
**Estudio del efecto de
distintos tipos de nanocargas
en el comportamiento mecánico
y térmico de un cemento óseo**

**Escuela Técnica Superior
de Ingeniería (ICAI)**

Ayudas a la investigación 2011

Esta investigación ha sido financiada por FUNDACIÓN MAPFRE en la Convocatoria Ayuda a la Investigación 2011

www.fundacionmapfre.org

Índice

	Página
1. ANTECEDENTES	4
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	5
2.1. MATERIALES	5
2.1.1. Cemento base	5
2.1.2. Cargas	6
2.2. ENSAYOS, ÚTILES Y PROBETAS	7
2.2.1. Ensayos de flexión	7
2.2.2. Ensayos de comprensión	8
2.2.3. Ensayos de fractura	8
2.2.4. Determinación de la curva de curado	9
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9
3.1. NANOTUBOS DE CARBONO (MWCNT)	9
3.1.1. Ensayos mecánicos	9
3.1.2. Ensayos de fractura	10
3.1.3. Caracterización térmica	11
3.2. COPOLÍMEROS EN BLOQUE	12
3.2.1. Ensayos mecánicos	12
3.2.2. Ensayos de fractura	12
3.2.3. Curvas de curado	13
4. CONCLUSIONES	14
5. BIBLIOGRAFÍA	14

1. ANTECEDENTES

En los últimos años se ha producido un creciente interés en la modificación de la composición de los cementos óseos mediante la incorporación de diferentes tipos de aditivos con objetivo de buscar una nueva generación de cementos que ayude a disminuir el riesgo de la intervención y el fallo del implante. Con ello se pretende mejorar la calidad de vida del paciente, la durabilidad y aceptación de las prótesis y el consiguiente ahorro en los costes sanitarios que esto implica [1-23].

Los principales problemas que presentan los cementos óseos acrílicos y que afectan al éxito de la intervención son principalmente la compatibilidad mecánica, la osteólisis, la necrosis térmica, el aflojamiento de la prótesis y las infecciones protésicas [4].

Propiedades mecánicas: Los implantes cementados tienen dos interfaces: una cemento/hueso y otra cemento/implante. El cemento actúa como una intercara elástica entre dos materiales rígidos que, además de la fijación y unión de la prótesis al hueso, se encarga de transmitir las cargas entre el hueso y el implante. Existe un conflicto entre la rigidez del cemento y del hueso adyacente [5]. El módulo de Young del hueso es 10 veces más elevado que el del cemento óseo y el del metal de la prótesis cerca de 100 veces más, por lo que para asegurar que el hueso no se dañe, el cemento debe actuar como una capa que absorba los esfuerzos que se producen entre el cemento y el implante. Es por ello que las propiedades mecánicas del cemento óseo son un factor importante para garantizar la estabilidad mecánica [6].

Osteólisis: Existen problemas de osteólisis asociados a los procesos de desgaste causado por el rozamiento del cemento; esta pérdida de partículas del material además contribuye de forma considerada al aflojamiento de la prótesis y por tanto al fallo de la misma [7].

Necrosis térmica: Las elevadas temperaturas que se alcanzan durante la polimerización exotérmica del cemento pueden provocar la necrosis térmica (muerte del tejido) de las células óseas y producir deficiencias locales en la circulación sanguínea en las zonas en contacto con el cemento. Esto podría conducir a un fallo prematuro por aflojamiento aséptico del implante [8].

Infección protésica: Junto con el aflojamiento, la infección protésica es la complicación más común en las artroplastias [9]. La infección después de una cirugía de remplazo total articular es una seria complicación con un tratamiento costoso y complicado [10]. El tratamiento de un artroplastia infectada requiere retirar la prótesis, limpiar bien la zona, tratarla y volver a realizar un implante nuevo. Esto conlleva tiempos prolongados de hospitalización y altos costes sanitarios.

Con la finalidad de evitar estos problemas, numerosos autores han centrado sus estudios en la modificación de la formulación del cemento óseo mediante la adición de di-

ferentes cargas o mediante la sustitución de algunos de sus componentes.

Por ejemplo, se ha tratado de sustituir los agentes utilizados como radiopaco, por otro tipo de materiales tales como el óxido de estroncio (SrO) [11] con el objetivo, de disminuir los problemas de fragilidad y abrasión que los radiopacos utilizados generan.

Otros estudios se han centrado en la incorporación de materiales de tamaño nanométrico tales como nanopartículas de BaSO₄ [12] o de CaCO₃ [13]. En todos los casos se han obtenido mejoras en las propiedades mecánicas del cemento óseo con pequeñas cantidades de estos materiales.

Cabe destacar que en la mayoría de estas investigaciones se considera como factor crítico, la obtención de una distribución uniforme de las nanocargas en la matriz polimérica para maximizar la unión interfacial entre las cargas y la matriz [14,15]. Estudios con nanotubos de carbono (MWCNT) han demostrado una importante mejora en las propiedades mecánicas [16]. Las investigaciones de Marrs et al. [17], consiguieron mejoras de entre un 13% y 24% en las propiedades mecánicas con tan solo la adición de un 2% en peso de MWCNT. Sin embargo, para mayores concentraciones no se obtuvieron resultados significativos, debido, como se ha comentado anteriormente, a la inadecuada dispersión y por la consiguiente aglomeración de los nanotubos de carbono.

Se ha demostrado [18] que una reducción en la exotermia de curado, además de contribuir a la disminución de la necrosis térmica, puede disminuir la probabilidad de la creación de tensiones residuales en el cemento, que pueden provocar un fallo prematuro del mismo cuando se somete a cargas mecánicas.

Ormsby et al. [19] han realizado estudios recientes modificando la composición de los cementos con nanotubos de carbono, obteniendo reducciones significativas en la temperatura máxima alcanzada durante el curado.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la elevada fragilidad del cemento óseo, lo cual le hace más susceptible a la aparición de grietas por fenómenos de fatiga [20,21] y a su consiguiente fallo.

Algunos autores han propuesto modificar la composición del cemento óseo para aumentar su tenacidad, por ejemplo mediante la incorporación de nanotubos de TiO₂-SrO [22] consiguiendo mejoras de un 20% en la tenacidad a la fractura del material y de un 40% en la resistencia a flexión.

Los objetivos principales de este trabajo son la búsqueda de una disminución de la temperatura máxima de curado, así como un aumento de la tenacidad del material mediante la adición de diferentes tipos de nanocargas.

2. METODO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

2.1.1. Cemento Base

Para la realización de los ensayos se ha elaborado en el laboratorio un cemento óseo acrílico en lugar de optar por la utilización de uno comercial, para ello se han analizado las formulaciones de los cementos de las principales casas comerciales y se ha consultado bibliografía de diversos autores.

Con objeto de optimizar la formulación del cemento, hasta obtener uno con propiedades similares a las que se pueden obtener en un cemento comercial, se han probado diferentes formulaciones, empleando distintos tipos de radiopacos (óxido de circonio o sulfato de bario), polimetilmetacrilato de metilo de diferentes características y tamaño de partícula o por ejemplo, diferentes proporciones de iniciador y activador. Finalmente, la formulación utilizada se muestra en la Tabla 1.

