. Y Nicholas A., "Radio-opaque agents in bone cement increase bone resorption" J. Bone Joint Surgery, 79B, 1(1997) p. 129.
- Amstutz, H.C. y Gruen T., "Clinical application of polymethyl methacrylate for total joint replacement" en Current Practice in Orthopaedic Surgery, V, Ed. J.P. Ahstrom (CV Mosby Co., St Louis, 1973) p.158.
- Bell G.A., Hill P.J., Randall P.D. y Satgurunathan R., "Rubber reinforced polymers for bone cement: Morphology and mechanical properties" en Interfaces in medicine and mechanics. Eds. Williams K.R. y Lesser T.H.J. (Elsevier, Essex, 1989) p. 317.
- 4. Beruto D., Mazzasalma S., Capurro M., Botter R. y Cirillo P., "Use of αtricalcium phosphate (TCP) as powders and as an aqueous dispersion to modify processing, miceostructure, and mechanical properties of polymethylmethacrylate (PMMA) bone cements and to produce bone-substitute compounds" Journal Biomedical Materials Research, 49(2000)p. 498-505.
- 5. Byars E.F. y Snyder R.D. "Mecánica de Cuerpos deformables" (representaciones y servicios de ingenieria, S.A, México D.F. 1988) p. 422.
- 6. Cambell, "Artroplastia de cadera" en Cirugía ortopédica, 2 (Médica Panamericana, Buenos Aires Argentina, 1993)
- 7. Cauich J. V. "Biomateriales. Curso Introductorio", Eds. Cauich J. V. y Vargas C.R. (CICY, Mérida, Yucatán, México, 1999) p.
- 8. Cowie J.M., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials" (Chapman and Hall, New York, 1991) p. 1-3, 8-9, 13,14, 52-58.
- 9. D.H. Morton "Polymer Processing" (Chapman and Hall, London New York, 1995) p. 1-17.
- 10. Ege, W., "Materials properties of PMMA bone cement" en Technical Principles, Design and Safety of Joint Implants, Eds. Buchhorn, G. H. y Willert H. G (Hogrefe and Huber Publishers, Gottingen, 1994) p 49.

- 11. García J.J y Bravo B.B., "Fracturas intertrocantéreas de la cadera en el viejo, tratadas con prótesis de componente femoral cementado. Estudio prospectivo" 1987-1990 Rev. México Ortopedia Traumatología, 2(1994) p. 37.
- 12. González D., Ortíz L. y Nájera A., "Fracturas inestables intertrocantéricas. Tratamiento Quirúrgico Mediante la Técnica de Dimon y Hughston ", Revista Mexicana de Ortopedia y Traumatología, 8, 2 (1994) p. 45-52.
- Gibbons, D. F., "Materials for orthopaedic joint protheses" en Biocompatibility of orthopaedic implants "Ed. I. Williams D. F. (CRC Press, Boca Raton, 1982) p. 111.
- 14. Hasenwinkel\_J., Lautenschlager E., Wixson R. y Gilbert J., "Novel high Viscosity two solution acrylic bone cements: effect of MW, barium sulfate and polymer/Monomer (P/M) ratio on properties" ? (2000)p.536
- 15. Hench, L.I. y Ethridge, E. C., "Orthopaedic Implants" en Biomaterials. An interfacial Approach (Academic Press, New York, 1982) p. 225.
- 16. Hull Derek, "Materiales compuestos" (Reverté, S.A., España, 1987) p.39.
- Kühn K.-D., "Bone Cements. Up-toDate Comparison of Physical and Chemical Properties of Commercial Materials" (Springer, Germany, 2000) p. 1-5, 21-35, 245-247.
- 18.Lazcano M. "Un nuevo modelo de hemiartroplastía de cadera" (Ciencia y cultura Latinoamericana, México, D.F., 1995) p. 112.
- 19. Lautenschlager E. P., Stupp S. I. y Keller J.C., "Structure and properties of acrylic bone cement" en Functional behaviour of orthopaedic biomaterials II Applications, Eds. Ducheyne P. and Hasting G. W. (CRC Press, Boca Raton, 1984) p. 99-112
- 20.Lewis J.L., "Mechanical processes in bone-cement interface failure " en The bone implant interface, Eds Lewis J.L. y Galante J.O. (American Academy of Orthopaedic Surgeon, Chicago, 1985) p. 34.
- 21.Mark H.B., Overberger N. y Merges C.G., "Biomaterials" en Encyclopedy of Polymer of Science and Engineering, 2 (Wiley and Sons, New York, 1985)
- 22. Morrison R.T. y Boyd R.N., "Química Orgánica", Fondo Interactivo Interamericano (México D.F., 1970) p. 1051-1074.

