



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Identificación del mecanismo de fractura de cementos  
óseos acrílicos preparados con nanopartículas núcleo-  
coraza mediante la técnica de emisión acústica

Tesis que presenta

Oscar Fernando Pacheco Salazar

En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(MATERIALES POLIMÉRICOS)**

Mérida, Yucatán,  
Septiembre de 2016



## DECLARACION DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asigno para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México; a 28 de Septiembre de 2016



---

M. en C. Oscar Fernando Pacheco Salazar



## **DEDICATORIA**

*La presente tesis se la dedico a mis padres, Rafael y María Guadalupe, que gracias a su apoyo y confianza pude llegar a este grado en mis estudios, ya que ellos siempre han estado presentes para apoyarme a través de sus consejos, enseñanza y amor para nunca rendirme. También, se la dedico a mis hermanos Erick, Roberto y Cesar por estar siempre presentes, acompañándome.*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer profundamente a mi asesor de tesis, el Dr. José Manuel Cervantes Uc, y a mi co-asesor, el Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis, por todas las enseñanzas que me proporcionaron a nivel académico durante los años que tuve la oportunidad de trabajar con ellos. Gracias por sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias, así como también en la revisión y desarrollo de esta investigación.

Agradezco de manera especial y sincera al Dr. Shuichi Wakayama, profesor investigador de la Universidad Metropolitana de Tokio, Japón, por haberme recibido más de una vez en su laboratorio para realizar estancias doctorales. Agradezco su apoyo y valiosos consejos sobre este trabajo, los cuales fueron de suma importancia para su culminación.

Agradezco también a Takenobu Sakai, Takanobu Kanazawa, Shutaro Aizawa y especialmente a Fumito Matsuoka por colaborar activamente durante mis estancias en Japón, por su apoyo en las pruebas de emisión acústica, las cuales fueron fundamentales para la finalización de este trabajo. También, les agradezco la amabilidad brindada durante el tiempo que estuve en Japón, haciéndolo éste lo más placentero posible. Para ellos, mi más sincero agradecimiento.

De igual manera, agradezco al Q.I. Santiago Duarte Aranda por su apoyo en las sesiones de SEM. Su paciencia y experiencia nos permitió obtener resultados difícilmente alcanzables.

Un agradecimiento muy especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (número 332828), para cubrir los gastos de manutención, así como también por la beca mixta proporcionada para la realización de una estancia doctoral en la Universidad Metropolitana de Tokio, Japón. De igual manera, agradezco al Centro de Investigación Científica de

Yucatán, CICY, por la beca de movilidad otorgada para la realización de una segunda estancia en la universidad antes mencionada.

A mis amigos y compañeros del doctorado, de quienes recibí apoyo de una u otra forma y sé que lo seguiré recibiendo. Para ellos, muchas gracias.

Finalmente, agradezco de todo corazón a mi familia, por su paciencia y apoyo incondicional durante todos estos años, en especial a mis padres María Guadalupe y Rafael a quienes debo este triunfo. Para ellos es todo mi agradecimiento.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	3
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	6
<b>OBJETIVOS</b> .....	7
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO</b> .....	8
<b>1.1 Cementos óseos acrílicos</b> .....	8
1.1.1 Ventajas y desventajas .....	10
1.1.2 Propiedades mecánicas.....	11
<b>1.2 Técnica de emisión acústica</b> .....	12
<b>1.3 Antecedentes de la aplicación de la técnica de emisión acústica en cementos óseos convencionales</b> .....	15
<b>1.4 Mecanismos de fractura de los cementos óseos convencionales</b> ....	18
<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA</b> .....	23
<b>2.1 Materiales</b> .....	23
<b>2.2 Preparación de las nanopartículas núcleo-coraza</b> .....	23
<b>2.3 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza de los látex</b> .....	25
2.3.1 Determinación del porcentaje de conversión .....	25
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido .....	25
<b>2.4 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido</b> .....	25
2.4.1 Microscopia electrónica de barrido .....	25
2.4.2 Tamaño y distribución del tamaño de las nanopartículas .....	25
2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier .....	26
2.4.4 Análisis dinámico mecánico.....	26
<b>2.5 Preparación de los cementos óseos</b> .....	27
<b>2.6 Prueba de compresión cuasiestática monitoreada mediante emisión acústica</b> .....	30