Para asegurar una menor dispersión en los resultados obtenidos, se ha fijado un protocolo de preparación de los cementos con el fin de minimizar la introducción de errores derivados de la fabricación del cemento:

- La preparación de la mezcla del polvo se realizará por lotes, preparando toda la mezcla que se vaya a utilizar en la preparación de los ensayos de un determinado tipo, en vez de prepararla cada vez que se realicen probetas. De esta forma, al preparar cantidades mayores se pretende disminuir errores de pesada y aumentar la homogeneización en la formulación base.
- Previa a la preparación de la mezcla en polvo, se desecará el BaSO₄ en el horno a 100°C durante 24 horas y posteriormente se enfriará en un desecador durante otras 24 horas.
- Una vez preparada la mezcla de la parte en polvo del cemento, se almacenará en botes herméticos y se agitará cada vez que se vaya a utilizar.
- Cada vez que se vayan a fabricar probetas, y partiendo del cemento base ya preparado, se realizarán mezclas de 40g de polvo con la cantidad correspondiente de líquido.
- La dispersión de la nanocarga en la parte líquida será preparada instantes antes de su utilización.
- La mezcla se realizará a temperatura ambiente, registrando la humedad y temperatura en el laboratorio en el momento de la preparación.
- La mezcla del polvo con el líquido se hará mediante agitación mecánica a 500 rpm, agitando durante 1 minuto y medio.
- Pasado este tiempo, el cemento estará listo para la preparación de las probetas o para la realización de los ensayos.

- Para cada grupo de trabajo se realizarán 3 lotes. En el caso de los ensayos mecánicos, se prepararán 5 probetas para cada uno de los 3 lotes, contando con un total de 15 probetas ensayadas para cada condición.
- Las probetas de los ensayos mecánicos se dejarán curando en el molde una hora, y posteriormente se almacenarán, ensayándose una semana después de su preparación.

Tabla 1. Formulación del cemento óseo [23]

	Constituyente	Función	Masa (g)
Polvo	Colacryl B866® Polimetil metacrilato (PMMA)	Polímero prepolimerizado	35,54
	Sulfato de Bario (BaSO ₄)	Radio opaco	3,64
	Peróxido de Benzoilo (BPO)	Iniciador	0,82
Líquido	Metil Metacrilato (MMA)	Monómero	18,22
	Dimetil paratoluidina (DmpT)	Activador	0,15

En la Figura 1 se puede observar como al seguir el protocolo descrito, las probetas obtenidas presentan un aspecto más uniforme.



Figura 1. Probetas de cemento óseo base preparadas antes de seguir el protocolo descrito (probetas de la derecha) y tras el protocolo descrito (probetas de la izquierda)

2.1.2. Cargas

Nanotubos de carbono

Uno de los materiales empleados en este estudio son los nanotubos de carbono. En concreto se han utilizado nanotubos de carbono multicapa (MWCNT): Nanocyl® - 7000 series (Nanocyl, Bélgica).

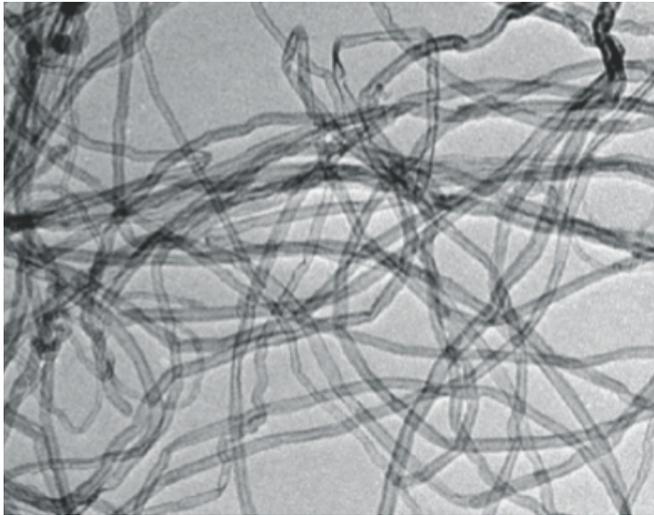


Figura 2. Nanotubos de carbono Nanocyl-7000.

En la Tabla 2 se muestran las características técnicas del producto.

Tabla 2. Características nanotubos Nanocyl-7000 [24]

Property	Unit	Value	Method of Measurement
Average diameter	nanometers	9.5	TEM
Average Length	microns	1.5	TEM
Carbon Purify	%	90	TGA
Metal Oxide (impurity)	%	10	TGA
Amorphus Carbon & Carbon Shells (impurity)	%	Not detectable	HRTEM
Surface Area	m ² /g	250-300	BET

Para asegurar una buena homogeneidad de la mezcla se decidió dispersar los nanotubos de la siguiente manera:

A la formulación del cemento base se le adicionan diferentes cargas de nanotubos comprendidas entre 0 y 1% en masa, respecto a la composición de la parte en polvo del cemento. La dispersión de los nanotubos se realiza en el Metacrilato de metilo (MMA) mediante un sonicador ultrasónico Digital Sonifier® 450 (Branson Ultrasonics, EEUU) como el que se muestra en la Figura 3.

En un vaso de precipitados de 50 ml se añade el MMA y los nanotubos, sumergiendo la punta del sonicador en el líquido hasta aproximadamente unos 3 mm del fondo del vaso. La sonicación se hace a una amplitud del 10% y



Figura 3. Equipo de sonicación utilizado en la dispersión de los nanotubos de carbono

realizando pulsos de 30 segundos con 10 segundos de parada entre ellos. Durante la dispersión, se controla la temperatura de la mezcla con un termopar. Si tras la dispersión, la temperatura de la misma aumenta en exceso, es necesario enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente, antes de realizar la mezcla.

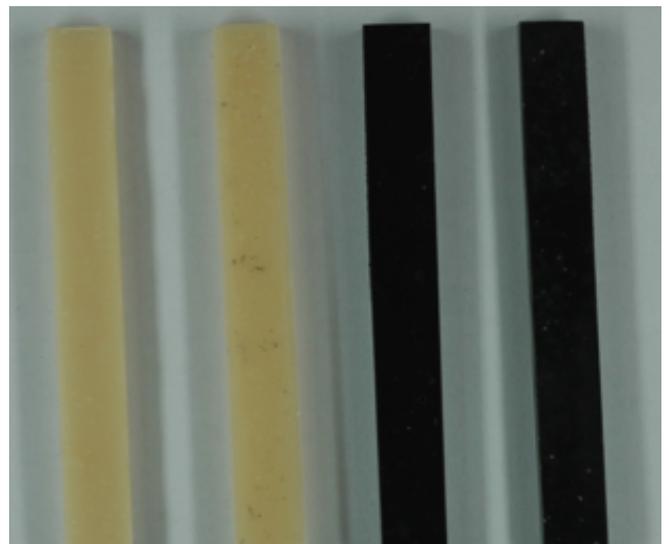


Figura 4. Probetas para ensayos de flexión del cemento base sin ningún tipo de carga (probetas de la izquierda), y probetas de cemento con un 0,5% de carga de nanotubos de carbono (probetas de la derecha).

Copolímeros en bloque (Nanostrength®)

Además de los nanotubos de carbono se optó por modificar la formulación del cemento base mediante la adición de diferentes cantidades de un modificador de la tenacidad, Nanostrength® (NS)(Arkema, Francia). Este producto son unos copolímeros en bloque acrílicos, funcionalizados y sin funcionalizar. Se ha optado por realizar pruebas con 2 tipos diferentes de copolímero en bloque: Nanostrength M52 (NS-M52) y Nanostrength M52N (NS-M52N).

