

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S.C.**

**Estudio de la mecánica de fractura de  
cementos óseos experimentales preparados  
con co-monómeros con grupos amino.**

Tesis que presenta

**Alejandro May Pat**

para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias  
(Materiales)**

Asesores:

Dr. Sergio Gabriel Flores Gallardo

Dr. José Manuel Cervantes Uc

---

<b>Índice</b>		i
<b>Resumen</b>		iv
<b>Abstract</b>		v
<b>Capítulo I. Introducción general</b>		
1.1	Introducción	1
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivo general	3
1.2.2	Objetivos particulares	3
<b>Capítulo II. Marco teórico</b>		
2.1	Biomateriales	4
2.2	Cementos óseos	6
2.2.1	Reacción y proceso de polimerización de los cementos óseos	8
2.2.2	Ventajas y desventajas de los cementos óseos acrílicos	12
2.3	Propiedades mecánicas de los cementos óseos	13
2.3.1	Propiedades mecánicas a tensión	14
2.3.2	Propiedades mecánicas a compresión	15
2.3.3	Propiedades mecánicas a fatiga	16
2.4	Mecánica de la fractura	20
2.4.1	Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (MFEL)	24
2.4.2	Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (MFEP)	30
2.4.2.1	La integral de J	30
2.4.2.2	Trabajo Esencial de Fractura (TEF)	34
2.4.2.2.1	Teoría del Trabajo Esencial de Fractura (TEF)	35
2.4.2.2.2	Procedimiento experimental de la técnica del TEF	38
2.4.2.2.3	Determinación del Trabajo no Esencial de Fractura o Trabajo Plástico	40
2.4.2.2.4	Consideraciones experimentales para la aplicación de TEF	41
2.4.2.2.5	Antecedentes del TEF	42
2.5	Justificación	43
<b>Capítulo III. Parte experimental</b>		
3.1	Materiales	48
3.2	Composición y preparación de los cementos óseos experimentales	49
3.3	Acondicionamiento en Fluido Corporal Simulado (FCS)	49
3.4	Caracterización mecánica de los cementos óseos experimentales	50
3.4.1	Caracterización mecánica a tensión	50
3.4.2	Caracterización mecánica a compresión	51
3.4.3	Caracterización mecánica a flexión	52
3.4.4	Caracterización mecánica a impacto	52
3.4.5	Caracterización mecánica a fatiga	53
3.5	Caracterización mecánica a fractura de los cementos óseos experimentales utilizando el enfoque de la mecánica de fractura elástico-lineal (MFEL)	54

---

3.5.1	Caracterización mecánica a fractura (SENB)(Prueba a flexión con una sola grieta)	54
3.6	Caracterización mecánica a fractura de los cementos óseos experimentales utilizando el enfoque del trabajo esencial de fractura (TEF)	55
3.7	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	57
3.8	Caracterización fisicoquímica de los cementos óseos experimentales	57
3.8.1	Determinación del peso molecular	57
3.8.2	Parámetros de curado	57
3.8.3	Monómero residual	59
3.8.4	Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	59
<b>Capítulo IV. Resultados y discusión</b>		
4.1	Propiedades mecánicas de los cementos óseos experimentales	61
4.1.1	Propiedades mecánicas a tensión	61
4.1.2	Propiedades mecánicas a compresión	62
4.1.3	Propiedades mecánicas a flexión	64
4.1.4	Propiedades mecánicas a impacto	66
4.1.5	Propiedades mecánicas a fatiga	67
4.2	Propiedades mecánicas a fractura de los cementos óseos experimentales utilizando el enfoque de MFEL (Prueba mecánica de SENB)	69
4.2.1	Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y energía de fractura ( $G_{IC}$ )	69
4.3	Análisis de superficie de fractura (SENB e impacto) de los cementos óseos experimentales	71
4.4	Propiedades mecánicas de los cementos óseos experimentales almacenadas en fluido corporal simulado (FCS)	74
4.4.1	Propiedades mecánicas a compresión	74
4.4.2	Propiedades mecánicas a flexión	75
4.4.3	Propiedades a impacto	77
4.5	Propiedades mecánicas a fractura (SENB) de los cementos óseos experimentales almacenadas en fluido corporal simulado (FCS)	78
4.5.1	Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y energía de fractura ( $G_{IC}$ )	78
4.6	Propiedades mecánicas a fractura de los cementos óseos experimentales utilizando el enfoque del TEF	81
4.6.1	Validación de la metodología del TEF	81
4.6.2	Comportamiento a fractura de probetas DENT de los cementos óseos experimentales	86
4.6.3	Análisis de superficie de fractura de probetas DENT de los cementos óseos experimentales	92
4.7	Propiedades fisicoquímicas de los cementos óseos experimentales	94
4.7.1	Determinación del peso molecular	94

---

4.7.2	Propiedades de curado	94
4.7.3	Monómero residual	95
4.7.4	Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	96
<b>Capítulo V. Conclusiones</b>		
5.1	Conclusiones generales	99
<b>Bibliografía</b>		101
<b>Apéndice 1</b>	Análisis estadístico	114
<b>Apéndice 2</b>	Copia de los trabajos presentados en congresos internacionales (memorias en extenso)	115
<b>Apéndice 3</b>	Copia de los artículos publicados	117

---

## RESUMEN

Actualmente, los cementos óseos acrílicos disponibles comercialmente poseen inadecuadas propiedades mecánicas (generalmente son materiales frágiles). Con la finalidad de resolver este problema se han utilizado comonómeros con grupos amino (ADEAE, MDMAE y el MDEAE), en la formulación del cemento; esto con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas (resistencia, módulo elástico y tenacidad a la fractura). Se evaluó el efecto de los comonómeros sobre las propiedades mecánicas (tensión, compresión, flexión, impacto y fatiga), fractura y algunas propiedades fisicoquímicas de los cementos experimentales. Se observó que los cementos obtenidos en este trabajo presentaron un menor módulo de elasticidad y una mayor ductilidad, lo cual tiene un significado doble: un menor módulo proporcionará amortiguación mecánica entre la prótesis metálica rígida y el hueso, y una mayor ductilidad significa que se requerirá una mayor deformación para producir agrietamiento en el cemento óseo, como se demostró por microscopía electrónica de barrido. Sin embargo se observó valores de resistencia menores en algunas formulaciones ya que no cumplieron con el valor requerido por el estándar de los cementos óseos. También se observó que las propiedades fisicoquímicas de los cementos como: peso molecular, exotermas de polimerización y tiempos de curado cumplen con los requerimientos descritos en el estándar para los cementos óseos, a excepción del contenido de monómero residual (cementos con MDMAE). Por otra parte, se encontró que las propiedades mecánicas de los cementos óseos almacenadas en FCS disminuyen.

---

## ABSTRACT

At present, the commercially available acrylic bone cements have inadequate mechanical properties (generally are brittle materials). In order to solve this problem, in the present work were prepared and characterized experimental bone cements have in their formulation co-monomers with amino groups (ADEAE, MDMAE and MDEAE); this in order to improve its mechanical properties (strength, elastic modulus and fracture toughness). We evaluated the effect of comonomers on mechanical properties (tensile, compressive, flexural, impact and fatigue), fracture and some physicochemical properties of experimental cements. It was observed that cements obtained in this study had a lower elastic modulus and a higher ductility, which has a double meaning: a lower module provides mechanical damping between the rigid metal prosthesis and the bone, and greater ductility means that require higher deformation to produce cracking in the bone cement, as revealed by scanning electron microscopy. However, we observed lower values of resistance in some formulations as it did not meet with the value required by the standard of bone cements. It was also observed that the physicochemical properties of cements such as molecular weight, exotherms of polymerization and curing times fulfilled with the requirements described in the standard for bone cement, except for the residual monomer content (cements with MDMAE). On the other hand, it was found that the mechanical properties of bone cements stored in SBF decrease.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN GENERAL

#### 1.1 INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años se observa una tendencia creciente al desarrollo y empleo de materiales para la reparación y sustitución temporal o permanente de porciones dañadas de tejido óseo. Entre estos materiales se encuentran los cementos óseos convencionales, los cuales son materiales poliméricos que se utilizan mayoritariamente en cirugía ortopédica con el objetivo de fijar prótesis articulares. Además, los cementos óseos se utilizan no solo como relleno entre la prótesis y el hueso sino que también proporcionan un medio para transferir cargas mecánicas [1,2]. A pesar de lo anterior, es un hecho conocido que los cementos óseos acrílicos disponibles comercialmente poseen desventajas como: altos calores de reacción, nula biocompatibilidad e inadecuadas propiedades mecánicas (generalmente son materiales frágiles). Los altos calores de reacción pueden originar necrosis en el tejido óseo mientras que la nula biocompatibilidad y las inadecuadas propiedades mecánicas puede conducir al aflojamiento del implante (prótesis). Con la finalidad de superar las desventajas mencionadas anteriormente, se han desarrollado nuevas formulaciones que involucran la incorporación de materiales elastoméricos, el uso de fibras sintéticas, el uso de co-monómeros hidrofílicos, etc [3-6]. En trabajos previos llevados a cabo por nuestro grupo de investigación [7], se demostró que la incorporación de co-monómeros con grupos amino a las formulaciones de cemento óseo conducía a una mejora en la biocompatibilidad del material ya que las células generadoras de hueso (osteoblastos) se depositan y proliferan mejor en superficies parcialmente hidrófilas cargadas

positivamente, como las generadas por la protonación de los grupos amino del co-monómero. A pesar de lo anterior, la incorporación de estos compuestos a las formulaciones de los cementos trae como consecuencia un cambio en la conducta mecánica de éstos, por lo que la determinación de las propiedades mecánicas en estos materiales es de suma importancia ya que las fuerzas externas aplicadas durante diversas actividades físicas pueden exceder la capacidad del cemento para transferir dichas cargas. Con lo expuesto anteriormente, este trabajo tiene como objetivo evaluar la resistencia a tensión, compresión y flexión, así como el estudio de los parámetros de fractura y su resistencia a cargas dinámicas en cementos óseos acrílicos que contienen en su formulación los siguientes co-monómeros con grupos amino: el acrilato de dietilamino etilo (ADEAE), el metacrilato de dimetilamino etilo (DMAE) y el metacrilato de dietilamino etilo (MDEAE); también se estudia el comportamiento de las propiedades mecánicas de estos materiales después de haber sido acondicionados en fluido corporal simulado (FCS) por períodos de 3 y 6 meses. Cabe mencionar que, también se realizó un estudio fisicoquímico de los cementos óseos experimentales obtenidos, tales como la determinación del peso molecular, parámetros de curado, monómero residual y por último la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Con la finalidad de hacer más entendible el trabajo realizado, el presente reporte está dividido en 5 capítulos. En el capítulo 1 se menciona la introducción del trabajo realizado y los objetivos. En el capítulo 2 se definen algunos conceptos necesarios para entender el contenido del mismo. En el capítulo 3 se describen las técnicas y métodos utilizados para caracterizar los cementos óseos experimentales, el capítulo 4 muestra el análisis hecho de los resultados y la discusión del mismo, en el



capítulo 5 se menciona las conclusiones obtenidas en este trabajo y las referencias utilizadas. Por último, se presentan algunos apéndices donde poseen información complementaria al trabajo y los productos obtenidos.

### 1.2 OBJETIVOS

#### 1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar cementos óseos experimentales que posean un menor módulo elástico y mayor ductilidad que las formulaciones convencionales y estudiar su comportamiento a fractura.

#### 1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar cementos óseos experimentales que incluyan en sus formulaciones diferentes co-monómeros con grupos amino.
- Evaluar sus propiedades mecánicas a tensión, compresión, flexión, impacto y fatiga de los cementos óseos experimentales.
- Evaluar las propiedades a fractura de los cementos óseos experimentales utilizando el enfoque de la Mecánica de Fractura Elástico-Lineal (MFEL).
- Evaluar las propiedades a fractura de los cementos óseos experimentales aplicando el principio del Trabajo Esencial de Fractura (TEF).
- Evaluar sus propiedades fisicoquímicas de los cementos óseos experimentales como: parámetros de curado, peso molecular, monómero residual y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 BIOMATERIALES

Los biomateriales son materiales naturales o sintéticos destinados a estar en contacto e interactuar con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo humano. Según su origen, los biomateriales pueden ser naturales o sintéticos. Los naturales son materiales complejos, heterogéneos y difíciles de caracterizar y procesar; algunos ejemplos son las proteínas como la lana, la seda, el colágeno y los polisacáridos como la celulosa o el almidón. Los sintéticos pueden ser metales, cerámicos o polímeros y comúnmente se denominan biomédicos, para diferenciarlos de los biomateriales de origen natural. En la Tabla 2.1 se muestran algunas aplicaciones de los biomateriales sintéticos; entre los polímeros utilizados destacan los polimetacrilatos, que han sido utilizados en cementos óseos y lentes de contacto; las poliolefinas en implantes ortopédicos; los poliuretanos en suturas biodegradables; los silicones en prótesis mamarias, entre otros. En 1938 se usó el poli (metacrilato de metilo), PMMA, en la fabricación de dentaduras y, en 1960 Charley utilizó este polímero, y polietileno de ultra alto peso molecular, en una artroplastia total de cadera (Figura 2.1). Fue así como el PMMA se estableció como la herramienta de fijación más común en cirugía de reemplazo articular [8-10].

**Tabla 2.1.** Clasificación y aplicaciones de los biomateriales sintéticos.

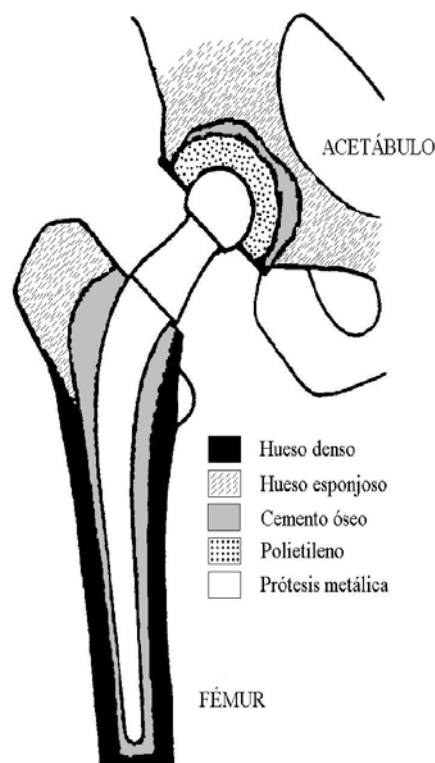
Clasificación	Material	Ventajas	Desventajas	Aplicación
Metales y aleaciones	Acero Titanio Aleaciones de oro Plata	Resistencia a esfuerzos de alto impacto, alta resistencia al desgaste	Baja biocompatibilidad. Corrosión en medios fisiológicos	Corrección de fracturas Reemplazos dentales Implantes dentales Antibacteriales
Cerámicas y vidrios	Fosfato cálcico Vidrio bioactivo Porcelana	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inerte	Fractura ante esfuerzos de impacto, difícil fabricación, baja resistencia mecánica	Regeneración ósea Sustitución de huesos Dentaduras
Polímeros	Poliétileno Polipropileno Poli(tetrafluoroetileno) Poliéster Poli(vinil alcohol) Poliacrilamida Polisulfona Poliuretanos Poli(metacrilato de metilo)	Elásticos, fáciles de fabricar, baja densidad	Baja resistencia mecánica, degradación con el tiempo	Sustitución de articulaciones Suturas quirúrgicas Injertos vasculares Sistema de liberación de fármacos Diagnósticos Membranas para diálisis Sistemas de contacto sanguíneo Lentes de contacto



**Figura 2.1.** Artroplastia total de cadera.

## 2.2 CEMENTOS ÓSEOS

Los cementos óseos, o cementos quirúrgicos, son materiales poliméricos tolerados por el organismo humano, que han sido utilizados en aplicaciones clínicas para fijar prótesis articulares como la de cadera y la rodilla. Los cementos óseos, no sólo se utilizan para rellenar el espacio creado entre una articulación artificial y el hueso, sino también para transferir cargas mecánicas (derivadas de actividades fisiológicas) de la prótesis, al hueso. Adicionalmente, esta capa proporciona amortiguación mecánica entre una prótesis metálica rígida y el hueso; es decir, se usa para reducir esfuerzos en la interfase con este último. La Figura 2.2 muestra una representación de una prótesis cementada de cadera.



**Figura 2.2.** Representación de una prótesis cementada de cadera.

Los cementos óseos que existen actualmente en el mercado están hechos principalmente de poli(metacrilato de metilo), PMMA, en polvo y de un monómero líquido, igualmente acrílico, que se polimeriza *in situ* durante la intervención quirúrgica. Una formulación típica posee dos componentes, uno en polvo (sólido) y el otro líquido, generalmente en una razón polvo/líquido de dos. El componente sólido está compuesto de perlas de PMMA y peróxido de benzoilo (PBO), aunque también suele añadirse un agente de contraste para rayos X (radiopaco) como el sulfato de bario o bien, óxido de zirconio. El componente líquido está formado generalmente por monómero de metacrilato de metilo (MMA), hidroquinona y un activador como la N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT). Las nuevas formulaciones incluyen colorantes, antibióticos y refuerzos bioactivos. La Tabla 2.2 muestra la composición de la fase sólida y la fase líquida de algunas formulaciones de cementos óseos disponibles comercialmente. En la actualidad para que un cemento pueda ser empleado en la práctica clínica, existe una serie de requisitos generales que deben ser tomados en cuenta; entre los más importantes se destacan los siguientes: ausencia de toxicidad, ausencia de efectos exotérmicos elevados durante el fraguado, capacidad de fraguado al momento del contacto con fluidos corporales sin que la pasta del cemento sufra descohesión, tiempos de fraguado y curado razonables, ausencia de contracción del volumen durante el fraguado y adquisición de una resistencia mecánica apropiada en un tiempo adecuado. Como se mencionó anteriormente, la función principal de los cementos acrílicos es fungir como una zona interfacial entre el implante metálico (que posee un módulo alto) y el hueso, actuando de esta manera, como un agente que transfiere y distribuye las cargas aplicadas en el cuerpo,

tanto cuasi-estáticas como cíclicas. Debido a lo anterior, la baja tenacidad a la fractura que poseen los cementos comerciales es uno de los factores que parece ser la responsable del aflojamiento del implante, por lo que es necesario mejorar las propiedades del cemento para incrementar el tiempo de vida útil del sistema prótesis-cemento. Las diferencias existentes en las propiedades mecánicas de los cementos óseos disponibles comercialmente pueden ser debidas a la variación en la composición del mismo. Asimismo, cuando la mezcla del cemento no es la adecuada, puede quedar monómero libre, lo cual parece estar relacionado con huecos que producen también fragilidad del cemento [11-16].

**Tabla 2.2.** Composición de algunos cementos óseos comerciales.

Cemento óseo	Polvo	Líquido
Simplex	PMMA (15%); copolímero de MMA-estireno (75%); BaSO <sub>4</sub> (10%)	MMA monómero (97.4%); N,N-dimetil-p-toluidina (2.6%); hidroquinona (75 ppm)
Dough	PMMA (89.25 %); BaSO <sub>4</sub> (10%); peróxido de benzoilo (0.75%)	MMA monómero (97.25%); N,N-dimetil-p-toluidina (2.75%); hidroquinona (75 ppm)
LVC	PMMA (89.25 %); BaSO <sub>4</sub> (10%); peróxido de benzoilo (0.75%)	MMA monómero (97.25%); N,N-dimetil-p-toluidina (2.75%); hidroquinona (75 ppm)
Palacos R	PMMA+clorofila (84%); dióxido de zirconio (15%); peróxido de benzoilo (1 %)	MMA monómero (97.96%); N,N-dimetil-p-toluidina (2.%); clorofila (0.04%); hidroquinona (75 ppm)

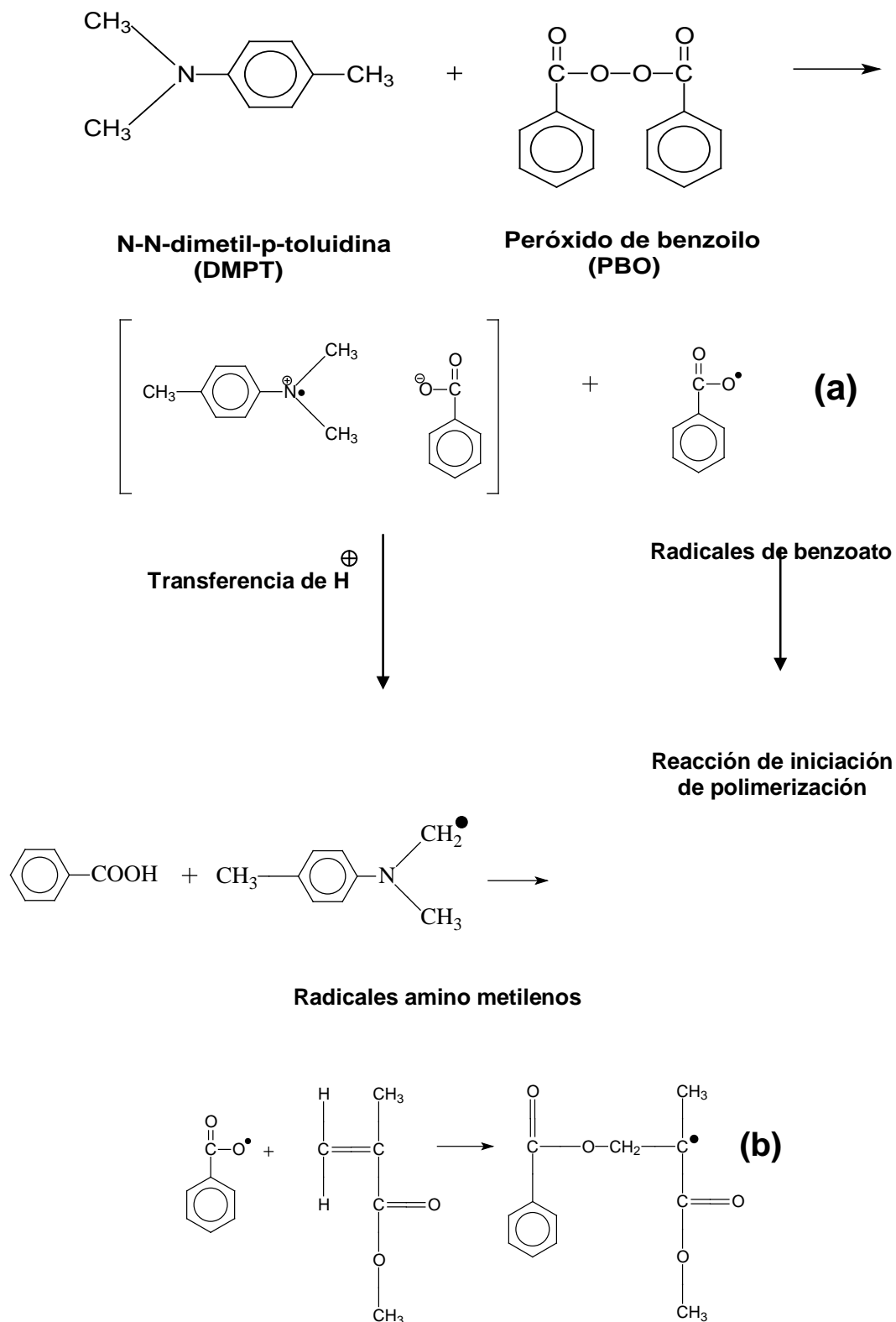
### 2.2.1 REACCIÓN Y PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DE LOS CEMENTOS ÓSEOS

La reacción de polimerización en los cementos óseos inicia a partir del mezclado de ambos componentes (sólido/líquido), generalmente en una razón 2/1. Una vez iniciada la polimerización, la reacción libera una cantidad

considerable de calor (58-67 kJ/mol) y, por lo tanto, la temperatura de la mezcla aumenta considerablemente [17]. Las etapas principales de la polimerización son: iniciación, propagación y terminación. La polimerización inicia por medio de radicales libres originados por la reacción entre el PBO y la amina terciaria (DMPT) a través de una reacción de óxido-reducción. Una vez formado el radical libre, éste reacciona con una unidad monomérica para formar un centro activo [18], tal y como se muestra en la Figura 2.3. La segunda etapa de la reacción de polimerización es la propagación. En ella se lleva a cabo la adición de unidades monoméricas al centro activo, obteniéndose así una cadena (ver Fig. 2.4); este proceso se lleva a cabo en una fracción de segundo [17]. La tercera y última etapa de la polimerización es la terminación; ésta se presenta cuando se dejan de producir radicales libres activos. La terminación se puede dar por:

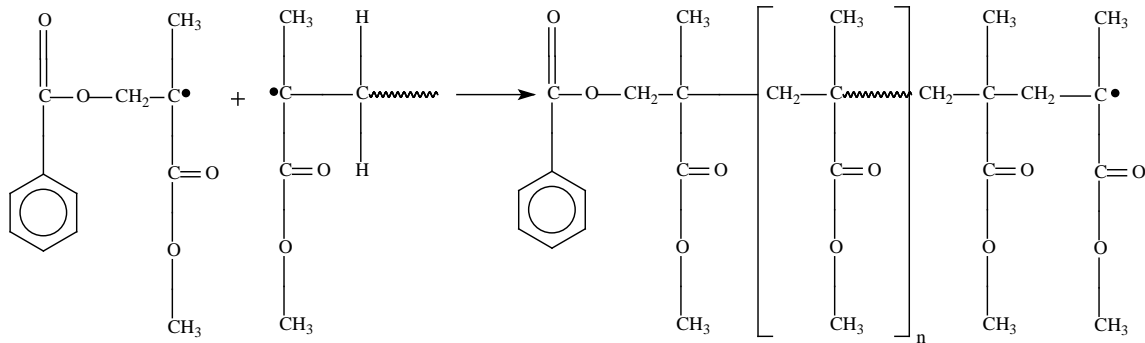
1. Combinación del radical libre de la cadena con un radical primario, formando un enlace simple.
2. Interacción de dos extremos de cadenas activas, formando también un enlace simple y por desproporciónación.
3. Transferencia del centro activo a otra molécula; por ejemplo, solvente, iniciador o monómero [17, 18].

El tipo de terminación más frecuente es la reacción entre dos cadenas activas [17], como se muestra en la Figura 2.5.

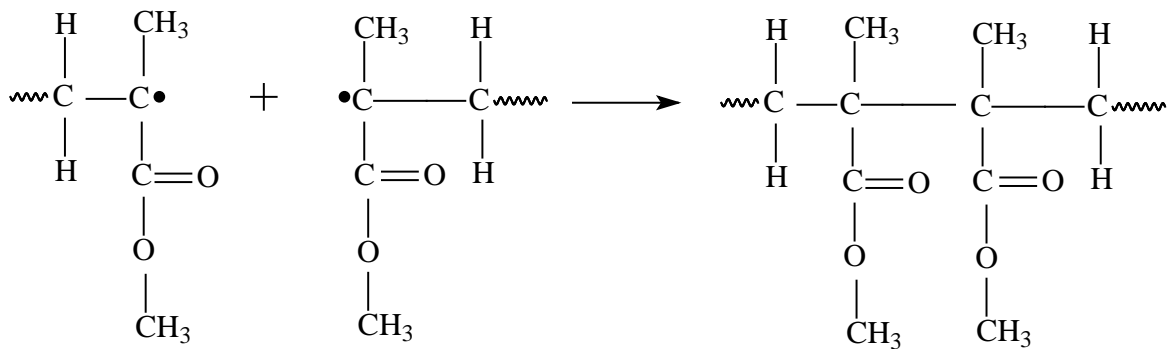


**Figura 2.3.** Reacciones de iniciación de la polimerización: (a) obtención de radicales libres, (b) formación de un centro activo monomérico.





**Figura 2.4.** Reacción de propagación de la polimerización.

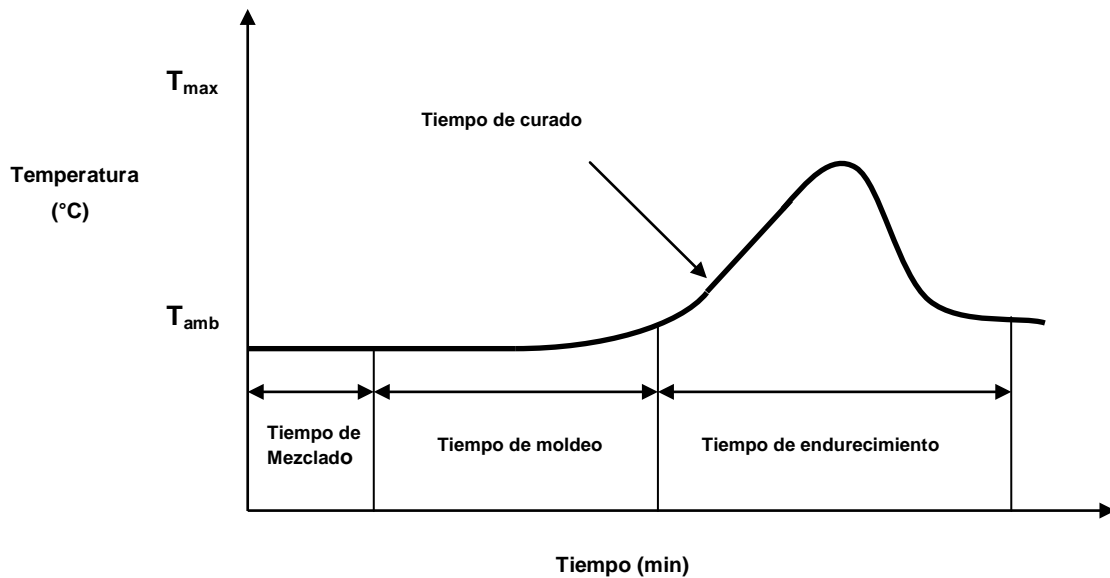


**Figura 2.5.** Reacción de terminación de la polimerización debido a la reacción entre dos cadenas activas.

El proceso de polimerización de los cementos óseos acrílicos puede dividirse en tres etapas básicas [17]:

1. Tiempo de mezclado. Es aquella etapa en donde se mezclan los componentes sólido y líquido, de la formulación del cemento, y en la que el cemento es un fluido de baja viscosidad.
2. Tiempo de moldeo. En esta etapa, el cemento es una pasta moldeable y, es el tiempo en el que el cirujano puede aplicar el cemento para fijar el implante. Esta etapa dura de 3 a 7 minutos aproximadamente, después de haber sido mezclado.
3. Tiempo de endurecimiento. Es el tiempo en el que el cirujano debe esperar para que el cemento esté completamente curado (endurecido) y su duración

es de 20 minutos aproximadamente. En la Figura 2.6 se presenta un diagrama de tiempo-temperatura del proceso de polimerización del cemento óseo acrílico.



**Figura 2.6.** Diagrama tiempo-temperatura de la cinética de polimerización del cemento óseo acrílico.

### 2.2.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS CEMENTOS ÓSEOS

Entre las ventajas que ofrecen los cementos óseos, además de funcionar como amortiguador mecánico entre el hueso y la prótesis metálica, se encuentran las siguientes: no biodegradabilidad, tiempo de curado rápido (30 minutos aproximadamente), fijación del implante en menos de 20 minutos y un excelente anclaje inicial, así como la facilidad de remoción cuando sea necesaria una cirugía de revisión. No obstante, los cementos óseos presentan algunas desventajas asociadas al proceso de polimerización *in vivo* como las que a continuación se mencionan: un elevado calor de polimerización, que puede causar necrosis en la zona de aplicación; presencia de monómero

residual en el organismo, el cual puede ser tóxico; contracción del cemento; la obtención de un material frágil (quebradizo) con números defectos (poros) que son generados durante el proceso de curado; y, quizás el peor problema, el de las interfaces [8]. Respecto a este último punto, es conveniente mencionar que la fijación del cemento óseo genera dos interfaces: la primera, creada entre el hueso y el cemento, y la segunda, entre el cemento y el implante metálico. Los problemas causados por la interfase cemento/implante pueden ser minimizados revistiendo la prótesis metálica con cemento óseo o con PMMA. El problema de la interfase hueso/cemento no puede superarse fácilmente ya que éste deriva de las propiedades intrínsecas del cemento óseo, y de factores extrínsecos tales como la técnica del cementado. La toxicidad del monómero, los defectos inherentes al cemento como material, y la inevitable presencia de poros, pueden contribuir al problema de aflojamiento en la interfase hueso/cemento. Expuesto lo anterior, los dos problemas más importantes que presentan los cementos óseos son las propiedades mecánicas inadecuadas y una pobre bioactividad [13].