- 23. Noble P.C., "Experiences with important failures and conclusions for the future design of hip endoprostheses" en Technical Principles, Design and Safety of Joint Implants, Eds. Buchhorn, G. H. y Willert H. G (Hogrefe and Huber Publishers, Gottingen, 1994) p 334.
- 24. Park J. B. y Lakes R. S., "Biomaterials An Introduction", second edition, (Plenum Press. New York 1992).
- 25. Pascual B., Vázquez B., Gurruchaga M., Goñi I., Ginebra M.P., Gil F.J., Planell J.A. y San Roman J., "New aspects of the effect of size and size distribution on the setting parameters and mechanical properties of acrylic bone cements", Biomaterials, 17, 5 (1996) p.509.
- 26. Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J. y Lemons J. E., "Biomaterials Science" An introduction to Materials in Medicine, (Academic Press, USA 1996)
- 27. Semlitsch, M., Keller R. y Willert H. G., "Dimensional variation of acrylic bone cement during polymerization and exposure in Ringer solution", Biomedical Materials Research Symp. Trans. 1(1977) p. 57.
- 28. Topoleski L.D.T., Ducheyne P. y Cukler J.M., "Microstructural pathway of fracture in poly(methyl methacrylate) bone cement", Biomaterials, 14, 15 (1993)
  p. 1165.
- 29. Vallo C.I., Montemartini P.E. y Cuadrado T.R., "Effect of residual monomer content on some properties of a poly(methyl metacrylate) -based bone cement", Journal Polymer of Applied Science. 69(1998) p. 1367-1383.
- 30. Vallo C.I., Montemartini P.E., Fanovich M.A., Porto J.M. y Cuadrado T.R., "Polymethylmetacylate -based bone cement modified with hydroxyapatite", Journal Biomedical Materials Research (Appl. Biomater.), 48(1999) p. 150-158.
- 31. Velutini J.A y Alvarado C.D., "Tratamiento de fracturas tardías conminutas del tercio proximal del fémur en pacientes con artroplastía total de cadera", Revista Mexicana de Ortopedia y Traumatología 5, 6 (1991) p. 202-206.
- 32. Williams D., "Acrilics for Implantation" en Concice Encyclopedia of Medical and Dental Materials (Pergamon Press, Londres, 1990) p.14.
- 33. Wixon R.L., Lautenschlager E.P. y Novak M.A., "Vacuum mixing of acrylic bone cement", J. Arthrop. 2 (1987) p. 141.

## **APÉNDICE I** ESTADO DE ESFUERZOS

Las fuerzas internas netas se representan generalmente por una fuerza resultante R. Sin embargo, estas fuerzas resultantes son en realidad los esfuerzos acumulados de las numerosísimas y pequeñas fuerzas de cohesión que ejercen las partículas del material individuales en toda la sección transversal del cuerpo como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Fuerzas internas por unidad de área.

En la Figura1, cada partícula, con un área transversal  $\Delta a$ , resiste a dos cargas componentes  $\Delta R_{\perp}$  normal a  $\Delta a$  y  $\Delta R_{\parallel}$  paralela a  $\Delta a$ . La magnitud y dirección de la fuerza  $\Delta R$  puede variar de partícula a partícula y, en general, depende del tamaño del área  $\Delta a$ .

Aunque estas partículas pueden ser de tamaño muy pequeño, no obstante son finitas. Además en la mayor parte de los materiales existen a nivel microscópico, poros o pequeños espacios libres entre sus partículas. Sin embargo es conveniente considerar al material como un cuerpo perfectamente homogéneo, de manera que la sección transversal es una superficie continua lisa de material totalmente carente de poros. De este modo las  $\Delta a$  se pueden hacer tan pequeñas como se quiera (*da*). Por tanto las fuerzas correspondientes  $\Delta R$  se convierten en dR,

$$dR = d R_{\perp} + d R_{\parallel}$$
  
y así 
$$dR_{\perp} = \sigma da$$
$$dR_{\parallel} = \tau da$$

Las intensidades de fuerza por unidad de área  $\sigma$  y  $\tau$  se llaman esfuerzo normal y esfuerzo cortante, respectivamente, y por lo general se definen como

$$\sigma = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{\Delta R_{\perp}}{\Delta a} = \frac{dR_{\perp}}{da}$$
$$\tau = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{\Delta R_{\Box}}{\Delta a} = \frac{dR_{SU}}{da}$$

Por tanto, los esfuerzos en un punto de un sólido son generalmente representados por los esfuerzos en una diferencial de volumen. Por ejemplo, considérese un punto p en el interior de un cuerpo sólido como se muestra en la Figura 2 a). y sean x, y y z los ejes usuales de coordenadas rectangulares.



Figura 2. Componentes rectangulares del esfuerzo que actúan sobre un punto p en un sólido.

Al pasar un plano por el punto p perpendicular al eje x como se indica en la Figura 2 b). Si *da* es la diferencial de área en el punto p, entonces la fuerza en p se puede expresar en función de sus componentes rectangulares como:

 $dR_x = \sigma_x da$ ,  $dR_y = \tau_{xy} da y dR_z = \tau_{xz} da$ 

en donde el subíndice x indica que el área en cuestión en normal al eje x, y el segundo subíndice en el símbolo de esfuerzos de corte indica la dirección del vector de la fuerza cortante.

De manera similar, al pasar un plano perpendicular al eje y por el punto p, como se ilustra en la Figura 2 c). las fuerzas componentes serán

$$dR_y = \sigma_y da$$
,  $dR_x = \tau_{yx} da$ ,  $dR = \tau_{yz} da$ 

en donde una vez más el primer subíndice, y, indica el plano del área y el segundo la dirección de la fuerza.