El NS-M52 se trata de un copolímero acrílico en bloque simétrico constituido de un bloque central de poli(butilacrilato) y dos bloques laterales de polimetacrilato de metilo, PMMA-bloc-PbuA-bloc-PMMA, cuyas características técnicas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Características Nanostrength® M52 [25]

Property	Method	Unit	Typical value ⁽¹⁾
Aspect	Visual		White powder
Rubber content			Medium
Polarity			Standard
EEW	ISO 3001	g/Eq	0
Viscosity at 10% in DGEBA LY556 at 80° C	Rheometer	mPa.s	560
MFI	190° C, 2.16 kg		5
Thermal stability	TGA under N ₂	°C	>300°C

(1) Data not intended for specification purposes

El NS-M52N, es el mismo copolímero pero funcionalizado, lo que le proporciona un aumento de su polaridad, sus características se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4. Características Nanostrength® M52N [26]

Property	Method	Unit	Typical value ⁽¹⁾
Aspect	Visual		Yellowish powder
Rubber content			Medium
Polarity			High
EEW	ISO 3001	g/Eq	0
Viscosity at 10% in DGEBA LY556 at 80° C	Rheometer	mPa.s	560
MFI	190° C, 2.16 kg		4
Thermal stability	TGA under N ₂	°C	>300°C

Se han adicionado cargas comprendidas entre un 1% y un 10% en masa respecto a la formulación de polvo. La dispersión se realizará siguiendo el mismo procedimiento seguido con los nanotubos de carbono.

Finalmente, en la Tabla 5 se muestra un resumen de los diferentes grupos de trabajo para los tipos de aditivos seleccionados.

Tabla 5. Resumen de los grupos de trabajo objeto de estudio

	Porcentajes (% p/p)
Blanco	0 (Cemento Base)
MWCT	0,1 - 0,5 - 1
NS-M52	1 - 5 - 7 - 10
NS-M52N	1 - 5 - 7 - 10

2.2. ENSAYOS, ÚTILES Y PROBETAS

A continuación se describirán los ensayos a realizar para la caracterización tanto mecánica como térmica, así como la preparación de útiles y probetas necesarios para el desarrollo de los mismos.

2.2.1. Ensayos de flexión

Para la determinación de la resistencia a flexión y el módulo de flexión de cada uno de los grupos de trabajo se realizarán ensayos de flexión en 3 puntos conforme a la norma de materiales poliméricos UNE-EN ISO 178 [27]. El equipo utilizado para la realización de los ensayos es una Máquina Universal de Ensayos IBTH/500 (Ibertest, España) con un puente de flexión, a una velocidad de ensayo de 1 mm/min. Las dimensiones recomendadas para las probetas, según la norma son: longitud, l: 80 ± 2 mm, ancho, b: 10 ± 0,2 mm y espesor, h: 4 ± 0,2 mm.

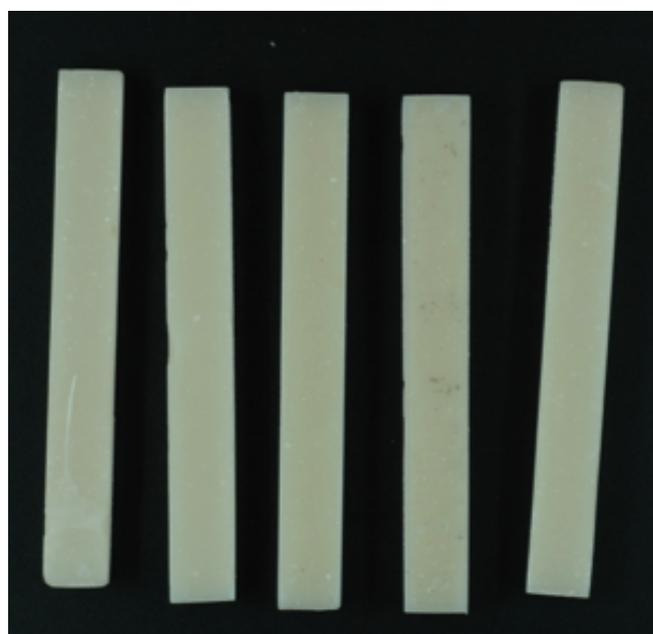


Figura 5. Probetas de cemento base para la realización de los ensayos a flexión.

Para la fabricación de las probetas, se han preparado moldes de silicona, Figura 6, utilizando unos modelos de las dimensiones requeridas.



Figura 6. Moldes de silicona fabricados para preparar las probetas de los ensayos de flexión.

Una vez preparada la mezcla del cemento, se vierte en los moldes, se tapan con una plancha de teflón, y se aplica una fuerza de 100 N. Se dejan curar en estas condiciones durante 1 hora antes de retirar las probetas del molde. Los ensayos se realizan una semana después de la preparación de las probetas.

2.2.2. Ensayos de compresión

La realización de los ensayos de compresión se ha llevado a cabo según la norma de cementos óseos ISO 5833 [28]. El equipo utilizado ha sido una Máquina de Ensayos Universal ELIB 20W (Ibertest, España) utilizando unos platos de compresión. Las probetas utilizadas para los ensayos son cilindros de diámetro y altura según la norma: diámetro: $6 \pm 0,1$ mm, y altura: $12 \pm 0,1$ mm.

Para la preparación de estas probetas se ha fabricado un molde de teflón siguiendo las especificaciones de la norma.

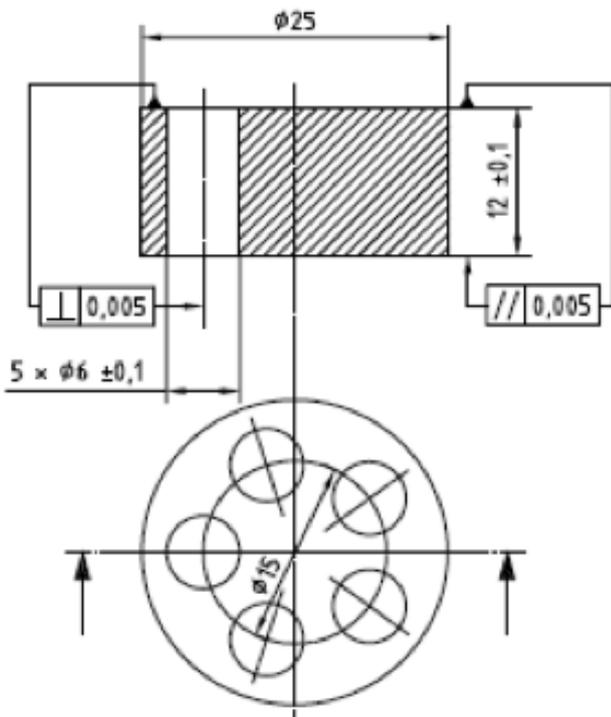


Figura 7. Dimensiones y esquema del molde para la fabricación de los ensayos de compresión especificado en la norma.



Figura 8. Útiles de teflón para la fabricación de probetas para los ensayos de compresión.

Los ensayos se han realizado a una velocidad de desplazamiento constante de 20 mm/min.

Al no producirse la rotura de los cilindros, los datos se evalúan para un valor de deformación en compresión de 7 mm, determinándose la tensión de fluencia tal y como se indica en la norma.

2.2.3. Ensayos de fractura

Para el estudio de la tenacidad a la fractura se han determinado los valores de GIC (Energía de fractura) y KIC (Factor de intensidad de tensiones) mediante la norma ASTM D5045-99 [29]. Para ello se empleó el método SENB (Single Edge Notched Bend). Las probetas utilizadas tienen las siguientes dimensiones siguiendo las condiciones impuestas en la norma: longitud, L: 61,6 mm, altura, w: 14 mm, anchura, B: 7 mm.