### 2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CEMENTOS ÓSEOS

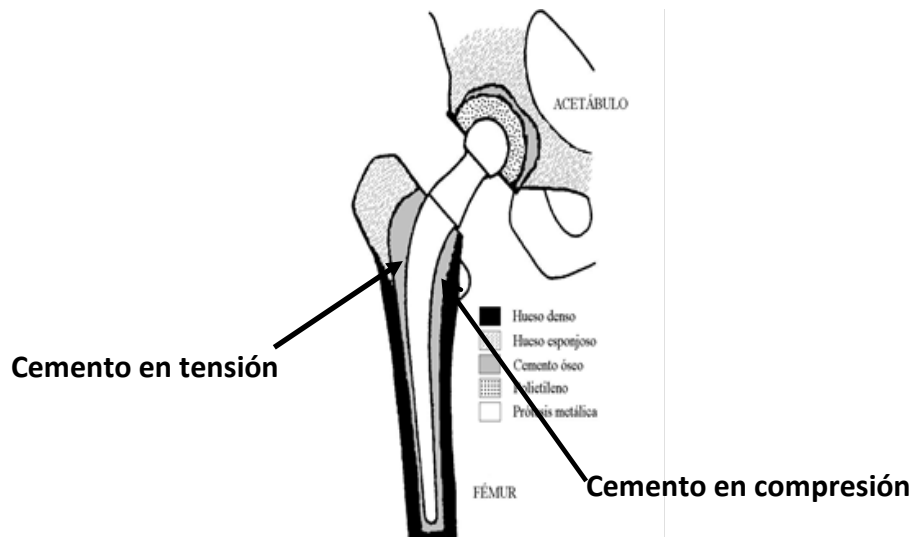
La principal tarea del cemento óseo es transferir, tan rápido como sea posible, los esfuerzos de impacto que pudieran afectar al hueso; es decir, la transferencia de esfuerzos es un factor determinante para que el implante tenga estabilidad a largo plazo; si el esfuerzo externo es más grande que la habilidad del cemento para transferir la carga, ocurrirá un rompimiento o fractura del cemento. Por esta razón es necesario determinar las propiedades

mecánicas de los cementos óseos bajo condiciones estándares, y para este propósito existe un número suficiente de métodos a nuestra disposición.

Existen varias pruebas estáticas como son los ensayos a tensión, compresión, flexión e impacto. Un parámetro importante en los cementos óseos es la rigidez (módulo elástico) o la resistencia, los cuales pueden ser calculados a partir de pruebas de tensión, compresión o flexión, y ésta es una medida de la habilidad del cemento óseo para actuar como amortiguador elástico entre la prótesis y el hueso. Además de las pruebas estáticas, existen pruebas dinámicas (patrones de cargas repetitivas durante tiempos largos) las cuales pueden llevarse a cabo a tensión, compresión y flexión. Estas pruebas son importantes porque el sistema implante-cemento-hueso está sujeto *in vivo* a una variedad de cargas cíclicas alternadas durante las actividades diarias normales, tales como caminar, sentarse y/o pararse de una silla, entre otras [19-22].

### 2.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS A TENSIÓN

Los esfuerzos de tensión son observados en varias partes de una artroplastia; por ejemplo, en la zona lateral de un implante de cadera debido a la flexión (ver Figura 2.7), por lo cual es importante determinar las propiedades de los cementos a tensión. Su determinación *in vitro* ha involucrado el uso de especímenes en forma de “hueso de pero” con velocidades de desplazamiento de cabezal desde 5 a 30.5 mm/min. Para las pruebas a tensión se pueden seguir las normas ASTM D 638, ISO 527, y otras [8, 22].



**Figura 2.7.** Modos de deformación encontrados en cementos óseos

### 2.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS A COMPRESIÓN

El sistema implante-cemento-hueso está sujeto a cargas compresivas directas estáticas o cuasiestáticas durante ciertas actividades diarias como las experimentadas, por ejemplo, al pararse en un solo pie. La capa de cemento está sujeta a compresión entre el tallo femoral y el hueso (ver Figura 2.7) y, la capa de cemento actúa como amortiguador mecánico y separador entre el implante metálico y el hueso. Por todo esto es importante determinar las propiedades compresivas cuasiestáticas de los cementos [22].

La determinación *in vitro* de estas propiedades se ha llevado a cabo, en la mayoría de los casos, de acuerdo a las normas ASTM F451 ó ISO 5833 [22]. En éstas se menciona que los especímenes deben de ser un cilindro corto de 6 mm de diámetro por 12 mm de alto. Las velocidades de aplicación de la carga oscilan generalmente entre 20 y 25.4 mm/min (18). El valor mínimo de la resistencia a compresión debe de ser de 70 MPa, según el estándar ASTM F451 ó ISO 5833 [22].

### 2.3.3 PROPIEDADES MECÁNICAS A FATIGA

Los materiales sujetos a cargas cíclicas experimentan cambios estructurales progresivos y permanentes, de tipo localizado, en condiciones que producen esfuerzos fluctuantes y deformaciones en el mismo punto o puntos, lo que a su vez provoca simultáneamente pérdidas en la resistencia efectiva y la rigidez efectiva del material, y que culminan con la aparición de grietas o bien, la fractura del material después de un número suficiente de fluctuaciones.

Las fallas por fatiga son causadas por la acción simultánea de esfuerzos cíclicos (tensión ó compresión), deformación plástica. Si cualquiera de estos tres no está presente, el agrietamiento por fatiga no se iniciará y por ende no se propagará alguna grieta.

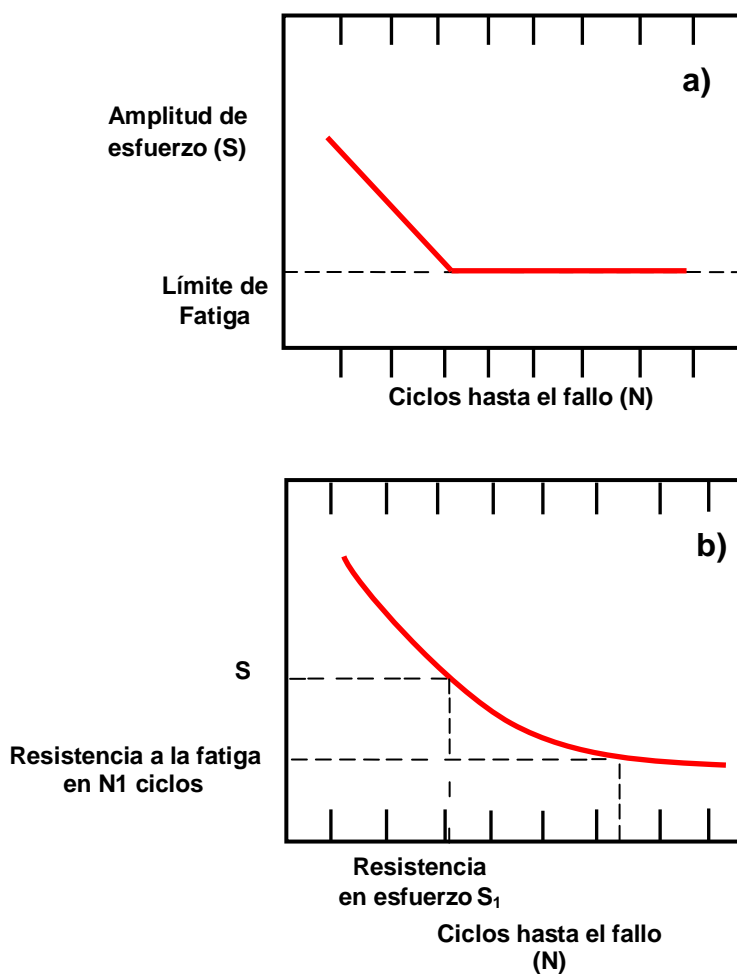
Los resultados de las propiedades de un material en fatiga, comúnmente son graficados como  $S$  (esfuerzo) vs  $N$  (número de ciclos), dando origen a las curvas  $S-N$ .

Las pruebas de fatiga se pueden clasificar en:

- a) Fatiga de bajos ciclos: Valores altos en la magnitud de la carga; deformación elástica y plástica ( $10^4 < N$ ); y
- b) Fatiga de altos ciclos: Valores bajos en la magnitud de la carga; deformación elástica ( $N > 10^6$ ).

El número de ciclos de esfuerzo que un material puede resistir antes de alcanzar la falla se incrementa conforme el esfuerzo decrece. Para algunos materiales de ingeniería como el acero y el titanio, las curvas  $S-N$  llegan a ser horizontales a cierto valor esfuerzo límite; por debajo de este valor, conocido como límite de fatiga, el material puede durar un número infinito de ciclos sin fallar. Este segmento horizontal de la curva  $S-N$  representa el máximo esfuerzo

que el material puede soportar en un número infinito de ciclos con solo el 50% de probabilidad de falla, y es conocido como límite de fatiga,  $\sigma_f$ . Algunos materiales no exhiben esta conducta, es decir, las curvas S-N para ellos continúan cayendo a una velocidad lenta a un elevado número de ciclos; para estos materiales generalmente se reporta la resistencia a la fatiga en vez del límite de fatiga (ver Figura 2.8) [23].



**Figura 2.8.** a) Límite de fatiga, b) Resistencia a la fatiga.

En las pruebas de fatiga en laboratorio, el esfuerzo es aplicado cíclicamente entre un valor máximo y mínimo de tensión, o entre un valor máximo de tensión y un valor máximo de compresión. El esfuerzo máximo de compresión se

considera como un esfuerzo de tensión negativo y se representa algebraicamente con el signo menos (-), y por lo tanto se le conoce como el esfuerzo mínimo ( $\sigma_{\min}$ ).

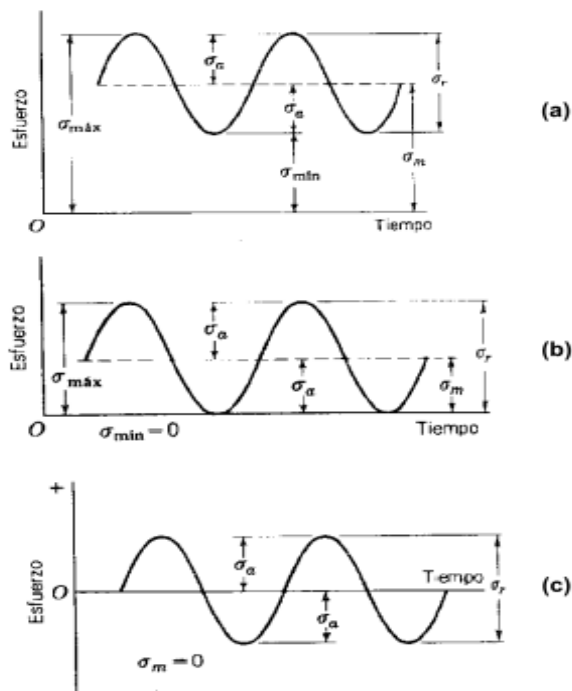
Las pruebas pueden realizarse bajo carga cíclica axial de tensión-compresión, en flexión (rotacional o flexión reversible) y tensión pulsante. La nomenclatura utilizada en las pruebas está relacionada con la forma en que se aplica el esfuerzo cíclico. La razón de esfuerzos es la relación algebraica de dos valores específicos de esfuerzo en un ciclo de carga; las dos razones de esfuerzo utilizadas son:  $A$ , que relaciona la amplitud del esfuerzo alternante con el esfuerzo medio ( $A = \sigma_a/\sigma_m$ ) y  $R$ , que relaciona el esfuerzo mínimo con el esfuerzo máximo ( $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ). Si el esfuerzo es completamente reversible, la relación es  $R=-1$ ; si el esfuerzo es parcialmente reversible la relación varía en el intervalo  $-1 < R < 0$ ; si el esfuerzo es aplicado entre un valor de  $\sigma_{\max}$  y un valor de  $\sigma_{\min}$  igual a cero,  $R=0$ ; si el esfuerzo es dado entre dos esfuerzos de tensión, entonces el valor de  $R$  se encontrará entre  $0 < R < 1$ ; y cuando  $R=1$ , indica que no hay variación del esfuerzo, lo cual está relacionado con cargas estáticas más que con fatiga. La frecuencia y la forma de aplicación de los esfuerzos máximo y mínimo dan origen a un tipo de onda de carga que describe el comportamiento del esfuerzo en el tiempo (ver Figura 2.9). De esta curva se puede definir los tres tipos de esfuerzo,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_r$ , y  $\sigma_a$ , que juegan un papel importante en la resistencia del componente en fatiga y que caracteriza la trayectoria de la onda de carga durante el ciclo [24]:



a) Esfuerzo medio:  $\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$  (Ec.1), teniendo un valor de cero en un ciclo reversible.

b) Intervalo del esfuerzo:  $\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$  (Ec.2)

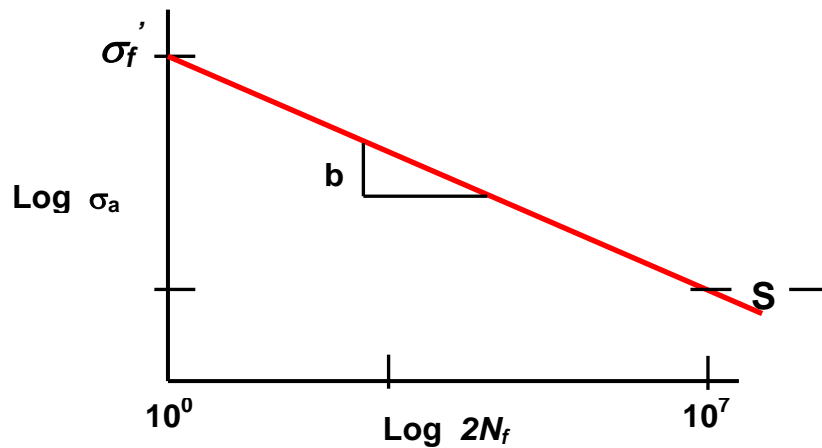
c) Amplitud del esfuerzo:  $\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$  (Ec.3) ó  $\frac{\sigma_r}{2}$  (Ec.4)



**Figura 2.9.** Algunas relaciones esfuerzo-tiempo. a) Esfuerzo fluctuante sinusoidal, b) Esfuerzo repetido y c) esfuerzo alternante sinusoidal con inversión completa.

Si se utiliza el valor de la amplitud de esfuerzo y el número de ciclos en una escala log-log, la gráfica tomará una forma lineal (Ec.5), con lo que la amplitud del esfuerzo puede ser relacionada con la vida del material ensayado (ver Figura 2.10).

$$\sigma_a = \sigma_f (2N_f)^b \quad \text{Ec.5}$$



**Figura 2.10.** Relación lineal entre la amplitud de esfuerzo y el número de ciclos de carga.

donde:

$\sigma_a$  = Amplitud del esfuerzo

$2N_f$  = Inversiones para la falla (1 rev =  $\frac{1}{2}$  ciclo)

$\sigma_f'$  = Coeficiente de resistencia a la fatiga.

$b$  = Exponente de la resistencia a la fatiga (exponente de Basquin).

Otra forma de representar el comportamiento de un material en una curva S-N es a través de la relación:

$$\sigma = AN^{-b} \quad \text{Ec.6}$$

Donde  $N$  es el número de ciclos hasta alcanzar la falla,  $A$  es coeficiente de resistencia a la fatiga y  $b$  es el exponente de resistencia a la fatiga (o exponente de Basquin) [23].

## 2.4 MECÁNICA DE LA FRACTURA

La mecánica de la fractura (MF) estudia los mecanismos y procesos de propagación de grietas en sólidos, así como la distribución de esfuerzos y deformaciones que ocurren en un material agrietado o con discontinuidades, sometidos a cierta carga externa. Su principal objetivo es la determinación de parámetros característicos de la resistencia a la fractura que sean

independientes de la geometría e idealmente de las condiciones del ensayo. El proceso de fractura tiene generalmente su origen en las concentraciones de esfuerzos que existen en la vecindad de defectos en la pieza (grietas); por ello, es importante poder definir el estado de esfuerzos en estas zonas. El aspecto fundamental de la mecánica de fractura es poder definir si una grieta existente en un material permanecerá estable o si, por el contrario, se propagará bajo ciertas condiciones de carga [25].

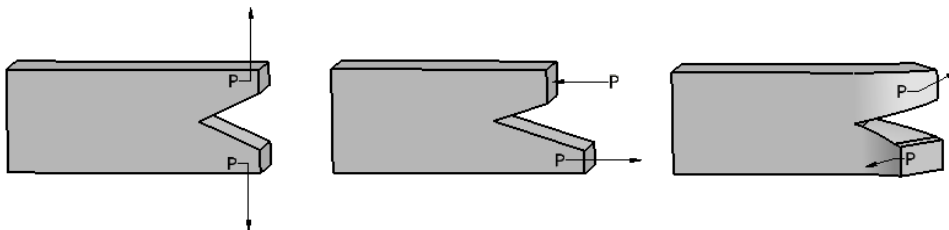
La mecánica de la fractura (MF) tiene sus inicios en 1913 cuando Inglis estudió la rotura de placas sometidas a tracción, las cuales contenían un defecto en forma de elipse. Poco después, en 1920, Griffith [26] llevó más allá el trabajo de Inglis al estirar la elipse hasta convertirla en una grieta, relacionando por primera vez el tamaño del defecto con la tensión aplicada. Sin embargo, este método estaba limitado únicamente a materiales frágiles, y no fue hasta la década de los 50 que Irwin extendió esta teoría a materiales más dúctiles a través del concepto de la *tasa de liberación de energía*. Posteriormente, Irwin utilizó el método de Westergaard para mostrar que los esfuerzos locales y los desplazamientos cercanos a la punta de la grieta tenían una solución general, la cual podría ser descrita por una simple constante [26, 27]. Este parámetro sería conocido poco después como el *factor de intensidad de tensiones* ( $K$ ), el cual caracteriza por completo las condiciones de tensión en la punta de la grieta, para un material linealmente elástico, relacionando el esfuerzo aplicado y el esfuerzo localizado en la punta de la grieta. Después de que los fundamentos de la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (MFEL) fueran establecidos (alrededor de la década de los 60), diversos científicos comenzaron a estudiar la plasticidad desarrollada en la punta de la grieta. De

esta forma, Wells en 1961, presentó el concepto de *desplazamiento de apertura en la punta de la grieta* (CTOD), el cual serviría para modelar la fractura bajo condiciones de deformación plástica significativa. Por otra parte, Rice [28], en 1968, extendió el método de la *tasa de liberación de energía* hacia materiales más dúctiles, al considerar la deformación plástica como un comportamiento elástico no lineal y definiendo el concepto de la *integral de contorno J* (o simplemente *integral J*), para describir el flujo de energía en la región de la punta de la grieta, mostrando que la tasa de liberación de energía puede ser expresada como una integral de contorno independiente de la línea de integración. Este concepto llevó al desarrollo de la Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (MFEP), la cual involucra una deformación plástica extensa por delante de la punta de la grieta. Por su parte, Broberg [28], en 1968, planteó el uso de un parámetro simple relacionado con la descripción del proceso de fractura durante el crecimiento estable de una grieta. De esta manera se desarrolló la teoría de la Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (MFPC), donde la fractura de un material se desarrolla bajo condiciones previas de cedencia [28]. Sin embargo, no fue hasta 1977 cuando Cotterel y Reddel [29] aplicaron las teorías de Broberg en el desarrollo de la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (TEF), la cual permite determinar las propiedades a fractura de materiales dúctiles. Por otro lado, la alta concentración de esfuerzos que existen en el extremo de la grieta antes de su propagación, puede ser de tal magnitud que puede llegar a superar el límite elástico del material promoviendo cierta deformación plástica. La relación entre el tamaño de la grieta y la de la zona plástica influye en el tipo de fractura que, puede pasar desde un sólido frágil, con un comportamiento elástico lineal y poca o nula

deformación plástica, a un sólido dúctil con un componente alto de deformación plástica. Esto ha llevado a que la mecánica de fractura se divida en al menos dos áreas importantes:

1. La mecánica de fractura elástica lineal (MFEL), aplicada en sólidos perfectamente elásticos (metales), y que en la práctica son también aplicables en casos donde el tamaño de la zona plástica cumpla ciertas restricciones dimensionales.
2. En el caso de que la propagación de la grieta ocurra más allá del límite de la linealidad entre el esfuerzo y la deformación, se ha desarrollado un conjunto de teorías que definen las áreas de la mecánica de fractura elasto-plástica (MFEP), como la integral J, y
3. Una alternativa al método de la integral J lo representa el método de Trabajo Esencial de Fractura (TEF).

También hay que tener en cuenta el modo de apertura de la grieta de acuerdo al tipo de carga aplicada. Hay tres tipos de apertura dependiendo de la carga: la apertura en modo I, II y III, tal y como se muestra en la Figura 2.11. De todas ellas, y desde el punto de vista de diseño, la apertura de modo I se considera como la más importante por los menores requerimientos mecánicos y matemáticos que exige [25, 26, 27].

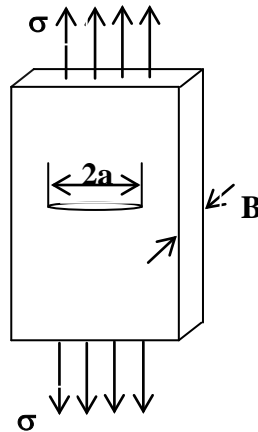


**Figura 2.11.** Modos de apertura de la grieta: Modo I: a tensión, Modo II: a cortante en el plano de la grieta y Modo III: a desgarro.

#### 2.4.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO-LINEAL (MFEL)

La Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (MFEL) describe el comportamiento de grietas agudas en materiales lineales y perfectamente elásticos. Dos son los parámetros utilizados para definir la tenacidad:  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , los cuales son propiedades del material que pueden ser determinadas independientemente de las condiciones de ensayo. La MFEL se basa en las teorías desarrolladas por Griffith sobre la fractura, que se centran en dos ideas. Primero, considera que la rotura produce una nueva superficie de fractura y postula que para que la fractura ocurra, el incremento de energía requerido para producir la nueva superficie debe estar equilibrado por una disminución de la energía elástica almacenada. En segundo lugar, para explicar la gran discrepancia entre el valor experimental de la resistencia a la fractura de los materiales y el valor basado en consideraciones teóricas, Griffith propone que la energía elástica almacenada no está uniformemente distribuida en la probeta sino que ésta se encuentra concentrada en las proximidades de pequeñas grietas. La fractura ocurre debido a la propagación de grietas que se originan en los defectos preexistentes.

El comportamiento frágil en polímeros puede ser estudiado en términos de la teoría de Griffith (1920), que postula que *la baja tenacidad de los sólidos elásticos frágiles es consecuencia de la presencia de defectos que actúan como concentradores de esfuerzos*. Para analizar el postulado de Griffith se debe considerar una placa semi-infinita homogénea e isotrópica, de módulo elástico  $E$ , con una grieta central de forma elíptica de longitud  $2a$ , que es deformada elásticamente por esfuerzos de tensión ( $\sigma$ ) como se muestra en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Grieta elíptica pasante en una lámina delgada semi-infinita sujeta a tensión.

Griffith encontró que la energía elástica ( $U$ ) almacenada en la placa por unidad de espesor es:

$$U = \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} \quad \text{Ec.7}$$

Y definió la energía de superficie ( $W$ ) como:

$$W = 4a\gamma_s \quad \text{Ec.8}$$

Donde  $\gamma_s$  es la energía de superficie y  $4a$  corresponde al área de la superficie de agrietamiento (en este caso se considera un espesor unitario de longitud  $2a$  y se multiplica por dos debido a que ese es el número de caras que tiene la grieta). Cuando la grieta comienza a incrementar su longitud, entra en un estado inestable debido a las cargas aplicadas y, el sistema mecánico transfiere energía de la zona no fracturada a la fractura a través de un proceso de conversión de energía elástica en energía de superficie. Esta equivalencia de energía se puede expresar matemáticamente como:

$$\frac{dU}{da} = \frac{dW}{da} \quad \text{Ec.9}$$

Como se explicará posteriormente mediante balance de energía, el término  $\frac{dU}{da}$  refleja implícitamente una reducción en la energía elástica almacenada en la placa, debido a la propagación de la grieta.

Si derivamos las ecuaciones 7 y 8, con respecto a la longitud de la grieta se obtiene:

$$\frac{dU}{da} = \frac{2\pi\sigma^2 a}{E} \quad \text{Ec.10}$$

$$\frac{dW}{da} = 4\gamma_s \quad \text{Ec.11}$$

Reemplazando las ecuaciones 10 y 11 en la ecuación 9, se puede despejar el esfuerzo, que en este caso corresponde al esfuerzo a la cual se inicia la propagación de la grieta y se conoce como esfuerzo de fractura de Griffith  $\sigma_c$ :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi a}} \quad \text{Ec.12}$$

De manera general, se puede decir que de acuerdo con el criterio de Griffith, para que una grieta se propague una cierta longitud  $da$ , es necesario que la energía elástica liberada sea igual o mayor a la energía de superficie; si la energía liberada es inferior a la energía necesaria para la propagación, entonces la grieta permanecerá estable.

Para el caso de una sola punta de grieta (condición usualmente analizada), sólo se tendrá la mitad de la placa y por lo tanto las ecuaciones 10 y 11 quedan de la siguiente forma respectivamente:

$$\frac{dU}{da} = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} \quad \text{Ec.13}$$

$$\frac{dW}{da} = 2\gamma_s \quad \text{Ec.14}$$



El esfuerzo de fractura de la ecuación 12 no se ve afectado, pues por simetría es igual analizar la placa completa o la mitad de ella.

El principal inconveniente del modelo de Griffith es que sólo explica mecanismos de ruptura de materiales muy frágiles como el vidrio. Para otros materiales, además de que resulta de gran dificultad evaluar experimentalmente la energía de superficie, ésta es muy inferior a la energía requerida para que la grieta se propague. Lo anterior es debido a que las grietas no son lisas ni rectas sino rugosas y curvilíneas, y generalmente van acompañadas de microgrietas, desplazamientos relativos y plasticidad en el extremo de la grieta. Posiblemente por esta razón la MFEL no tuvo gran aplicación práctica en un principio y su auge comenzó cuando hubo gran cantidad de investigación teórica, experimental y numérica, estimulada por aplicaciones en la industria naval, especialmente durante la segunda Guerra Mundial. Estas aplicaciones se desarrollaron con la generalización del criterio de energía de propagación de grietas y con la incorporación del *factor de intensidad de esfuerzos (K)*, que posteriormente se discutirá.

El criterio de propagación de grieta de Griffith puede generalizarse en términos de un balance entre la energía disponible (suministrada por fuerzas externas) y la energía requerida para que se presente su propagación. La energía disponible para la propagación de la grieta usualmente se denomina *tasa de liberación de energía (G)* y, como lo estableció Griffith, es igual a  $\frac{dU}{da}$ , de tal

manera que la ecuación 13 se puede expresar como:

$$\frac{dU}{da} = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} = G \quad \text{Ec.15}$$

Por su parte, la energía requerida ( $\frac{dW}{da}$ ), también conocida como *energía de fractura o tasa crítica de liberación de energía* ( $G_{IC}$ ) es una propiedad del material que se puede considerar constante si se supone un comportamiento elástico; por la forma como está expresada, tiene dimensiones de fuerza por unidad de extensión de grieta y por eso también se le denomina resistencia a al agrietamiento (R).

La tasa crítica de liberación de energía  $G_{IC}$ , se presenta cuando el esfuerzo  $\sigma$  adquiere un valor crítico  $\sigma_c$ , para el cual  $\frac{dU}{da} = \frac{dW}{da}$  y por lo tanto, de la ecuación 15 se tiene:

$$\frac{dW}{da} = R = G_{IC} = \frac{\pi\sigma_c^2 a}{E} \quad \text{ó} \quad \sigma_c = \sqrt{\frac{G_{IC} E}{\pi a}} \quad \text{Ec.16}$$

Esta es una forma más general que la ecuación 12 para expresar la tensión de propagación de grieta de Griffith y tiene la ventaja de que no involucra la energía de superficie ( $\gamma_s$ ).

Así, el criterio de fractura es el siguiente:

Si  $G < G_{IC}$  entonces  $da = 0$ , no hay propagación de grieta (estable).

Si  $G = G_{IC}$  entonces  $da \geq 0$ , es posible una propagación cuasi-estática de la grieta.

Si  $G > G_{IC}$  entonces  $da > 0$ , existe una propagación de la grieta (inestable).

Como se mencionó anteriormente, Griffith planteó el criterio de propagación de la grieta basado en un análisis de balance de energía, pero uno de los más importantes avances de la MFEL lo desarrolló Irwin al formular el problema de propagación de grieta en términos del estado de esfuerzos del material cerca de la punta de la grieta; además probó que este enfoque es, en esencia, igual

al enfoque energético y, que existe relación entre uno y otro. Irwin, basándose en una de las funciones de esfuerzo de Ayri (que es una función que debe satisfacer simultáneamente las condiciones particulares de esfuerzos, deformaciones y de compatibilidad de esfuerzo-deformación que se presentan en ese punto) dedujo de forma general la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_1}{2\pi r} f_{ij}(\theta) \quad \text{Ec.17}$$

Donde  $f_{ij}(\theta)$  es una función conocida de  $\theta$ ,  $r$  es la distancia al vértice de fractura,  $\theta$  es el ángulo con respecto al plano de la grieta y  $K_1$  es el *factor de intensidad de esfuerzos* para el modo I de propagación de la grieta, la cual se puede expresar como:

$$K_1 = \beta\sigma\sqrt{a} \quad \text{Ec.18}$$

Donde  $a$  es la longitud de grieta inicial o entalla inicial y  $\beta$  es un factor adimensional, que para una placa infinita corresponde a  $\sqrt{\pi}$  y en tal caso:

$$K_1 = \sigma\sqrt{\pi a} \quad \text{Ec.19}$$

La importancia del *factor de intensidad de esfuerzos* radica entonces en que, al conocerse  $K_I$  se puede determinar completamente el estado de esfuerzos alrededor de uno de los extremos de la grieta. Además  $K_I$  constituye un parámetro útil para poder comparar las características de agrietamiento de elementos de un mismo material, pero con diferente geometría y diferente longitud de grieta.

Lo anterior es posible ya que este principio indica que si dos grietas diferentes, de diferentes estructuras, tienen una misma  $K_I$  y están sometidas al mismo modo de carga, se debe de esperar un comportamiento similar en cuanto al avance o estabilidad de la grieta, debido a que el estado de esfuerzos es el

mismo en ambos casos; por lo tanto, una grieta se propagará cuando el factor de intensidad de esfuerzos alcance un valor crítico, denominado *factor de intensidad de esfuerzo crítico* ( $K_{IC}$ ), también conocido como *tenacidad a la fractura*.

De manera similar al enfoque de tasa de liberación de energía, el criterio de propagación de una grieta en términos del factor de intensidad de esfuerzos está dado por las siguientes condiciones:

Si  $K < K_{IC}$  entonces no hay propagación de la grieta (estable).

Si  $K = K_{IC}$  entonces es posible una propagación cuasi-estática de la grieta.

Si  $K > K_{IC}$  entonces hay propagación de grieta (inestable).

Además, existe una relación entre la tasa de liberación de energía y el factor de intensidad de esfuerzos, en condiciones de esfuerzo plano, que se puede expresar como:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{Ec. 20}$$

Y para el caso de deformación plana la relación es:

$$G_{IC} = (1 - \nu^2) \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde  $\nu$  es la relación de Poisson.

Las ecuaciones 18 y 19 se conocen como las ecuaciones de Irwin, las cuales se cumplen para la condición crítica, así como, para cualquier otra condición inferior a la crítica, es decir se trata de relaciones generales entre  $G_{IC}$  y  $K_{IC}$  [25, 26].

## 2.4.2 MECÁNICA DE FRACTURA ELASTO-PLÁSTICA (MFEP)

### 2.4.2.1 LA INTEGRAL DE J

El desarrollo de una teoría que pueda sentar las bases para la determinación de las propiedades de fractura, sin la hipótesis de zona plástica cuasi

---

despreciable frente a las dimensiones de la probeta y de comportamiento elástico-lineal, tiene su justificación para poder estudiar materiales más dúctiles, y se conoce como la Mecánica de la Fractura Elasto-plástica (MFEP). En la MFEP, se considera que el tamaño de la zona plástica es no despreciable, y deja de asumirse la linealidad entre la tensión y la deformación en la punta de la grieta.