Finalmente, al pasar otro plano por el punto p perpendicular al eje z, como se ilustra en la Figura 2 d). se tiene que las fuerzas componentes serán

 $dR_x = \tau_{zx} da, dR_y = \tau_{zy} da, dR_z = \sigma_z da$ 

Ahora es muy probable que cada una de las nueve dR tenga un valor distinto y en consecuencia que cada uno de los nueve esfuerzos  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_{xy}$ ,  $\tau_{xz}$ ,  $\tau_{yx}$ ,  $\tau_{yz}$ ,  $\tau_{zx}$ ,  $\tau_{z$ 

Para cálculos posteriores conviene representar un estado de esfuerzo como se indica en la Figura 3. En donde los tres esfuerzos normales son  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  y  $\sigma_{33}$  y tres esfuerzos cortantes  $\tau_{23}$ ,  $\tau_{31}$  y  $\tau_{12}$  (el primer subíndice se refiere a la dirección normal al plano sobre el que actúa el esfuerzo y el segundo subíndice a la dirección en la cual actúa el esfuerzo). Las deformaciones correspondientes vienen dadas por la notación  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_{33}$ ,  $\gamma_{23}$ ,  $\gamma_{31}$  y  $\gamma_{12}$ . Las componentes del esfuerzo, mostradas en las caras del cubo unitario, se toman como positivas y pueden considerarse como las fuerzas (por unidad de área) externas que son ejercidas sobre el material interior del cubo. Así los esfuerzos normales a tensión son positivos, y los esfuerzos normales a compresión son negativos.





Deben usarse nueve componentes del esfuerzo para definir el estado de esfuerzos en un punto. Considerando los momentos de las fuerzas respecto a los ejes coordenados que pasan por el centro del cubo unidad se tiene que para el equilibrio en cualquier punto  $\tau_{23} = \tau_{32}$ ,  $\tau_{31} = \tau_{13}$  y  $\tau_{12} = \tau_{21}$ .

Cuando se aplica un esfuerzo unidireccional de tensión a un sólido la deformación elástica,  $\varepsilon$ , en la dirección del esfuerzo aplicado se relaciona con este por la ecuación:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1}$$

donde E es el módulo de Young. La deformación unitaria transversal normal al -esfuerzo aplicado=es -vɛ donde v\_es\_el coeficiente de\_Poisson.\_Para\_un material isótropo E y v son independientes del esfuerzo aplicado. El módulo de cortadura G se define por:

$$\tau = G\gamma \tag{2}$$

donde y es la variación angular en radianes. Para un material isótropo

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{3}$$

La ley de Hooke puede ser expresada en forma generalizada, usando la notación convenida anterior como

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{6} C_{ij} \mathcal{E}_j \tag{4}$$

donde i, j =1,2...,6. Las  $\sigma_i$  son las componentes del esfuerzo y las  $\varepsilon_j$  son las componentes de la deformación. A C<sub>ij</sub> se le llama matriz de rigidez. Puede demostrarse que C<sub>ij</sub>=C<sub>ji</sub> por lo que la ecuación (4) en forma desarrollada es

$$\begin{bmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{2} \\ \sigma_{3} \\ \tau_{23} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix}$$
(5a)

que es la ecuación matricial para 6 ecuaciones que relacionan esfuerzos con deformaciones, siendo las dos primeras

$$\sigma_{1} = C_{11}\varepsilon_{1} + C_{12}\varepsilon_{2} + C_{13}\varepsilon_{3} + C_{14}\gamma_{23} + C_{15}\gamma_{31} + C_{16}\gamma_{12}$$
  
$$\sigma_{2} = C_{12}\varepsilon_{1} + C_{22}\varepsilon_{2} + C_{23}\varepsilon_{3} + C_{24}\gamma_{23} + C_{25}\gamma_{31} + C_{26}\gamma_{12}$$
 (5b)

Para materiales isótropos la matriz de rigidez es mucho mas sencilla porque las propiedades elásticas son las mismas en todas las direcciones. Por tanto, la ecuación (5) se reduce a

$$\begin{bmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{1} \\ \sigma_{1} \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix}$$
(6)

Hay un conjunto de ecuaciones correspondientes a las relaciones entre los esfuerzos y las deformaciones . Dicho conjunto es el siguiente

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \tag{7}$$

\_ \_

Donde S<sub>ij</sub> es la matriz de flexibilidad. Para un material isótropo esta ecuación se reduce a

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{1} \\ \sigma_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix}$$
(8)

Las flexibilidades pueden expresarse en función de constantes elásticas convirtiéndose la ecuación (8) en

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{1} \\ \varepsilon_{2} \\ \varepsilon_{3} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{\nu}{E} & \frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{1} \\ \sigma_{1} \\ \sigma_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{12} \end{bmatrix}$$
(9)

Estas ecuaciones muestran que todas las relaciones entre esfuerzos y deformación para los materiales isótropos pueden ser descritas en función de sólo dos constantes elásticas independientes, a saber las flexibilidades S<sub>11</sub> y S<sub>22</sub>, o las constantes E y v puesto que G está definida por la ecuación (3). Para el ensayo a tracción uniaxial sencillo se tiene que  $\sigma_1=\sigma$  y  $\sigma_2=\sigma_3=\tau_{23}=\tau_{31}=\tau_{12}=0$ . Por tanto, la ecuación (9) se reduce a

$$\varepsilon_1 = \left(\frac{1}{E}\right)\sigma$$

 $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -\left(\frac{v}{E}\right)\sigma$ 

Que es la misma ecuación que la (1) y

### **APÉNDICE II**

#### **DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD**

La distribución de los poros depende de la fracción de volumen y distribución del refuerzo, de las propiedades de la resina y de las condiciones de procesado tales como la temperatura, la presión y el tiempo.