<b>2.7 Prueba de flexión a cuatro puntos monitoreada mediante emisión acústica.....</b>	<b>31</b>
<b>2.8 Prueba de fatiga a tensión monitoreada mediante emisión acústica....</b>	<b>33</b>
<b>2.9 Análisis microscópico .....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza de los látex .....</b>	<b>37</b>
3.1.1 Determinación del porcentaje de conversión .....	37
3.1.2 Microscopia electrónica de barrido .....	37
<b>3.2 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido</b>	<b>38</b>
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido .....	38
3.2.2 Tamaño y distribución del tamaño de los aglomerados de nanopartículas .....	39
3.2.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier .....	41
3.2.4 Análisis dinámico mecánico.....	42
<b>3.3 Prueba de compresión cuasiestática monitoreada mediante emisión acústica.....</b>	<b>44</b>
3.3.1 Propiedades a compresión cuasiestática.....	44
3.3.2 Resultados de emisión acústica .....	45
3.3.3 Mecanismo de fractura .....	52
<b>3.4 Prueba de flexión a cuatro puntos monitoreada mediante emisión acústica.....</b>	<b>55</b>
3.4.1 Propiedades de flexión a cuatro puntos.....	55
3.4.2 Resultados de emisión acústica .....	56
3.4.3 Análisis microscópico.....	62
<b>3.5 Prueba de fatiga a tensión monitoreada mediante emisión acústica....</b>	<b>67</b>
3.5.1 Resistencia a fatiga.....	67
3.5.2 Resultados de emisión acústica .....	69
3.5.3 Análisis microscópico.....	74
3.5.4 Mecanismo de fractura .....	76
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>79</b>

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>88</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Representación de una prótesis cementada de cadera.....	8
Figura 1.2. Especímenes usados para caracterizar el comportamiento a fatiga de los cementos óseos acrílicos de acuerdo a diferentes normas.....	12
Figura 1.3. Una señal acústica y sus parámetros .....	13
Figura 1.4. Ilustración esquemática de un arreglo de perlas de PMMA con respecto a un poro. Una serie de microgrietas están presentes cerca de la región de mayor concentración de esfuerzos (parte convexa del poro).....	18
Figura 1.5. Esquema de un <i>craze</i> en el que se observa la grieta, la zona de fibrillas que unen los bordes de la grieta y la zona de microcavidades.....	19
Figura 1.6. Representación esquemática del crecimiento discontinuo de una grieta bajo una carga cíclica .....	20
Figura 1.7. Representación esquemática de la evolución de daño del cemento óseo, bajo esfuerzos de tensión; a) nucleación de vacíos (puntos negros) y perlas de PMMA firmemente unidas a la matriz (círculos rojos); b) descohesión de perlas de PMMA (círculos rosados) y microgrietas; c) daño al azar generalizado y microfractura; y d) fractura de perlas y matriz (líneas gruesas negras).....	21
Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso de preparación de las nanopartículas estructuradas núcleo-coraza.....	24
Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de preparación de los especímenes para las pruebas de compresión cuasiestática.....	28

Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de preparación de los especímenes para las pruebas de flexión a cuatro puntos.....	29
Figura 2.4. Dimensiones del espécimen para la prueba de fatiga a tensión con sensores de EA montados sobre su superficie.....	29
Figura 2.5. Imagen de la fijación del sensor sobre la superficie del espécimen para la prueba de compresión cuasiestática.....	31
Figura 2.6. Esquema de la prueba de flexión a cuatro puntos con sensores de EA montados en el espécimen.....	32
Figura 2.7. Esquema de la técnica de rotura de una puntilla de grafito para medir la velocidad de onda. Las líneas azules representan la señal de emisión acústica y la flecha su dirección.....	33
Figura 2.8. Ilustración de las áreas de análisis de los especímenes probados a compresión cuasiestática.....	35
Figura 3.1. Micrografías de SEM de los látex de las nanopartículas estructuradas núcleo-coraza; (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.....	38
Figura 3.2. Micrografías de SEM de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido; (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.....	39
Figura 3.3. Tamaño y distribución del tamaño de los aglomerados de nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido.....	40
Figura 3.4. Espectros de FTIR de las nanopartículas con diferentes composiciones núcleo-coraza.....	42
Figura 3.5. Termogramas de DMA de las nanopartículas con diferentes composiciones núcleo-coraza.....	43

Figura 3.6. Propiedades a compresión de las formulaciones de cemento óseo; (a) resistencia de compresión y (b) módulo de compresión. Las barras de error representan la desviación estándar calculada.....	45
Figura 3.7. Curvas esfuerzo-deformación y análisis de señales de EA obtenidas de la prueba de compresión para (a) el cemento óseo de referencia y cementos óseos conteniendo 5 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.....	47
Figura 3.8. Curvas esfuerzo-deformación y análisis de señales de EA obtenidas de la prueba de compresión para cementos óseos conteniendo 10 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.....	48
Figura 3.9. Curvas esfuerzo-deformación y análisis de señales de EA obtenidas de la prueba de compresión para cementos óseos conteniendo 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.....	50
Figura 3.10. Probetas de cemento óseo sujetas a cargas de compresión; (a) muestras que solo emiten señales del tipo $c_1$ y (b) muestras que emiten señales del tipo $c_1$ y $c_2$ .....	51
Figura 3.11. Resumen de las señales de EA obtenidas durante las pruebas de compresión cuasiestática de las distintas formulaciones de cemento óseo.....	52
Figura 3.12. Representación esquemática del mecanismo de fractura sugerido para los cementos óseos preparados con nanopartículas núcleo-coraza durante la prueba mecánica de compresión cuasiestática.....	54
Figure 3.13. Propiedades de flexión a cuatro puntos de las formulaciones de cemento óseo; (a) resistencia de flexión y (b) módulo de flexión. Las barras de error representan la desviación estándar calculada.....	56

Figura 3.14. Señales de EA detectadas durante la prueba de flexión y localización de la fuente de EA, con la respectiva imagen del espécimen, para (a) el cemento óseo de referencia y cementos óseos conteniendo 5 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.....	58
Figura 3.15. Señales de EA detectadas durante la prueba de flexión y localización de la fuente de EA, con la respectiva imagen del espécimen, para los cementos óseos conteniendo 10 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.....	59
Figura 3.16. Señales de EA detectadas durante la prueba de flexión y localización de la fuente de EA, con la respectiva imagen del espécimen, para los cementos óseos conteniendo 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.....	60
Figura 3.17. Micrografías de SEM de las superficies de fractura a flexión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con 15 % en peso de nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 3070, (d) 40/60 y (e) 50/50: zona 1, zona de tensión; zona 2, zona de transición; zona 3, zona de compresión.....	64
Figura 3.18. Micrografías de SEM de las superficies de fractura a flexión obtenidas de la zona de transición para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con 15 % en peso de nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 3070, (d) 40/60 y (e) 50/50.....	66
Figura 3.19. Número de ciclos a fractura de las diferentes formulaciones de cemento óseo. Un asterisco indica una diferencia estadísticamente significativa con respecto al cemento óseo sin nanopartículas ( $P < 0.05$ ). Las barras de error representan la desviación estándar calculada.....	68