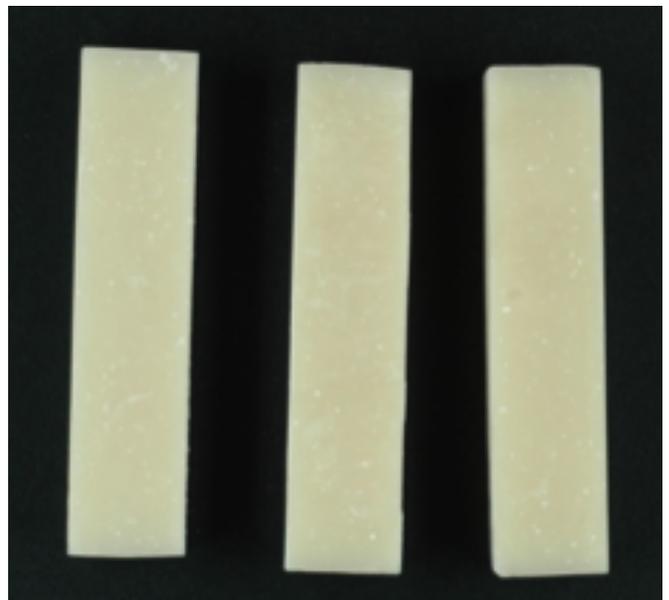


Figura 9. Probetas de cemento base para la realización de los ensayos de fractura antes de realizarles la entalla y la grieta inicial.

Una vez preparadas las probetas, y antes de realizar el ensayo es necesario hacerles una entalla y una pregrieta inicial en la zona central, sus dimensiones vienen marcadas por la norma, por las propiedades del material y por las dimensiones generales de la probeta.

Una vez preparadas, se ensayaron mediante un ensayo de flexión en 3 puntos registrando la evolución de la fuerza con la deformación.

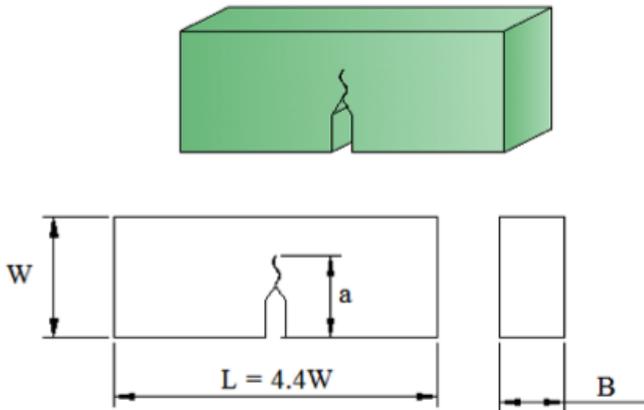


Figura 10. Esquema de una probeta SENB para el estudio de la tenacidad del material.

2.2.4. Determinación de la curva de curado

En la determinación de la curva de curado (evolución de la temperatura con el tiempo), se ha seguido el procedimiento descrito en la norma ISO 5833. Para llevar a cabo el ensayo se ha preparado un útil de polietileno siguiendo las especificaciones de la norma, midiendo la temperatura con un termopar tipo K y registrando los valores de temperatura frente al tiempo con ayuda de un registrador.

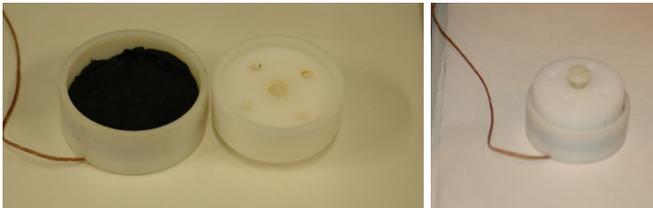


Figura 11. Útil para realizar los ensayos de estudio de la temperatura y la curva de curado.

Tras el ensayo se evalúa la temperatura máxima alcanzada durante el curado y el tiempo de fijación. El tiempo de fijación (t_{set}) está relacionado con el momento en que comienza a curar y a endurecer el cemento, existiendo por lo tanto una relación directa con el tiempo de manejo del mismo.

El tiempo de fijación se estima como el tiempo al que tiene lugar la temperatura de fijación (T_{set}), la cual viene definida por la siguiente expresión:

$$T_{set} = \frac{T_{máxima} + T_{ambiente}}{2}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. NANOTUBOS DE CARBONO (MWCNT)

A continuación se muestran los resultados de los ensayos realizados tanto para el cemento base como para el mismo con los diferentes porcentajes de MWCNT empleados en este estudio.

3.1.1 Ensayos mecánicos

En la Figura 12 se muestran los resultados obtenidos de tensión de rotura a flexión media para cada uno de los grupos de trabajo de cemento cargado con MWCNT, así como la desviación típica de los valores obtenidos.

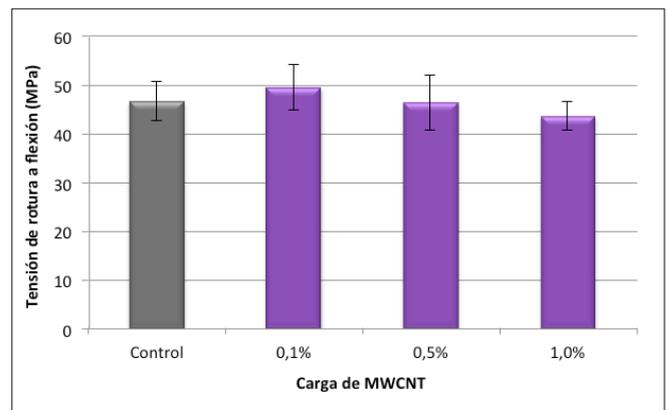


Figura 12. Resistencia a la flexión del cemento óseo cargado con diferentes cantidades de MWCNT.

Por lo general no se encuentran variaciones significativas en la resistencia a flexión del cemento al adicionarle los MWCNT. No obstante parece apreciarse un ligero incremento con un 0,1 % de carga, dicha mejora no puede considerarse importante si se tiene en cuenta la dispersión de resultados obtenida ($46,68 \pm 3,99$ MPa el cemento base respecto a $49,48 \pm 4,6$ MPa el cemento con un 0,1% de MWCNT).

Los valores obtenidos en la resistencia a flexión coinciden para un 0,1% y para un 1% con los obtenidos por Ormsby et al. [19] en sus estudios, donde también obtuvieron los mejores comportamientos a flexión para una carga de 0,1%. Los valores obtenidos por Marrs et al. [15] fueron ligeramente superiores, obteniendo tensiones de entre 80,3 y 90,6 MPa para cargas de entre 0% y 10%. No obstante, sus resultados muestran un comportamiento similar en relación con un aumento de la tensión para valores de 0,5% y una considerable disminución para el 1% de carga, obteniendo, en su caso, el valor más alto para un 2%. Ambos autores atribuyen este efecto negativo, que se produce en algunos casos sobre las propiedades mecánicas al aumentar la carga, a la mala dispersión de los MWCNT formando aglomeraciones en la matriz del cemento dando lugar a puntos de concentración de ten-

siones que actúan como mecanismo de fallo prematuro del cemento cuando se le somete a carga.

Los valores del módulo de elasticidad a flexión obtenido en los ensayos se representan en la Figura 13. El incremento en el módulo de elasticidad con respecto al grupo control sigue un comportamiento lógico si se tiene en cuenta que los nanotubos de carbono tienen una elevada rigidez aumentando con ello el módulo del material, no obstante, cabe destacar que no se observa un aumento del mismo con el porcentaje de carga.