Uno de los métodos para determinar la fracción volumen de poros V<sub>v</sub> es hacer un análisis cuantitativo. utilizando técnicas de recuento puntual en microfotografías. Este procedimiento permite una evaluación del tipo y distribución de poros pero debe examinarse un gran número de secciones para obtener un valor fiable de V<sub>v</sub>. También puede utilizarse la técnica de barrido ultrasónico para un examen no destructivo de poros y defectos en materiales compuestos. La muestra de ensayo se somete a un barrido por un impulso ultrasónico y se mide la atenuación del material.

El método más usado, el cual es el utilizado en este trabajo, se basa en las medidas de densidad por medio de la siguiente relación:

$$P = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_T}$$

donde  $\rho_T$  y  $\rho_0$  son la densidad teórica y la observada, respectivamente, y P es la porosidad aparente del materia compuesto. La densidad teórica,  $\rho_T$ , de un material compuesto se define como la suma de cada una de las densidades de los componentes del material por su fracción en volumen, es decir:

$$\rho_T = \rho_1 \phi_1 + \rho_2 \phi_2 + \dots$$

en donde  $\phi$  es la fracción volumen y los subíndices 1,2... se refieren a los diferentes constituyentes del material.

Aunque la mayoría de los cálculos sobre materiales compuestos se basan en la fracciones de volumen de los diferentes constituyentes, es importante a veces usar fracciones de peso, particularmente cuando se calcula la densidad del material compuesto. La ecuación de conversión es:

$$\phi_{1} = \frac{\frac{w_{1}}{\rho_{1}}}{\frac{w_{1}}{\rho_{1}} + \frac{w_{2}}{\rho_{2}} + \dots}$$

donde  $w_1$ ,  $w_2$ ,... son las fracciones de peso de los constituyentes y  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,... las densidades de cada uno de los componentes del material compuesto.

Puesto que las medidas de la densidad no son muy fiables, la exactitud al determinar la porosidad relativa en un material compuesto es usualmente  $\pm 0.5\%$ .

Ejemplo: para PMMA-MMA HA 5%.

Fracción volumen de HA



 $\phi_{HA} = 0.0129$ Fracción volumen del polímero

 $\phi_{polimero} = 1 - \phi_{HA}$  $\phi_{polimero} = 0.987$ Entonces, la densidad teórica es:

$$\rho_{T} = \rho_{HA}\phi_{HA} + \rho_{polimero}\phi_{polimero}$$

$$\rho_{T} = (3.15^{\,\text{gr}}/_{\text{cm}^{3}})(0.0129) + (1.2^{\,\text{gr}}/_{\text{cm}^{3}})(0.987) \cdot \rho_{T} = 1.22$$

Por lo tanto, la porosidad relativa es:

$$P = 1 - \frac{\rho_o}{\rho_T}$$

$$P = 1 - \frac{1.19 \,\text{gr/cm^3}}{1.22 \,\text{gr/cm^3}}$$

$$P = 0.0215$$

$$P = 2.15\%$$

## **APÉNDICE III**

#### **ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

Para determinar si la variación en las propiedades mecánicas de los cementos óseos se debe a la adición de monómeros ionizables, cerámicos o al acondicionamiento en fluido corporal simulado se llevó acabo un estudio estadístico.

En un estudio estadístico se hacen determinados supuestos o conjeturas acerca de los grupos que se estudian. Tales supuestos que pueden ser o no verdaderos, se llaman hipótesis estadísticas. La hipótesis que se formula con la esperanza de ser rechazada se llama hipótesis de nulidad,  $H_0$ ; ésta lleva a la aceptación de una hipótesis alternativa,  $H_1$ .

La probabilidad máxima de rechazar la hipótesis de nulidad siendo ella verdadera, se le llama nivel de significación estadística y se denota por  $\alpha$  Éste parámetro se establece antes del análisis de modo que los resultados obtenidos no influyen en su elección. Habitualmente se fija un nivel de 5% o del 1%

En este estudio se utilizó como método estadístico el Análisis de Varianza ya que este método permite el estudio simultáneo de diferencias entre los promedios del mismo grupo y entre grupos, es decir, es capaz de determinar si al menos hay dos medias que difieren de manera estadísticamente significativa en un conjunto de grupos. Para determinar tal diferencia de manera estadísticamente significativa, se utilizo la prueba de "F" de Fisher en la cual se compara el cuadrado medio entre grupos con el cuadrado medio dentro de un grupo. Si no hubiera grandes diferencias entre las medias de las medias de los grupos se esperaría que la razón entre ambos cuadrados medios debería ser cercana a uno.

La magnitud de los valores críticos para F, depende de los grados de libertad entre grupos y dentro de grupos y del nivel de significación.

El valor de F observado es comparado con una F teórica, si la F observada supera a la teórica se rechaza la hipótesis de nulidad.

92

Otra manera de pronunciarse sobre la diferencia encontrada es buscar el p correspondiente en la tabla de distribución normal, si esta resulta ser inferior al nivel de significación preestablecido, se rechaza la hipótesis de nulidad.

A continuación se presentan las tablas de análisis de varianza en donde se reportan la F observada, el promedio para cada uno de los grupos con su varianza correspondiente y el número de pruebas en cada grupo, N.

## Efecto de la adición de metacrilatos funcionalizados en propiedades mecánicas de tensión

Tabla de Análisis de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	44.851	13.424	6
PMMA MMA0.9 MAA0.1	34.538	7.9176	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2	32.540	37.127	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3	33.078	13.371	5

∴La diferencia entre la resistencia máxima a tensión es significativa con la adición de MAA.