La dificultad encontrada en numerosos materiales dúctiles para cumplir con los requisitos de la MFEL llevó al desarrollo del análisis de la integral J, que fue definida por Rice [27] como:

$$J = \oint_A \left( W^* dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad \text{Ec.20}$$

Donde  $W^*$  es la función de densidad de energía de deformación,  $T$  es el vector de tracción, y  $u$  el desplazamiento en el contorno  $\Gamma$  que puede tomar cualquier recorrido desde una superficie de grieta hasta la otra, siempre fuera de la zona del proceso de fractura, donde las ecuaciones constitutivas no son válidas [25]. En la práctica, la integral J puede considerarse como la diferencia de energía potencial entre dos cuerpos idénticos cargados, con una longitud de grieta ligeramente diferente, tal y como se muestra en la Figura 2.13a. Por lo tanto, puede definirse también como:

$$J = - \frac{1}{t} \frac{dU}{da} \Big|_u \quad \text{Ec.21}$$

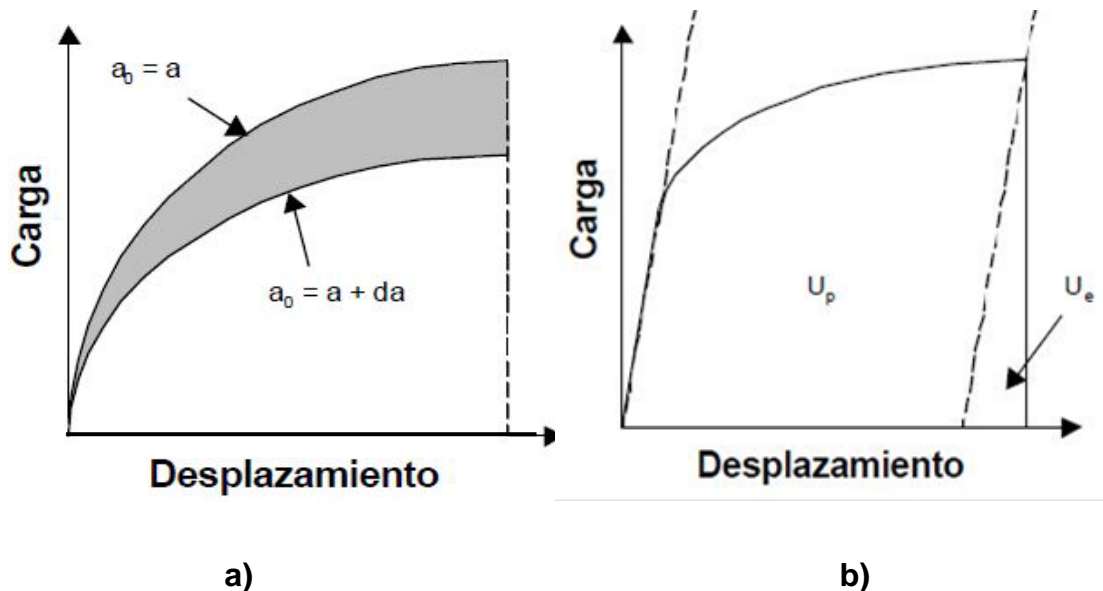
Donde  $t$  es el espesor del cuerpo cargado,  $U$  es la energía potencial total que puede ser obtenida midiendo el área bajo la curva carga-desplazamiento y,  $a$  es la longitud de la grieta. Posteriormente la ecuación 20 se modificó [25], y quedó de la siguiente forma:

$$J = J_e + J_p \quad \text{Ec.22}$$

La expresión anterior es equivalente a:

$$J = \frac{\eta_e U_e}{t(W-a)} + \frac{\eta_p U_p}{t(W-a)} \quad \text{Ec.23}$$

Donde  $J_e$  y  $J_p$  son la componente elástica y plástica de la energía total, respectivamente,  $\eta_e$  y  $\eta_p$  son los factores elástico y plástico correspondientes a  $J_e$  y  $J_p$ , y  $(W - a)$  es la longitud del ligamento. Como se muestra en la Figura 2.13b,  $U_e$  y  $U_p$  son las componentes elástica y plástica de la energía total, respectivamente.



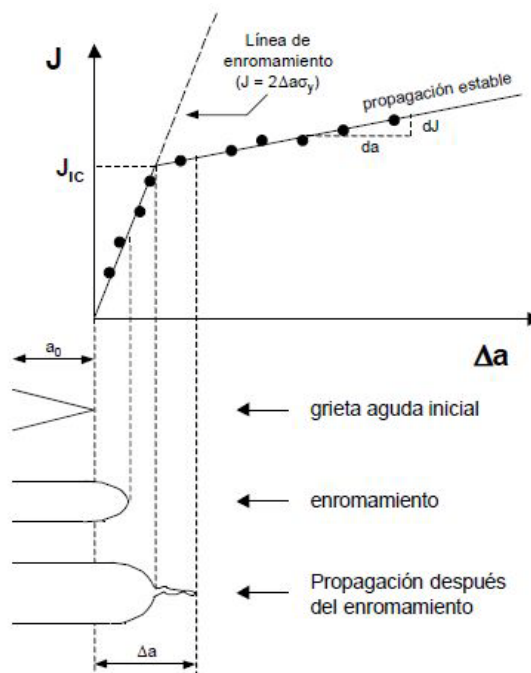
**Figura 2.13.** a) Esquema de la Integral  $J$  bajo desplazamiento constante, y b) Esquema de la separación de las contribuciones de energía elástica y plástica.

El procedimiento experimental para determinar la integral  $J$  crítica,  $J_{IC}$ , fue sugerido por Begley y Landes mediante la construcción de la curva de resistencia al crecimiento de grieta o *crack-growth resistance curve*, conocida como curva  $J$ - $R$ , y la línea de enromamiento o *crack-blunting-line* [30].

El significado físico de la construcción de la curva  $J$ - $R$  se ilustra en la Figura 2.14, donde puede observarse que la primera extensión de la grieta corresponde a un enromamiento de su punta debido a la deformación plástica.

Posteriormente, le sigue la extensión de grieta por fractura real, con una relación entre  $J$  y  $\Delta a$  que suele ser aproximadamente lineal. El parámetro crítico,  $J_{IC}$ , se obtiene de la intersección entre la curva J-R y la línea de enromamiento, que suele venir definida por:

$$J = 2\Delta a\sigma_y \tag{Ec.24}$$



**Figura 2.14.** Esquema de la curva J-R para la determinación de  $J_{IC}$

$J_{IC}$  representa pues, el valor mínimo al que tiene que llegar  $J$  para empezar la propagación de grieta. Los requisitos de dimensiones de probeta para la determinación de la integral  $J$  vienen definidos por:

$$a, (W - a), t \geq 25 \left( \frac{J_{IC}}{\sigma_y} \right) \tag{Ec.25}$$

El procedimiento para la determinación de  $J_{IC}$  ha sido estandarizado por la ASTM (*American Society for Testing Materials*) [31].

El método de la integral J está aceptado unánimemente para determinar la tenacidad a la fractura de materiales metálicos dúctiles, y cada vez se usa más en materiales poliméricos dúctiles; tanto así que esta norma ASTM (ASTM E 813) estandarizada para metales ha sido adaptada para la determinación de  $J_{IC}$  en materiales poliméricos (ESIS, 1991), aunque la validez del concepto de línea de enromamiento ha sido cuestionada en materiales dúctiles por diferentes autores [32]. Otro aspecto importante que ha sido puesta en duda es la medición con precisión del avance de la grieta.

#### 2.4.2.2 TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (TEF)

Una alternativa al método de la integral J lo representa el método de Trabajo Esencial de Fractura (TEF), el cual es mucho más simple, desde el punto de vista experimental, y está fundamentado en sólidas bases teóricas. El método de trabajo esencial de fractura se ha utilizado como una herramienta muy útil para estudiar la fractura de materiales dúctiles que presentan gran plasticidad, en particular polímeros dúctiles, películas delgadas, materiales poliméricos modificados y, en los últimos años, se ha aplicado a materiales compuestos.

Las bases del método de trabajo esencial de fractura se pueden atribuir a Broberg, del Luna Institute of Technology en Suecia, quien en 1968 fue el primero en plantear la importancia de la zona plástica y las cuestiones básicas referentes a su naturaleza. En este sentido, Broberg postuló que la naturaleza de la zona plástica es el factor que controla el proceso de fractura en sí mismo, y acabó presentando una teoría unificada de fractura en condiciones de cedencia, a pequeña y a gran escala.



La teoría completa del trabajo esencial de fractura y su metodología experimental fueron desarrolladas una década más tarde por Cotterell, Mai y colaboradores. Inicialmente el método fue aplicado a láminas delgadas de materiales metálicos, y posteriormente se ha extendido a polímeros dúctiles y materiales compuestos [33-35].

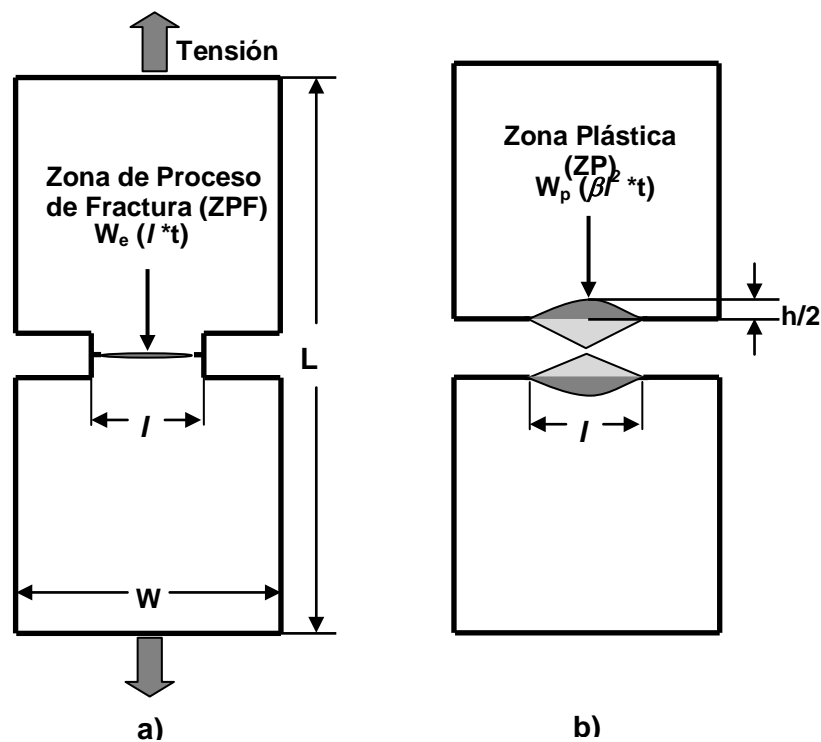
#### 2.4.2.2.1 TEORÍA DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (TEF)

La idea fundamental de Broberg [29] consiste en separar, la energía total de fractura ( $W_f$ ) de una probeta de doble entalla sometida a tracción (DENT), en dos términos: la zona interior del proceso de fractura (ZIPF) y la zona plástica exterior de fractura (ZPEF). Ambas zonas son fácilmente identificables, tal y como se esquematiza en la Figura 2.15. En la zona interior del proceso de fractura ocurre el proceso real de fractura, dando lugar a la creación de dos nuevas superficies. La energía asociada a este proceso es el trabajo esencial de fractura ( $W_e$ ), el cual es proporcional a la sección del ligamento  $lt$  (Figura 2.15a).

En la zona plástica exterior de fractura tiene lugar los demás fenómenos asociados a la fractura dúctil, tales como la deformación plástica y los procesos disipativos (cizalla, crazes o cavitación, entre otros). La energía involucrada en la ZP, denominada trabajo no-esencial de fractura o trabajo plástico ( $W_p$ ), es proporcional al volumen de la región deformada (Figura 2.15b). Esto queda resumido mediante la siguiente expresión:

$$W_f = W_e + W_p \quad \text{Ec.26}$$

Físicamente,  $W_e$  es el trabajo requerido para la creación de dos nuevas superficies; de forma experimental, se comprueba que  $W_e$  es esencialmente una energía superficial, y consecuentemente proporcional a la longitud del ligamento ( $l$ ). El segundo término, que representa una energía relacionada con un volumen, es proporcional al cuadrado de la longitud del ligamento ( $l^2$ ). Así, se puede expresar el trabajo total de fractura como:



**Figura 2.15.** Esquema de la probeta con doble grieta (DENT). a) Antes, y b) Después de la prueba.

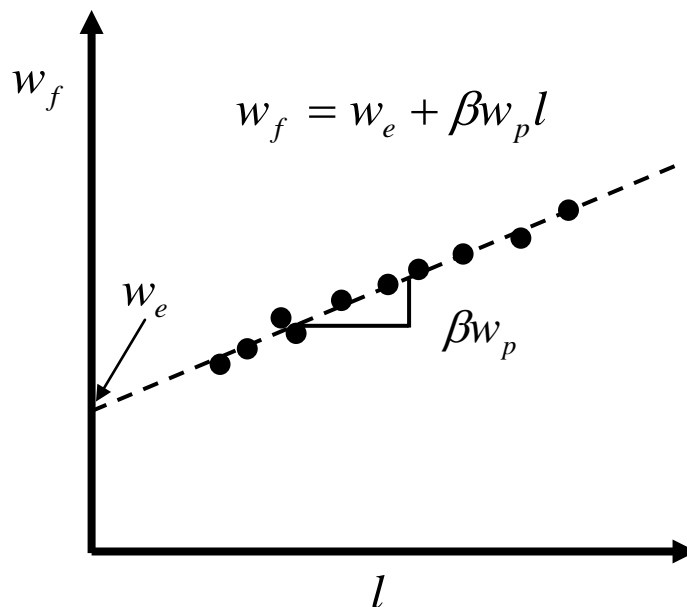
$$W_f = w_e l t + \beta w_p l^2 t \quad \text{Ec.27}$$

En donde:  $t$  es el espesor de la probeta y  $l$  la longitud del ligamento.

Dividiendo ambos términos de la ecuación 27 por la sección del ligamento ( $lt$ ), se obtiene que el trabajo específico de fractura ( $w_f$ ) es:

$$w_f = w_e + \beta w_p l \quad \text{Ec.28}$$

Donde  $w_e$  es el trabajo esencial específico (por unidad de área),  $w_p$  es el trabajo no esencial específico (por unidad de volumen),  $l$  es la longitud de ligamento,  $t$  es el espesor de la probeta y  $\beta$  es un factor de forma relacionado con la geometría de la zona plástica. Los términos  $w_e$  y  $w_p$  tienen unidades de energía por unidad de superficie creada y, energía por unidad de volumen de material deformado, respectivamente. Asumiendo que  $w_e$  es una constante del material, y que  $w_p$  y  $\beta$  son independientes de  $l$ , al representar  $w_f$  en función de  $l$  se obtiene una relación lineal, según la ecuación 28, que permite determinar  $w_e$  (ordenada en el origen) y  $\beta w_p$  (pendiente), tal y como se muestra en la Figura 2.16. El procedimiento experimental para obtener estos parámetros consiste en ensayar varias probetas con diferentes longitudes de ligamento y representar  $w_f$  en función de  $l$ , tal y como sugiere el protocolo del trabajo esencial de fractura.

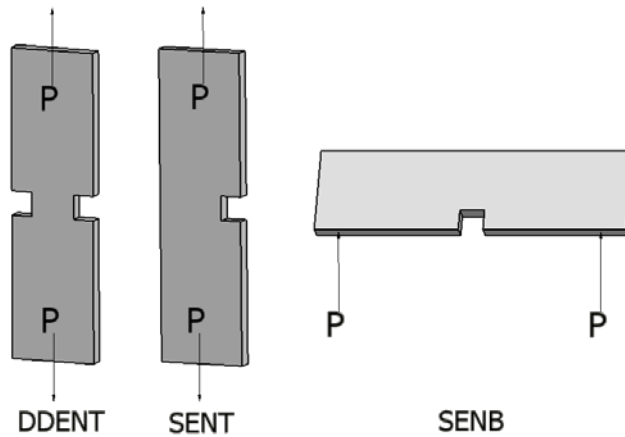


**Figura 2.16.** Representación esquemática del trabajo esencial de fractura en función de la longitud del ligamento para determinar los parámetros del trabajo de fractura.

Teóricamente, el trabajo esencial específico de fractura ( $w_e$ ) es una constante del material que depende únicamente del espesor y es equivalente a  $J_{IC}$  [36]; esto ha sido sustentado experimentalmente por diferentes autores [36, 37] y contrastado con los valores de CTOD [38]. Además de lo anterior, debe señalarse que la técnica de TEF presenta ciertas ventajas de procedimiento, en comparación con el método de la integral J, tales como su simplicidad en el desarrollo experimental o su aplicabilidad a espesores muy delgados [39-41]. De la misma manera, debe destacarse que la aplicación del método de TEF se haya extendido, además del Modo I de apertura, a los otros dos modos de propagación de grieta: cizalla (Modo II) [42] y desgarre (Modo III) [43].

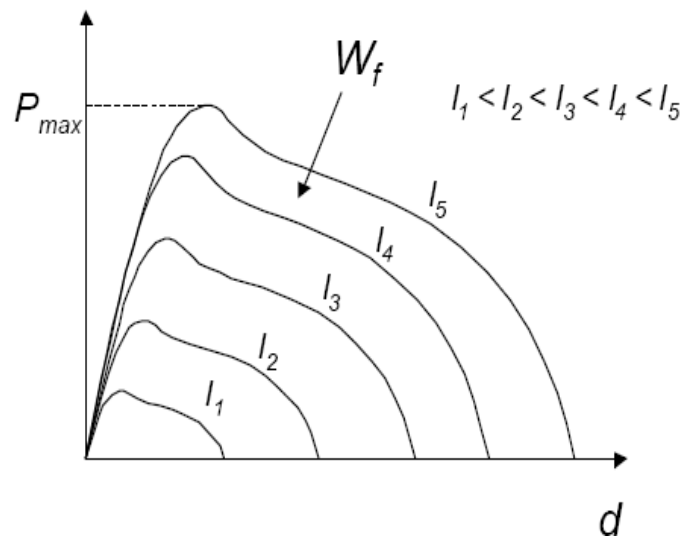
#### 2.4.2.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA DEL TEF

El procedimiento experimental del método de trabajo esencial de fractura destaca por su simplicidad y consiste en preparar una serie de probetas idénticas en las que se varía la longitud de ligamento,  $l$  (profundidad de la grieta). Además, se pueden utilizar probetas de distintas configuraciones, como las de doble grieta (DENT), o bien las de una grieta, ya sea a tensión (SENT) o a flexión (SENB), como se indica en la Figura 2.17.



**Figura 2.17.** Geometrías de probetas para la aplicación del método de trabajo esencial de fractura.

Posteriormente se registra la curva carga-desplazamiento ( $P$ - $d$ ) para cada probeta y, por integración se calcula la energía total consumida ( $W_f$ ); este último parámetro está representado por el área bajo la curva tal y como se indica en la Figura 2.18. Al graficar  $W_f$  en función de  $l$  se obtendrá un gráfico como el mostrado en la Figura 2.16, a partir del cual se determinará  $w_e$  y  $\beta W_p$ , mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados.



**Figura 2.18.** Esquema de las curvas carga-desplazamiento obtenidas para el ensayo de trabajo esencial de fractura. El área bajo la curva de cada gráfica es el trabajo total de fractura ( $W_f$ ).

### 2.4.2.2.3 DETERMINACION DEL TRABAJO NO ESENCIAL DE FRACTURA O TRABAJO PLÁSTICO ( $w_p$ )

Aunque  $w_p$  no es un parámetro intrínseco del material, en muchas ocasiones es útil para analizar las propiedades de fractura del material estudiado, y así, tener en cuenta la contribución de los distintos fenómenos de disipación energética por deformación plástica que ocurren durante el proceso y que, en materiales que presentan un comportamiento dúctil, acompañan forzosamente el proceso de fractura. Además, para las mismas condiciones geométricas, se pueden comparar los valores obtenidos de  $w_p$  (o de  $\beta w_p$ ) con distintos materiales.

Para determinar  $w_p$ , es necesario conocer el valor de  $\beta$ , ya que de la regresión lineal de la Figura 2.16 se obtiene el término  $\beta w_p$ . Según el primer protocolo de la norma del método de trabajo esencial de fractura (ESIS), hay tres posibles formas básicas en la zona de proceso (ver Figura 2.19) para una probeta del tipo DENT, que son: la circular, la elíptica y la romboidal.

Si se representa la variación de la altura de la zona plástica ( $h$ ) en función de  $l$ , y ajustando los valores a los de una recta, podemos determinar  $\beta$  y, por lo tanto calcular  $w_p$ , mediante la relación teórica entre  $\beta$  y  $l$ . A continuación se representan las fórmulas para calcular  $\beta$  dependiendo de la forma de la zona plástica.

$$\beta = \frac{\pi}{4} \quad \text{para la forma circular} \quad \text{Ec.29}$$

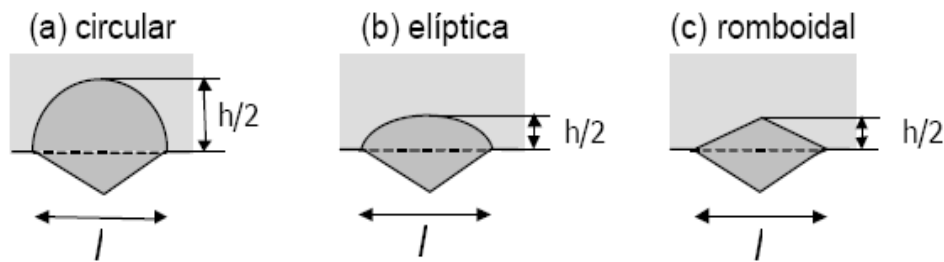
$$\beta = \frac{\pi h}{4l} \quad \text{para la forma elíptica} \quad \text{Ec.30}$$

$$\beta = \frac{h}{2l} \quad \text{para la forma romboidal} \quad \text{Ec.31}$$

se pueden generalizar las ecuaciones 30 y 31 como:

$$h = k\beta l \quad \text{Ec.32}$$

donde  $k$  es una constante que depende de la forma de la zona plástica, y que toma valores de 1.27 para la forma elíptica y 2 para la forma romboidal [44,45].



**Figura 2.19.** Esquema de las distintas formas de la zona plástica (se muestra la mitad superior de la probeta, después de la fractura). (a) Circular; (b) elíptica; (c) romboidal.

#### 2.4.2.2.4 CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES PARA LA APLICACIÓN DEL TEF

En 1993, Gray llevó a cabo el primer intento de normalizar el método de TEF dentro del comité técnico número 4 de la European Structural Integrity Society (ESIS TC-4) [46], y se establecieron las siguientes recomendaciones:

1. La zona del ligamento debe estar completamente en cedencia antes de que la grieta inicie su propagación.
2. Para poder emplear la ecuación 28, las probetas deben estar realmente bajo un estado de tensión plana, lo cual se verifica al aplicar el criterio de Hill [47].
3. La forma de las curvas fuerza vs desplazamiento (P-d) deben ser similares para todas las probetas ensayadas aún con diferente longitud de ligamento, ya que se produce el desarrollo de una geometría de fractura común a todas las probetas (Figura 2.18).

4. Las longitudes de ligamento deben encontrarse dentro del siguiente intervalo:

$$(3t - 5\text{mm}) < l < \min(W/3, 2r_p) \quad \text{Ec.33}$$

Siendo  $W$ , el ancho de la probeta DENT; y  $r_p$  el radio de la zona plástica, el cual está definido como:

$$2r_p = (\pi/8) \left( E W_e / \sigma_y^2 \right) \quad \text{Ec.34}$$

donde  $E$  y  $\sigma_y$  representan el módulo de elasticidad y la tensión de cedencia, respectivamente; ambos parámetros deberán ser obtenidos para un mismo material, mediante ensayos a tracción y bajo condiciones de ensayo similares.

Este primer protocolo de norma se revisó en 1997 [48] y, posteriormente en el 2001 [49], acordándose que el criterio de Hill se podría complementar por la existencia de una uniformidad en el estado de tensiones. Lo anterior se verifica a través de un valor de esfuerzo máxima ( $\sigma_{\max}$ ), el cual debe ser similar en todas las probetas ensayadas, independientemente de la longitud de ligamento ( $l$ ).

#### 2.4.2.2.5 ANTECEDENTES DEL TEF

En la literatura se pueden encontrar muchos trabajos que profundizan en aspectos experimentales y/o metodológicos de la técnica TEF, así como en la mejora del análisis de los datos o, incluso en relacionar los parámetros TEF con otros parámetros intrínsecos del material. En la actualidad, el método del trabajo esencial de fractura se ha consolidado como una herramienta de gran valor para el estudio del comportamiento a fractura de distintos materiales como se muestra en la Tabla 2.3, en donde se muestran los trabajos más relevantes publicados sobre el tema, indicándose el material estudiado, las



condiciones de prueba, así como otros datos de interés. A pesar de lo anterior esta técnica no ha sido utilizada para determinar la mecánica de fractura en cementos óseos.

**Tabla 2.3.** Trabajos realizados con la técnica del trabajo esencial de fractura (TEF).

Autor	Año	Material	Geometría	Espesor (t, mm)	Velocidad de deformación (v, mm/min)	Referencia
Mai. Y.W	1991	HDPE	DENT	3	0.5	[50]
	1987	PE	DENT	0.54	1	[51]
Emma C. Y.	2000	PETG	DENT	0.5	0.1,0.2,0.6	[52]
	2000	UHMWPE/ABS	DENT	3	10,50	[53]
Tamás Bárány	2003	COPs	DENT	0.54	5	[54]
M.Li. Maspoch	2000	PET	DENT	3	2	[55]
	2002	PP/EPBC	DENT	1.2-3	2	[56]
Hashemi	2000	PBT	SENT	0.175	5,50	[57]
Y. Marchal	1998	PP/EP	DENT	2	2	[58]
D. Ferre-Balas	1999	iPP	DENT	0.1	2.20,100	[59]
Zhong-Ming Li	2003	PET/PE	DENT	1	5	[60]
Karger-Kocsis	1998	aCOP	DENT	1	1,10,100	[45]
	2001	PCTG	DENT	0.5,1,3	1,10,100	[61]
C.J. Plummer	2000	POM	DENT	1	0.002-2	[62]
G. Levita	1994	PVC	DENT	6	10	[63]
C. Grein	2003	iPP/EPR	DENT	0.18	6	[64]
K.L. Fung	2004	PPC	DENT	1	1	[65]
Laura Fasce	2001	PP/ABS	DENT	3	10	[66]
Mouzakis	1998	PP/esferas de vidrio	DENT	0.25	1,10	[67]
R. Lanch	2005	PS/PB	DENT	1	5	[68]
G.X. Sui	2001	Nylon/fibra de vidrio	SENB	3.5	5	[69]
W.J. Cantwell	1997	Epoxi/fibra de vidrio	SENB	2	0.1-100	[70]

## 2.5 JUSTIFICACIÓN

El estudio del comportamiento a la fractura de los cementos óseos acrílicos se ha llevado a cabo, hasta el día de hoy, utilizando la teoría de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL), en virtud de que existe una relación, prácticamente lineal, entre el esfuerzo y la deformación en esta clase de

materiales. La Tabla 2.4 muestra una recopilación de los trabajos publicados referentes al estudio de la resistencia a la fractura de cementos óseos, tanto comerciales como experimentales, aplicando la MFEL. Como se puede apreciar, en todos los casos se utilizaron las pruebas denominadas: “compacta de tensión” (compact tension, CT) y “viga en flexión con entalladura simple” (single edge notch bending, SENB) de la Norma ASTM D 5045 (American Society for Testing and Materials) [71].

**Tabla 2.4.** Trabajos realizados aplicando la MFEL a cementos óseos comerciales y modificados.

Autor	Año	Material	Tipo de prueba	Observaciones	Referencia
G. Lewis	1999	Cemento óseo comercial Palacos y Simplex P	SENB, CT	Efecto del tipo de muestra y método de esterilización	[72]
	2005	Cemento óseo comercial Cemex XL	CT	Variación del tipo de mezclado	[73]
L.D. Timmie	1999	Cemento óseo comercial modificado con fibra de titanio	SENB	Variación del porcentaje de fibra	[74]
M.P.Ginebra	2002	Cemento óseo comercial radiolúcido	CT	Variación del tipo de agentes radiopacos	[75]
J. Graham	2000	Cemento óseo comercial Palacos	SENB	Variación del tipo de mezclado	[76]
A. Murakami	1988	Cemento óseo comercial modificado con partículas hulosas	CT	Variación del porcentaje de partículas	[77]
R. G. Hill	1994	Cemento óseo comercial modificado con hule sintético de poli butadieno	CT	Variación del porcentaje de hule	[78]
S. Deb	2003	Cemento óseo comercial	CT	Variación del tipo de activador	[79]
S. P. Kotha	2004	Cemento óseo comercial reforzado con fibra de acero	SENB	Variación del tipo de fibra de acero	[80]
M. M. Villa	1999	Cemento óseo modificado con partículas de estireno butadieno-acrilonitrilo	CT	Variación del porcentaje de partículas hulosas	[6]
C. I. Vallo	1999	Cemento óseo modificado con hidroxiapatita	SENB	Variación del porcentaje de hidroxiapatita	[81]
	2000	Cemento óseo modificado con partículas de vidrio	SENB	Variación del porcentaje de partículas de vidrio	[82]
	1997	Cemento óseo comercial Palacos	SENB	Variación de la velocidad de prueba, monómero residual, partículas radiopacos	[83]

A pesar de lo anterior, en algunos casos [6, 77, 78] el enfoque de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL) utilizado no es el adecuado, ya que la incorporación de partículas de características elastoméricas [77, 78], a las formulaciones de los cementos óseos hace que el comportamiento mecánico del material ya no sea completamente lineal; es decir, estas formulaciones presentan cierto grado de plasticidad.

Así mismo, es importante señalar que una de las líneas de investigación sobre cementos óseos a nivel mundial responde a la idea de desarrollar cementos que posean un módulo de elasticidad bajo, así como una mayor ductilidad, en comparación con las formulaciones convencionales [4]. Los módulos bajos le permitirán al cemento soportar deformaciones más grandes sin fracturarse y la ductilidad alta asegurará que si el esfuerzo localizado en exceso está cerca del límite elástico del material, la capa de cemento podría servir para distribuir la carga. En este sentido, han sido utilizados: perlas de polímeros con  $T_g$ 's menores que la del PMMA, monómeros que al polimerizar generen materiales con  $T_g$ 's por debajo de la temperatura ambiente, copolímeros con un componente huloso, incorporación de partículas de hule y núcleo-coraza, entre otros (ver Tabla 2.5).

En trabajos previos llevados a cabo por nuestro grupo de investigación [8, 17], se demostró que la incorporación de co-monómeros con grupos amino a las formulaciones de cemento óseo conducía a una mejora en la biocompatibilidad del material ya que las células generadoras de hueso (osteoblastos) se depositan y proliferan mejor en superficies parcialmente hidrófilas cargadas positivamente, como las generadas por la protonación de los grupos amino del co-monómero presente en este tipo de formulaciones.

**Tabla 2.5.** Cementos óseos comerciales modificados.

Autor	Año	Observaciones	Referencia
A Murakami	1988	Modificado con partículas hulosas	[77]
R. G. Hill	1994	Modificado con hule sintético de poli-butadieno	[78]
Weightman	1987	Modificado con perlas de poli(metacrilato de etilo) y monómero de metacrilato de n-butilo	[84]
Litsky	1990	Modificado con Perlas de poli(metacrilato de butilo)	[85]
Askew	1994	Modificado con copolímero de polimetacrilato de metilo y poli(isobutileno)	[86]
Harper	1998	Modificado con Poli(metacrilato de etilo)	[87]
M.M.Villa	1999	Modificado con partículas de ABS	[6]

La incorporación de co-monómeros con grupos amino a las formulaciones de los cementos trae como consecuencia un cambio en la conducta mecánica de éstos, con respecto a las formulaciones convencionales, volviendo a esta clase de materiales menos frágiles.