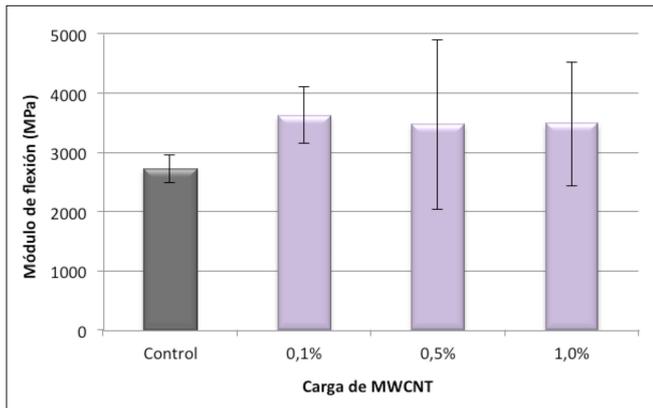


Figura 13. Módulo de elasticidad a flexión del cemento con diferentes cargas de MWCNT.

Marrs et al. obtuvieron incrementos significativos en el módulo de flexión al adicionarle al cemento cargas de hasta el 10% de nanotubos, obteniendo valores de entre 3400 y 4220 MPa. Los valores obtenidos para las cargas de 0,5% y 1% coinciden con los resultados de este estudio.

En cambio, en los estudios de Ormsby et al. se puede apreciar como tiene lugar un ligero incremento en el módulo para un 0,1% de carga, con valores muy similares a los obtenidos en este trabajo, pero a continuación tiene lugar una disminución significativa para valores mayores de carga. Dunne et al. [30] consideran como causa de dicho decremento en el módulo a la aglomeración de los nanotubos en la matriz polimérica afectando negativamente al mismo. Un mecanismo similar podría ser la causa de tan solo obtener ligeros incrementos en el módulo para valores de 0,1% y de la posterior disminución en los valores del mismo al aumentar la carga de MWCNT.

Los resultados de los ensayos de compresión se muestran en la Figura 14. Teniendo en cuenta las desviaciones de los resultados de los ensayos realizados y los valores medios de tensión de rotura, no parece producirse una variación significativa en la resistencia a compresión del material al adicionarle los MWCNT. Al igual que en el caso de los resultados de flexión, tan solo se aprecia una ligera mejora de la resistencia, en este caso para el grupo cargado con un 0,5% ($113,2 \pm 23,25$ MPa para el grupo control frente a $121,37 \pm 5,83$ MPa el grupo con 0,5% de MWCNT).

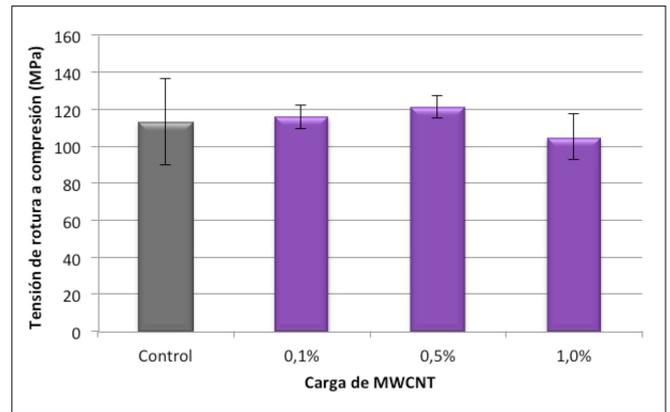


Figura 14. Resistencia a la compresión del cemento óseo cargado con diferentes cantidades de MWCNT.

Los datos y resultados obtenidos están de acuerdo con estudios realizados por otros autores. Nien y Huang [31] adicionaron a un cemento óseo comercial cargas de nanotubos de pared múltiple en porcentajes de entre 0,1% y 0,75% respecto a la cantidad de líquido (0,05% y 0,37% respecto a la parte en polvo) realizando ensayos de tracción, compresión y fatiga. Los resultados que obtuvieron en relación a la resistencia del cemento a compresión mostraron valores del orden a los obtenidos en este estudio, con valores de entre 105 y 130 MPa aproximadamente, obteniendo incrementos de hasta cerca del 20% en la resistencia a compresión del cemento base.

Por otro lado, Ormsby et al. [19] obtuvieron también mejoras en la resistencia de los valores a compresión para cargas de entre 0,1% y 1% de MWCNT, aun que los valores obtenidos en general para la tensión a compresión son menores que los obtenidos en este estudio (Entre 59.8 y 109 MPa).

En general podría decirse que la adición de nanotubos de carbono al cemento óseo no parece influenciar de manera negativa a su resistencia mecánica, tanto a compresión como a flexión, incluso pudiendo observarse ligeras mejoras para cargas de entre 0,1% y 0,5% con respecto al grupo control.

3.1.2. Ensayos de fractura

Los resultados de los ensayos de fractura llevados a cabo (Figura 15) no muestran variaciones significativas en la tenacidad a la fractura del material al adicionarle los nanotubos de carbono con respecto al cemento base. Al igual que pasaba con el caso de las propiedades mecánicas estudiadas, parece producirse un incremento muy sutil en el valor de la tenacidad para los grupos cargados con 0,1% y 0,5% ($1,256 \pm 0,028$ MPa·m^{1/2} para el grupo control frente a $1,339 \pm 0,074$ MPa·m^{1/2} para el grupo con un 0,5% de carga) y una disminución para un 1%, que de nuevo, como en el resto de las propiedades mecánicas estudiadas, podría atribuirse al efecto negativo de las aglomeraciones de nanotubos dentro de la matriz polimérica generando puntos de iniciación de grietas.

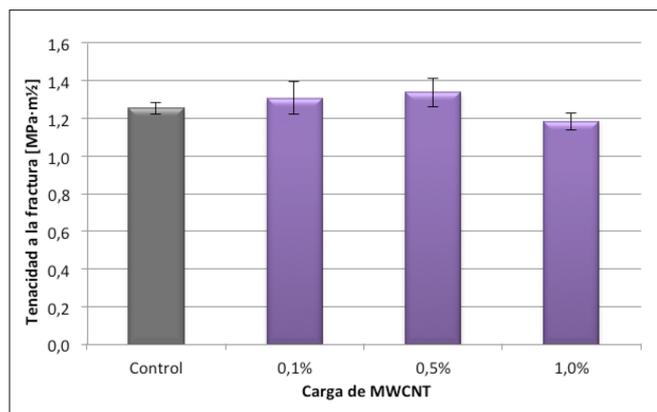


Figura 15. Tenacidad a la fractura del cemento óseo base y de los diferentes grupos cargados con MWCNT.

Los valores de la tenacidad a la fractura del cemento obtenidos son del orden de magnitud a los obtenidos por otros autores. Ormsby et al. [19] realizaron ensayos mediante la técnica CNSR (chevron-notched short rod) y los valores de tenacidad a la fractura, comprendidos entre 1,25 y 1,5 MPa·m^{1/2}, para cargas de entre 0,1% y 1% están en torno a los resultados obtenidos en este estudio mediante la técnica SENB, además de obtenerse un comportamiento similar en la variación de la tenacidad con respecto a la cantidad de MWCNT.

3.1.3. Caracterización térmica

Se han estudiado las curvas de curado, tanto para el cemento base sin ninguna carga, como para el cemento con diferentes cargas de MWCNT, determinándose la temperatura máxima (T_{max}) que se obtiene durante el proceso de curado y el tiempo de fijación (t_{set}).