Tabla de Análisis de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	4.498	0.067	6
PMMA MMA0.9 MAA0.1	4.844	0.281	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2	4.902	0.167	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3	5.196	1.004	5

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young no es significativa con la adición

de MAA.

Tabla de Análisis de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.9 MAA0.1	34.538	7.917	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2	32.540	37.127	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3	33.078	13.371	5
F = 0.277			
o = 0.762			

∴La diferencia entre la resistencia máxima a tensión no es significativa entre los cementos con diferentes cantidades de MAA.
Tabla de Análisis de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.9 MAA0.1	4.844	0.281	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2	4.902	0.167	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3	5.196	1.004	5
F = 0.340		· · ·	
p = 0.718			

. Se concluye que la diferencia en el módulo de Young no es significativa entre los cementos con diferentes cantidades de MAA.

Tabla de Análisis de varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	44.851	13.424	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	41.670	48.253	3
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	41.239	6.694	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	34.788	4.632	6
F = 7.895			

p = 0.001

∴La diferencia entre la resistencia máxima a tensión no es significativa con la adición de DEAEMA.

Tabla de Análisis de varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	4.498	0.067	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	2.776	0.105	3
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	2.370	0.086	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	2.326	0.118	6
F = 67.362			
p = 1.212E-9			

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de DEAEMA.

Tabla de Análisis de varianza (Resistencia máxima)

Composition	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	41.670	48.253	3
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	41.239	6.694	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	34.788	4.6324	6

...La diferencia en la resistencia máxima a tensión de los cementos óseos con diferentes

cantidades de DEAEMA es significativa

Tabla de	e Análisis	de	varianza	(Módulo	de	Young)
----------	------------	----	----------	---------	----	--------

Composicion	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	2.776	0.105	3
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	2.370	0.086	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	2.326	0.118	6

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young no es significativa entre cementos con diferentes cantidades de DEAEMA.

Efecto del acondicionamiento en F.C.S #9 en las propiedades mecánicas de tensión.

```
Acondicionamiento en F.C.S #9 durante 3 meses
```

Tabla de Varianza (Resistencia a la Tensión 3 meses de acondicionamiento)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	3.059	0.143	5
PMMA MMA0.9 MAA0.1	3.298	0.294	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2	3.328	0.170	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3	3.279	0.046	4
F = 0.437			
p = 0.730			

...Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima no es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 3 meses en cementos que contienen MAA.

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	2.816	0.057	5
PMMA MMA0.9 MAA0.1	3.192	0.071	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2	4.348	0.297	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3	4.370	0.188	4
F = 19.948 p = 1.710E-5			

.: Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 3 meses en cementos que contienen MAA.

Composition	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	3.059	0.143	5
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	3.923	0.452	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	3.063	0.020	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	3.201	0.028	6

Tabla de Varianza (Resistencia a la Tensión 3 meses de acondicionamiento)

...Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima es significativa con el

acondicionamiento en F.C.S #9 durante 3 meses en cementos que contienen DEAEMA

Tabla de Varianza (Módulos de cementos con DEAEMA acondicionados 3meses)

Composición	Promedio	Varianza	Ν
PMMA MMA	2.816	0.057	5
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	2.845	0.075	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	2.364	0.061	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	2.078	0.030	6
F = 13.352 p = 7.918E-5			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 3 meses en cementos que contienen DEAEMA

## Acondicionamiento en FCS #9 durante 6 meses

Tabla de Varianza(Resistencia a la Tensión 6 meses de acondicionamiento)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	32.278	2.764	5.
PMMA MMA0.9 MAA0.1	30.337	35.723	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2	33.150	41.276	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3	28.819	15.178	7
F = 1.040	<u> </u>		
p = 0.397			

. Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima no es significativa con el

acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen MAA.

Tabla de Varianza (Módulos de cementos con MAA acondicionados 6 meses)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	2.443	0.078	6
PMMA MMA0.9 MAA0.1	2.430	0.076	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2	2.336	0.008	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3	2.006	0.056	7
F = 5.287			
p = 0.008			

∴Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen MAA y el cemento sin este comonómero.

Tabla de Varianza (Resistencia a la Tensión 6 meses de acondicionamiento)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.9 MAA0.1	30.337	35.723	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2	33.150	41.276	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3	28.819	15.178	7
F = 1.126			
p = 0.350			

...Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima no es significativa con el \_\_\_\_\_acondicionamiento en F.C.S\_#9 durante 6 meses en cementos que contienen diferente concentraciones de MAA.

Tabla de Varianza (Módulos de cementos con MAA acondicionados 6 meses)

Composición	Promedio	Varianza	N
MAA0.1	2.430	0.076	4
MAA0.2	2.336	0.008	7
MAA0.3	2,006	0.056	7
F = 7.195	····		
p = 0.006			

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen diferentes cantidades de MAA.