Por último, conviene señalar que es probable que las formulaciones de cemento óseo, aun las que presentan una relación lineal esfuerzo-deformación durante su caracterización mecánica convencional, no muestren este tipo de comportamiento mecánico una vez implantados en el cuerpo humano; es decir, es probable que los cementos óseos acrílicos cambien su comportamiento mecánico *in vivo* por la absorción de fluidos corporales, los cuales tienden a plastificarlos. De hecho, una aproximación del comportamiento mecánico de estos materiales *in vivo* es mediante la evaluación de las propiedades

mecánicas de los cementos después de haber sido colocado en medios acuosos como el fluido corporal simulado, durante períodos que van de 3 a 6 meses. En este sentido existen reportes en donde el módulo elástico del material se reduce notoriamente [88-90]. De lo anterior, se puede inferir que el hecho de utilizar el enfoque de la Mecánica de fractura elástico lineal para la caracterización de los cementos óseos está lejos de ser una aproximación adecuada para poder predecir el comportamiento de esta clase de materiales en condiciones reales; es decir, en condiciones *in vivo*. Por lo tanto, en este trabajo se propone utilizar el enfoque de la Mecánica de Fractura Elástico-Lineal (MFEL) y el enfoque del Trabajo Esencial de Fractura (TEF) para el estudio de estos cementos óseos experimentales preparados con comómeros que contienen grupos amino, ya que algunas formulaciones, su comportamiento mecánico no presentan una relación lineal esfuerzo-deformación

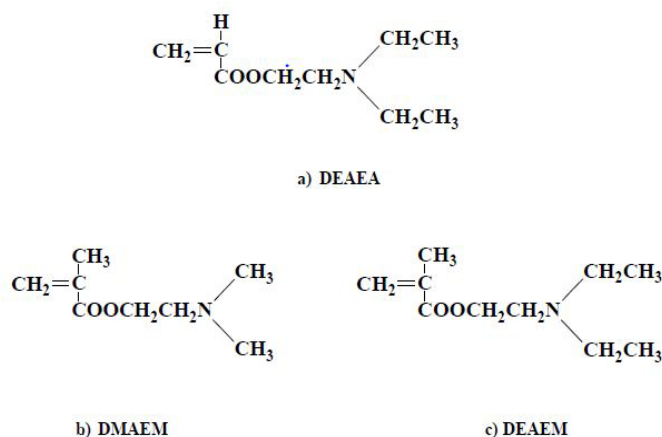
**CAPÍTULO III**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

3.1 MATERIALES

Para la elaboración de los cementos óseos acrílicos experimentales se utilizaron los siguientes materiales: perlas de poli(metacrilato de metilo), PMMA, marca Nictone, de Manufacturera Dental Continental, de Guadalajara, Jalisco, México; sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) de la marca Aldrich, con una pureza del 99%, y peróxido de benzoilo (PBO) de la misma marca (Aldrich) con una pureza del 99%. También se utilizaron un monómero de metacrilato de metilo (MMA), marca Aldrich con una pureza del 99%, N,N-dimeti-p-toluidina (DMPT) de Aldrich con una pureza del 99%, y los comonómeros con grupos amino que se listan a continuación:

- a) Acrilato de dietil amino etilo (ADEAE), marca Aldrich, con una pureza del 99 %.
- b) Metacrilato de dimetil amino etilo (DMAEM), marca Aldrich, con una pureza del 99 %, y
- c) Metacrilato de dietil amino etilo (DEAEM), marca Aldrich, con una pureza del 99 %,

En la Figura 3.1 se muestran las estructuras químicas de cada uno de estos monómeros.



**Figura 3.1.** Estructuras químicas de los co-monómeros utilizados.

### 3.2 COMPOSICIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

La preparación de los cementos óseos acrílicos se llevó a cabo mezclando manualmente la fase sólida con la fase líquida en una proporción 2:1. La fase sólida estuvo compuesta de perlas de poli(metacrilato de metilo) como polímero base (Nictone), sulfato de bario (como agente de contraste) y peróxido de benzoilo (como iniciador). La fase líquida estuvo constituida de monómero de metacrilato de metilo, N,N-dimetil-p-toluidina y uno de los comonómeros con grupos amino; la incorporación de los comonómeros se realizó en proporciones del 2, 4, 6 y 10 % p/p mediante el reemplazo parcial de MMA, en la fase líquida. En la Tabla 3.1 se ilustra la cantidad en peso (p/p) de cada componente, tanto para la fase sólida, como para la líquida.

**Tabla 3.1.** Composición del cemento óseo acrílico experimental.

<b>Sólido</b>	
Perlas de Nictone (% p/p)	89.0
Peróxido de benzoilo (% p/p)	1.0
Sulfato de bario (% p/p)	10.0
<b>Líquido</b>	
Metacrilato de metilo (% p/p)	97.5
N,N-dimetil-p-toluidina (% p/p)	2.5
Co-monómeros (% p/p)	2, 4, 6, 10

### 3.3 ACONDICIONAMIENTO EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (FCS)

Para estudiar el comportamiento mecánico de los cementos óseos acrílicos acondicionados en fluido corporal simulado, probetas de compresión, flexión, fractura (SENB) e impacto fueron acondicionadas en fluido corporal simulado a 37° C durante tres y seis meses en una incubadora modelo *Lab-line*, para posteriormente ser ensayados mecánicamente. Para la preparación del fluido

corporal simulado (FCS), se utilizaron los reactivos y cantidades descritos en la Tabla 3.2 y siguiendo el procedimiento reportado por S. Deb et al [91].

**Tabla 3.2.** Composición de fluido corporal simulado (FCS).

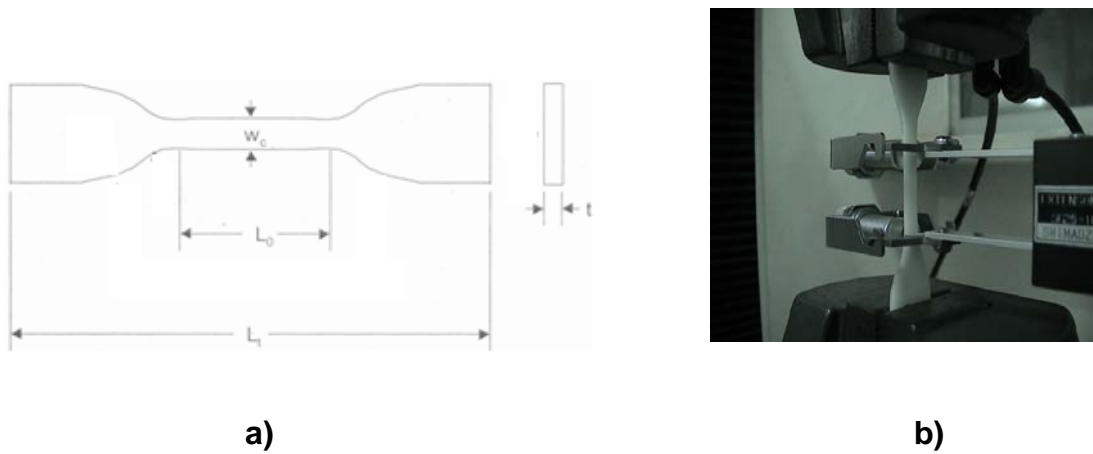
Reactivo	Cantidad (gr)
NaCl	15.992
NaHCO <sub>3</sub>	0.70
KCl	0.448
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.456
MgCl <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.61
1N, HCl	80 mL
CaCl <sub>2</sub>	0.556
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.142
NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	12.114

### 3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

#### 3.4.1 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A TENSIÓN

Para evaluar el comportamiento mecánico a tensión de los cementos óseos acrílicos se utilizó una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AG-I, acoplada con una celda de carga de 500N. Las dimensiones de las probetas fueron las especificadas en la norma ASTM D 638, para probetas tipo IV, que señalan los siguientes valores:  $L_1=115$  mm,  $L_0 = 33$  mm,  $w_c=6$  mm y  $t=1$ mm; los especímenes fueron ensayados a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 5 mm/min. En la Figura 3.4 se ilustra la geometría y la prueba mecánica a tensión.

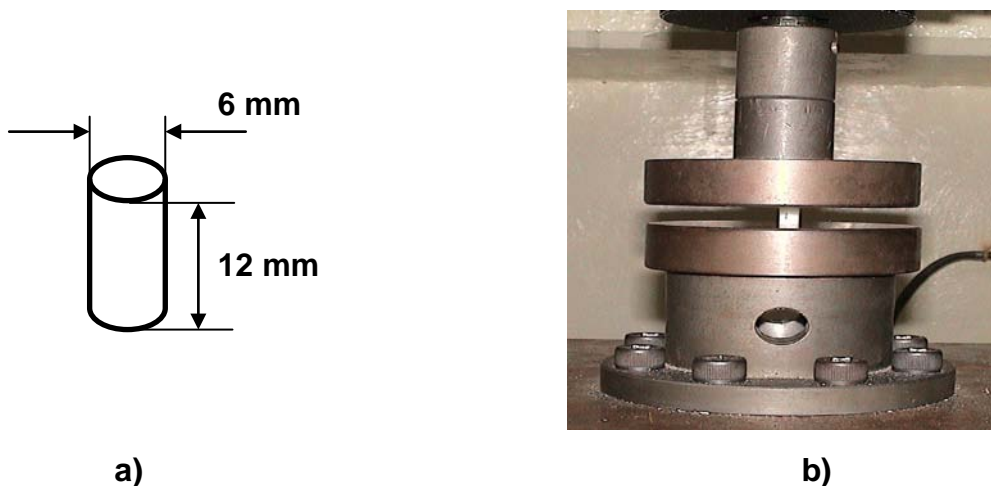




**Figura 3.4.** a) Geometría de la probeta, y b) prueba mecánica a tensión de los cementos óseos.

### 3.4.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A COMPRESIÓN

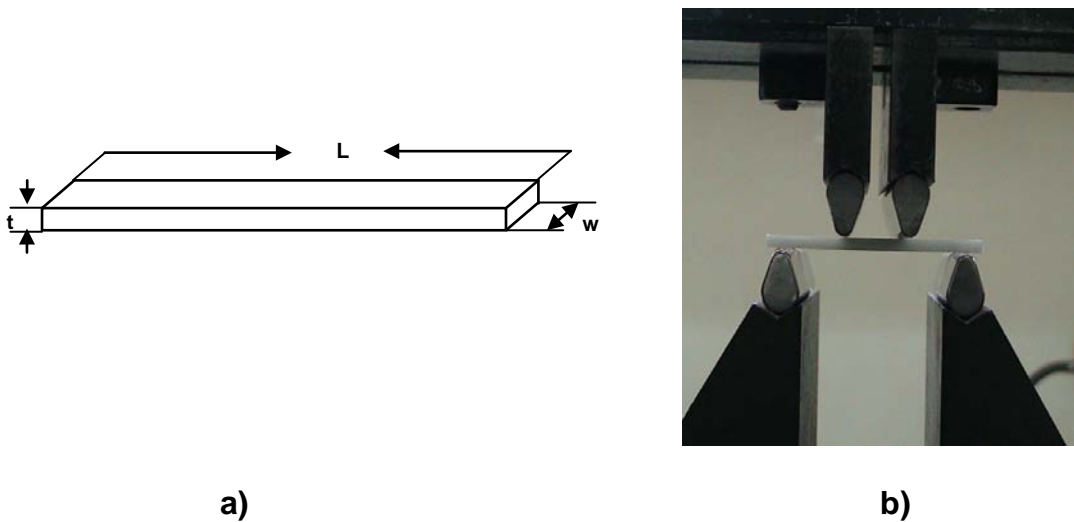
Las pruebas mecánicas a compresión se llevaron a cabo de acuerdo al estándar ISO 5833, en cilindros de 6 mm de diámetro y 12 mm de alto. Se utilizó una máquina de pruebas universales Shimadzu acoplada con una celda de carga de 5kN a una velocidad de cabezal de 20 mm/min. En la Figura 3.5 se ilustra la geometría y la prueba mecánica a compresión.



**Figura 3.5.** a) Geometría de la probeta, y b) prueba mecánica a compresión de los cementos óseos.

### 3.4.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A FLEXIÓN

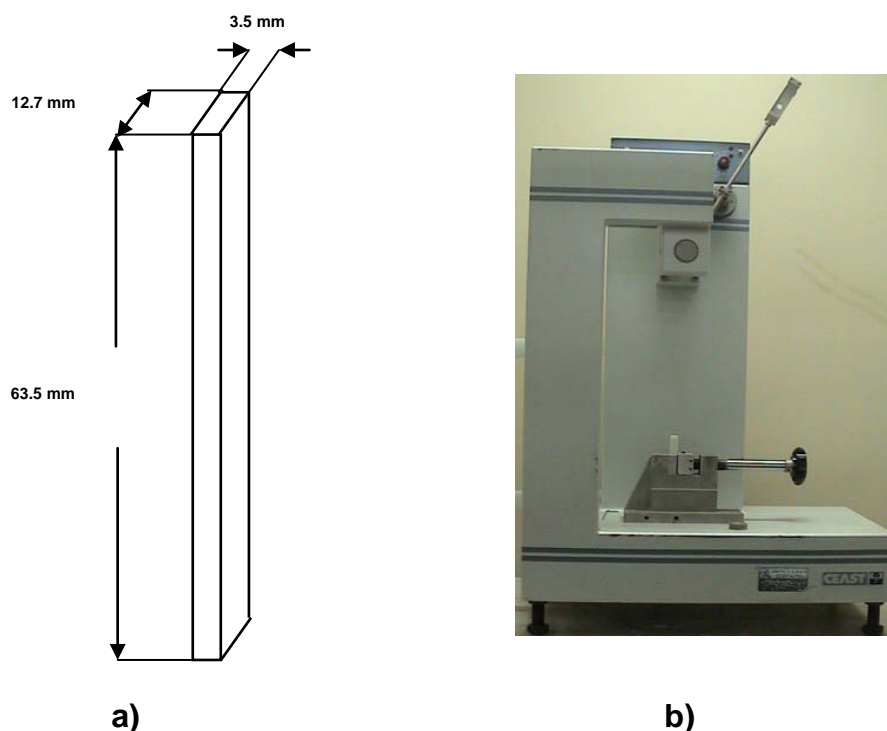
Las pruebas mecánicas a flexión se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AG-I, utilizando una celda de carga de 500N, a una velocidad de cabezal de 5 mm/min y con el sistema de cuatro puntos. Para llevar a cabo las pruebas mecánicas a flexión se utilizaron probetas que tuvieron las siguientes dimensiones:  $L=75$  mm,  $w=10$ mm,  $t=3$ mm, que establece el estándar ISO 5833. En la Figura 3.6 se ilustra la geometría de la probeta y la prueba mecánica a flexión.



**Figura 3.6.** a) Geometría de la probeta y b) prueba mecánica a flexión de los cementos óseos

### 3.4.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A IMPACTO

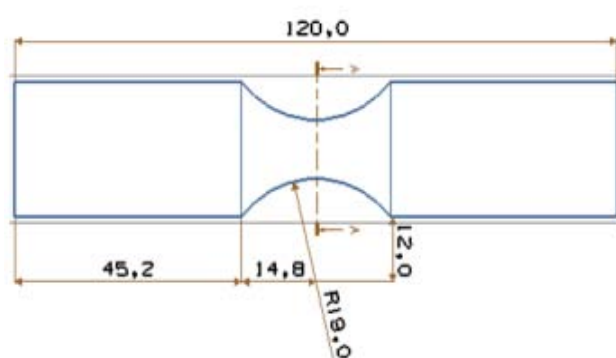
Las pruebas mecánicas de impacto se realizaron en un impactómetro tipo Izod marca CEAST, modelo RESIL25, utilizando un martillo de 1 J a una velocidad de impacto de 3.46 m/s. Para llevar a cabo las pruebas mecánicas a impacto se utilizaron probetas que tuvieron las siguientes dimensiones:  $L=63.5$  mm,  $w=12.7$  mm,  $t=3.5$  mm, que establece el estándar ASTM D 256. En la Figura 3.7 se ilustra la geometría de la probeta y la prueba mecánica a impacto.



**Figura 3.7.** a) Geometría de la probeta y b) prueba mecánica a impacto de los cementos óseos.

### 3.4.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A FATIGA

Las pruebas mecánicas de fatiga, se realizaron en modo flexión, mediante el uso de una máquina desarrollada en la Universidad Anáhuac Mayab. La máquina de flexión consiste en un cilindro neumático, el cual está controlado mediante un PLC, el cual flexiona las muestras a diferentes distancias. El sistema cuenta con un contador digital que se encarga de registrar el número de ciclos acumulados hasta el momento en que se genere la fractura de la probeta. Para llevar a cabo las pruebas a fatiga se utilizaron probetas que tuvieron las siguientes dimensiones:  $L=120$  mm,  $w=20$  mm,  $t=3.5$  mm,  $R= 18$  mm, que establece el estándar ASTM E 1823. En la Figura 3.8. se ilustra la geometría de la probeta y la prueba mecánica a fatiga.



a)



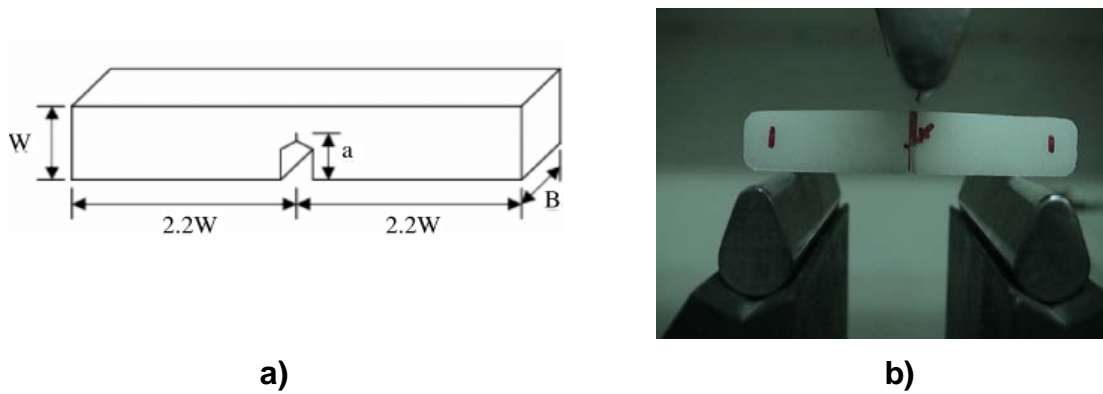
b)

**Figura 3.8.** a) Geometría de la probeta y b) prueba de fatiga de los cementos óseos en modo de flexión.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A FRACTURA UTILIZANDO EL ENFOQUE DE LA MECANICA DE FRACTURA ELÁSTICO-LINEAL (MFEL)

#### 3.5.1 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A FRACTURA (SENB) (PRUEBA A FLEXIÓN CON UNA SOLA GRIETA)

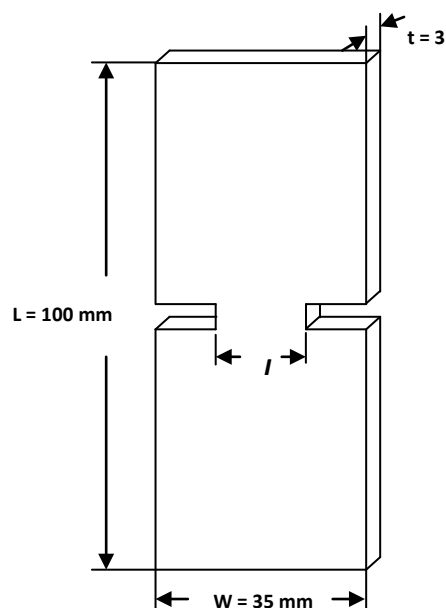
Las pruebas mecánicas a fractura (SENB) se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AG-I, utilizando una celda de carga de 500 N, a una velocidad del cabezal de 0.5 mm/min. La pasta obtenida al mezclar la fase sólida y líquida de los cementos se vertió en moldes de teflón que tenían las dimensiones que establece el estándar ASTM D 5045 ( $W=12$  mm,  $B=6$  mm,  $a=W/2$ ). En la Figura 3.9. se ilustra la geometría de la probeta y la prueba mecánica de fractura (SENB).



**Figura 3.9.** a) Geometría de la probeta y b) prueba mecánica a fractura (SENB) de los cementos óseos.

### 3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A FRACTURA DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES UTILIZANDO EL ENFOQUE DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (TEF)

Los ensayos de TEF se realizaron siguiendo básicamente las recomendaciones del protocolo del ESIS (Gray, 1993) con probetas tipo DENT. Para estudiar la influencia de los tres tipos de co-monómeros en la propiedades de fractura de los cementos óseos, se prepararon probetas tipo DENT, con las siguientes dimensiones:  $L = 100 \text{ mm}$ ,  $W = 35 \text{ mm}$ ,  $t = 3 \text{ mm}$  (ver Fig. 3.10).



**Figura 3.10.** Geometría de la probeta DENT.

Se prepararon un mínimo de 10 probetas, con una longitud de ligamento  $l$  de 5, 9, 11, 13, 17 y 21 mm. Las entallas se prepararon con cúter, tratando de mantener la máxima alineación entre las dos entallas de cada probeta. Antes de la realización de cada ensayo, se agudizó la entalla con un bisturí y se midió la longitud de ligamento real mediante un vernier marca Mitutoyo que tenía precisión de  $\pm 0.01\text{mm}$ .

Los ensayos se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AG-I, a modo de tensión, equipada con una celda de carga de 5 kN, con una velocidad de cabezal de 5 mm/min (ver Fig. 3.11). Durante el ensayo, se registraron las curvas carga-desplazamiento, y a partir de éstas, se determinó el Trabajo Total de Fractura ( $W_f$ ) como el área bajo la curva calculada por integración mediante un programa comercial. Una vez obtenidos los datos, se representaron los valores de  $w_f$  en función de  $l$  con el fin de llevar a cabo una regresión lineal para así obtener los valores de  $w_e$  y  $\beta w_p$ .



**Figura 3.11.** Prueba mecánica a fractura (TEF) de los cementos óseos.

### 3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas bajo condiciones de carga cuasi-estática se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Joel modelo 6360LV. Las superficies de fractura fueron recubiertas con una capa delgada de oro usando un Ion sputtering marca Denton Vacuum (LLC modelo Desk II) con fin de mejorar el contraste y evitar el daño de las muestras.

### 3.8 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

#### 3.8.1 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

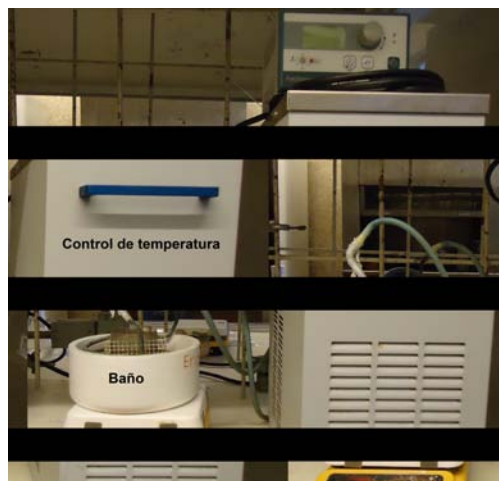
El peso molecular numeral promedio ( $M_n$ ) y el ponderal promedio ( $M_w$ ) fueron determinados usando un Cromatógrafo de Permeación de Gel, GPC (por sus siglas en inglés) marca Agilent HPSEC 1100 con un detector de índice de refracción. Las mediciones fueron llevadas a cabo usando THF como disolvente, a una velocidad de flujo de 1 ml/min y utilizando columnas ZORBAX 1000S con un intervalo de medición de  $10^4$ - $10^6$  g/mol.

El peso molecular fue determinado a partir de los tiempos de retención usando una curva de calibración hecha a partir de estándares de poliestireno (PS) monodispersos de Polymer Laboratories. Los valores de peso molecular de los cementos fueron calculados como equivalentes al PMMA y los parámetros de Mark-Houwink [8] usados fueron los siguientes:  $K=1.6 \times 10^{-4}$  dl/g,  $a= 0.7$  para PS en THF a 25 °C y  $K=7.5 \times 10^{-5}$  dl/g,  $a=0.72$  para PMMA en THF a 25 °C.

#### 3.8.2 PARÁMETROS DE CURADO

Estas pruebas se determinaron de acuerdo a lo establecido en el estándar ISO 5833, el cual consiste en introducir las mezclas de los cementos óseos en un

molde de teflón, aunque el utilizado en este trabajo tuvo un diámetro de 10 mm y una altura de 15 mm, que está colocado en un baño a una temperatura regulada. Para obtener los parámetros de curado de los cementos óseos se utilizaron dos temperaturas del medio (baño), reguladas a 23 y 37°C. El primer valor de temperatura fue elegido tomando en cuenta la norma ISO 5833 [92], mientras que el segundo (37°C) fue seleccionado debido a que es la temperatura promedio del cuerpo humano. El procedimiento utilizado para llevar a cabo los experimentos es el siguiente: los componentes de los cementos óseos fueron mezclados durante 30 segundos y luego vertidos en el molde de teflón. La temperatura fue registrada cada 15 segundos durante los primeros 16 minutos y, posteriormente, cada minuto hasta el término de la prueba (25 minutos en total). En la Figura 3.12 se ilustra el equipo utilizado para obtener los parámetros de curado.



**Figura 3.12.** Equipo utilizado para obtener las temperaturas de curado

La temperatura máxima alcanzada fue tomada del registro anterior, mientras que para obtener el tiempo de curado se realizó lo siguiente:

- a) Se calculó la temperatura de curado ( $T_C$ ) a partir de la siguiente ecuación:

$$T_C = \frac{T_{\min} + T_{\max}}{2} \quad \text{Ec.35}$$



Dónde:  $T_C$  es la temperatura de curado,  $T_{min}$  es la temperatura mínima registrada y  $T_{max}$  es la temperatura máxima alcanzada.

b) El tiempo de curado se obtuvo interpolando en el eje X del gráfico generado (tiempo vs temperatura), la  $T_C$  calculada en el paso previo.

### 3.8.3 MONÓMERO RESIDUAL

Para determinar la cantidad de monómero residual en los cementos óseos experimentales se utilizó un equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker de 400 MHz. El procedimiento seguido para llevar a cabo el experimento fue el siguiente: primero, las muestras fueron acondicionadas a temperatura ambiente una semana antes de llevar a cabo las pruebas y posteriormente, los cementos óseos fueron disueltos en cloroformo deuterado. El monómero residual de MMA fue calculado mediante la integración de las señales de los protones metoxilo del MMA y del PMMA [17], utilizando la siguiente ecuación:

$$M.R.(%) = \frac{A_{MMA}}{A_{MMA} + A_{PMMA}} * 100 \quad \text{Ec.36}$$

Donde:

M.R.(%): es el porcentaje de monómero residual

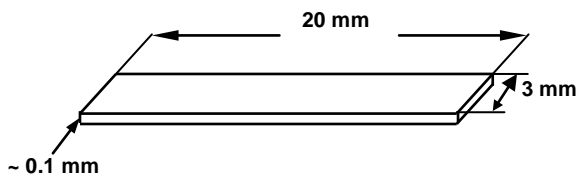
$A_{MMA}$ : área de la señal de los protones metoxilo del MMA ( $\delta = 3.7$  ppm)

$A_{PMMA}$ : área de la señal de los protones metoxilo del PMMA ( $\delta = 3.5$  ppm)

### 3.8.4 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA ( $T_g$ )

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) fue calculada a partir de análisis dinámico mecánico, utilizando un DMA-7 de Perkin Elmer, en modo de tensión. Se emplearon probetas con dimensiones de 20 mm de largo, 3 mm de ancho y

0.1 mm de espesor. El intervalo de temperatura utilizado fue de -100 hasta 160° C, con una rampa de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz, aplicando una carga dinámica de 40 mN y una carga estática de 60 mN. La  $T_g$  fue estimada en el valor máximo de la curva de  $\tan \delta$  versus temperatura. En la Figura 3.13 se ilustra la geometría y el equipo utilizado para llevar a cabo esta prueba.



a)



b)

**Figura 3.13.** a) Geometría de la probeta y b) Analizador Dinámico mecánico.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

4.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS A TENSIÓN

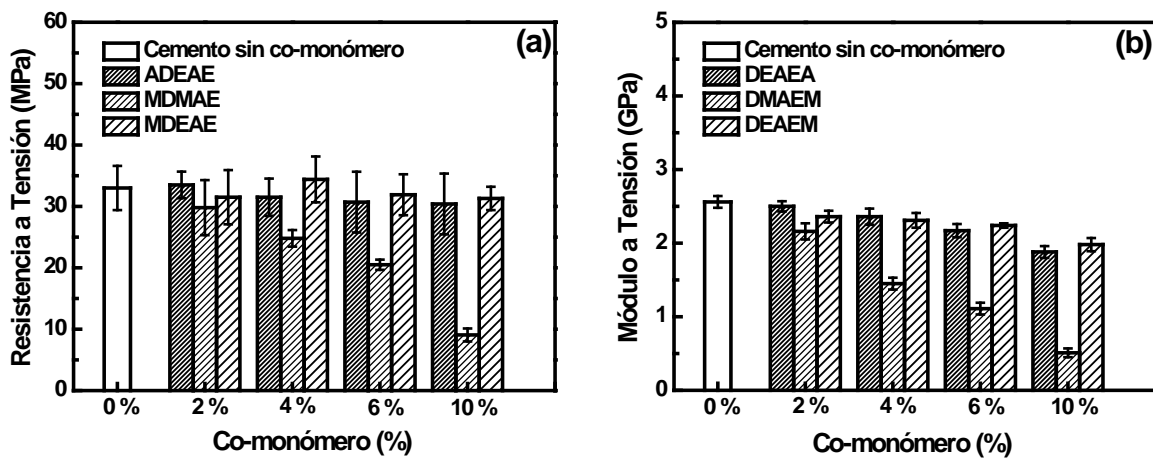
Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos experimentales modificados con los co-monómeros con grupos amino son presentados en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Resultados de las pruebas mecánicas a tensión de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

Tipo de cemento óseo	Co-monómero (%)	$\sigma$ (MPa)	E (GPa)	$\epsilon$ (%)
Cemento sin co-monómero	0	33.0 ± 3.60	2.56 ± 0.08	1.47 ± 0.26
ADEAE	2	33.5 ± 2.16	2.50 ± 0.07	1.55 ± 0.16
	4	31.5 ± 3.03	2.36 ± 0.11	1.45 ± 0.12
	6	30.7 ± 4.95	2.17 ± 0.09	1.64 ± 0.32
	10	30.4 ± 4.95	1.88 ± 0.08	2.17 ± 0.20
MDMAE	2	29.8 ± 4.48	2.16 ± 0.11	1.64 ± 0.34
	4	24.8 ± 1.35	1.45 ± 0.08	2.40 ± 0.36
	6	20.5 ± 0.83	1.11 ± 0.08	3.07 ± 0.71
	10	9.06 ± 1.06	0.51 ± 0.06	26.9 ± 6.50
MDEAE	2	31.5 ± 4.42	2.36 ± 0.08	1.57 ± 0.28
	4	34.4 ± 3.74	2.31 ± 0.10	1.80 ± 0.24
	6	31.9 ± 3.33	2.24 ± 0.03	1.70 ± 0.28
	10	31.3 ± 1.90	1.98 ± 0.09	2.00 ± 0.21

La Figura 4.1 muestra la resistencia máxima y módulo elástico a tensión obtenidos de los cementos para los tres co-monómeros utilizados. En la Figura (4.1a) se puede apreciar que la resistencia máxima a tensión se ve disminuida al incorporar los porcentajes de los co-monómeros en la formulación del cemento con respecto al cemento sin modificación; la misma tendencia es

observada en el módulo elástico (ver Fig.4.1b). Cabe señalar, al incorporar los co-monómeros ADEAE y MDEAE, la resistencia a tensión de los cementos fluctúan entre 30 y 33 MPa, mientras que el módulo elástico se encuentra entre 1800 y 2500 MPa. Como se puede observar, todos los cementos preparados con los co-monómeros ADEAE y MDEAE, poseen valores de resistencia máxima a tensión similares a los valores de resistencia reportados en trabajos anteriores que es, 30 MPa [93], a excepción del co-monómero MDMAE.



**Figura 4.1.** Resultados de las propiedades mecánicas a tensión de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino: a) Resistencia máxima, b) Módulo elástico.

#### 4.1.2 PROPIEDADES MECÁNICAS A COMPRESIÓN

Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos experimentales modificados con los co-monómeros con grupos amino son presentados en la Tabla 4.2.

La Figura 4.2 muestra la resistencia máxima y módulo elástico a compresión obtenidos de los cementos para los tres co-monómeros utilizados.