Los resultados obtenidos muestran una clara influencia en la temperatura máxima y en el tiempo de curado con la adición de nanotubos (Figura 16 y Figura 17), observándose una relación directa entre la cantidad de nanotubos que contiene el cemento y la disminución de la temperatura máxima, existiendo a su vez una relación directa entre dicha disminución de temperatura y un aumento considerable en el t_{set} .

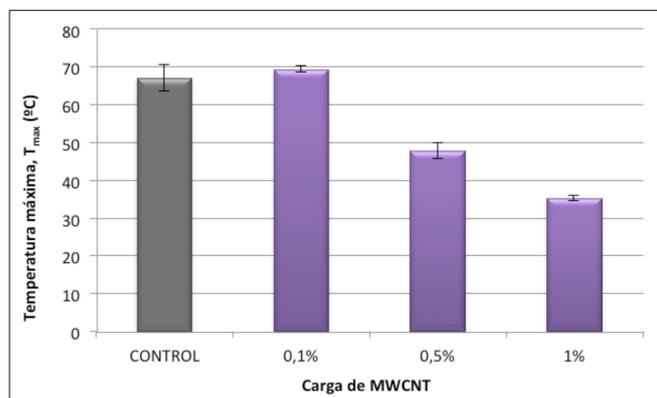


Figura 16. Temperaturas máximas alcanzadas durante el curado del cemento óseo para los diferentes grupos de trabajo.

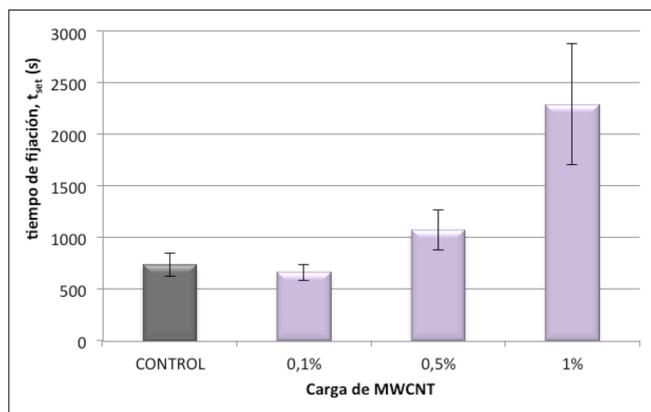


Figura 17. Temperatura set de cada uno de los grupos de trabajo.

El grupo control presenta una temperatura máxima de $67,2 \pm 3,4$ °C y un tiempo de fijación de 734 ± 111 s (aproximadamente unos 12 minutos) al adicionarle un 0,1% el comportamiento del cemento es muy similar al del grupo control. Con un 0,5% de carga la T_{max} puede llegar a reducirse en casi unos 20°C ($47,9 \pm 2,1$ °C) y el t_{set} aumentar unos 5 minutos (1071 ± 190 s). Es importante destacar que hay que establecer una situación de compromiso entre la disminución de la temperatura máxima, que disminuye los importantes daños causados por la necrosis térmica, y el aumento del tiempo set, ya que un tiempo elevado puede comprometer la técnica quirúrgica debido a que durante este tiempo es crítico mantener la alineación adecuada de la prótesis.

En el caso del 1% de carga la T_{max} disminuye casi en un 50% respecto a la del cemento base, pero en contrapartida el t_{set} es muy superior, de aproximadamente unos 38 minutos (2296 ± 586 s).

Este comportamiento ha sido comprobado por otros autores, Ormsby et al. [23] observaron que la adición de MWCNT influye en la disipación del calor producido durante la polimerización del cemento, y que dicha disipación es mayor cuanto mayor es la cantidad añadida, actuando los nanotubos de carbono como un pozo térmico debido a su elevada conductividad térmica ayudando de esta forma a la disipación del calor producido. Dunne et al. [30] proponen, aun que no lo comprueban con resultados experimentales, que por lo tanto la adición de MWCNT debería conllevar un aumento de la conductividad térmica del cemento, además de alterar de alguna forma las cinéticas de la reacción de polimerización justificando con ello el incremento en los tiempos de curado al aumentar la carga de nanotubos.

Resultados similares en cuanto a la modificación en la exotermia de la reacción de polimerización fueron obtenidos también por otros autores al añadirle al cemento fibras de carbono [32] u otro tipo de aditivos basados en el carbono. Gonçalves et al. [33] adicionaron al cemento óxido de grafeno (GO) viendo como también se veían afectadas sus características térmicas y proponiendo que

el GO podía actuar como un bloqueador de radicales libres interfiriendo en la polimerización radicalaria que tiene lugar durante el curado del cemento.

3.2. COPOLÍMEROS EN BLOQUE

A continuación se muestran los resultados de los ensayos mecánicos y de la determinación de las curvas de curado obtenidos para el cemento óseo cargado con diferentes cargas de Nanostrength M52 (NS-M52) y Nanostrength M52N (NS-M52N).

3.2.1. Ensayos mecánicos

En la Figura 18 se representan los valores medios de la resistencia a flexión así como las desviaciones de los mismos para el NS-M52 y el NS-M52N en función de la carga adicionada al cemento base.

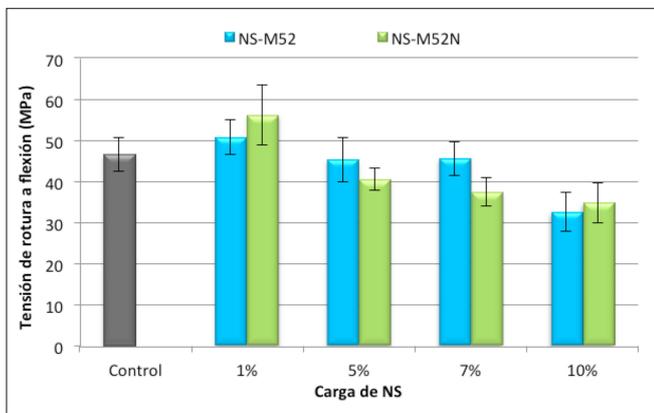


Figura 18. Resistencia a flexión del cemento cargado con diferentes cantidades de Nanostrength M52 y M52.

En el caso de ambos tipos de copolímero en bloque (NS) se ha obtenido un comportamiento similar, parece que con un 1% de carga se produce una ligera mejora con respecto al grupo control (46,68 ± 3,99 MPa el grupo control frente a 50,79 ± 4,22 MPa para el grupo con un 1% de NS-M52 y 56,09 ± 7,27 MPa para el grupo con 1% de NS-M52N). Para cargas mayores se aprecia una tendencia a disminuir la tensión de rotura con el aumento de la carga, especialmente para el grupo con un 10% donde la resistencia es considerablemente inferior a la del grupo control.

Los valores del módulo elástico a flexión no muestran diferencias significativas con respecto al grupo control. Estos resultados se encuentran en contraposición con lo esperado debido a que el NS se considera como una carga elastomérica por lo que cabría esperar una disminución del módulo con la adición de dicha carga, pero las reducciones obtenidas no pueden considerarse importantes, incluso en el caso del M52N se ve un incremento muy acusado no pudiendo relacionarse ni con la adición de la carga, ni con los resultados obtenidos en la resistencia a flexión.