Tabla de Varianza (Resistencia a la Tensión 6 meses de acondicionamiento)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	32.276	2.766	5
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	38.522	3.354	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	27.893	3.234	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	31.236	2,345	5
F = 31.375 p = 6.185E-7			

...Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen DEAEMA

Tabla de Varianza (Módulos de cementos con DEAEMA acondicionados 6 meses)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	2.443	0.078	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	2,150	0.057	5
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	1.915	0.056	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	1.518	0.007	5

∴Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen DEAEMA

Tabla de Varianza (Resistencia a la Tensión 6 meses de acondicionamiento)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	38.522	3.354	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	27.893	3.234	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	31.236	2.345	5
F = 46.144 p = 2.321E-6			

...Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen diferentes cantidades de DEAEMA

Tabla de Varianza (Módulos de cementos con DEAEMA acondicionados 6 meses)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04	2.150	0.057	5
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06	1.915	0.056	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	1.518	0.007	5
F = 12.338			
p = 9.913E-4			

∴Se concluye que la diferencia en el módulo elástico es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 durante 6 meses en cementos que contienen diferentes cantidades de DEAEMA

# Efecto del acondicionamiento en F.C.S #9 en cementos con el mismo

#### monómero

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA (0 meses)	38.693	297.071	6
PMMA MMA (3 meses)	3.059	0.143	5
PMMA MMA (6 meses)	3.228	0.028	5
F = 20.729			
p = 9.041E-5			

∴La diferencia en la resistencia máxima es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 en el cemento óseo solo con MMA como monómero.

- Tabla de Varianza (Modulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA (0 meses)	4.498	0.068	6
PMMA MMA (3 meses)	2.816	0.057	5
PMMA MMA (6 meses)	2.443	0.078	6
F = 103.658 p = 4.053E-9			

: La diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S

#9 en la composición con MMA.

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.9 MAA0.1 (Omeses)	34.538	7.918	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2 (Omeses)	32.540	37.127	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 (Omeses)	33.078	13.371	5
PMMA MMA0.9 MAA0.1 (3meses)	32.976	29.386	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2 (3meses)	33.281	16.967	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 (3meses)	32.792	4.653	4
PMMA MMA0.9 MAA0.1 (6meses)	30.337	35.723	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2 (6meses)	32.732	29.825	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 (6meses)	30.170	6.7425	4
F = 0.426			

p = 0.895.

∴La diferencia en la resistencia máxima no es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 en el cemento óseo con MMA y MAA como monómeros. Tabla de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.9 MAA0.1 (Omeses)	4.844	0.282	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2 (Omeses)	4.902	0.167	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 (Omeses)	5.196	1.004	5
PMMA MMA0.9 MAA0.1 (3meses)	3.192	0.071	5
PMMA MMA0.8 MAA0.2 (3meses)	4.348	0.297	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 (3meses)	4.370	0.188	4
PMMA MMA0.9 MAA0.1 (6meses)	2.430	0.076	4
PMMA MMA0.8 MAA0.2 (6meses)	2.336	0.008	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3 (6meses)	1.909	0.155	7
F = 36.364 p = 2.998E-15		·······	

...La diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S

#9 entre los cementos con el mismo comonómero, MAA.

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04 (0meses)	41.670	48.253	3
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06 (Omeses)	41.239	6.6944	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 (Omeses)	34.788	4.633	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04 (3meses)	39.231	45.231	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06 (3meses)	30.628	1.993	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 (3meses)	32.014	2.827	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04 (6meses)	38.522	3.354	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06 (6meses)	27.893	3.234	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 (6meses)	31.236	2.345	5
F = 13.349			

p = 7.679E-9

...La diferencia en la resistencia máxima es significativa con el acondicionamiento en

F.C.S #9 en el cemento óseo con MMA y DEAEMA como monómeros.

Tabia de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	Ν
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04 (Omeses)	2.777	0.105	3
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06 (0meses)	2.370	0.087	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 (0meses)	2.188	0.065	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04 (3meses)	2.867	0.100	4
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06 (3meses)	2.364	0.061	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 (3meses)	2.078	0.030	6
PMMA MMA0.96 DEAEMA0.04 (6meses)	2.150	0.057	5
PMMA MMA0.94 DEAEMA0.06 (6meses)	1.915	0.056	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 (6meses)	1.518	0.007	5
F = 12.695			
p = 9.183E-9			

∴La diferencia en el módulo de Young es significativa con el acondicionamiento en F.C.S #9 entre los cementos con el mismo comonómero, DEAEMA.

# Efecto de la adición de cerámicos en propiedades mecánicas de tensión

#### Adición de HA

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA HA0%	44.852	13.424	6
PMMA MMA HA5%	36.218	14.123	6
PMMA MMA HA10%	36.880	12.484	6
			6
PMMA MMA HA20%	29.441	20.147	7
F = 12.617 p = 7.774E-6			<u> </u>

∴La diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de HA en las diferentes cantidades en cementos con la misma composición.

Tabla de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA HA5%	4.108	1.442	6
PMMA MMA HA10%	2.675	0.045	6
PMMA MMA HA15%	2.867	0.051	6
PMMA MMA HA20%	3.039	0.488	7
F = 4.894	· · · · · ·		
p = 0.010			

∴La diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de HA en las diferentes cantidades en cementos con la misma composición.

Tabla de Varianza(Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	Ν
PMMA MMA MAA0.3 HA0%	33.078	13.371	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA5%	37.274	7.860	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA10%	32.714	1.930	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA15%	36.702	14.902	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA20%	34,392	8.389	6
F = 2.671	·		
p = 0.058			

...La diferencia en la resistencia máxima no es significativa con la adición de HA en las diferentes cantidades en cementos con la misma composición.

Tabla de Varianza(Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA5%	4.697	0.657	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA10%	4,202	0.454	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA15%	4.294	0.468	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA20%	5,158	0.268	6
F = 2.249			
p = 0.116			

...La diferencia en el módulo de Young no es significativa con la adición en las diferentes cantidades de HA en cementos con la misma composición.