Figura 3.20. Gráficas 3D del número total de hits vs localización (eje-X) y tiempo (eje-Z) obtenidos de la prueba mecánica de fatiga a tensión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.....	71
Figura 3.21. Gráficas de amplitud y energía acumulativa vs número de ciclos obtenidos de la prueba mecánica de fatiga a tensión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.....	73
Figura 3.22. Micrografías de SEM de la punta de la muesca de la formulación preparada con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 cuando señales de EA relevantes para el mecanismo de fractura a fatiga fueron detectadas antes de la fractura final a una magnificación de (a) x250, (b) x1000 y (c) x5000.....	75
Figura 3.23. Micrografías de SEM de las superficies de fractura obtenidos después de la prueba de fatiga a tensión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.....	76
Figura 3.24. Representación esquemática del mecanismo de propagación de grieta propuesto para el cemento óseo preparado con nanopartículas núcleo-coraza durante la prueba mecánica de fatiga a tensión .....	78
Figura A3.1. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 5 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de compresión..	91
Figura A3.2. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 10 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de compresión	92
Figura A3.3. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 15 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de compresión	92

Figura A5.1. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 5 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de flexión .....	94
Figura A5.2. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 10 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de flexión .....	95
Figura A5.3. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 15 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de flexión .....	95
Figura A7.1. Comparación de pares de medias del número de ciclos a fractura de la prueba mecánica de fatiga a tensión .....	97

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Composiciones de cinco formulaciones comerciales de cemento óseo.....	9
Tabla 2.1. Formulaciones de cemento óseo.....	27
Tabla 3.1. Porcentaje de conversión del núcleo y la coraza.....	37
Tabla A1.1. Velocidad de onda (m/s) de las formulaciones de cemento óseo...	89
Tabla A2.1. ANOVA de dos factores para prueba de compresión; resistencia vs composición núcleo-coraza, concentración (%).....	90
Tabla A2.2. ANOVA de dos factores para prueba de compresión; módulo vs composición núcleo-coraza, concentración (%).....	90
Tabla A4.1. ANOVA de dos factores para prueba de flexión; resistencia vs composición núcleo-coraza, concentración (%).....	93
Tabla A4.2. ANOVA de dos factores para prueba de flexión; módulo vs composición núcleo-coraza, concentración (%).....	93
Tabla A6.1. ANOVA de un factor para prueba de fatiga; resistencia a fatiga vs composición núcleo-coraza.....	96

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nanopartículas núcleo-coraza sobre los mecanismos de fractura del cemento óseo acrílico durante pruebas de compresión y flexión cuasiestáticas, y pruebas de fatiga a tensión usando la técnica de Emisión Acústica (EA). Las nanopartículas fueron sintetizadas con un núcleo huloso de poli(acrilato de butilo), PBA, y una coraza rígida hecha de un copolímero de metacrilato de metilo y estireno, P(MMA-co-St). Las nanopartículas fueron preparadas con diferentes composiciones núcleo-coraza (20/80, 30/70, 40/60 y 50/50) y fueron incorporados dentro de la fase sólida de la formulación del cemento óseo en tres porcentajes (5, 10 y 15 % en peso).

Las micrografías de SEM mostraron que las nanopartículas exhibieron una morfología esférica bien definida con un diámetro promedio de 125 nm, y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA) reveló la presencia de la fase núcleo y coraza en las diferentes composiciones de nanopartículas sintetizadas en este trabajo.

En general, la incorporación de una fase hulosa (correspondiente al núcleo de las nanopartículas) en la formulación del cemento óseo disminuyó la resistencia y módulo elástico a compresión y flexión. En contraste, los resultados obtenidos para la prueba de fatiga mostraron que estos elementos tendieron a incrementar la resistencia a fatiga del cemento óseo, específicamente cuando las nanopartículas (núcleo-coraza 20/80 y 30/70) fueron empleadas a un 10 % en peso.

La técnica de EA reveló que las nanopartículas juegan un papel importante en el mecanismo de fractura del cemento óseo debido a que un mayor número de señales de EA (de mayor amplitud y energía) fueron obtenidos por los cementos óseos preparados con estos elementos en comparación con las señales de EA obtenidas por el cemento óseo libre de ellas (cemento óseo de referencia). Finalmente, a través del uso combinado de la técnica de EA y el análisis por SEM una comprensión de la acumulación de daño fue obtenido en los cementos óseos preparados con nanopartículas durante las pruebas realizadas, a partir de la cual un mecanismo de fractura fue propuesto.