**Tabla 4.2.** Resultados de las pruebas mecánicas a compresión de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

Tipo de cemento óseo	Co-monómero (%)	$\sigma$ (MPa)	E (GPa)	$\varepsilon$ (%)
Cemento sin co-monómero	0	102.3 $\pm$ 3.72	2.0 $\pm$ 0.14	7.76 $\pm$ 0.28
ADEAE	2	101.7 $\pm$ 2.92	1.87 $\pm$ 0.09	8.25 $\pm$ 0.72
	4	95.7 $\pm$ 2.27	1.87 $\pm$ 0.13	7.99 $\pm$ 0.56
	6	91.1 $\pm$ 3.28	1.81 $\pm$ 0.08	7.55 $\pm$ 0.39
	10	76.3 $\pm$ 2.23	1.23 $\pm$ 0.12	8.38 $\pm$ 0.20
MDMAE	2	100.8 $\pm$ 2.49	1.93 $\pm$ 0.11	7.94 $\pm$ 0.33
	4	79.1 $\pm$ 2.30	1.45 $\pm$ 0.16	8.26 $\pm$ 0.41
	6	50.7 $\pm$ 1.83	1.09 $\pm$ 0.07	7.76 $\pm$ 0.90
	10	14.1 $\pm$ 1.58	0.38 $\pm$ 0.07	8.38 $\pm$ 0.20
MDEAE	2	99.9 $\pm$ 4.30	1.92 $\pm$ 0.17	8.33 $\pm$ 0.20
	4	97.6 $\pm$ 4.63	1.78 $\pm$ 0.20	8.40 $\pm$ 0.63
	6	95.2 $\pm$ 1.16	1.59 $\pm$ 0.09	8.81 $\pm$ 0.57
	10	83.1 $\pm$ 3.62	1.58 $\pm$ 0.07	7.74 $\pm$ 0.23

En la Figura (4.2a) se ilustran los resultados de la resistencia máxima a compresión de los cementos óseos obtenidos con los diferentes tipos de co-monómeros utilizados. Como se puede observar, todos los cementos preparados con los co-monómeros ADEAE y MDEAE, poseen valores de resistencia superiores a los valores de resistencia mínimos establecidos en el estándar ISO 5833 que es, 70 MPa [92]. En contraste, en los cementos que contienen el co-monómero MDMAE, no todos los porcentajes utilizados (6, 10%) alcanzan el valor mínimo de resistencia requerido por la norma. En lo que respecta al módulo elástico a compresión (Fig.4.2b), todas las formulaciones presentan una disminución en comparación del cemento óseo sin modificar, lo cual indica un cambio en el comportamiento mecánico del material de frágil a dúctil.

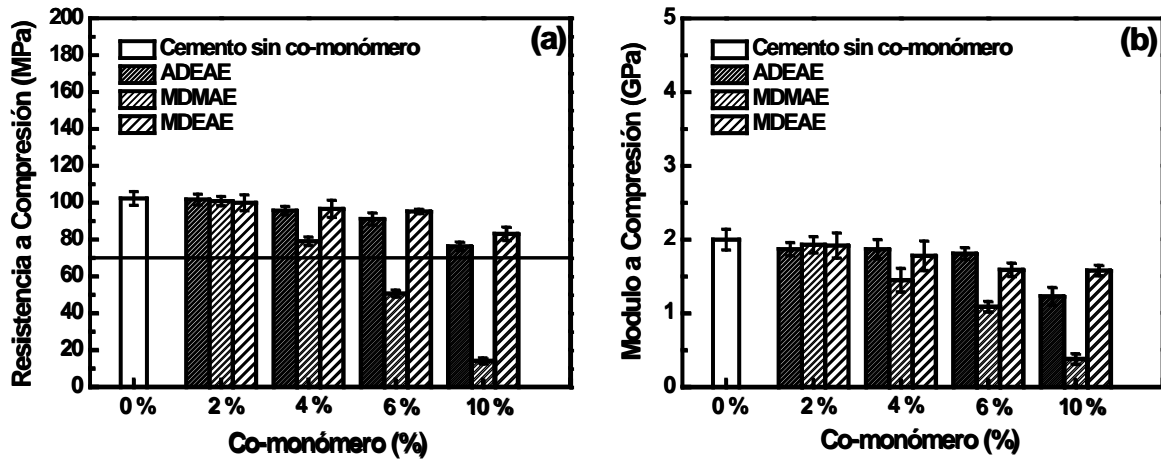


Figura 4.2. Resultados de las propiedades mecánicas a compresión de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino: a) Resistencia máxima, b) Módulo elástico.

#### 4.1.3 PROPIEDADES MECÁNICAS A FLEXIÓN

Los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades mecánicas a flexión de los cementos óseos experimentales modificados con los co-monómeros con grupos amino son presentados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados de las pruebas mecánicas a flexión de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

Tipo de cemento óseo	Co-monómero (%)	$\sigma$ (MPa)	E (GPa)
Cemento sin co-monómero	0	$52.1 \pm 4.77$	$2.93 \pm 0.12$
ADEAE	2	$56.7 \pm 2.93$	$2.84 \pm 0.13$
	4	$57.3 \pm 2.81$	$2.72 \pm 0.21$
	6	$53.4 \pm 3.39$	$2.50 \pm 0.18$
	10	$47.5 \pm 1.73$	$2.05 \pm 0.14$
MDMAE	2	$55.9 \pm 2.38$	$2.63 \pm 0.08$
	4	$49.1 \pm 1.42$	$2.07 \pm 0.09$
	6	$34.8 \pm 0.33$	$1.53 \pm 0.04$
	10	----	----
MDEAE	2	$53.7 \pm 5.82$	$2.77 \pm 0.08$
	4	$54.9 \pm 4.41$	$2.72 \pm 0.10$
	6	$53.3 \pm 4.28$	$2.61 \pm 0.06$
	10	$50.8 \pm 0.74$	$2.29 \pm 0.07$

La Figura 4.3 muestra la resistencia máxima y módulo elástico a flexión obtenidos de los cementos para los tres co-monómeros utilizados. En la Figura (4.3a) se puede observar que la resistencia máxima a flexión no se ve influenciada por la incorporación de los monómeros ADEAE y MDEAE, ya que no se observa una diferencia significativa al comparar éstos con el cemento sin modificar; además, los cementos poseen el valor mínimo requerido por la norma, 50 MPa [92]; en contraste, al incorporar el monómero MDMAE la resistencia a flexión se ve disminuida drásticamente y no alcanza el valor mínimo de resistencia a flexión requerido por la norma. En la Figura (4.3b), se puede observar, en general, que un incremento en el contenido de los co-monómeros produce una disminución en el modulo elástico a flexión para todos los porcentajes utilizados; a pesar de lo anterior, los cementos presentan valores ligeramente superiores al mínimo establecido en la norma internacional que es de 1.8 GPa. Cabe señalar que los cementos, que contenían el monómero DMAEM al 10 %, no pudieron ser ensayados en esta prueba mecánica ya que el material obtenido era demasiado dúctil.

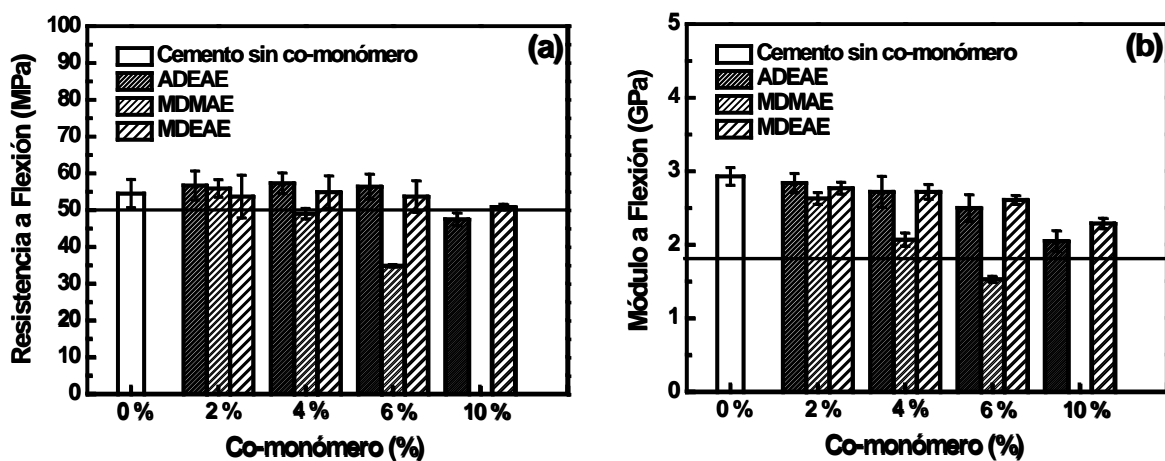
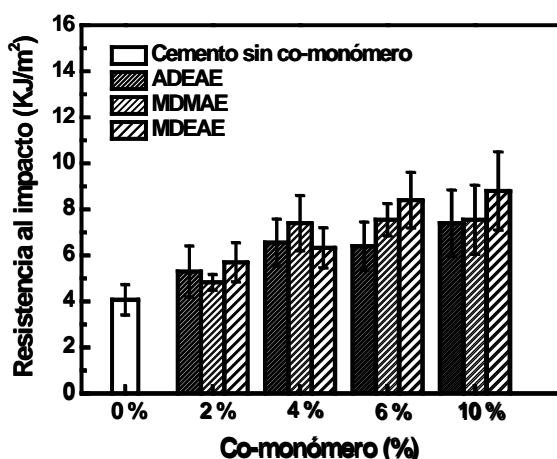


Figura 4.3. Resultados de las propiedades mecánicas a flexión de cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino: a) Resistencia máxima, b) Módulo elástico.

#### 4.1.4 PROPIEDADES MECÁNICAS A IMPACTO

Los resultados de resistencia a impacto de los cementos óseos acrílicos modificados con co-monómeros con grupos amino se muestran en la Figura 4.4. Se puede observar que la resistencia a impacto del cemento óseo sin modificar (de control) es 4.07 kJ/m<sup>2</sup>; este valor cae dentro del intervalo reportado de resistencia al impacto de formulaciones comerciales de cementos óseos [94]. Como era de esperarse, teniendo en cuenta los resultados anteriores, se observó un aumento en la resistencia a impacto de los cementos cuando las muestras fueron modificados con co-monómeros que contienen grupos amino, aunque el análisis estadístico de los resultados reveló que sólo los cementos que contienen al menos un 4% co-monómero fue significativamente mayor que la de cemento de control. Los comportamientos obtenidos son atribuibles al hecho de que la incorporación de los co-monómeros a las formulaciones de cemento óseo hace a éstas menos rígidas (más dúctiles) que las formulaciones convencionales. Lo anterior, es debido a que el copolímero generado entre el MMA y los amino etil metacrilatos durante el proceso de curado del cemento, posee una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) menor que la obtenida en los cementos únicamente con MMA [16,95]. Esto ocasiona que el material sea más dúctil y requiera mayor energía para la propagación de una grieta resultando en una mayor tenacidad a la fractura y una mayor resistencia al impacto.





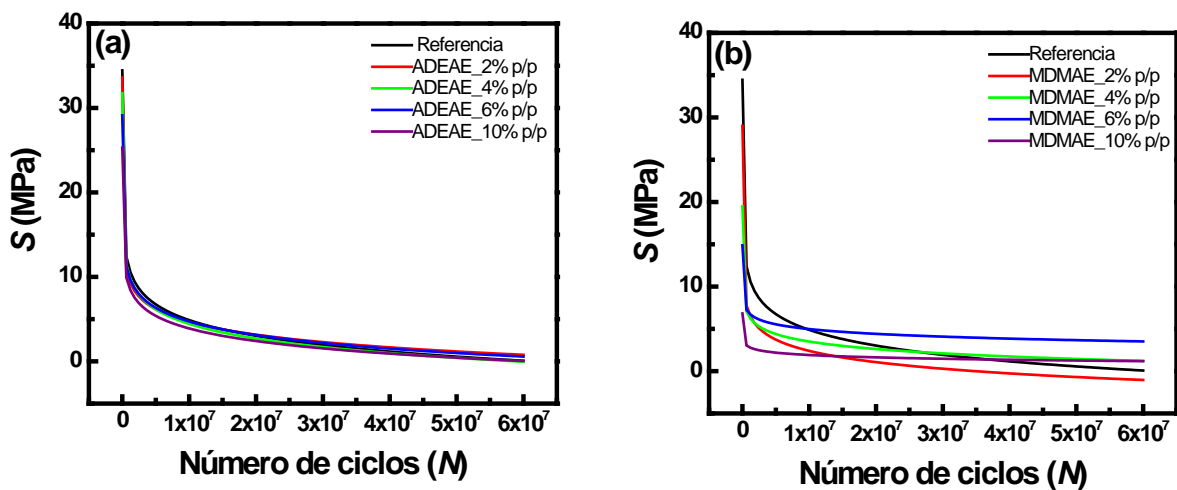
**Figura 4.4.** Resultados de resistencia al impacto de cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

#### 4.1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS A FATIGA

En la Figura 4.5 se muestra las curvas S-N de los cementos óseos experimentales modificados con los co-monómeros ADEAE (Fig.4.5a) y el MDMAE (Fig.4.5b). Como se puede observar el comportamiento a fatiga del cemento óseo modificado con el co-monómero ADEAE, su resistencia a la fatiga es inferior al cemento de referencia (ver Fig.4.5a), siendo únicamente las formulaciones 2 y 4 % p/p las que presentan una aproximación a los valores reportados para el cemento de referencia (cemento sin co-monómero). En todos los casos, la tendencia es un deterioro continuo, donde no se aprecia límite de fatiga para ninguna de las formulaciones. Sin embargo, para el cemento modificado con el co-monómero MDMAE al 6% p/p (Fig. 4.5b) se observa una mejora en su resistencia a fatiga, los demás porcentajes (2, 4 y 10% p/p) su resistencia a fatiga es similar a la referencia.

La disminución de la resistencia a fatiga de los cementos óseos, es debido a la presencia de aire en el interior del cemento el cual produce microfracturas en el cemento debido al método de mezclado [23]. El mezclado a vacío y la

centrifugación durante el proceso de mezclado reducen la inclusión del aire. Ambos procedimientos han sido desarrollados para aumentar la resistencia a la fatiga del cemento, sin embargo, la segunda tiene algunos inconvenientes, pues causa separación de los componentes de la mezcla, como por ejemplo, los materiales radiopacos o antibióticos, debido a que tienen distintos pesos moleculares son separados de la mezcla, es por esto que el procedimiento de elección más favorable es el vacío, ya que incrementa la resistencia mecánica. Cabe mencionar, que la cantidad de aire incluido puede llegar hasta el 25 % si el mezclado se realiza a presión atmosférica (manual), sin embargo, usando el sistema de vacío VCS (por sus siglas en inglés vacuum connection system) la inclusión de aire se reduce al 1 %. La eliminación del aire causa un considerable incremento en la resistencia del cemento desde 70 a 90 MPa. La resistencia a la fatiga se incrementa entre 10 y 30 MPa [96].



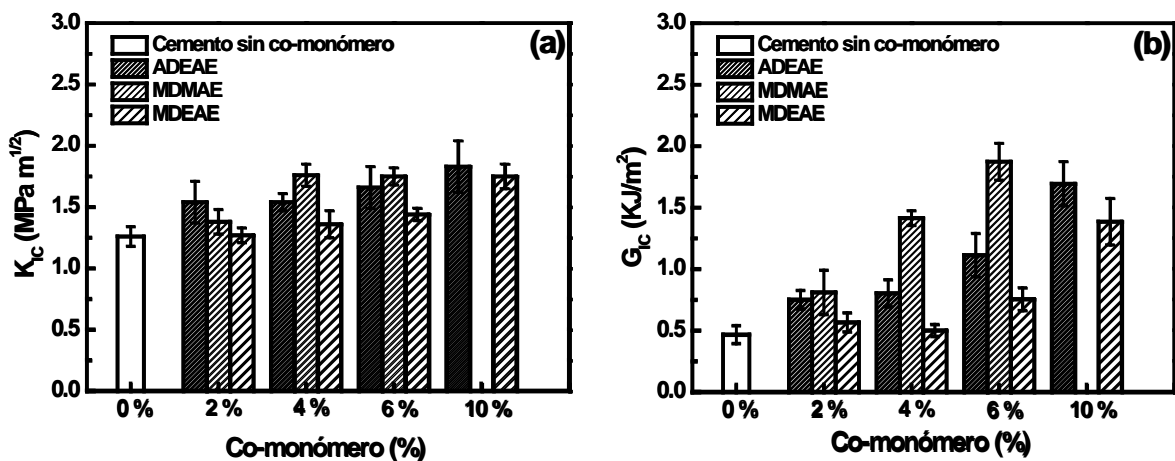
**Figura 4.5.** Curvas S-N de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino. a) ADEAE, b) MDMAE.

## 4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS A FRACTURA DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES UTILIZANDO EL ENFOQUE DE MFEL (PPRUEBA MECÁNICA DE SENB).

### 4.2.1 TENACIDAD A LA FRACTURA ( $K_{IC}$ ) Y ENERGÍA DE FRACTURA ( $G_{IC}$ )

La Figura 4.6 muestra la tenacidad a la fractura,  $K_{IC}$ , y la energía crítica de fractura,  $G_{IC}$ , para los cementos óseos acrílicos preparados con co-monómeros con grupos amino. Como puede verse, se detectó un ligero incremento en el  $K_{IC}$  del cemento convencional cuando las muestras fueron modificadas con co-monómeros que contienen grupos amino. A pesar de ello, el análisis estadístico de los resultados (apéndice 1) mostró que sólo los cementos que contienen altos niveles de co-monómeros (hasta un 10% para los cementos ADEAE, hasta el 4% para los cementos MDMAE y hasta 10% para los cementos MDEAE) fueron significativamente mayores que la del cemento sin modificar. Este aumento podría explicarse por el hecho de que la  $T_g$  de los copolímeros formados por la reacción entre el MMA y los co-monómeros ADEAE, MDEAE, y MDMAE durante la polimerización del cemento es inferior a la reportada para el PMMA (ver resultados DMA). Un factor adicional que se debe tener en cuenta es que un alto contenido de monómero residual puede producir una plastificación del cemento óseo. También se encontró que la energía crítica de fractura ( $G_{IC}$ ) aumenta al incrementar la concentración de co-monómero, la mejora fue más evidente que la observada para el  $K_{IC}$ . Por lo tanto, el análisis estadístico reveló que los cementos modificados con un máximo de 4% ADEAE, hasta el 2% del MDMAE y hasta 6% del MDEAE fueron significativamente mayores con respecto al cemento sin co-monómero. En general, los parámetros de fractura ( $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ ) que presentaron los valores

más altos fueron los cementos óseos con el co-monómero MDMAE y el más bajo con el MDEAE; cabe señalar que estos valores se encuentran dentro del intervalo reportado por otros autores [22, 76, 97]. Cabe señalar, la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) incrementa su valor de  $1.26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (control) a 1.83, 1.76 y  $1.75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para los cementos que contienen ADEAE al 10%, MDMAE al 6% y MDEAE al 10%, respectivamente, es decir, este parámetro aumenta un 40, 45 y 40% más que el cemento sin modificar. Por el contrario, la  $G_{IC}$  incrementa su valor de  $0.467 \text{ KJ/m}^2$  (control) a 1.69, 1.87 y  $1.38 \text{ KJ/m}^2$  de los cementos preparados con ADEAE, MDMAE y MDEAE, respectivamente, por lo que el  $G_{IC}$  incrementa el 300, 260 y 200% con respecto al cemento sin co-monómero. Este hecho implica que, aunque la resistencia a la fractura de los cementos que contienen co-monómeros es 40-45% mayor que la observada para el control, la energía requerida para fracturar el material está en el intervalo de 200-300%, es decir, la incorporación de co-monómeros que contienen grupos amino en formulaciones de cemento juega un papel más importante en la energía requerida para la fractura que en la resistencia del material a fracturarse.



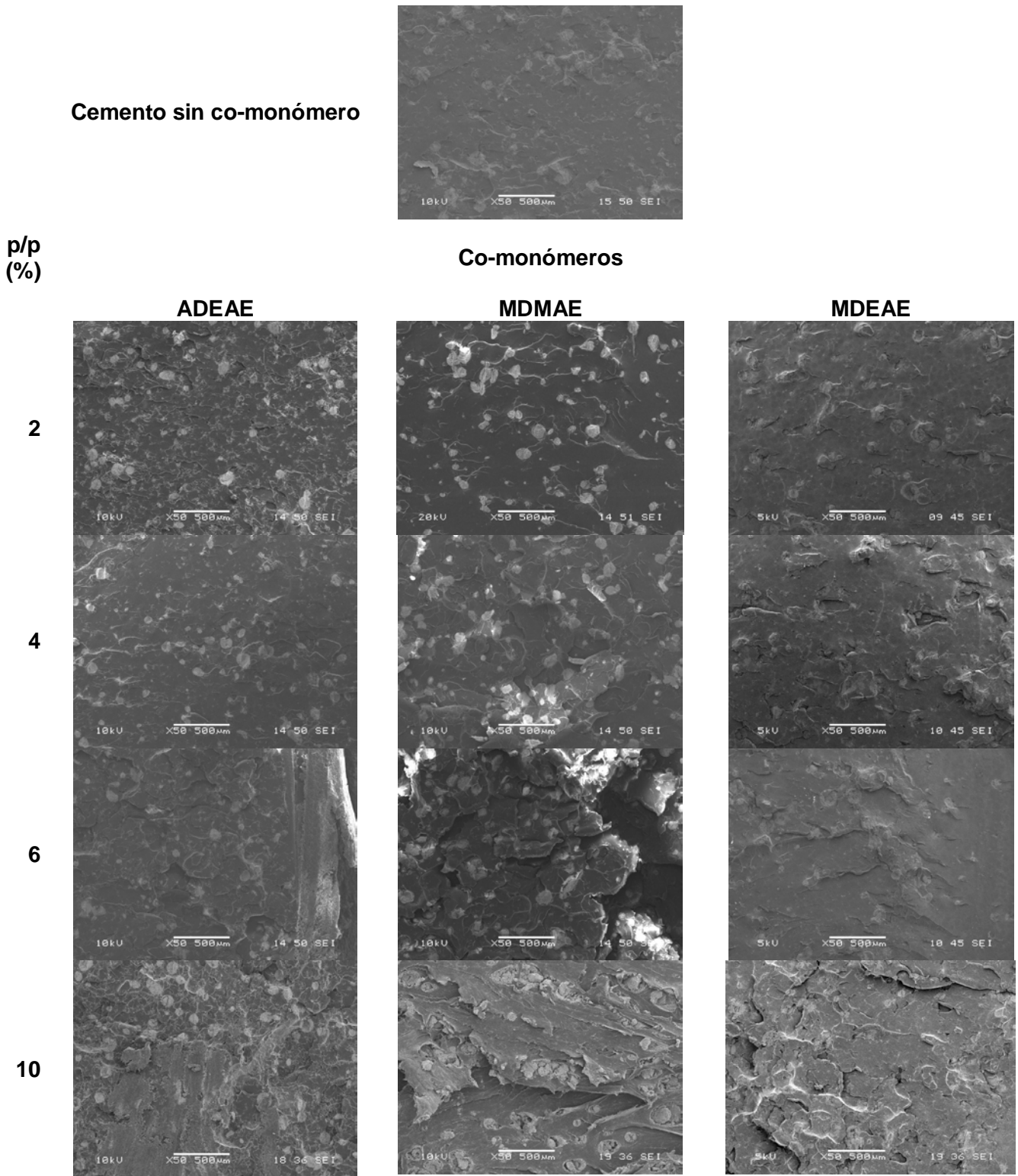
**Figura 4.6.** Resultados de las pruebas mecánicas a fractura de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino: a)  $K_{IC}$ , b)  $G_{IC}$ .

#### 4.3 ANALISIS DE SUPERFICIE DE FRACTURA (SENB E IMPACTO) DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

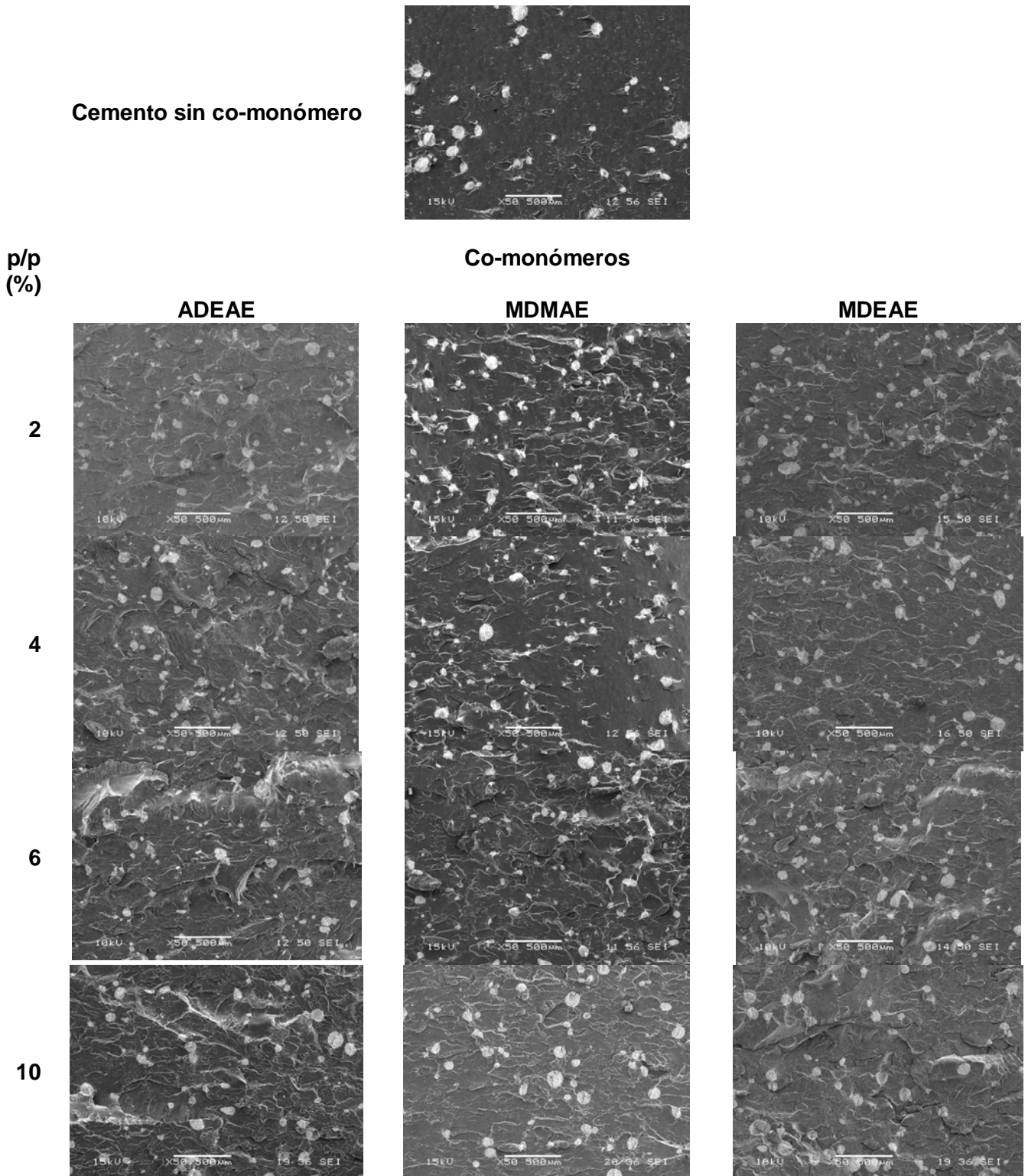
Figuras 4.7 y 4.8 muestran las micrografías correspondientes a los cementos óseos sin modificación (sin co-monómero) y aquellas formulaciones modificadas con los co-monómeros ADEAE, MDMAE y MDEAE. La figura 4.7 corresponde a las superficies de fractura de las muestras caracterizadas por SENB y la figura 4.8 a las de impacto. En general, se puede observar que las formulaciones que no contienen co-monómero presentan un tipo de fractura frágil ya que las superficies exhiben una superficie prácticamente lisa; en contraste, las formulaciones que poseen los co-monómeros con grupos amino muestran una superficie más rugosa, lo cual es típico de una fractura dúctil. Estos comportamientos implican que el cemento sin modificación requiera menor energía para la propagación de la grieta, mientras que, cuando la superficie es más rugosa la grieta requiere mayor energía para su propagación. De hecho, algunos autores han señalado que una zona muy lisa conocida como de “tipo espejo” está asociada con regiones de una rápida propagación de grietas, y una zona rugosa que está asociada al hecho contrario [82, 83].

Interesantemente, las superficies de fractura obtenidas en las pruebas a impacto mostraron ser más rugosas que las de las pruebas de fractura. El hecho anterior era inesperado aun tomando en cuenta que la naturaleza de ambas pruebas y que las velocidades a las que se llevaron a cabo los ensayos son diferentes, ya que se supone que en la prueba de impacto, por llevarse a cabo a una velocidad mayor, debería prevalecer la componente elástica del material. A pesar de lo anterior, se debe considerar que la prueba al impacto mostró incrementos mayores que las de fractura a las mismas concentraciones

(por ejemplo al 10%), por lo que concluye que la prueba de impacto es más sensible al cambio de la conducta mecánica del material.



**Figura 4.7.** Micrografías de MEB de los cementos óseos modificados con co-monómeros con grupos amino (Pruebas de fractura SENB).



**Figura 4.8.** Micrografías de MEB de los cementos óseos modificados con co-monómeros con grupos amino (Pruebas de Impacto).

#### 4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES ALMACENADAS EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (FCS)

##### 4.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS A COMPRESIÓN

Las propiedades mecánicas a compresión de las muestras acondicionadas a 3 y 6 meses en fluido corporal simulado (FCS) se muestran en la Tabla 4.2. En general, se puede observar una disminución en la resistencia a compresión de los cementos óseos modificados con todos los co-monómeros utilizados en este estudio (ADEAE, MDMAE y MDEAE) durante los 3 meses de acondicionamiento, excepto en el cemento que contiene 10% de MDMAE en donde se observó un incremento del 86 % en su resistencia a compresión, en comparación con el cemento óseo sin acondicionamiento; es decir, el cemento sin acondicionamiento tuvo una resistencia de 14.11 MPa mientras que el acondicionado durante tres meses en FCS tuvo un valor de 26.27 MPa.

En las propiedades mecánicas a compresión de las muestras acondicionadas durante 6 meses se observa una ligera recuperación en su resistencia y módulo elástico, en comparación a las muestras acondicionadas durante 3 meses, sin embargo no se observa una mejora en comparación a las muestras sin acondicionamiento. Para el caso del co-monómero MDMAE, se observa un incremento en la resistencia a compresión de manera más notoria al incorporar el 10%; es decir, presenta un incremento de más del 160% en comparación a las muestras sin acondicionamiento, y una recuperación del 40 % con respecto a las muestras acondicionadas durante 3 meses en FCS. Cabe señalar, que los co-monómeros ADEAE y MDEAE presentan una tendencia a recuperar su resistencia a compresión para todos los porcentajes utilizados en los cementos



óseos. Para los resultados obtenidos en los módulos elásticos durante un periodo de acondicionamiento de 3 meses, presentan una disminución al incrementar el porcentaje de co-monómero, sin embargo, al estar las muestras acondicionadas por un periodo de 6 meses se observa una ligera recuperación en dicha propiedad; cabe señalar, los valores obtenidos durante un periodo de 3 y 6 meses están por debajo de las muestras sin acondicionamiento.

**Tabla 4.4.** Resultados de las propiedades mecánicas a compresión de cementos óseos experimentales acondicionados en fluido corporal simulado.

Co-monómero	%	Compresión					
		$\sigma_{max}$ (MPa)			E (GPa)		
		Tiempo (meses)					
		0	3	6	0	3	6
Cemento sin co-monómero	0	102.3 ± 3.72	95.1 ± 6.43	84.9 ± 2.47	2.00 ± 0.14	1.74 ± 0.17	1.53 ± 0.09
ADEAE	2	101.7 ± 2.92	74.3 ± 5.16	77.9 ± 3.21	1.87 ± 0.09	1.39 ± 0.12	1.49 ± 0.10
	4	95.6 ± 2.27	67.9 ± 3.38	71.2 ± 5.02	1.87 ± 0.13	1.21 ± 0.11	1.27 ± 0.08
	6	91.1 ± 3.28	62.8 ± 2.47	69.0 ± 1.64	1.81 ± 0.08	1.15 ± 0.08	1.19 ± 0.08
	10	76.3 ± 2.23	49.9 ± 1.07	57.5 ± 3.11	1.23 ± 0.12	0.82 ± 0.05	0.92 ± 0.08
MDMAE	2	100.8 ± 2.49	69.9 ± 4.77	75.0 ± 4.12	1.93 ± 0.11	1.37 ± 0.11	1.47 ± 0.12
	4	79.0 ± 2.30	52.7 ± 3.33	58.8 ± 1.77	1.45 ± 0.16	0.95 ± 0.06	1.03 ± 0.06
	6	50.6 ± 1.83	34.1 ± 1.27	40.1 ± 2.26	1.09 ± 0.07	0.51 ± 0.04	0.55 ± 0.02
	10	14.1 ± 1.58	26.3 ± 1.12	36.8 ± 3.88	0.38 ± 0.07	0.22 ± 0.02	0.30 ± 0.02
MDEAE	2	99.9 ± 4.30	77.3 ± 3.76	83.4 ± 2.30	1.92 ± 0.17	1.48 ± 0.13	1.64 ± 0.13
	4	96.6 ± 4.63	74.9 ± 4.48	77.7 ± 1.97	1.78 ± 0.20	1.44 ± 0.15	1.49 ± 0.10
	6	95.2 ± 1.16	71.3 ± 4.07	74.2 ± 1.13	1.59 ± 0.09	1.23 ± 0.10	1.38 ± 0.08
	10	83.0 ± 3.62	59.8 ± 5.62	60.9 ± 2.06	1.58 ± 0.07	1.17 ± 0.09	1.15 ± 0.09

#### 4.4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS A FLEXIÓN

La resistencia mecánica y el módulo elástico en flexión de las muestras acondicionadas durante 3 y 6 en FCS, se ilustran en la Tabla 4.3. La resistencia a flexión de los cementos preparados con todos los co-monómeros y acondicionadas durante tres meses en FCS presenta una disminución para todos los porcentajes utilizados con respecto a las muestras sin acondicionamiento; esta tendencia, se observa de igual manera al estar

acondicionadas durante seis meses en FCS. Es importante señalar que los valores de resistencia y módulo a flexión de los cementos (sin acondicionamiento) preparados con 10% de MDMAE no son reportados en la tabla debido a que las muestras presentaban demasiada ductilidad por lo que no pudieron ser ensayados; en contraste, las probetas acondicionadas durante tres y seis meses si pudieron ser ensayados y su resistencia se vio incrementada hasta 17.56 y 18.61 MPa, respectivamente. Lo anterior indica que esta formulación presenta una tendencia opuesta a la de las otras formulaciones. Por su parte, el módulo elástico a flexión presentó tendencias similares a las obtenidas para la resistencia en todas las formulaciones estudiadas; es decir, el módulo disminuyó al aumentar el tiempo de acondicionamiento, excepto en las formulaciones que contenían un 10% de MDMAE.