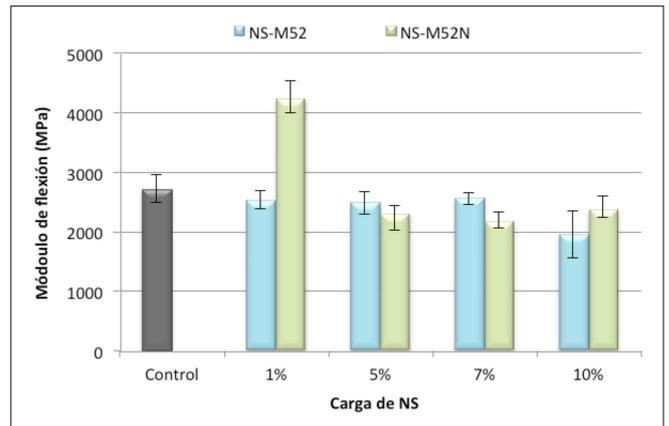


Figura 19. Módulo elástico a flexión del cemento óseo con diferentes cargas de los dos tipos de Nanostrength estudiados.

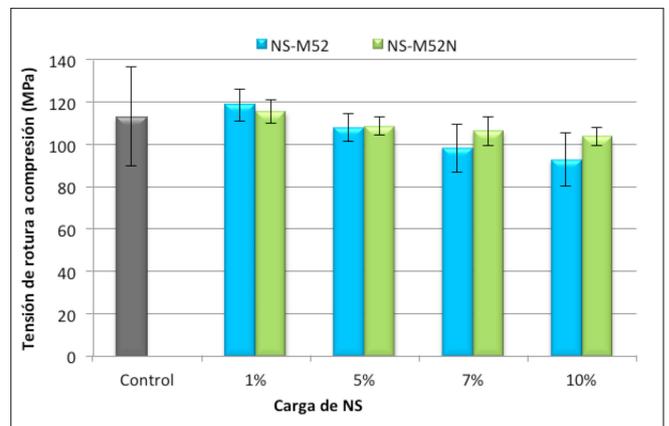


Figura 20. Resistencia a compresión del cemento óseo cargado con diferentes cantidades de los dos tipos de Nanostrength estudiados.

La tendencia observada en la resistencia a compresión (Figura 20) es similar a la obtenida en los ensayos de flexión. A pesar de no existir diferencias significativas en la resistencia con respecto al grupo control al añadirle la carga para ninguno de los dos tipos de NS, parece apreciarse una ligera tendencia a mejorar para el 1% disminuyendo la tensión con la proporción de copolímero en bloque añadida.

3.2.2. Ensayos de fractura

En la Figura 21 se muestran los resultados obtenidos de tenacidad de fractura del cemento base y del mismo con diferentes cantidades de NS-M52. No parecen apreciarse diferencias significativas en los valores de tenacidad con respecto al grupo control. Si que se puede apreciar una disminución significativa para una carga de un 10%. Estos resultados no son los esperados si se tienen en cuenta el efecto que otros autores han comprobado que tiene la adición de los copolímeros en bloque (NS) en otros materiales tales como resinas Epoxi.

Barsotti et al. [34] consiguieron duplicar los valores de tenacidad de una resina epoxi pasando de 0,88 MPa·m^{1/2}

para la resina ha valores de $1,82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para la resina con un 10% de NS-M52N. Un efecto similar obtuvieron en sus estudios Chen J. et al [35] con respecto a la modificación de la tenacidad al añadir diferentes tipos de NS a otra resina epoxi, aumentando en todos los casos la tenacidad a la fractura al aumentar el porcentaje de NS.

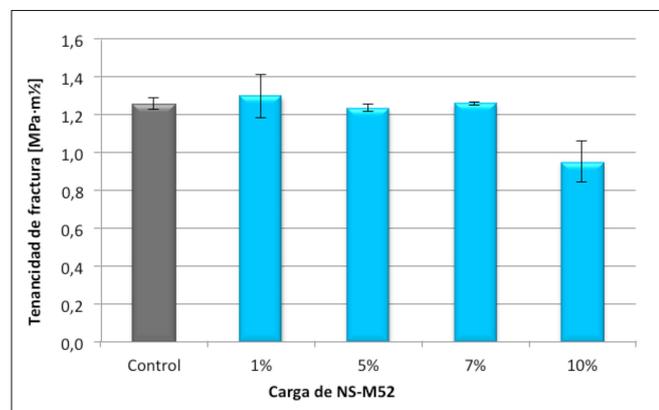


Figura 21. Tenacidad a la fractura para diferentes cantidades de NS-M52 añadidas al cemento base.

3.2.3. Curvas de curado

En la Figura 22 y la Figura 23 se muestran respectivamente la temperatura máxima (T_{max}) y el tiempo de fijación (t_{set}) para los distintos porcentajes y tipos de copolímeros en bloque utilizados.

De forma generalizada parece que la adición de NS al cemento provoca un aumento de su temperatura máxima de curado, especialmente se aprecia un incremento significativo de la misma para concentraciones mayores del 5%. Para cantidades del 1% los valores no parecen mostrar un efecto significativo sobre la T_{max} .

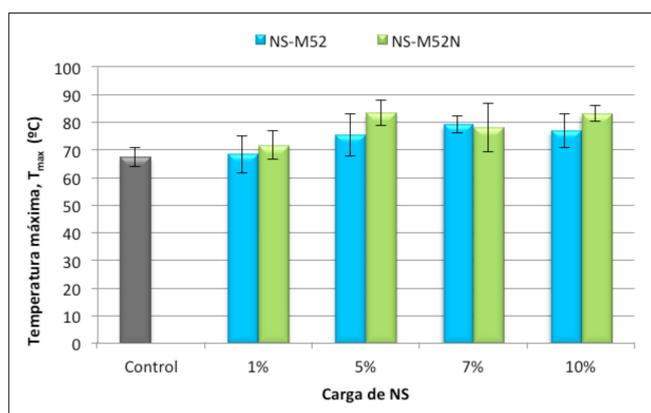


Figura 22. Temperatura máxima de curado del cemento óseo con diferentes cargas de M52 y M52N.

En relación al t_{set} , se puede comprobar como en todos los casos la adición del NS produce una disminución significativa en el tiempo de fijación del cemento, aun que no parece encontrarse una relación entre dicha disminución del t_{set} y la cantidad de NS adicionada.

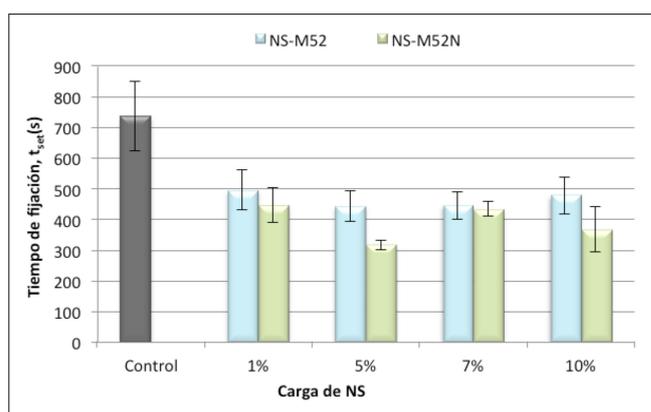


Figura 23. Tiempo set del cemento óseo con diferentes cargas de M52 y M52N.