## ABSTRACT

In this work, the effect of the incorporation of core-shell nanoparticles on the fracture mechanisms of the acrylic bone cement during the quasistatic compression and bending mechanical tests as well as during the tensile fatigue tests by using the Acoustic Emission (AE) technique was investigated. Core-shell nanoparticles were composed of a poly(butyl acrylate) (PBA) rubbery core and a methyl methacrylate/styrene copolymer (P(MMA-co-St)) outer glassy shell. Furthermore, nanoparticles were prepared with different core-shell ratios (20/80, 30/70, 40/60 and 50/50) and were incorporated into the solid phase of the bone cement formulation at three percentages (5, 10 and 15 wt. %).

SEM micrographs showed that the nanoparticles exhibited a well-defined spherical morphology averaging approximately 125 nm in diameter, while the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) thermograms revealed the presence of the core and shell phase in the different nanoparticles compositions synthesized in this work.

In general, the incorporation of a rubbery phase (corresponding to the nanoparticle core) into the bone cement formulations decreased the compression strength and compression modulus as well as the bending strength and bending modulus. In contrast, the results obtained during the fatigue test showed that these elements tended to increase the fatigue resistance of the bone cement, specifically when the nanoparticles (core-shell 20/80 and 30/70) were employed at 10 wt. %.

AE technique revealed that the nanoparticles play an important role on the fracture mechanism of the bone cement due to that a higher number of AE signals (higher amplitude and energy) were obtained for the bone cements prepared with these elements in comparison with those signals obtained for the bone cement without nanoparticles (reference bone cement). Finally, the combined use of the AE technique and the analysis by SEM enabled an insight into the damage accumulation involved in the bone cement containing nanoparticles for the different types of mechanical tests, from which a fracture mechanism was proposed.

## INTRODUCCIÓN

Los cementos óseos acrílicos, o cementos óseos basados en poli(metacrilato de metilo), PMMA, son ampliamente utilizados para la fijación de prótesis articulares en el hueso. Estos actúan como un relleno, adaptando las irregularidades superficiales del tejido óseo circundante a la superficie de la prótesis insertada, permitiendo de esta manera transferir el peso del cuerpo y cargas de servicio de la prótesis al hueso [1, 2]. La causa primaria de falla en reemplazos de articulación cementada es el aflojamiento aséptico de los componentes [3], el cual puede surgir de la falla mecánica del manto de cemento que rodea al implante [4]. Por lo tanto, un monitoreo continuo de la falla del cemento debe permitir una comprensión de los mecanismos de fractura involucrados. Sin embargo, la iniciación y propagación de grietas dentro de un implante cementado ha sido difícil de monitorear experimentalmente debido a que las muestras requieren ser seccionadas para confirmar patrones de falla.

La técnica de Emisión Acústica (EA) es una técnica no destructiva comúnmente usada para detectar y localizar fallas en estructuras y componentes cargados mecánicamente [5]. Esta técnica presenta la ventaja que la información sobre la generación de un posible defecto se recoge en tiempo real. Es también un proceso continuo, evitando la necesidad de detener el experimento y seccionar los especímenes, haciendo de esta manera la EA un método efectivo en cuanto a tiempo y costos en comparación a otros métodos. En el campo biomédico, esta técnica ha ayudado a proveer un entendimiento profundo de los mecanismos de fractura en cementos óseos comerciales durante cargas de fatiga; principalmente, prediciendo el sitio de fractura antes de que ésta ocurra. Por ejemplo, Roques *et al.* [6] monitorearon el daño del cemento óseo CMW-1 durante las pruebas de fatiga a flexión en cuatro puntos, mientras que Ng *et al.* [7] utilizaron la técnica de EA basada en la onda (WBAE por sus siglas en inglés) para caracterizar el comportamiento a fatiga del cemento óseo Palacos R usando especímenes del tipo compacta de tensión. Además, Jeffers *et al.* [8] y Sinnott-Jones *et al.* [9]

monitorearon la fractura del cemento óseo CMW-1 durante la prueba de fatiga a tensión uniaxial a través de la técnica de EA.