Tabla de Varianza(Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA0%	34.788	4.633	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA5%	29.704	6.797	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA10%	27.220	0.897	3
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA15%	21.273	11.343	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA20%	20.087	9.188	7
F = 31.667		, <b>-</b>	
p = 2.959E-9			

∴La diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de HA en las diferentes cantidades en cementos con la misma composición

Tabla de Varianza(Módulo Modulo de Young)

PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA5%	1 681	0.012	
	1.001	0.013	1
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA10%	1.723	1.333E-4	3
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA15%	1.828	0.044	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA20%	2.313	0.452	7

∴La diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición en las diferentes cantidades de HA en cementos con la misma composición.

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA HA5%	36.218	14.123	6
PMMA MMA HA10%	36.880	12.484	6
PMMA MMA HA15%	37.200	15.187	6
PMMA MMA HA20%	29.441	20.147	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA5%	37.274	7.860	7
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA10%	32.714	1.930	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA15%	36.702	14.902	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 HA20%	34.392	8.389	6
F = 4.164			

p = 0.002

. Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de

HA entre la formulación base y la que contenía MAA 0.3.

Tabla de Varianza (Módulo de Young)

MMA MMA HA5%	4.108	1.442	6
/MA MMA HA10%	2.675	0.045	6
MMA MMA HA15%	2.867	0.051	6
/MA MMA HA20%	3.039	0.488	7
MMA MMA0.7 MAA0.3 HA5%	4.697	0.657	7
/MA MMA0.7 MAA0.3 HA10%	6 4.202	0.454	5
/MA MMA0.7 MAA0.3 HA15%	<b>6 4.294</b>	0.468	5
MMA MMA0.7 MAA0.3 HA20%	6 5.158	0.268	6
= 10.497 = 2.004E 7			,

∴Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de HA entre la formulación base y la que contenía MAA 0.3.

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA HA5%	36.218	14.123	6
PMMA MMA HA10%	36.880	12.484	6
PMMA MMA HA15%	37.200	15.187	6
PMMA MMA HA20%	29.441	20.147	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA5%	29.704	6.797	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA10%	27.220	0.897	3
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA15%	21.273	11.343	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA20%	20.087	9.188	7
F = 23.524 n = 2.620F-12			

. Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de

HA entre la formulación base y la que contenía DEAEMA 0.08.

Tabla de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA HA5%	4.108	1.442	6
PMMA MMA HA10%	2.675	0.045	6
PMMA MMA HA15%	2.867	0.051	6
PMMA MMA HA20%	3.039	0.489	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA5%	1.681	0.013	7
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA10%	1.723	1.333E-4	3
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA15%	1.828	0.044	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 HA20%	2.313	0.452	7
F = 11.644		····	
p = 5.789E-8			

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de HA entre la formulación base y la que contenía DEAEMA 0.08.

#### Adición de aTCP

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ 0%	44.852	13.424	6
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ 5%	36.976	13.131	5
PMMA MMA α-TCP 10%	39.713	5.450	6
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCP 15%	39.196	6.171	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ 20%	34.832	17.826	5
F = 7.082			
p = 8.007E-4			

 $\therefore$ Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima de cementos óseos con la composición base y diferentes cantidades de  $\alpha$ -TCP si es significativa

Tabla de Varianza (Módulos)

..

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA α-TCP 5%	2.152	0.092	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ 10%	3.428	0.454	6
<b>ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-TCP 15%</b>	4.832	0.484	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ 20%	4.556	0.500	5
F = 19.378			
p = 1.001E-5			

 $\therefore$ Se concluye que la diferencia en el módulo de Young de cementos óseos con la composición base y diferentes cantidades de  $\alpha$ -TCP si es significativa

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
ΡΜΜΑ ΜΜΑ0.7 ΜΑΑ0.3 α-ΤCP0%	33.078	13.371	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ0.7 ΜΑΑ0.3 α-ΤCP5%	32.272	42.129	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP10%	31.857	60.381	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP15%	37.970	5.821	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP20%	-32.946	21.520	5
F = 1.083			
p = 0.392			

... Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima de cementos óseos con MAA 0.3

y diferentes cantidades de  $\alpha$ -TCP no es significativa.

Tabla de Varianza (Módulo de Young)

		······································	
ΡΜΜΑ ΜΜΑΟ.7 ΜΑΑΟ.3 α-1 CP5%	4.092	0.147	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP10%	4.632	0.857	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP15%	5.248	1.220	. 5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP20%	4.822	0.175	5

Se concluye que la diferencia en el módulo de Young no es significativa con la adición

de α-TCP, de las diferentes cantidades, en cementos óseos con la misma composición.

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP0%	34.788	4.633	6
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP5%	26.084	0.320	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP10%	32.560	0.302	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP15%	28.277	0.299	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP20%	19.582	28.540	4
F = 26.124			
n = 2 772F-7			

:. Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima de cementos óseos con DEAEMA y diferentes cantidades de  $\alpha$ -TCP es significativa.

Tabla de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	Ν
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP5%	1.516	0.009	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP10%	2.467	0.090	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP15%	2.385	0.043	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP20%	2.715	0.434	4
F = 9.485 p = 0.001	· · · · · · · · · · · · · · · · ·		

 $\therefore$ Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de  $\alpha$ -TCP de las diferentes cantidades, en cementos óseos con la misma composición.