**Tabla 4.5.** Resultados de las propiedades mecánicas a flexión de cementos óseos experimentales acondicionados en fluido corporal simulado.

Co-monómero	%	Flexión					
		$\sigma_{max}$ (MPa)			E (GPa)		
		Tiempo (meses)					
		0	3	6	0	3	6
Cemento sin co-monómero	0	54.5 ± 3.83	50.6 ± 2.61	37.9 ± 1.87	2.93 ± 0.12	2.59 ± 0.14	2.26 ± 0.05
ADEAE	2	56.7 ± 3.93	57.9 ± 4.29	47.1 ± 2.25	2.84 ± 0.13	2.57 ± 0.10	2.52 ± 0.09
	4	57.3 ± 2.81	50.3 ± 0.64	46.0 ± 2.09	2.72 ± 0.21	2.40 ± 0.03	2.22 ± 0.16
	6	56.4 ± 3.39	44.4 ± 2.17	43.4 ± 2.65	2.50 ± 0.18	2.19 ± 0.07	2.17 ± 0.13
	10	47.5 ± 1.73	34.4 ± 1.44	32.8 ± 0.54	2.05 ± 0.14	1.77 ± 0.04	1.69 ± 0.07
MDMAE	2	55.9 ± 2.38	47.7 ± 2.32	37.0 ± 0.44	2.63 ± 0.08	2.28 ± 0.09	1.93 ± 0.05
	4	49.0 ± 1.42	37.5 ± 3.11	36.5 ± 0.63	2.07 ± 0.09	1.77 ± 0.11	1.83 ± 0.07
	6	34.8 ± 0.33	28.3 ± 1.25	28.3 ± 1.40	1.53 ± 0.04	1.26 ± 0.08	1.41 ± 0.04
	10	-----	17.5 ± 1.34	18.6 ± 1.32	-----	0.63 ± 0.06	0.84 ± 0.03
MDEAE	2	53.7 ± 5.80	49.0 ± 1.59	46.6 ± 0.52	2.77 ± 0.08	2.45 ± 0.10	2.43 ± 0.06
	4	54.9 ± 4.41	47.1 ± 4.23	43.7 ± 1.83	2.72 ± 0.10	2.41 ± 0.13	2.27 ± 0.14
	6	53.7 ± 4.28	48.4 ± 2.56	43.3 ± 1.82	2.61 ± 0.06	2.32 ± 0.02	2.09 ± 0.06
	10	50.8 ± 0.74	41.8 ± 0.68	35.0 ± 0.41	2.29 ± 0.07	2.03 ± 0.05	1.82 ± 0.05

#### 4.4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS A IMPACTO

El efecto del acondicionamiento de los cementos óseos en FCS sobre las propiedades mecánicas de impacto durante 3 y 6 meses se muestra en la Tabla 4.4. En general, se puede observar que todas las muestras acondicionadas durante 3 meses presentan una resistencia al impacto mayor que aquellas que no han sido acondicionadas (muestras sin acondicionamiento), excepto la formulación que contiene 10% de MDEAE en donde se obtuvo la tendencia opuesta, ya que el cemento sin acondicionamiento tuvo una resistencia al impacto de  $8.80 \text{ KJ/m}^2$  mientras que las probetas acondicionadas durante tres meses la resistencia al impacto fue de  $7.82 \text{ KJ/m}^2$ . Sin embargo, las muestras acondicionadas durante seis meses mostraron una tendencia a disminuir su resistencia al impacto a partir de la incorporación del 4% de los co-monómeros ADEAE y MDMAE respecto a las muestras sin acondicionamiento; cabe señalar, que los cementos preparados con el co-monómero MDEAE, la disminución se observa a partir de la incorporación del 6% de dicho co-monómero. En general las muestras acondicionadas durante 6 meses en FCS, produce un efecto adverso, ya que se ve disminuida su resistencia al impacto. Lo anterior puede atribuirse a que las muestras son más frágiles, ya que el fluido corporal simulado extrae el monómero residual de los cementos. Es importante hacer notar que para el caso del cemento sin co-monómero la resistencia al impacto incremento al estar acondicionadas durante 3 y 6 meses con respecto a las muestras sin acondicionamiento. Este comportamiento ha sido reportado anteriormente; Vila et al [6] atribuye este hecho al mayor grado de polimerización alcanzada por el cemento en este momento, mientras que Hailey et al [98] propuso un proceso

denominado envejecimiento físico en el que el volumen libre de la matriz disminuye, por lo que la movilidad de la cadena del polímero disminuye también, y el material se vuelve más frágil.

**Tabla 4.6.** Resultados de las propiedades mecánicas de impacto de cementos óseos experimentales acondicionados en fluido corporal simulado.

Co-monómero	%	Resistencia a impacto (KJ/m <sup>2</sup> )		
		Tiempo (meses)		
		0	3	6
Cemento sin co-monómero	0	4.07 ± 0.66	9.45 ± 0.72	8.80 ± 1.45
ADEAE	2	5.30 ± 1.11	8.43 ± 1.45	8.41 ± 1.21
	4	6.56 ± 1.02	8.72 ± 1.00	5.62 ± 0.60
	6	6.40 ± 1.05	8.93 ± 0.75	5.38 ± 0.70
	10	7.40 ± 1.44	8.83 ± 0.59	3.89 ± 0.36
MDMAE	2	4.83 ± 0.34	8.92 ± 1.09	6.53 ± 1.00
	4	7.40 ± 1.20	8.91 ± 1.23	4.05 ± 0.41
	6	7.55 ± 0.70	7.71 ± 0.65	4.14 ± 0.85
	10	7.55 ± 1.50	7.82 ± 0.75	3.31 ± 0.48
MDEAE	2	5.70 ± 0.85	8.69 ± 1.16	7.69 ± 0.44
	4	6.33 ± 0.87	8.84 ± 0.93	7.72 ± 1.15
	6	8.40 ± 1.21	8.51 ± 1.17	5.91 ± 0.49
	10	8.80 ± 1.70	7.82 ± 0.49	4.01 ± 0.45

#### 4.5 PROPIEDADES MECÁNICAS A FRACTURA (SENB) DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES ALMACENADAS EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (FCS)

##### 4.5.1 TENACIDAD A LA FRACTURA (K<sub>IC</sub>) Y ENERGÍA DE FRACTURA (G<sub>IC</sub>)

El efecto del acondicionamiento de los cementos óseos en FCS sobre las propiedades mecánicas de fractura (K<sub>IC</sub> y G<sub>IC</sub>) durante 3 y 6 meses se muestra en la Tabla 4.7. En general, se puede observar que todas las muestras acondicionadas durante 3 y 6 meses muestran que la tenacidad a la fractura, K<sub>IC</sub>, y la energía crítica de fractura, G<sub>IC</sub> son mayores que aquellas que no han sido acondicionadas (muestras sin acondicionamiento), con excepción de las

formulaciones que contienen 10 % p/p del ADEAE y de las formulaciones que contienen 4 y 6 % p/p del MDMAE.

**Tabla 4.7.** Resultados de las propiedades mecánicas a fractura de cementos óseos experimentales acondicionados en fluido corporal simulado.

Co-monómero	%	Propiedades a fractura					
		K <sub>IC</sub> (MPa*m <sup>1/2</sup> )			G <sub>IC</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )		
		Tiempo (meses)					
		0	3	6	0	3	6
Cemento sin co-monómero	0	1.26 ± 0.08	1.88 ± 0.18	1.86 ± 0.18	0.47 ± 0.07	1.04 ± 0.13	0.98 ± 0.13
ADEAE	2	1.54 ± 0.17	1.66 ± 0.14	1.65 ± 0.19	0.75 ± 0.08	0.92 ± 0.06	1.01 ± 0.16
	4	1.54 ± 0.07	1.62 ± 0.13	1.76 ± 0.09	0.80 ± 0.11	0.97 ± 0.06	1.10 ± 0.04
	6	1.66 ± 0.17	1.68 ± 0.20	2.03 ± 0.38	1.11 ± 0.18	1.19 ± 0.29	1.37 ± 0.19
	10	1.83 ± 0.21	1.56 ± 0.13	1.51 ± 0.21	1.69 ± 0.18	0.88 ± 0.10	1.02 ± 0.18
MDMAE	2	1.38 ± 0.10	1.62 ± 0.21	1.90 ± 0.29	0.81 ± 0.18	0.95 ± 0.05	1.21 ± 0.14
	4	1.76 ± 0.09	1.75 ± 0.11	1.00 ± 0.06	1.42 ± 0.06	1.20 ± 0.05	0.57 ± 0.13
	6	1.75 ± 0.07	1.15 ± 0.08	1.41 ± 0.14	1.87 ± 0.15	0.88 ± 0.06	1.12 ± 0.13
	10	-----	0.76 ± 0.04	1.49 ± 0.13	-----	0.58 ± 0.08	1.41 ± 0.16
MDEAE	2	1.27 ± 0.06	1.96 ± 0.32	1.85 ± 0.24	0.57 ± 0.08	1.22 ± 0.47	1.11 ± 0.25
	4	1.36 ± 0.11	1.54 ± 0.30	1.96 ± 0.22	0.50 ± 0.05	0.69 ± 0.15	0.96 ± 0.08
	6	1.44 ± 0.05	1.66 ± 0.20	1.89 ± 0.16	0.76 ± 0.09	0.89 ± 0.11	1.18 ± 0.18
	10	1.75 ± 0.10	1.95 ± 0.40	1.83 ± 0.29	1.39 ± 0.19	1.43 ± 0.31	1.33 ± 0.23

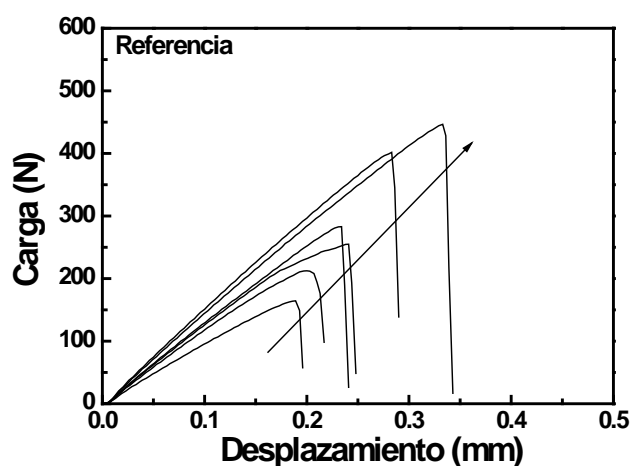
De manera general se puede decir que el acondicionamiento en fluido corporal simulado de las diferentes formulaciones preparadas en este trabajo, tuvo un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas a compresión y flexión de los cementos óseos ya que éste indujo una disminución en sus propiedades mecánicas. Se ha observado, que al incorporar mayores cantidades de co-monómeros con grupos amino en la formulación de los cementos óseos, incrementan el contenido de monómero residual [95], y por lo consiguiente una disminución en las propiedades mecánicas, además, de que el medio circundante (agua) tiende a plastificar al polimetacrilato de metilo, de esta forma se ha explicado la reducción en las propiedades mecánicas en varios cementos óseos [6,89]. Para el caso de las propiedades mecánicas de impacto determinadas a 3 meses los resultados obtenidos son atribuidos al efecto de

plastificación producido por el fluido corporal simulado en el polimetacrilato de metilo, lo que lo convierte en un material más dúctil y por lo consiguiente se observa una resistencia al impacto mayor. Sin embargo, durante un periodo de acondicionamiento de 6 meses, se ve disminuida dicha propiedad, esto se lo podemos atribuir a que el medio circundante extrae el monómero residual; es decir, el cemento óseo se hace más frágil, y por lo tanto disminuye su resistencia al impacto. Sin embargo, el cemento al volverse más frágil, incrementa su rigidez, y por lo consiguiente se refleja un incremento en el módulo elástico, esto concuerda con los resultados obtenidos a compresión durante 6 meses de acondicionamiento. Cabe señalar, los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas a compresión y flexión concuerda con estudios realizados, utilizando metacrilatos funcionalizados para la preparación de los cementos óseos [89]. Se sugiere un efecto plastificante y un proceso de recocido tienen lugar simultáneamente, siendo el anterior predominante en tiempos cortos y el segundo en tiempos largos. Además, se debe mencionar que la disminución de la resistencia al impacto puede estar relacionada con el hecho de que el monómero residual es liberado a la solución FCS (esta hipótesis es apoyada por el hecho de que el FCS se vuelve amarillo después de 6 meses). De hecho, Hailey et al [98], afirmaron que las propiedades de fractura de cementos óseos están fuertemente influenciadas por interacciones complejas entre el monómero residual y componentes del medio que rodean el cemento óseo.

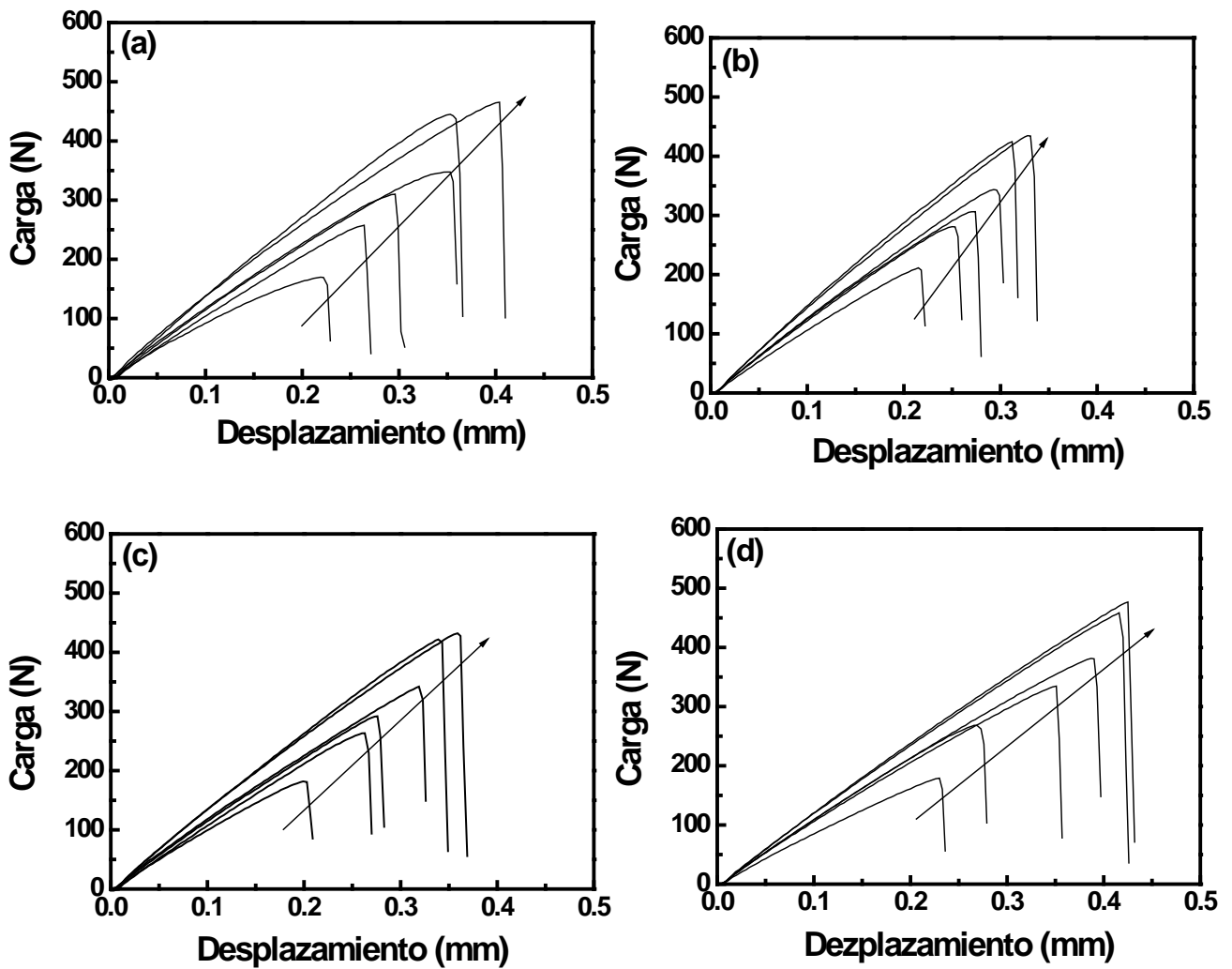
#### 4.6. PROPIEDADES MECÁNICAS A FRACTURA DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES UTILIZANDO EL ENFOQUE DEL TEF

##### 4.6.1 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA DEL TEF

En las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 se representan las curvas carga-desplazamiento de las muestras DENT de cementos sin co-monómero (referencia) y de los cementos óseos modificados con los co-monómeros ADEAE, MDMAE y MDEAE, respectivamente, para todo el rango de longitudes estudiados ( $l = 5-21$  mm). Todas las curvas carga-desplazamiento de todos los materiales estudiados fueron geoméricamente similares, lo que indica que el mecanismo de fractura fue probablemente independiente de la longitud del ligamento [99]. También podemos observar que la propagación de la grieta ocurre pasada la carga máxima y, aunque el momento exacto de su inicio puede variar en función de la longitud del ligamento para una misma serie, es posible afirmar que ha habido cedencia del ligamento previa a la propagación de la grieta por haber superado el valor máximo de carga.

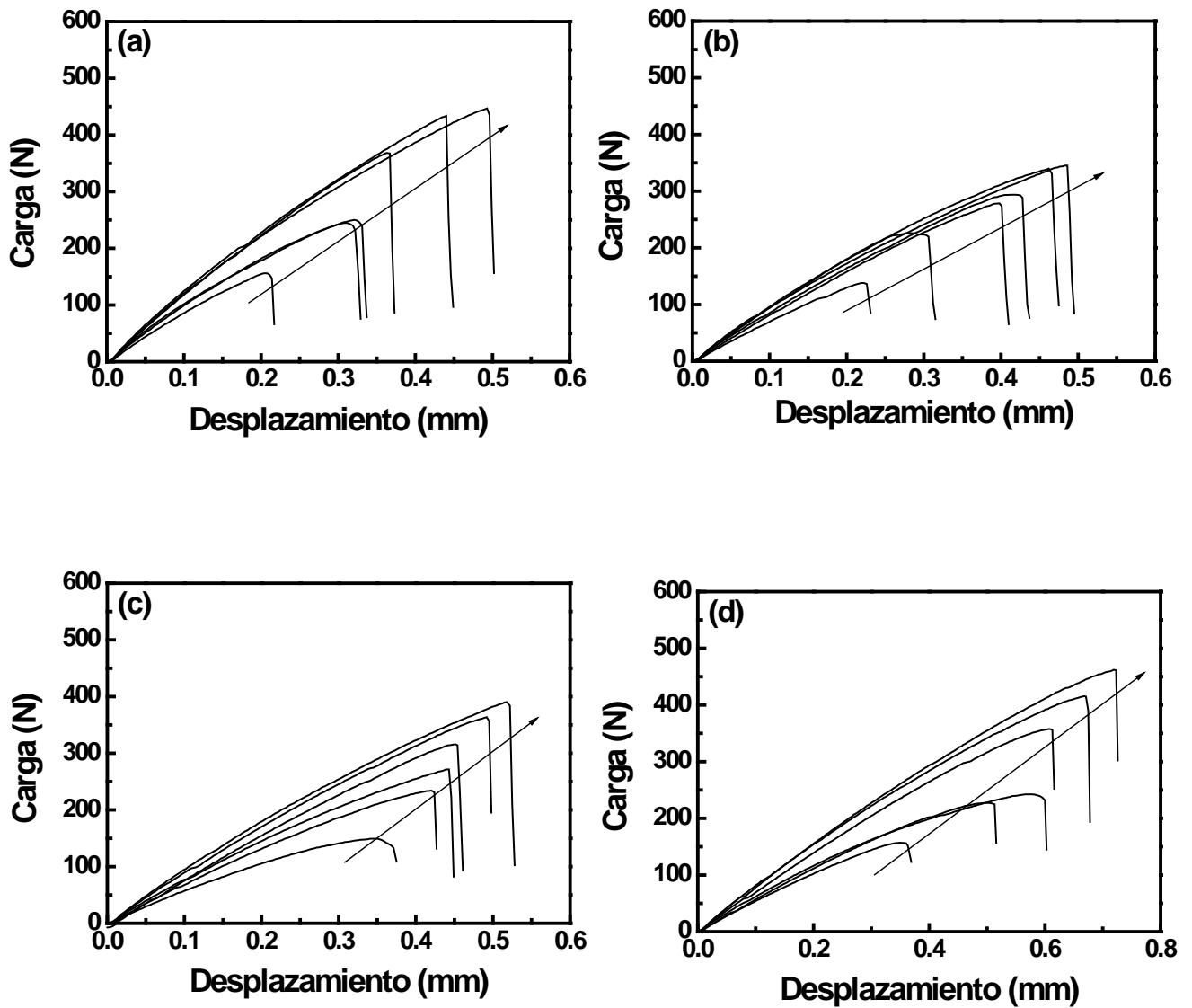


**Figura 4.9.** Curva carga-desplazamiento del cemento óseo experimental sin modificación. La flecha indica incremento en la longitud del ligamento.

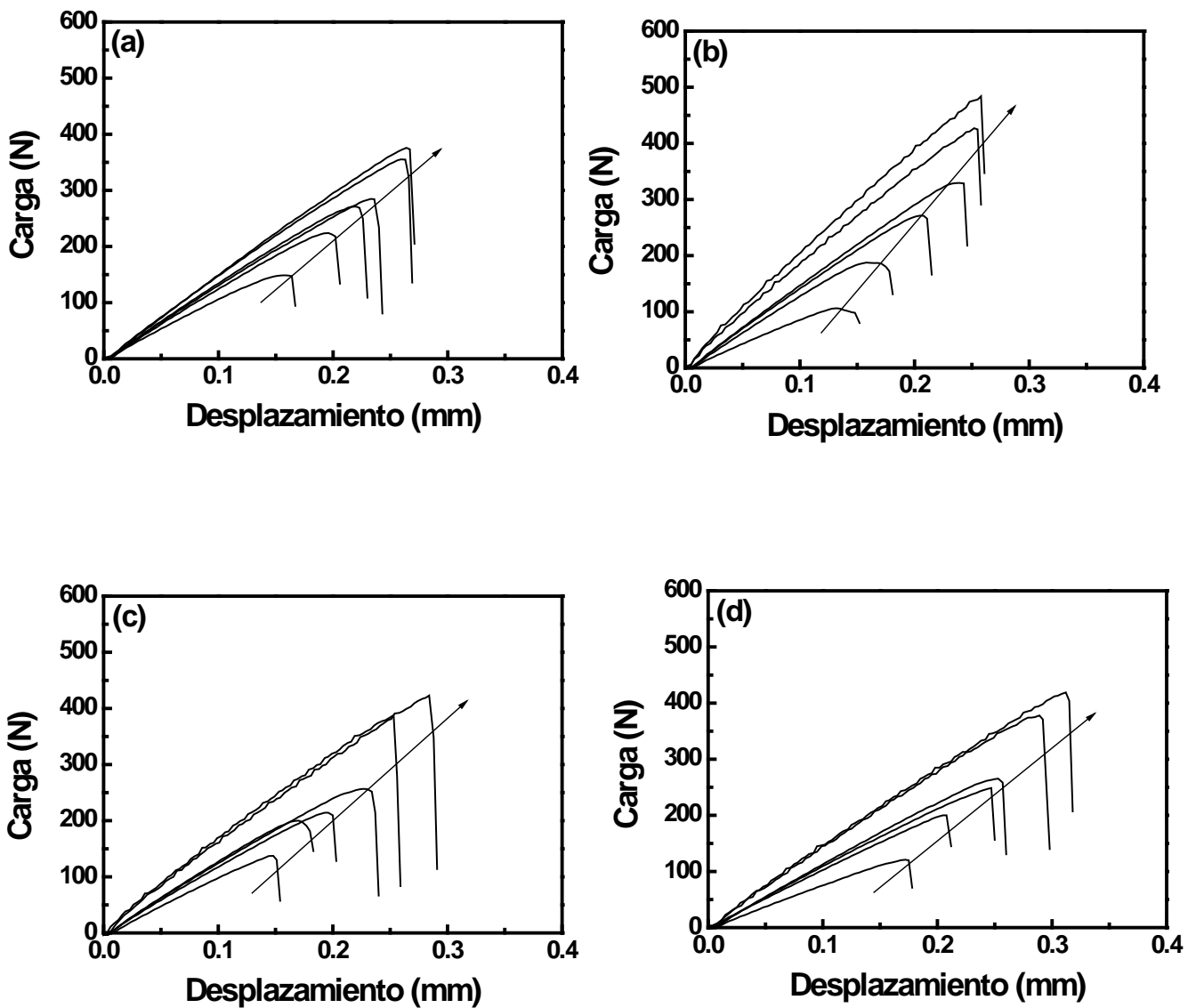


**Figura 4.10.** Curvas carga-desplazamiento de los cementos óseos experimentales modificados con el co-monómero ADEAE. a) 2 % p/p, b) 4 % p/p, c) 6 % p/p, d) 10 % p/p. La flecha indica incremento en la longitud del ligamento.





**Figura 4.11.** Curvas carga-desplazamiento de los cementos óseos experimentales modificados con el co-monómero MDMAE. a) 2 % p/p, b) 4 % p/p, c) 6 % p/p, d) 10 % p/p. La flecha indica incremento en la longitud del ligamento.

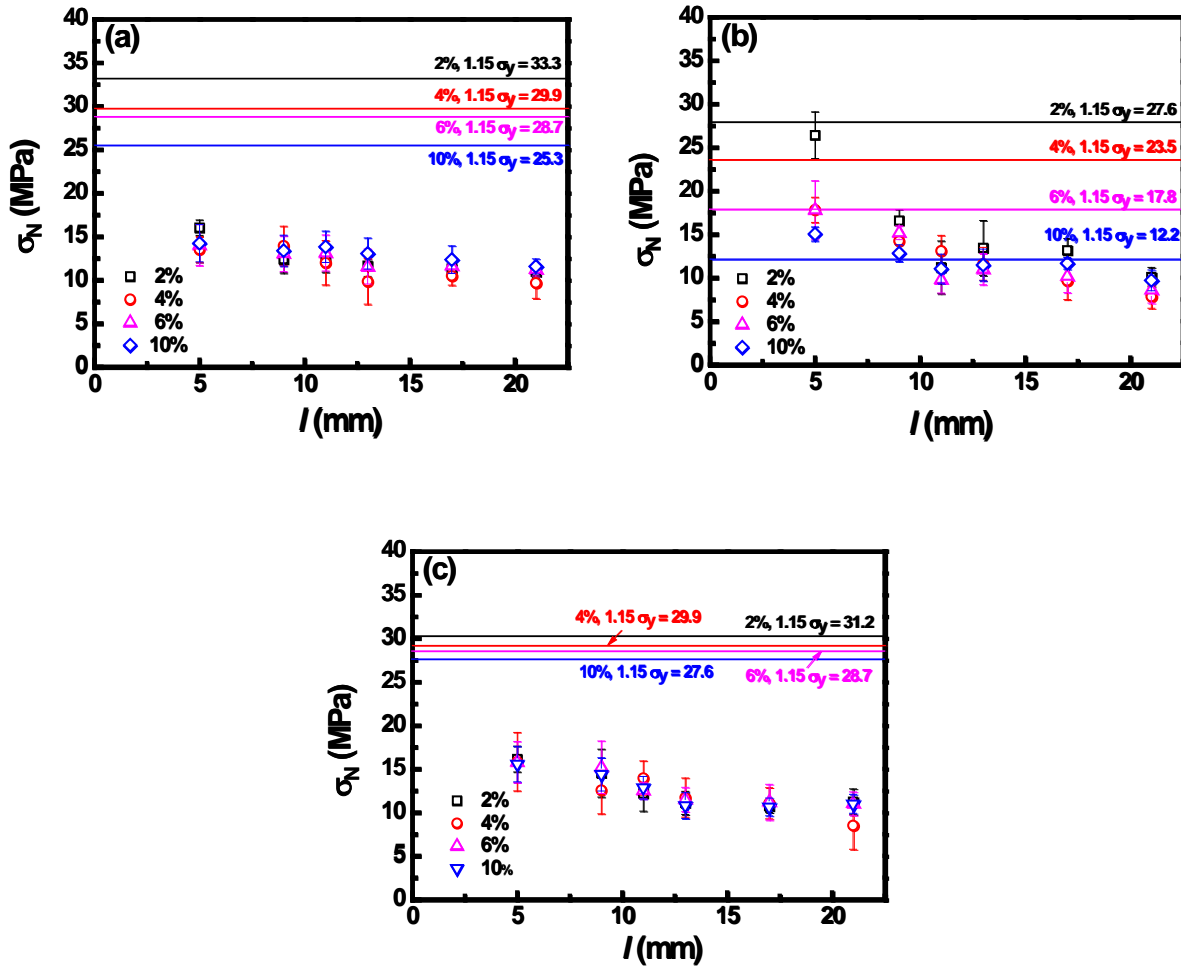


**Figura 4.12.** Curvas carga-desplazamiento de los cementos óseos experimentales modificados con el co-monómero MDEAE. a) 2 % p/p, b) 4 % p/p, c) 6 % p/p, d) 10 % p/p. La flecha indica incremento en la longitud del ligamento.

Para asegurarnos que los datos obtenidos del TEF fueron bajo esfuerzo plano, se gráfico el esfuerzo neto ( $\sigma_N = F_{max}/lt$ ,  $F_{max}$  es la máxima carga registrada en la curva carga-desplazamiento) vs. longitud de ligamento, y las gráficas de los

$\sigma_N$  vs  $l$  de todas las formulaciones de los cementos óseos modificados con los co-monómeros con grupos amino se presentan en la Figura 4.13.

Para los cementos óseos modificados con el co-monómero ADEAE y MDEAE los valores obtenidos fueron bajos que el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ), como lo indica el criterio de plasticidad de Hill ( $\sigma_N \leq 1.15 \sigma_y$ ), ver Figura 4.13a y c, esto asegura que las pruebas fueron desarrolladas bajo un estado de esfuerzo plano [27, 47]. Sin embargo, los cementos modificados con el co-monómero MDMAE muestra valores de esfuerzo neto ligeramente superiores al criterio de Hill a longitudes de ligamento  $l = 5$  mm, ver Figura 4.13b. Autores como Mai y Cotterell [36] han argumentado que para probetas tipo DENT, el estado de esfuerzo cambia con longitudes de ligamento pequeñas, es decir, ocurre una transición de un estado de esfuerzo plano a un estado de deformación plana (esto se refiere a un estado mixto de esfuerzos). El estado mixto de esfuerzos ocurre cuando el tamaño de la longitud del ligamento es comparable con el espesor de la muestra, y es acompañado con una fuerte constricción plástica en la punta de la grieta [100]. Esto podría indicar un estado mixto de esfuerzos para longitudes de ligamento  $l = 5$  mm de los cementos óseos modificados con el co-monómero MDMAE.