4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos muestran como la adición de nanotubos de carbono afecta al proceso de curado del cemento, disminuyendo la temperatura máxima alcanzada durante el mismo pero aumentando su tiempo de polimerización, siendo importante encontrar una situación de compromiso que disminuya la temperatura de curado y elimine el riesgo de necrosis térmica pero sin alargar excesivamente el tiempo de curado que podría comprometer al éxito de la técnica quirúrgica.
- Además se ha observado que dicha adición de nanotubos no compromete las propiedades mecánicas del cemento óseo, incluso puede que ayude a mejorarlas ligeramente para el caso de cargas de 0,1% y 0,5%.
- En el caso de la adición de Nanostrength parece que la misma no afecta de forma significativa a las propiedades mecánicas del material, notando una ligera mejora para un 1% de carga tanto en el caso del M52 como en el del M52N.
- La temperatura de curado del cemento se ve incrementada con la adición del Nanostrength para cargas mayores del 1%. Observándose para todos los casos una disminución en el tiempo de curado del cemento.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Elvira C, Vazquez B, San Román J, Levenfeld B, Ginebra P, Gil X et al. Acrylic bone cements incorporating polymeric active components derived from salicylic acid: curing parameters and properties. *Journal of materials science: Materials in medicine* 1998; 9: 679-685.
2. Eichmiller F.C, Giuseppetti A.A. Reinforcement of a self-setting calcium phosphate cement with different fibres. *J. Biomed. Mater. Res.* 2000; 52:107-114.
3. Khaled S.M.Z, Charpentier P.A, Rizkalla A.S. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-based experimental bone cements reinforced with TiO₂-SrO nanotubes. *Acta Biomaterialia* 2010; 6:3178 – 3186.
4. Lewis G, Properties of acrylic bone cement: state of the art review. *Journal of Biomedical Materials Research* 1997; 38(2): 155-182.
5. Lee A.J.C. The time-dependent properties of polymethylmethacrylate bone cements: the interaction of shape of femoral stems, surface finish and bone cement. Learmonth I.D (ed). *Interfaces in total hip arthroplasty*. London: Springer – Verlag Ltd 2000. P. 11-19.
6. Weeb J.C.J, Spencer R.F. The role of polymethylmethacrylate bone cement in modern orthopedic surgery. *The Journal of bone and joint surgery (Br)* 2007; 89(B):851 – 857.
7. Zhu Y.H, Chiu K.Y, Tang W.M. *Polyethylene wear and osteolysis in total hip arthroplasty*. *Journal of Orthopaedic Surgery*, 2001, 9: 91-99.
8. Huang K, Yan J.J, Lin R.M. Histopathologic findings of retrieved specimens of vertebroplasty with polymethylmethacrylate cement-case control study. *Spine* 2005, 30(19): E585-E588.
9. Zimmerli W, Trampuz A, Ochsner PE. Prosthetic joint infections. *N Engl J Med.* 2004; 351(16):1645-54.
10. Bozic KJ, Kurtz SM, Lau E, Ong K, Chiu V, Vail TP, et al. The epidemiology of revision total knee arthroplasty in the United States. *Clin Orthop Relat Res.* 2010; 468(1):45-51.
11. Lewis G, Xu J, Madigan S, Towler MR, Influence of strontia on various properties of Surgical Simplex® P acrylic bone cement and experimental variants, *Acta Biomaterialia* 2007; 3(6): 970-979 .
12. Gomoll AH, Fitz W, Scott RD, Thornhill TS, Bellare A. Nanoparticulate fillers improve the mechanical strength of bone cement. *Acta Orthopaedica* 2008;79:421-427.

13. Janet Hill, John Orr, Nicholas Dunne, In vitro study investigating the mechanical properties of acrylic bone cement containing calcium carbonate nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Med* 2008, 19: 3327-3333.
14. Andrews R, Jacques D, Qian DL, Rantell T. Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. *Accounts of Chemical Research* 2002, 35(12): 1008-1017.
15. Marrs B, Andrews R, Rantell T, Pienkowski, D A. Augmentación de acrylic bone cement with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2006, 77(A): 269-276.
16. Ormsby R, MacNally T, Mitchell CA, Dunne N. Incorporation of Multiwall Carbon Nanotubes to Acrylic Based Bone Cements: Effects on Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Mechanical Behaviour of Biomaterials* 2010, 3(2): 136-145.
17. Marrs B, Andrews R, Pienkowski D. Multiwall carbon nanotubes enhance the fatigue performance of physiologically maintained methyl methacrylate-styrene copolymer. *Carbon* 2007, 45: 2098-2104.
18. Dunne NJ, Orr JF. Curing characteristics of acrylic bone cement. *Journal of Material Science* 2002, 13(1): 17-22.
19. Ormsby R, MacNally T, Mitchell CA, Dunne N. Influence of Multiwall Carbon Nanotubes functionality and loading on mechanical properties of PMMA/MWCNT bone cements. *Journal of Mechanical Biomaterial Science-Materials in Medicine* 2010, 21(8): 2287-2292.
20. Murphy, B. P. and Prendergast, P. J. On the magnitude and variability of the fatigue strength of acrylic bone cement. *International Journal of Fatigue* 2000; 22(10): 855-864.
21. Murphy, B. P. and Prendergast, P. J. The relationship between stress, porosity, and nonlinear damage accumulation in acrylic bone cement. *Journal of Biomedical Materials Research* 2002; 59(4): 646-654.
22. S.M.Z. Khaled, Paul A. Charpentier, Amis S. Rizkalla, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) based experimental bone cements reinforced with TiO₂ – SrO nanotubes. *Acta Biomaterialia* 2010, 6: 3178-3186.
23. R. Ormsby, T. McNally, C. Mitchell, P. Halley, D. Martin, T. Nicholson, N. Dunne. Effect of MWCNT addition on the thermal and rheological properties of polymethyl methacrylate bone cement. *CARBON*, 2011, 49: 2893 – 2904.
24. Hoja técnica Nanocyl® 7000 series Datasheet Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes. Nanocyl (2007).
25. Technical Data sheet. Nanostrength M52®. Arkema (2011)
26. Technical Data sheet. Nanostrength M52N®. Arkema (2011)
27. Norma UNE-EN ISO 178: Plásticos. Determinación de las propiedades a flexión (2003).
28. Norma ISO 5833: Implants for surgery – Acrylic resin cement. (2002).
29. Norma ASTM D5045-99: Standard Test Methods for Plain-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials (1999).
30. Dunne N, Ormsby R. MWCNT Used in Orthopaedic Bone Cements.. Mohammad Naraghi (Ed). *Carbon nanotubes – Growth and Applications*. InTech 2011. Chapter 14. pp 337-392.
31. Y.H. Nien, C. Huang, The mechanical study of acrylic bone cement reinforced with carbon nanotube, *Materials Science and Engineering*, 2010, 169: 134 – 137.
32. Saha S, Pal S. Mechanical characterization of commercially made carbonfibre-reinforced polymethylmethacrylate. *Journal of Biomaterials Research* 1986; 20(6): 817-826.
33. Gonçalves G, Cruz S, Grácio J, Marques P, Ramírez-Santillan C, Portolés M.T et al. New bioactive PMMA-Hydroxyapatite based bone cement reinforced with graphene oxide. *Graphene* 2012, Abril 10-13, Bruselas, Belgica.
34. Barsotti R, Fine T, Inoubli R, Gerard P, Schmindt S, Navarro C. et al. Nanostrength® Block Copolymers for Epoxy Toughening. Meeting of the Thermoset Resin Formulators Association, Chicago, Illinois, September 15, 2008.
35. Chen J, Taylor A.C. Mechanical and fracture behavior of triblock copolymer-modified high crosslink density epoxy. 35th Annual Meeting of the Adhesion Society 2012, New Orleans, 26-29 Febrero, 2012.