Tabla de Varianza	(Resistencia	máxima)
-------------------	--------------	---------

Composición	Promedio	Varianza	N
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ5%	36.976	13.131	5
PMMA MMA α-TCP10%	39.713	5.450	6
PMMA MMA α-TCP15%	39.196	6.172	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ20%	34.832	17.826	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ0.7 ΜΑΑ0.3 α-ΤCP5%	32.272	42.129	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP10%	33.367	62.000	6
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP15%	37.972	5.837	5
PMMA <u>MMA0.7 MAA0.3</u> α-TCP20%	32.946	21.520	5
F = 2.016			
p = 0.083			

. Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima no es significativa con la

adición de  $\alpha$ -TCP entre la formulación base y la que contenía MAA 0.3.

#### Tabla de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ5%	2.152	0.092	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ10%	3.428	0.454	6
<b>ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-</b> ΤCΡ15%	4.832	0.484	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ20%	4.556	0.500	5
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP5%	4.092	0.147	4
PMMA MMA0.7 MAA0.3 α-TCP10%	4.632	0.857	5
РММА ММА0.7 МАА0.3 α-TCP15%	5.248	1.220	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑΟ.7 ΜΑΑΟ.3 α-ΤCΡ20%	4.822	0.175	5
F = 10.225			
p = 1,165E-6			

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de

 $\alpha$ -TCP entre la formulación base y la que contenía MAA 0.3.

Tabla de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ5%	36.976	13.131	5
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ10%	39.713	5.450	6
PMMA MMA α-TCP15%	39.196	6.172	5
PMMA MMA α-TCP20%	34.832	17.825	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP5%	26.084	0.320	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP10%	32.560	0.302	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP15%	28.277	0.298	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP20%	19.582	28.539	4
F = 26.017	i		

p = 4.378E-11

...Se concluye que la diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de

α-TCP entre la formulación base y la que contenía DEAEMA 0.08.

Tabla de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
ΡΜΜΑ ΜΜΑ α-ΤCΡ5%	2.152	0.092	5
PMMA MMA α-TCP10%	3.428	0.453	6
PMMA MMA α-TCP15%	4.832	0.484	5
PMMA MMA α-TCP20%	4.556	0.499	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP5%	1.516	0.009	5
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP10%	2.467	0.090	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP15%	2.385	0.043	4
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 α-TCP20%	2.715	0.434	4
F = 24.456			

p = 9.479E-11

...Se concluye que la diferencia en el módulo de Young es significativa con la adición de

 $\alpha\text{-}TCP$  entre la formulación base y la que contenía DEAEMA 0.08.

## Adición de agentes de contraste para Rayos-X

Tabla de Análisis de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	104.581	38.020	8
PMMA MMA ZrO <sub>2</sub> 15%	112.380	33.926	10
PMMA MMA BaSO₄ 10%	109.134	45.477	9
F = 3.472		<u></u>	
p = 0.047			

...La diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de ZrO<sub>2</sub> 15% y

BaSO<sub>4</sub> 10% en los cementos óseos con solo MMA como monómero

Tabla de Análisis de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA	2.196	0.043	8
PMMA MMA ZrO <sub>2</sub> 15%	2.494	0.022	10
PMMA MMA BaSO₄ 10%	2.466	0.013	9
F = 9.151			
p = 0.001			

...La diferencia en el Módulo de Young es significativa con la adición de  $ZrO_2$  15% y

BaSO<sub>4</sub> 10% en los cementos óseos con solo MMA como monómero.

Tabla de Análisis de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.7 MAA0.3	132.333	25.599	6
PMMA MMA0.7 MAA0.3 ZrO <sub>2</sub> 15%	127.411	24.531	9
PMMA MMA0.7 MAA0.3 BaSO <sub>4</sub> 10%	128.750	12.587	10
F = 2.253			
p = 0.129			

...La diferencia en la resistencia máxima no es significativa con la adición de  $ZrO_2$  15% y

BaSO<sub>4</sub> 10% en los cementos óseos con MMA0.7 y MAA0.3.

Tabla de Análisis de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.7 MAA0.3	2.802	0.037	6
PMMA MMA0.7 MAA0.3 ZrO <sub>2</sub> 15%	2.774	0.008	9
PMMA MMA0.7 MAA0.3 BaSO <sub>4</sub> 10%	2.764	0.017	10
F = 0.146		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
p = 0.865			

∴La diferencia en el Módulo de Young no es significativa con la adición de ZrO<sub>2</sub> 15% y

BaSO₄ 10% en los cementos óseos con MMA0.7 y MAA0.3.

Tabla de Análisis de Varianza (Resistencia máxima)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	86.323	8.223	10
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 ZrO <sub>2</sub> 15%	78.970	12.457	10
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 BaSO <sub>4</sub> 10%	72.542	32.607	10
F = 26.770			
p = 3.910F-7			

.: La diferencia en la resistencia máxima es significativa con la adición de ZrO2 15% y

BaSO₄ 10% en los cementos óseos con MMA0.92 y DEAEMA 0.08.

Tabla de Análisis de Varianza (Módulo de Young)

Composición	Promedio	Varianza	N
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08	2.019	0.006	10
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 ZrO <sub>2</sub> 15%	1.909	0.009	10
PMMA MMA0.92 DEAEMA0.08 BaSO <sub>4</sub> 10%	1.730	0.018	9
F = 18.304			
p = 1.092E-5			

∴La diferencia en el Módulo de Young es significativa con la adición de ZrO<sub>2</sub> 15% y BaSO₄ 10% en los cementos óseos con MMA0.92 y DEAEMA 0.08.