**Figura 4.13.**  $\sigma_N$  en función de  $l$  de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino. a) ADEAE, b) MDMAE, c) MDEAE.

#### 4.6.2 COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE PROBETAS DENT DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

Para obtener los parámetros de fractura ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ) de los cementos óseos experimentales modificados con los co-monómeros con grupos amino se obtuvo primero la energía de fractura, como el área bajo la curva carga-desplazamiento de las Figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12. Posteriormente los resultados son graficados como el trabajo total específico de fractura ( $w_f$ ) como una función de la longitud del ligamento ( $l$ ), ver Figuras 4.14, 4.15 y 4.16.

El trabajo esencial específico de fractura ( $w_e$ ) fue obtenido de la regresión lineal de los datos de  $w_f$  como el intercepto en el eje y a longitud de ligamento igual a cero, mientras que la pendiente es considerado como el termino no-esencial específico de fractura ( $\beta w_p$ ) relacionado con el trabajo plástico disipado en la zona de no-proceso.

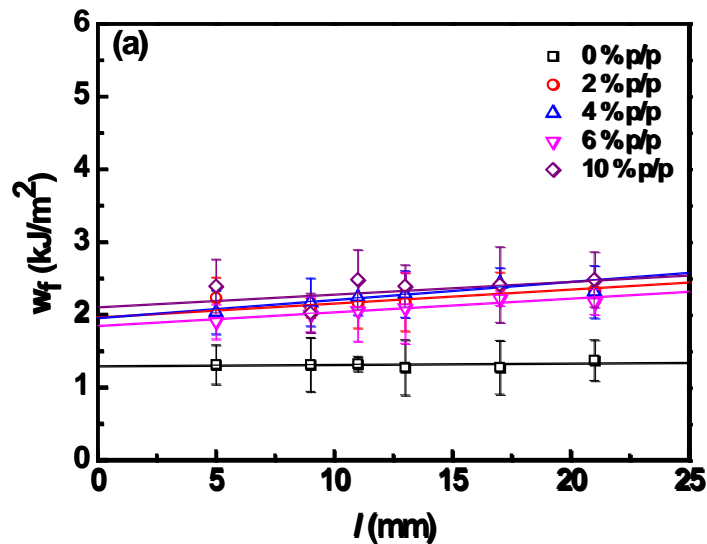
Los parámetro de  $w_e$  y  $\beta w_p$ , para cada concentración de co-monómero utilizado en los cementos óseos experimentales se listan en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8.** Parámetros de trabajo específico de fractura de cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

Tipo de cemento óseo	Co-monómero (%)	$w_e$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (KJ/m <sup>2</sup> )
Cemento sin co-monómero	0	1.29	0.002
ADEAE	2	1.98	0.018
	4	1.95	0.024
	6	1.94	0.019
	10	2.10	0.017
MDMAE	2	2.46	0.010
	4	1.89	0.030
	6	1.90	0.020
	10	1.75	0.047
MDEAE	2	1.41	0.008
	4	1.09	0.013
	6	1.12	0.018
	10	1.30	0.015

El efecto del co-monómero ADEAE en  $w_e$  puede apreciarse fácilmente en la Figura 4.14; para el cemento óseo sin co-monómero (0% p/p)  $w_e$  es igual a 1.29 kJ/m<sup>2</sup>, y para los cementos con 2, 4, 6 10% en peso de ADEAE aumenta a 1.98, 1.95, 1.84, y 2.10 kJ/m<sup>2</sup>, respectivamente. Estos incrementos en  $w_e$  son 53, 51, 42 y 62 %, respectivamente, en comparación con el cemento óseo sin co-monómero.

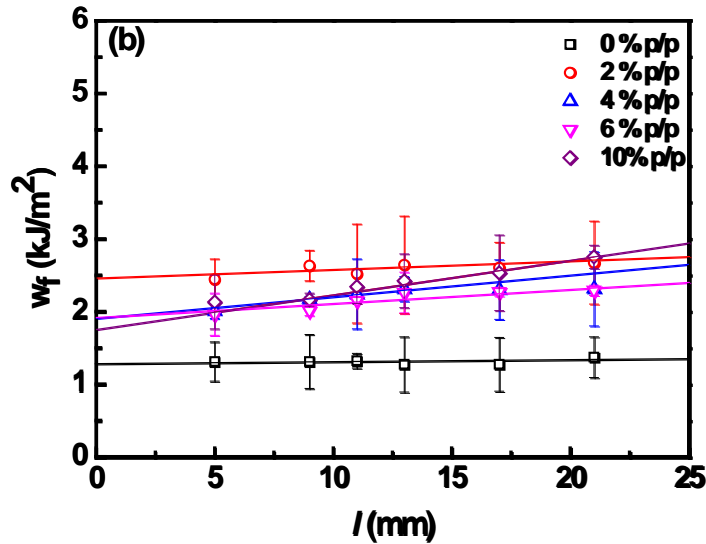
En el caso del parámetro  $\beta w_p$  de los cementos óseos modificados con ADEAE, los valores permanecen casi sin cambios con la adición del co-monómero. Sin embargo, las pendientes (ver Tabla 4.8), son mayores para el cemento óseo preparado con el ADEAE, con respecto al cemento sin co-monómero. Este hecho indica un cambio en su comportamiento a la fractura, porque la energía asociada con el desgarro elástico en la punta de la grieta aumenta y la energía asociada con la deformación plástica de la grieta, lo que no contribuye directamente a la fractura, se mantiene sin cambios. Por otra parte, la pendiente de la curva  $w_f$  vs  $l$ , es decir,  $\beta w_p$ , es una medida directa de la resistencia a la propagación de la grieta. Es intuitivo que la resistencia a la iniciación de la grieta, es decir,  $w_e$ , depende de la estructura inicial. Por el contrario, el  $\beta w_p$  está fuertemente afectado por los reordenamientos estructurales de los cementos por la deformación inducida.



**Figura 4.14.** Trabajo específico de fractura ( $w_f$ ) vs. longitud de ligamento ( $l$ ) de probetas DENT de cementos óseos modificados con el co-monómero ADEAE.

En el caso de los cementos preparados con el co-monómero MDMAE, Figura 4.14, el trabajo esencial específico de fractura ( $w_e$ ) es igual a 2.46 kJ/m<sup>2</sup> a 2 % p/p de MDMAE, el cual es un 90 % de incremento en  $w_e$  con respecto al cemento sin co-monómero. Sin embargo, cuando la adición del co-monómero es un 4, 6 y 10 % en peso,  $w_e$  muestra un incremento del 46, 47 y 35 % respectivamente, comparado con el cemento sin co-monómero. Esta mejora en  $w_e$  usando el co-monómero DMAEM es probable debido al alto esfuerzo de fluencia del cemento (modificado) con respecto al cemento sin modificar y, por lo tanto, la energía asociada con desgarro elástico en la punta de la grieta aumenta.

Además, una mejora significativa en los valores de  $\beta w_p$  es visto con el aumento del contenido del co-monómero DMAEM, ver Tabla 4.8. Esto puede atribuirse a que el cemento es cada vez más dúctil con el incremento del contenido del DMAEM, lo que conduce a un aumento de la energía absorbida debido a la deformación plástica del cemento (ver micrografías MEB, Fig.4.17), y explica el aumento del parámetro  $\beta w_p$ . Esto se puede atribuir a los copolímeros formados durante la polimerización del cemento obstaculiza la propagación de microgrietas o crazes, actuando como una barrera a su crecimiento ya que pueden deformarse más que el PMMA, es decir, el copolímero asume el papel de absorbedor de energía.

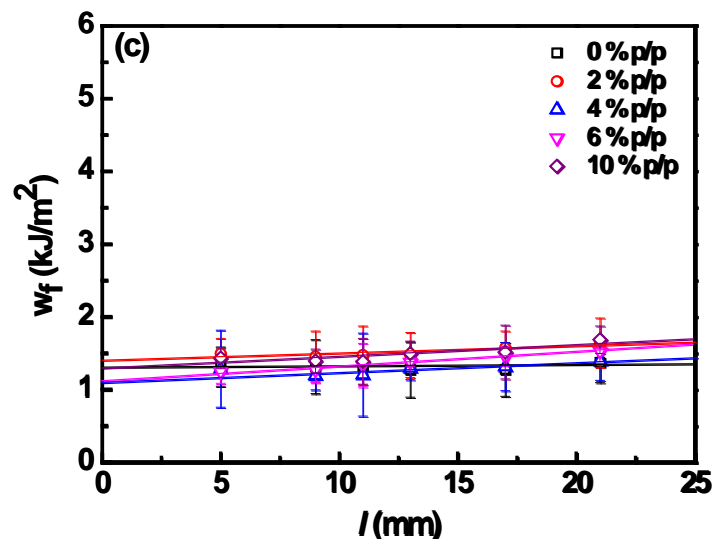


**Figura 4.15.** Trabajo específico de fractura ( $w_f$ ) vs. longitud de ligamento ( $l$ ) de probetas DENT de cementos óseos modificados con el co-monómero MDMAE.

En el caso de los cementos óseos preparado con el co-monómero MDEAE, Fig. 4.16; el trabajo esencial de fractura ( $w_e$ ) es igual a 1,41  $\text{kJ/m}^2$  a 2% en peso del MDEAE, mientras que las muestras preparadas con el MDEAE a 4, 6 y 10% en peso,  $w_e$  muestra valores de 1.09, 1.12 y 1.30  $\text{kJ/m}^2$ , respectivamente. El co-monómero MDEAE no muestra un aumento en el trabajo esencial de fractura con respecto al cemento óseo sin co-monómero, excepto en 2 % en peso. Por otra parte, se observa que no existe una tendencia significativa en  $\beta w_p$  con el aumento del contenido de co-monómero MDEAE (ver Tabla 4.8). En este caso, los cementos óseos preparados con MDEAE podrían ser más amorfos en comparación con los cementos óseos preparados con los co-monómeros ADEAEA y MDMAE. Esto puede ser atribuido a que el trabajo específico esencial de fractura ( $w_e$ ) en los cementos óseos preparados con el co-monómero MDEAE está siendo controlado por el entrecruzamiento molecular. Por el contrario, el  $\beta w_p$  está fuertemente afectado por los reordenamientos estructurales de los cementos por la deformación



inducida. Es de destacar que las pendientes de  $w_f$  vs  $l$  de los cementos óseos preparados con el co-monómero MDEAE tiene una similitud con el cemento sin co-monómero ( $\beta w_p \sim 0$ ). Este comportamiento se observa también con cementos a 2% en peso del co-monómero MDMAE. Este hecho podría indicar una transición de dúctil a frágil durante la fase de propagación de la grieta en la fractura de las muestras. Un comportamiento similar se ha reportado en la literatura para diferentes materiales poliméricos [100-102], donde una tendencia negativa en los datos TEF (pendiente negativa) se observó. Esto a menudo da lugar a una mala interpretación de los resultados e incluso a desacreditar el concepto de TEF. Además, es muy adecuado suponer que la parte frágil de la superficie de la fractura tiene muy poca contribución o ninguna con el trabajo total de fractura de la muestra, al menos en este caso. Es decir, la grieta requiere una cantidad muy pequeña de energía para propagar cuando se vuelve inestable.



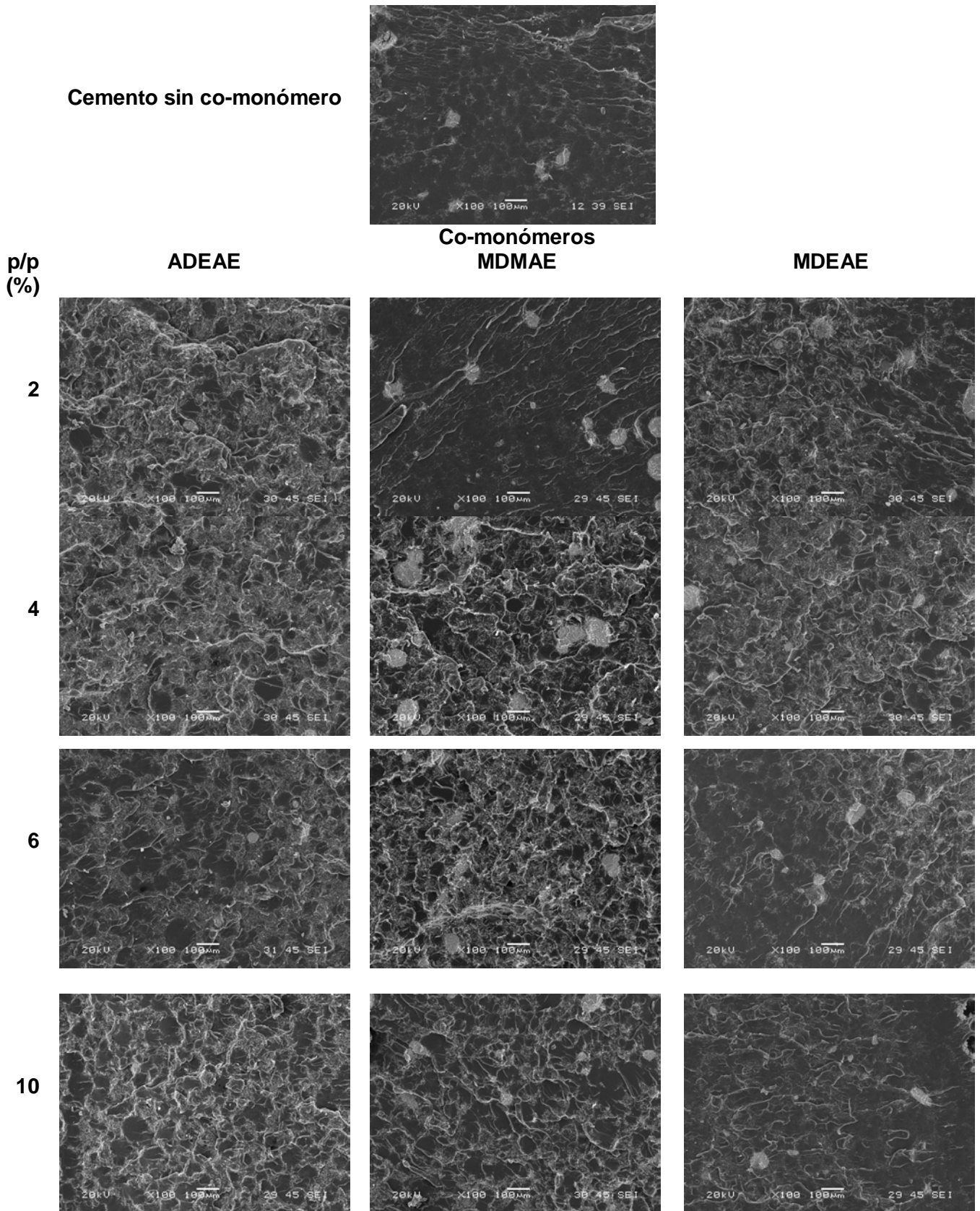
**Figura 4.16.** Trabajo específico de fractura ( $w_f$ ) vs. longitud de ligamento ( $l$ ) de probetas DENT de cementos óseos modificados con el co-monómero MDEAE.

#### 4.6.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE FRACTURA DE PROBETAS DENT DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

Imágenes de MEB se tomaron de las muestras fracturadas de los cementos óseos preparados con los co-monómeros ADEAE, MDMAE y MDEAE. Como podemos observar en la Figura 4.17, una superficie de fractura relativamente lisa producida por una fractura inestable mostro el cemento sin co-monómero y para el cemento preparado con 2 % en peso del co-monómero MDMAE.

En contraste, una propagación estable de la grieta se observa para los cementos preparados con los co-monómeros ADEAE y el MDMAE (4, 6 y 10 % p/p), el cual es asociado con zonas más rugosas, ver Figura 4.17. Esto conduce a un aumento de la energía absorbida debido a la deformación plástica del cemento, y esta observación concuerda con el resultado obtenido para los valores no-esencial específico de fractura ( $\beta w_p$ ), Ver Tabla 4.8.

En el caso de los cementos óseos preparados con el co-monómero MDEAE se observa una superficie de fractura frágil seguido por una superficie de fractura dúctil, lo que podría indicar una transición de frágil a dúctil durante la fase de propagación de grietas en la fractura de las muestras. Por lo tanto, es correcto asumir que la parte frágil de la superficie de fractura tiene poca o ninguna contribución al trabajo total de fractura de la muestra. Esto es razonable si la propagación de grietas se hace inestable, es decir, si no se requiere una gran cantidad de energía para su propagación. Esta observación concuerda con la forma de las pendientes del cemento óseo modificado con el co-monómero MDEAE, ver Figura 4.16.



**Figura 4.17.** Micrografías de MEB de superficies de Fractura (TEF) de los cementos óseos modificados con co-monómeros con grupos amino.

4.7 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS CEMENTOS ÓSEOS EXPERIMENTALES

4.7.1 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

Los valores de los pesos moleculares ( $M_n$  y  $M_w$ ) de los cementos preparados con los co-monómeros con grupos amino se presentan en la Tabla 4.9. Como podemos observar, los cementos óseos exhiben pesos moleculares en el intervalo del peso molecular de las perlas pre-polimerizadas de Nictone y también, en el intervalo de los reportados en la literatura ( $10^5$  aprox.) [83, 93, 103].

**Tabla 4.9.** Pesos moleculares de los cementos óseos experimentales

Tipo de cemento óseo	Co-monómero (%)	$M_n \times 10^5$ (g/mol)	$M_w \times 10^5$ (g/mol)
Cemento sin co-monómero	0	1.81	4.46
ADEAE	2	2.10	5.10
	4	2.11	5.15
	6	2.0	4.71
	10	2.02	4.97
MDMAE	2	2.20	5.11
	4	2.11	5.05
	6	2.16	5.15
	10	2.13	4.90
MDEAE	2	2.13	4.86
	4	2.05	5.28
	6	3.43	4.31
	10	3.45	4.29

4.7.2 PROPIEADES DE CURADO

El efecto de la incorporación de los co-monómeros sobre las propiedades de curado de los cementos óseos experimentales es presentado en la Tabla 4.10, tanto a 23 °C como a 37 °C. Se puede apreciar que en todos los casos la temperatura máxima disminuye con el incremento de la concentración de los

co-monómeros en la formulación, mientras que los tiempos de curado aumentaron. La disminución en la temperatura máxima es atribuida a la presencia de un monómero de mayor peso molecular que el MMA, como al incremento de la fracción en peso del nuevo monómero [8]. Aquí, es importante señalar que todas las formulaciones cumplen con los requerimientos descritos en el estándar para cementos óseos (ISO 5833) que estipula una temperatura máxima de 90 °C [92]. El incremento en el tiempo de curado puede ser atribuido a un incremento en el tiempo de difusión de los co-monómeros hacia dentro de la fase sólida del cemento [8].

**Tabla 4.10.** Resultados de las pruebas de curado de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

Co-monómero	%	Tiempo de curado (min)	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de curado (min)	Temperatura máxima (°C)
		Experimentos a 23 °C		Experimentos a 37 °C	
Cemento sin co-monómero	0	7.02	41.4	1.29	61.0
ADEAE	2	6.34	43.0	2.24	68.2
	4	6.28	43.8	2.54	64.0
	6	7.01	43.8	2.32	64.6
	10	9.16	38.8	2.32	62.4
MDMAE	2	5.32	43.6	2.10	67.0
	4	5.93	40.0	2.18	64.2
	6	7.70	33.9	2.52	57.9
	10	8.20	25.7	2.33	49.9
MDEAE	2	7.20	43.3	2.19	64.0
	4	7.11	41.7	2.27	64.3
	6	6.35	42.5	2.25	64.8
	10	10.2	38.4	2.31	62.8

#### 4.7.3 MONÓMERO RESIDUAL

El monómero residual es definido como la cantidad de monómero (MMA o co-monómero) que no polimerizó durante el curado del cemento. La Tabla 4.11 muestra la cantidad de monómero residual de MMA y de los diferentes co-monómeros, determinada mediante <sup>1</sup>HRMN, para los cementos óseos

preparados en este estudio. Como se puede observar, el cemento sin co-monómero la cantidad de MMA residual oscila alrededor del 2% y es similar a las formulaciones comerciales [8]. Sin embargo, cuando se usan los co-monómeros con grupos amino la cantidad de monómero residual se incrementa. Los valores van de 2 a 3.11% para el ADEAE; de 3 a 8.98 % para el MDMAE y de 2 a 3.27 % para el MDEAE. Es importante enfatizar que estos valores están en el intervalo de valores obtenidos por otros autores [8,19,104], para cementos óseos experimentales. Se ha reportado que al incrementar el contenido de co-monómero con grupos amino en las formulaciones de cementos óseos experimentales se presenta un aumento en el valor de MMA residual [8, 17].

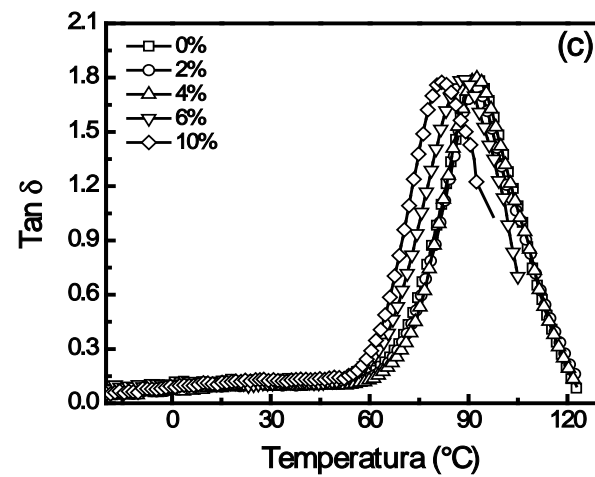
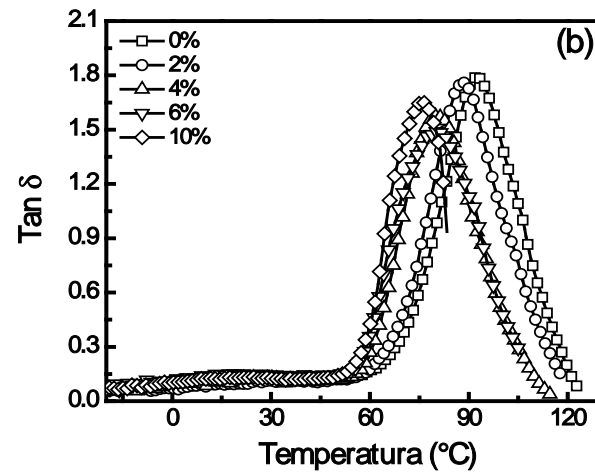
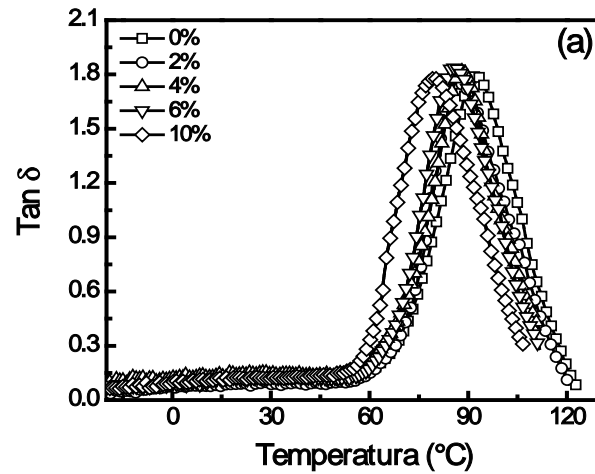
**Tabla 4.11.** Resultados del contenido de monómero residual (MMA) en los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino.

Co-monómero	%	MMA residual (M.R.)
Cemento sin co-monómero	0	1.88
ADEAE	2	2.73
	4	3.21
	6	3.44
	10	3.11
MDMAE	2	3.91
	4	5.89
	6	8.10
	10	8.98
MDEAE	2	2.16
	4	2.46
	6	2.76
	10	3.27

#### 4.7.4 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA ( $T_g$ ).

La caracterización de cementos óseos por DMA ha sido llevada a cabo de varias formas. Esta técnica, comúnmente empleados para el estudio del

comportamiento térmico de los materiales poliméricos, puede proporcionar información sobre la temperatura y el comportamiento en función del tiempo, además de la medición de las propiedades dinámico mecánicas de cementos óseos acrílicos. En la actualidad, la  $T_g$  ha sido usada como una caracterización adicional de los cementos óseos debido a que está relacionada con la flexibilidad y la tenacidad de los cementos óseos curados. Para los cementos óseos modificados se estudió la temperatura de transición alfa ( $T_\alpha$ ) que está relacionada con la  $T_g$ . La determinación de la  $T_g$  de cementos óseos no está incluida en las normas ISO 5833 [92] o la ASTM F45, pero se ha determinado en varias formulaciones experimentales con el argumento de que este parámetro afecta a sus propiedades mecánicas. En general, se ha observado que los cementos óseos de alto módulo, presenta un valor de  $T_g$  alta, mientras que los cementos de bajo módulo, presentan un valor menor de  $T_g$  [105]. Así, el efecto del contenido de co-monómero en el valor de  $T_g$  se determinó por DMA. Se puede observar que el valor de  $T_g$  (ver Figura 4.18) disminuyó con el aumento del contenido de co-monómero para todos los sistemas, es decir, el valor máximo de  $\tan \delta$  de los cementos se desplazan hacia temperaturas más bajas. Este comportamiento se explica por el hecho de que la  $T_g$  de los copolímeros formados por la reacción entre el MMA y el ADEAE, MDMAE o MDEAE durante la polimerización del cemento es inferior a la reportada para el PMMA. De hecho, la  $T_g$  del poli (metacrilato de dietilamino etilo) reportado en un trabajo anterior es de 20 °C [7], mientras que la reportada para el poli (metacrilato de dimetilamino etilo) ligeramente entrecruzado fue de 42 °C [106], donde el primero fue determinado por DSC, mientras que el segundo se calculó por DMA.



**Figura 4.18.** Termogramas obtenidos de la prueba por DMA de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino: a) ADEAE, b) MDMAE, c) MDEAE



## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES GENERALES

Con base a los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- El presente estudio demostró que la incorporación de co-monómeros con grupos amino (ADEAE, MDMAE y MDEAE) a las formulaciones de cemento óseo produce una disminución en las propiedades mecánicas (resistencia y módulo) a tensión, compresión y flexión, aunque, la mayoría de las formulaciones presentan valores de resistencia y módulo por arriba del valor mínimo establecido en el estándar internacional para ser usados en este tipo de aplicaciones.
- Para el caso de la tenacidad a la fractura y la resistencia al impacto, la incorporación de este tipo de compuestos (co-monómeros con grupos amino) produce un incremento en estas propiedades; de hecho, los valores obtenidos para estos parámetros son, en la mayoría de los casos, mayores a los reportados en la literatura para cementos óseos comerciales. Otro aspecto importante es que los cementos obtenidos en este estudio presentaron un menor módulo de elasticidad y una mayor ductilidad, lo cual tiene un significado doble: un menor módulo proporcionará amortiguación mecánica entre la prótesis metálica rígida y el hueso, y una mayor ductilidad significa que se requerirá una mayor deformación para producir agrietamiento en el cemento óseo, como se demostró por microscopía electrónica de barrido
- Se observó también, que el acondicionamiento de las probetas de cemento en fluido corporal simulado durante 3 y 6 meses disminuyó de manera general las propiedades mecánicas a compresión y flexión de

los cementos preparados con los co-monómeros, aunque las propiedades a impacto mostraron un aumento durante los primeros 3 meses de acondicionamiento (plastificación) para luego disminuir de nuevo a los 6 meses de acondicionamiento (extracción del monómero residual). El estudio del comportamiento a fractura de los cementos óseos experimentales modificados con co-monómeros con grupos amino utilizando la técnica del Trabajo Esencial de Fractura es viable, ya que algunas formulaciones presentaron un comportamiento no-lineal, es decir no sigue la ley de Hooke. Otro aspecto importante es que las superficies de fractura mostraron una fractura de tipo frágil (propagación inestable de la grieta) en el cemento sin modificar (sin co-monómero) mientras que al incorporar los co-monómeros con grupos amino ésta cambió a una fractura tipo dúctil, indicando un material con mayor deformación plástica (propagación estable de la grieta).

- Los resultados obtenidos en este trabajo demostraron que ciertas formulaciones de los cementos óseos experimentales, preparados con los co-monómeros ADEAE, MDMAE y MDEAE, pueden ser usados de en aplicaciones ortopédicas, ya que las propiedades mecánicas y fisicoquímicas fueron las adecuadas para este tipo de aplicación. A pesar de lo anterior, quedan por evaluarse las características de toxicidad de estos materiales, así como el estudio de la biocompatibilidad.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. B. de la Torre, B. Vázquez, M. Fernández, F. García de Lucas, P. Guillén, J. A. de Pedro, A. López Bravo, J. San Román. Experimental study of acrylic bone cements of reduced toxicity for orthopaedic surgery. *Mapfie Medicina* 13 (2002) 155-164.
2. Lewis G, Xu J, Madigan S and Towler MR. Influence of two changes in the composition of an acrylic bone cement on its handling, thermal, physical, and mechanical properties. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 28 (2007) 1649-1658.
3. Mervi A. Puska, Anne K. Kokkari, Timo O. Nurhi, Pekka K. Vallitu. Mechanical properties of oligomer modified acrylic bone cement. *Biomaterials* 24 (2003) 417-425.
4. Lewis G. Properties of acrylic bone cement: state of art review. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 38 (1997) 155-182.
5. Pascual B, Gurruchaga M, Goñi I, Ginebra MP, Gil FJ, Planell JA, Levenfeld B, Vazquez B and San Roman J. Mechanical properties of a modified acrylic bone cement with of ethoxytriethyleneglycol monomethacrylate. *J. Mater. Sci: Mater. Med* 6 (1995) 793-798.
6. M.M. Villa, M.P. Ginebra, F.J. Gill, J.A. Planell. Effect of porosity and environment on the mechanical behavior of acrilyc bone cement modified with acrylonitrile-butadiene-styrene particles: fracture toughness. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: App. Biomat* 48B (1999) 121-127.
7. J.M. Cervantes Uc; H. Vázquez Torres; J.V. Cauich Rodríguez; B. Vázquez Lasa; J. San Román del Barrio. Comparative study on the properties of

- acrylic bone cements prepared with either aliphatic or aromatic functionalized methacrylates. *Biomaterials* 26 (2005) 4063-4072.
8. M. Cervantes Uc. Tesis doctoral. Estudio de la relación estructura propiedades en cementos óseos acrílicos preparados con monómeros alifáticos y aromáticos. Universidad Autónoma Metropolitana. México. D. F. (2005).
  9. P. Fontecha Umaña. Tesis doctoral. Estudio del efecto del cemento óseo sobre el hueso tras la replección de la cavidad medular femoral. Universidad Autónoma de Barcelona. España. (2006).
  10. T. A. Freitag and S. L. Cannon. Fracture Characteristics of Acrylic Bone Cements. I. Fracture Toughness. *Journal Biomedical Materials Research*. 10 (1976) 805-828.
  11. Wren, D. Boyd and M.R. Towler. The processing, mechanical properties and bioactivity of strontium based glass polyalkenoate cements. *Journal Materials Science: Materials in Medicine*. 19 (2008) 1737-1743.
  12. A. Sugito, T.Miyazaki, G. Kawachi, K. Kikuta, C. Ohtsuki. Relationship between apatite-forming ability and mechanical properties of bioactive PMMA-based bone cement modified with calcium salts and alkoxy silane. *J Mater Sci: Mater in Med* 19 (2008) 1399-1405.
  13. R. Vargas-Coronado., J.M. Cervantes-Uc., J.V. Cauich-Rodríguez., R. Vera-Graciano., A. Martinez-Richa. Estudio de las propiedades de cementos óseos preparados con metacrilatos funcionalizados e hidroxiapatita. *Revista mexicana de ingeniería biomédica* 12 (2001) 54-60.

14. Y. Jen-Ming, H. Pai-Yao and Y. Ming-Chien The effect of the ultra-high molecular weight polyethylene fiber on the mechanical properties of acrylic bone cement. *J Polym Res* 4 (1997) 41-46.
15. G. Lewis., J. Xu., Seamus Madigan and M.R. Towler. Influence of strontia on various properties of surgical simplex P acrylic bone cement and experimental variants. *Acta Biomaterialia*. 3 (2007) 970-979.
16. B. Pascual, M. Gurruchaga, M.P. Ginebra, F.J. Gil, J.A. Planell, B. Vázquez, J. San Román, I. Goñi. Modified acrylic bone cement with high amounts of ethoxytriethyleneglycol methacrylate. *Biomaterials*. 20 (1999) 453-463.
17. O. Cisneros-Pineda. Tesis de maestría. Preparación y caracterización de cementos óseos acrílicos para vertebroplastía percutánea y cifoplastía. México (2008).
18. L.H. Chan Chan. Tesis de licenciatura. Estudio sobre las propiedades térmicas de cementos óseos para aplicaciones ortopédicas., UADY, México, (2001).
19. M.E. Islas-Blancas, J.M. Cervantes-Uc, R. Vargas- Coronado, J.V. Cauich-Rodríguez, R. Vera-Graziano, A. Martínez-Richa. Characterization of bone cement prepared with functionalized methacrylates and hydroxyapatite. *J Biomat Sci Polym Edit* 12 (2001) 893-910.
20. E.J. Harper, W. Bonfield. Tensile characterization of ten comercial acrylic bone cements. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 53 (2000) 605-616.
21. G. Lewis, G. Austin. Mechanical properties of vacuum-mixed acrylic bone cement. *J Appl Biomater* 5 (1994) 307-314.

22. G. Lewis. Properties of acrylic bone cements: state of art review. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 38 (1997) 155-182.
23. J.A. Ontiveros-Ravell. Tesis de licenciatura. Estudio de la resistencia a la fatiga de un cemento óseo base PMMA, modificado con un co-monómero grupo amino. ANÁHUAC, México, (2011).
24. J.L. Arana, J.J. González. *Mecánica de Fractura*. Ed. Universidad de país vasco.2006.
25. W. Brostow and R.D. Corneliussen. *Failure of plastics*. Ed. Hanser. 1986.
26. N. Perez. *Fracture Mechanics*. Ed. Kluwer.2003.
27. D.R. More, A. Pavan, J.G. Williams. *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites*. Ed. Esis. 2001.
28. K.B. Broberg. On stable crack growth. *J Mech Phys Solids* 23 (1975) 215
29. B. Cotterrel, J.K. Reddel. The essential work of plane stress ductile fracture. *Int J Fract* 13 (1977) 267.
30. J.A. Begley, J.D. Landes, *Fracture Toughness*, Editor American Society for Testing Materials, Philadelphia, USA, (1972)
31. ASTM, Standard test method for  $J_{IC}$ . A measure fracture toughness. ASTM E813, Philadelphia, USA, (1981)
32. H. Swei, B. Crist, S.H. Carr. The J-integral fracture toughness and damage zone morphology in polyethylene. *Polymer* 32 (1991) 1440-1446.
33. G. Williams, M. Rink. The standardisation of the EWF test. *Eng Fract Mech* 74 (2007) 1009-1017.
34. K. Duan, X. Hu, G. Stachowiak. Modifeid essential work fracture model for polymer fracture. *Comps Sci Tech* 66 (2006) 3172-3178.

35. W.Y.F. Chan and J.G. Williams. Determination of the Fracture Toughness of polymer films by the essential work method. *Polymer* 35 (1994) 1-7.
36. Y.W. Mai, B. Cotterell. On the essential work of fracture in polymers. *Int J Fracture* (1986) 32:105.
37. C.A. Paton, S. Hashemi. Plane- stress work of ductile fracture for polycarbonate. *J Mater Sci* 27 (1992) 2279-2290.
38. X.L. Xie, Z.Z. Yu, Q.X. Zhang, G.W. Zhen. Y.W. Mai. Synergistic effect of SEBs-g-MA and epoxy on toughening of polyamine 6/glass fiber composites. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 45 (12) (2007) 1448-1458
39. R. Lanch, R. Weidisch, A. Janke, A. Knoll. *Macromol Rapid Commun* 25(24) (2004) 2019-2024.
40. P. Antich, A. Vázquez, I. Mondragon, C. Bernal. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 37 (1) (2006) 139-150.
41. P.J. Rae, E.N Brown, E.B. Orlor. The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the compressive strain response. *Polymer* 48 (2) (2007) 598-615
42. H.J. Kwon, P.Y.B. Jar. Fracture toughness of polymers in shear mode *Polymer* 46 (26) (2005) 12480-12492.
43. H.S. Kim, J. Karger-Kocsis. Tearing resistance of some co-polyester sheets. *Acta mater* 52 (10) (2004) 3123-3133
44. J. Karger-Kocsis, T. Czigány. On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film. *Polymer* 37 (1996) 2433-2438.
45. J. Karger-Kocsis, T. Czigany E.J. Moskala. Deformation rate dependende of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester. *Polymer* 39 (1998) 3939-3944.

46. A. Gray. Testing protocol for essential work of fracture, ESIS, Editor, European structural integrity society (ESIS)-TC4 1993.
47. R. Hill. On discontinuous plastic states; with special reference to localized necking in thin sheets. *J. Mech. Phys. Solids* 1 (1952) 19.
48. E. Clutton. Testing protocol for essential work of fracture, ESIS, Editor, European structural integrity society (ESIS)-TC4 1997
49. E. Clutton. Essential work of fracture, in fracture mechanics testing methods for polymers adhesives and composites. Moore D.R: Pavan, JG. Williams, Editors Elsevier science, Oxford 2001, 177-195.
50. Y. W. Mai and P. Powell. Essential work of fracture and J-integral measurements for ductile polymers. *J Polym Sci Part B (Polym Phys)* 29 (1991) 785-793.
51. Y.W. Mai, B. Cotterell, R. Horlyck, and G. Vigna. The essential work of plane stress ductile fracture of linear polyethylene. *Polym Eng Sci* 27 (1987) 804-809.
52. Emma C.Y. Ching, Wendy K.Y. Poon, Robert K.Y. Li. and Yiu-Wing Mai. Effect of strain rate on the fracture toughness of some ductile polymers using the essential work of fracture approach. *Polymer Engineering and Science*. 40, (2000), 2558-2568.
53. Emma C. Y. Ching, Robert K.Y.Li, Sie Chin Tjong and Yiu-Wing Mai. Essential work of fracture analysis for short glass fiber reinforced and rubber toughened Nylon-6. *Polymer Engineering and Science*. 43, (2003), 558-569.



54. T. Bárány, T. Czigány and J. Karger-Kocsis. Essential work of fracture concept in polymers. *Periodica polytechnica Ser Mech Eng* 47 (2003) 91-102.
55. M. Li. Maspoch, V. Hénault, D. Ferrer-Balas, J.I. Velasco, O.O. Santana. Essencial work of fracture on PET films: Influence of the thickness and the orientation. *Polym Test* 19 (2000) 559-568.
56. M. Li. Maspoch, J. Gámez-Pérez, A. Gordillo, M. Sánchez-Soto, J.I. Velasco. Characterization of injected EPBC plaques using the essential work of fracture method. *Polymer* 43 (2002) 4177-4183.
57. S. Hashemi. Determination of the fracture toughness of polybutylene Terephthalate (PBT) film by the essential work method: Effect of specimen size and geometry. *Polym Eng Sci* 40, (2000) 798-808.
58. Y. Marchal, B. Oldenhove, D. Daoust, R. Legras and F. Delannay. Characterization of the fracture toughness of rubber-toughened polypropylene thin plates. *Polyme Eng Sci* 38 (1998) 2063-2071.
59. D. Ferrer-Balas, M.L. Maspoch, A.B. Martinez, O.O. Santana. On the essential work fracture method: Energy partitioning of the fracture process in iPP films. *Polym Bullet* 42 (1999) 101-108.
60. Zhong-Ming Li, Wei Yang, Bang-Hu Xie, S.Y. Yang, Ming-Bo Yang, Jian-Min Feng, Rui Huang. Effects of compatibilization on the essential work of fracture parameters of in situ microfiber reinforced poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blend. *Mater Res Bullet* 38 (2003) 1867-1878.
61. J. Karger-Kocsis, D. Ferrer-Balas. On the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets. *Polym Bullet* 46, (2001) 507-512.

62. C.J.G. Plummer, P. Scaramuzzino, R. Steinberger, R.W. Lang and H. H. Kausch. Application on the essential work of fracture concept to high temperature deformation in polyoxymethylene. *Polymer Engineering and Science*. 40, (2000), 985-991.
63. G. Levita, L. Parisi, A. Marchetti. The work of fracture in semiductile polymers. *Journal of Materials Science*. 29, (1994), 4545-4553.
64. C. Grein, C.J.G. Plummer, Y. Germain, H.H. Kausch and P. Béguelin. Essential work of fracture of polypropylene and polypropylene blends over a wide range of test speeds. *Polymer Engineering and Science*. 43, (2003), 223-233.
65. K.L. Fung, H. X. Zhao, J. T. Wang, Y. Z. Meng, S.C. Tjong, and R.K.Y. Li. Essential work of fracture analysis for compression molded alternating poly(propylene carbonate). *Polymer Engineering and Science*. 44, (2004), 580-587.
66. Laura Fasce, Celina Bernal, Patricia Frontini, and Yiu-Wing Mai. On the impact essential work of fracture of ductile polymers. *Polymer Engineering and Science*. 41, (2001), 1-14.
67. D.E. Mouzakis, F. Stricker, R. Mulhaupt, J. Karger-Kocsis. Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work of fracture method. *Journal of Materials Science*. 33, (1998), 2551-2562.
68. R. Lanch, K. Schneider, R. Weidisch, A. Janke, K Knoll. Application of the essential work of fracture concept to nanostructured polymer materials. *European Polymer Journal*. 41, (2005), 383-392.

69. G.X. Sui, S.C. Wong, C.Y. Yue. The effect of fiber inclusions in toughened plastics part I: fracture characterization by essential fracture work. *Composites Science and Technology*. 61, (2001), 2481-2490.
70. W.J. Cantwell and S.J. Youd. Rate effects in the fracture of glass fibre chopped strand mat composites. *Composites Part B*. 28, (1997), 635-640.
71. ASTM, Standard Test method for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials, ASTM D 5045, Philadelphia, USA, 1999.
72. G. Lewis. Apparent fracture toughness of acrylic bone cement: effect of test specimen configuration and sterilization method. *Biomaterials*. 20 (1999) 69-78.
73. G. Lewis, S. Janna, A. Bhattaram. Influence of the method of blending an antibiotic powder with an acrylic bone cement powder on physical, mechanical, and thermal properties of the cured cement. *Biomaterials*. 26 (2005) 4317–4325.
74. L.D. Timmie, P. Ducheyne, J. M. Cuckler. Flow intrusion characteristics and fracture properties of titanium-fiber-reinforced bone cement. *Biomaterials*. 20 (1999) 1569-1577.
75. M.P. Ginebra, I. Albuixech, E. Fernández-Barragán, C. Aparicio, F.J. Gil, J. San Román, B. Vázquez, J.A. Planell. Mechanical performance of acrylic bone cements containing different radiopacifying agents. *Biomaterials* 23 (2002) 1873-1882).
76. M.S. Jove Graham, L. Pruitt, M.D. Michel. R. Ries, and M.S. Namrata Gundiah,. Fracture and Fatigue Properties of Acrylic Bone Cement. *The Journal of Arthroplasty*. 15 (2000) 1028-1035.

77. A. Murakami, J.C. Behiri and W. Bonfield. Rubber modified bone cement. *Journal of Materials Science*. 23 (1988) 2029-2036.
78. R.G. Hill. The role of microstructure on the toughness and fracture behavior rubber-reinforced acrylics. *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 3062-3070.
79. S. Deb, G. Lewis, S. W. Janna, B. Vazquez, J. San Roman. Fatigue and fracture toughness of acrylic bone cements modified with long-chain amine activators. *Journal of Bone and Mineral Research*. 67A (2003) 571-577.
80. S.P. Kotha, C. Li, S.R. Schmid, J.J Mason. Fracture toughness of steel-fiber-reinforced bone cement. *Jurnal Biomedical Materials Reseach* 70A (2004) 514-521.
81. C.I. Vallo. P.E. Montemartini, M.A. Fanovich, J.M. Porto Lopéz, T. R. cuadrado. Polymethymethacrylate-Based bone cement modified with hydroxyapatite. *Journal Biomedical Materials Reseach Applied Biomateriales AB* 48 (1999) 150-158.
82. C.I. Vallo. Influence of Filler Content on Static Properties of Glass-Reinforced Bone Cement. *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)* 53 (2000) 717-727.
83. C.I. Vallo, T.R. Cuadrado & P. M. Frontini. Mechanical and Fracture Behaviour Evaluation of Commercial Acrylic Bone Cements. *Polymer International*. 43 (1997) 260-268.
84. B. Weightman, M.A.R. Freeman, P.A. Revell, M. Braden, B.E.S. Albrektsson, L.V. Carlson. The mechanical properties of cement and loosening of the femoral component of hip replacements. *The Journal of Bone and Joint Surgery*. 69B (1987) 558-564.

85. A.S. Litsky, R.M. Rose, C.T. Rubin, E.C. Thrasher. A reduced modulus acrylic bone cement: Preliminary results. *Journal of Orthopaedic Research*. 8 (1990) 623-626.
86. M.J. Askew, B. Keszler, K. Greene, G.C. Richard, J.P. Kenedy. Fracture toughness and crack propagation rates of bone cements and polyisobutylene-toughened polymethylmethacrylate material. *Proc. 20<sup>th</sup> Annu. Mtg. soc Biomater. Boston.* (1994) 417.
87. E.J. Harper. Bioactive bone cements. *Journal of Process Mechanical Engineering: Part H*. 212 (1998) 113-120.
88. M. Nottrott, A. Odd Molster, N. Roar Gjerdet. Time dependent mechanical properties of bone cement an in vivo study over one year. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterial* 83B (2007) 416-421.
89. M.E. Islas-Blancas, J.M. Cervantes-Uc Y J.V. Cauich-Rodríguez. Estudio sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos preparados con metacrilatos funcionalizados. *Biomecánica*. 8 (2000) 68-73.
90. J.A. Johnson and D.W. Jones. The mechanical properties of PMMA and its copolymers with ethylmethacrylate and butylmethacrylate. *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 870-876.
91. S. Deb, R. Doiron, L. DiSilvio, S. Punyani, H. Singh. PMMA bone cement containing a quaternary amine comonomer with potential antibacterial properties. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: App. Biomat*, Vol. 85B (2008), p. 130-139.
92. International standard ISO 5833, Implant for surgery-acrylic resin cements, Switzerland, 1992.

93. Fabiola Zizumbo Chávez. Tesis de licenciatura. Preparación y caracterización de cementos óseos utilizando partículas núcleo-coraza o multicapa en la fase sólida. Instituto Tecnológico de Morelia. Morelia Michoacán. (2009).
94. Kühn K.D. Bone cements. Up-to-date comparison of physical and chemical properties of commercial materials. 2000. Springer. Germany
95. O.G. Cisneros-Pineda, J.V. Cauich-Rodriguez, J.M. Cervantes-Uc, B. Vázquez, J. San Román. Combined influence of barium sulfate content and co-monomer concentration on properties of PMMA bone cements for vertebroplasty. *J. Biomater. Sci.* DOI: 10.1163/092050610X516780
96. R. Eveleigh. Mixing systems and the effects of vacuum mixing on bone cements. *Br J Perioper Nurs* 11 (2001) 135.
97. G. Lewis, S. Mladi Correlation between impact strength and fracture toughness of PMMA-based bone cement. *Biomaterials* (2000) 21:775-781.
98. J.C. Hailey, I.G. Turner, A.W. Miles. Fracture properties of fully cured acrylic bone cement. *J Mater Sci Mater Med* 6 (1995) 635-638.
99. Testing protocol for essential work of fracture, ESIS TC-4 Group, (1997).
100. T. Bárány, T. Czigány, J. Karger-Kocsis, Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1257.
101. F. Carrillo-Sanchez, G. Canché-Escamilla, P.J. Herrera-Franco, A study of the fracture toughness of acrylic composites using the essential work of fracture method. *Polymer Testing* 29 (2010) 565.

102. D.E. Mouzakis, J. Karger-Kocsis. Essential work of fracture: application of polymers showing ductile-to-brittle transition during fracture. *Polym Bull* 1999; 42:473.
103. B. Vázquez, C. Elvira, B. Levenfeld, B. Pascual, I. Goñi, M. Gurruchaga, M.P. Ginebra, F.J. Gill, J.A. Planell, P.A. Liso, M. Rebuelta, J. San Román. Application of tertiary amines with reduced toxicity to the curing process of acrylic bone cements. *J Biomed Mater Res* 34 (1997) 129-136.
104. A. Canul-Chuil, R. Vargas-Coronado, J.V. Cauch-Rodríguez, A Martínez-Richa, E. Fernández, S.N. Nazhat. Comparative study of bone cements prepared with either HA or  $\alpha$ -TCP and functionalized methacrylates. *J Biomed Res Part A Appl Biomater* 64B (2003) 27-37.
105. Nazhat SN, Cauch-Rodríguez JV (2008). Dynamic mechanical properties of bone cements. *Orthopaedic bone cements*. Sanjukta Deb Editor. CRC Press: England.
106. Bruining MJ, Blaauwgeers HGT, Kuijer R, Pels E, Nuijts RMMA, Koole LH (2000) Biodegradable three-dimensional networks of poly(dimethylamino ethyl methacrylate). Synthesis, characterization and in vitro studies of structural degradation and cytotoxicity. *Biomaterials* 21:595-604.

Apéndice 1. Análisis estadístico

Co-monómero		K <sub>IC</sub>	G <sub>IC</sub>	Resistencia al impacto
ADEAE	Nivel 2 vs Nivel 1	0	0	0
	Nivel 3 vs Nivel 1	0	1	1
	Nivel 3 vs Nivel 2	0	0	0
	Nivel 4 vs Nivel 1	0	1	1
	Nivel 4 vs Nivel 2	0	1	0
	Nivel 4 vs Nivel 3	0	1	0
	Nivel 5 vs Nivel 1	1	1	1
	Nivel 5 vs Nivel 2	0	1	1
	Nivel 5 vs Nivel 3	0	1	0
	Nivel 5 vs Nivel 4	0	1	0
MDMAE	Nivel 2 vs Nivel 1	0	1	0
	Nivel 3 vs Nivel 1	1	1	1
	Nivel 3 vs Nivel 2	1	1	1
	Nivel 4 vs Nivel 1	1	1	1
	Nivel 4 vs Nivel 2	1	1	1
	Nivel 4 vs Nivel 3	0	1	0
	Nivel 5 vs Nivel 1	-	-	1
	Nivel 5 vs Nivel 2	-	-	1
	Nivel 5 vs Nivel 3	-	-	0
	Nivel 5 vs Nivel 4	-	-	0
MDEAE	Nivel 2 vs Nivel 1	0	0	0
	Nivel 3 vs Nivel 1	0	0	1
	Nivel 3 vs Nivel 2	0	0	0
	Nivel 4 vs Nivel 1	0	1	1
	Nivel 4 vs Nivel 2	0	0	1
	Nivel 4 vs Nivel 3	0	1	1
	Nivel 5 vs Nivel 1	1	1	1
	Nivel 5 vs Nivel 2	1	1	1
	Nivel 5 vs Nivel 3	1	1	1
	Nivel 5 vs Nivel 4	1	1	0

Nota:

Se utilizó el método de Bonferroni utilizando un análisis de una vía.

El signo 1 indica que hay diferencia significativa en los promedios al nivel 0.05

El signo 0 indica que no hay diferencia significativa en los promedios al nivel 0.05

Nivel 1 = Cemento sin co-monómero

Nivel 2 = Cemento modificado (2%)

Nivel 3 = Cemento modificado (4%)

Nivel 4 = Cemento modificado (6%)

Nivel 5 = Cemento modificado (10%)



Apéndice 2. Copia de los trabajos presentados en congresos internacionales (memorias en extenso)

Memorias V Congreso Internacional de Biomateriales BIOMAT 2010

**TENACIDAD A LA FRACTURA DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS PREPARADOS CON AMINO ETIL METACRILATOS**

A. May-Pat<sup>1,2</sup>, J.V. Cauich-Rodríguez<sup>1</sup>, J.M. Cervantes-Uc<sup>1</sup>, S.G. Flores-Gallardo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Unidad de Materiales

Calle 43 #130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200,

Mérida, Yucatán, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.,

Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua,

C.P. 31109 Chihuahua, Chihuahua, México.

e-mail: amay@cicy.mx; manceruc@cicy.mx

**Resumen.** En este trabajo, el efecto del tipo y contenido de co-monómero sobre la tenacidad a la fractura y la resistencia al impacto fue estudiada en cementos óseos acrílicos modificados con dos co-monómeros: el metacrilato de dimetilamino etilo (MDMAE) y el metacrilato de dietilamino etilo (MDEAE). Pruebas utilizando vigas en flexión con entalladura simple (single edge notch bending, SENB), según la ASTM D-5045, y pruebas de impacto tipo Izod, según la ASTM D-256, fueron llevadas a cabo para determinar la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y la resistencia al impacto, respectivamente. Se encontró que la tenacidad a la fractura aumentó de 1.26 (cemento sin co-monómero) a 1.44  $MPa \cdot m^{1/2}$  para los cementos preparados con MDEAE y hasta 1.76  $MPa \cdot m^{1/2}$  para aquellos preparados con MDMAE; así mismo, la resistencia al impacto aumentó de 4.07 (cemento sin co-monómero) hasta 8.40 y 7.55  $kJ/m^2$  para los cementos con MDEAE y MDMAE, respectivamente. Por último, conviene señalar que el análisis por MEB de las superficies de fractura de los cementos mostró una fractura de tipo frágil para los cementos sin co-monómero y una de tipo dúctil para aquellas formulaciones que contenían los amino etil metacrilatos.

**Palabras claves:** Cementos óseos, Vertebroplastia, Tenacidad

日本実験力学学会講演論文集, No.10 (2010)

OS2-5

生体適合性を有するモノマーを添加した骨セメントの粘弾性評価

坂井建宣\*, 若山修一\*, C. R. Rios-Soberanis\*\*, J. M. Cervantes-Uc\*\*, A. May-Pat\*\*\*

and S. Flores-Gallardo\*\*\*

\*首都大学東京都市教養学部 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1) t-sakai@tmu.ac.jp

\*\* Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) rolando@cicy.mx

\*\*\* Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)

**Evaluation of Visco-elasticity on Bone Cement added the Biocompatibility Monomer**

Takenobu SAKAI, Shuici WAKAYAMA, C. R. RIOS-SOBERANIS, J. M. CERVANTES-UC, A. MAY-PAT and S. FLORES-GALLARDO

Creep behavior of polymers is characterized by great variability. Of particular importance is the creep performance of poly(methylmethacrylate) (PMMA) because it is used as a biomaterial for the fixation of orthopaedic implants. It has long been recognized that bone cement, as used in orthopaedic applications, has relatively poor visco-elasticity since it is subject to bending mechanisms during its application. Therefore, evaluation of mechanical behavior under external stresses is of vital importance. This paper focuses on the creep behavior of bone cements for biomedical applications under dead loads. In this research a second monomer is added in the liquid phase. The objective of using monomers that contain amino groups in its chemical structure is because it has been demonstrated that cements elaborated with such monomers achieve major adhesion on the surface of cells responsible of bone generation (osteoblasts), in other words, biocompatibility of these materials are enhanced. Bone cements traditional formulations are not biocompatible and only remain as inert materials inside the body.

**Key words:** Bone Cement, Biocompatibility, Creep, Visco-Elasticity, PMMA,



### EVALUATION OF MECHANICAL BEHAVIOR OF BONE CEMENTS BY 4 POINT FLEXURAL TEST USING ACOUSTIC EMISSION TECHNIQUE

Sakai T.<sup>1</sup>, Wakayama S.<sup>1</sup>, Rios-Soberanis C.R.<sup>1,2</sup>, Cervantes-Uc J.M.<sup>2</sup>, May-Pat A.<sup>2,3</sup> and Flores-Gallardo S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, Tokyo Metropolitan University  
<sup>2</sup> Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY)  
<sup>3</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA-V)

#### ABSTRACT

Failure of brittle polymers under cyclic loading is characterized by great variability. Of particular importance is the fatigue performance of poly(methylmethacrylate) (PMMA) because it is used as a biomaterial for the fixation of orthopaedic implants. It has long been recognized that bone cement, as used in orthopaedic applications, has relatively poor fatigue strength since it is subject to tension/compression mechanisms during its application. Therefore, evaluation of mechanical behavior under external stresses is of vital importance. This paper focuses on the analysis of mechanical behavior of bone cements for biomedical applications under flexural stresses. In this research a second monomer is added in the liquid phase. The objective of using monomers that contain amino groups in its chemical structure is because it has been demonstrated that cements elaborated with such monomers achieve major adhesion on the surface of cells responsible of bone generation (osteoblasts), in other words, biocompatibility of these materials are enhanced. Bone cements traditional formulations are not biocompatible and only remain as inert materials inside the body.

IBEROMET XI  
X CONAMET/SAM

2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, Chile

### PROPIEDADES MECÁNICAS DE CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS PREPARADOS CON CO-MONÓMEROS CON GRUPOS AMINO

A. May-Pat<sup>(1,2)</sup>, J.M. Cervantes-Uc<sup>(1)</sup>, S.G. Flores-Gallardo<sup>(2)</sup>

(1) Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Mérida, Yucatán, México.  
(2) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Chihuahua, Chihuahua, México

E-mail: amay@cicy.mx

#### RESUMEN

*En este trabajo se estudio el efecto del tipo y concentración (2, 4, 6 y 10 % p/p) de tres co-monómeros diferentes sobre las propiedades mecánicas a compresión, flexión e impacto de cementos óseos acrílicos; los co-monómeros con grupos amino utilizados fueron: el acrilato de dietilamino etilo (DEAEA), el metacrilato de dimetilamino etilo (DMAEM) y el metacrilato de dietilamino etilo (DEAEM). Además, se presentan los resultados de muestras acondicionadas en fluido corporal simulado a 3 y 6 meses. Los resultados obtenidos indicaron que los cementos preparados con los co-monómeros DEAEA y DEAEM presentaron valores de resistencia a compresión superiores al valor mínimo establecido en el estándar ISO5833, que es 70MPa. Para el caso de los resultados en las pruebas a flexión, los valores de resistencia alcanzaron el valor mínimo requerido por la norma que es 50 MPa y 1800 MPa para el módulo elástico, al incorporar los tres co-monómeros; en contraste, los cementos preparados con DMAEM no cumplieron con estos requerimientos a mayores porcentajes (6 y 10%). Para el caso de las propiedades mecánicas de impacto se observó un incremento en la resistencia al impacto al incorporar los co-monómeros en comparación al cemento sin modificar, obteniéndose los mayores valores al incorporar el 10 % de cada tipo de co-monómero. En lo que respecta a las muestras acondicionadas en fluido corporal simulado, los resultados mostraron una disminución en las propiedades a compresión y flexión para los co-monómeros utilizados, aunque en los cementos preparados con el DMAEM se observó una ligera recuperación de dichas propiedades en comparación con los otros dos co-monómeros (DEAEA, DEAEM). En las propiedades mecánicas de impacto se observó un incremento en la resistencia al impacto al estar acondicionados los cementos óseos por un periodo de 3 meses en fluido corporal simulado; sin embargo, el efecto contrario se obtuvo en las muestras acondicionadas durante 6 meses.*

**Tópico: Tópico 3: Materiales Poliméricos**

## Apéndice 3. Copia de los artículos publicados

Polymer Testing 32 (2013) 291–298



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Polymer Testing

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polytest](http://www.elsevier.com/locate/polytest)POLYMER  
TESTING

ROGER BROWN

## Test method

## Essential work of fracture: An approach to study the fracture behavior of acrylic bone cements modified with comonomers containing amine groups

A. May-Pat<sup>a,b,\*</sup>, J.M. Cervantes-Uc<sup>a</sup>, S.G. Flores-Gallardo<sup>b</sup><sup>a</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Materiales, Calle 43, #130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, Mexico<sup>b</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Ave Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31009 Chihuahua, Chihuahua, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 10 October 2012

Accepted 21 November 2012

## Keywords:

Acrylic bone cement

Comonomers with amine groups

Essential work of fracture (EWF)

## ABSTRACT

The fracture behavior of acrylic bone cements modified with comonomers containing amine groups was studied using the essential work of fracture approach. The cements were prepared with either 2-(diethylamino)ethyl-acrylate (DEAEA), 2-(dimethylamino)ethyl-methacrylate (DMAEM) or 2-(diethylamino)ethyl-methacrylate (DEAEM) as comonomer in the liquid phase. Double-Edge-Notched Tensión (DENT) specimens were tested in a universal testing machine at 5 mm/min. The results showed that the essential work ( $w_e$ ) and nonspecific value of fracture ( $\beta W_p$ ) of bone cements modified with all percentages of comonomer were notably increased compared with unmodified bone cement. From Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs, ductile behavior was observed for modified bone cements, i.e. the crack propagation is stable, whereas the unmodified cement exhibited brittle behavior indicating unstable crack propagation. The use of the essential work of fracture approach is suggested to determine the fracture behavior of cements that do not exhibit a linear stress-strain relationship.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Fracture behavior of acrylic bone cements is generally monitored through determination of fracture toughness; this parameter, or the critical stress-intensity factor as it is sometimes called, is usually denoted by  $K_{Ic}$ , where subindex "I" refers to the type of loading and the "C" denotes a critical value. Thus, when the stress-intensity factor  $K_I$  equals the fracture toughness  $K_{Ic}$ , a crack will grow until the material fails. The importance of studying this factor lies in the fact that knowledge of the fracture toughness will give an indication of the propensity of the bone cement to resist crack

growth, and thereby avoid cement breakup and subsequent implant loosening [1,2]. For this, several test specimens configurations have been used such as single edge notched three-point bending (SENB), rectangular compact tension (RCT) and chevron notched short rod (CNSR), although no standards currently exist for the experimental determination of fracture toughness of these materials, thus making it difficult to conduct, for example, inter-study comparison of results obtained for the same formulation even if the same method of mixing the constituents, curing conditions and aging conditions were used [3].

The determination of fracture toughness values for acrylic bone cements using the specimen configurations described above, involves an assumption that is commonly made for metals, but must be carefully considered for polymeric materials: it is assumed that deformation in these materials follows Hooke's law, thereby all the techniques mentioned belong to the Linear Elastic Fracture

\* Corresponding author: Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Materiales, Calle 43, #130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, Mexico. Tel.: +52 999 9428330; fax: +52 999 9813900.

E-mail address: [amay@ccicy.mx](mailto:amay@ccicy.mx) (A. May-Pat).

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jmbbm](http://www.elsevier.com/locate/jmbbm)

Research paper

## Comparative study on the mechanical and fracture properties of acrylic bone cements prepared with monomers containing amine groups

Alejandro May-Pat<sup>a,b</sup>, Wilberth Herrera-Kao<sup>a</sup>, Juan V. Cauich-Rodríguez<sup>a</sup>,  
José M. Cervantes-Uc<sup>a,\*</sup>, Sergio G. Flores-Gallardo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Ave Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, Chihuahua, México

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 July 2011

Received in revised form

13 September 2011

Accepted 14 September 2011

Published online 17 November 2011

#### Keywords:

Acrylic bone cement

Fracture toughness

Impact strength

SBF

### ABSTRACT

In this work, the effect of the incorporation of comonomers containing amine groups on the mechanical and fracture properties of acrylic bone cements was studied. Cements were prepared with either diethyl amino ethyl acrylate (DEAEA), dimethyl amino ethyl methacrylate (DMAEM) or diethyl amino ethyl methacrylate (DEAEM) as comonomer in the liquid phase. It was found that strength and modulus decreased with increasing comonomer content in the bending and compressive tests. It was also observed that fracture toughness ( $K_{IC}$ ) and the critical strain energy release rate ( $G_{IC}$ ) increase with increasing comonomer concentration and are significantly higher compared to the control formulation. The mechanical and fracture properties of cements were also evaluated after soaking the specimens in Simulated Body Fluid (SBF) for 3 and 6 months. It was found that the mechanical properties of cements decreased when the samples were stored in SBF, although the impact strength increased in the first 3 months and then decreased. SEM micrographs were in agreement with the results obtained during mechanical characterization as the increase in toughness was confirmed by the appearance of ductile tearing pattern which is associated with plastic deformation.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Bone cements have been used clinically for a number of years in orthopedic surgery for the fixation of artificial joints with

encouraging results (Pascual et al., 1995; Lewis et al., 2007). In this application, the main functions of the cement are to serve as an interfacial phase between the high modulus metallic implant and the bone, and to transfer and distribute body weight loads as well as cyclic loads due to the walking

\* Corresponding author. Tel.: +52 999 9428330; fax: +52 999 9813900.  
E-mail address: [mancercu@cccy.mx](mailto:mancercu@cccy.mx) (J.M. Cervantes-Uc).

1751-6161/\$ - see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.jmbbm.2011.09.017