En este sentido, Lewis [2] propuso que el mecanismo de fractura que experimentan los cementos óseos durante cargas de fatiga consiste en la iniciación de microgrietas en la matriz polimérica, las cuales se propagan alrededor de las perlas prepolimerizadas adyacentes a un poro antes de intersectarla, en una manera de corto alcance, creciendo dentro de la perla, terminando dentro de ella, y luego continuando su crecimiento en un patrón alternativo a través de la matriz polimérica. A altos esfuerzos, la extensión de la grieta ocurre por coalescencia de las microgrietas para formar una grieta continua. Por otra parte, Roques *et al.* [6] y Jeffers *et al.* [8] observaron que el proceso de acumulación de daño por fatiga (monitoreada mediante EA) fue discontinuo, el cual fue atribuido a la apertura de una zona de “*craze*” (*crazing*) durante una cantidad crítica de ciclos, así como también, a la coalescencia de una grieta principal y una microgrieta iniciada en el extremo de otra grieta principal.

Recientemente, Ríos-Soberanis *et al.* [10] utilizaron la técnica de EA para monitorear el efecto de un segundo monómero sobre el mecanismo de fractura del cemento óseo durante cargas de tensión cuasiestática; sin embargo, no hay más reportes sobre el uso de la técnica de EA en este tipo de pruebas.

Por otro lado, se ha reportado que la viscoelasticidad y la resistencia a la fractura de los cementos óseos se ha mejorado mediante la incorporación de monómeros en la fase líquida o bien materiales elastoméricos en la fase sólida. A pesar de lo anterior, el efecto que tienen estos modificadores sobre el mecanismo de fractura del cemento óseo no es bien entendido.

Las nanopartículas núcleo-coraza son una clase de material que ha recibido atención recientemente como modificadores en el cemento óseo debido a su potencial de reducir módulos y mejorar la tenacidad a la fractura [11]; esto ha sido atribuido a mecanismos de cavitación de las nanopartículas en lugar de *crazing* [12]. De hecho, estas nanopartículas mejoran las propiedades anteriores pero sin

generar una pérdida significativa en el módulo elástico, en particular con el módulo de flexión cuyo valor mínimo debe ser 1800 MPa (Estándar ISO 5833) [13]. El grupo de Biomateriales e Ingeniería de Tejidos de la Unidad de Materiales del CICY ha trabajado en esta vertiente obteniendo resultados interesantes con nanopartículas núcleo-coraza de PBA-PMMA y multicapa de PBA-P(BA-co-MMA)-PMMA [14]. Sin embargo, se desconoce el efecto de estas nanopartículas sobre el mecanismo de fractura en esta clase de materiales.

Por ello, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo aplicar la técnica de emisión acústica para identificar los mecanismos de fractura que se llevan a cabo en los cementos óseos acrílicos preparados con nanopartículas núcleo-coraza durante pruebas mecánicas de compresión y flexión cuasiestáticas, así como también durante pruebas de tensión cíclicas. Las nanopartículas fueron preparadas con un núcleo de un hule de poli(acrilato de butilo), PBA, y una coraza hecha de un copolímero de metacrilato de metilo y estireno, P(MMA-co-St). Este sistema fue elegido tomando en cuenta que el cemento óseo Surgical Simplex® P, contiene este tipo de copolímero en su fase sólida, y es el más usado en México. Las nanopartículas estructuradas tuvieron diferente composición de fase hule y fase rígida (20/80, 30/70, 40/60 y 50/50) y éstas fueron incorporadas en tres diferentes porcentajes (5, 10 y 15 % en peso) en la fase sólida del cemento.

El presente trabajo está dividido en tres capítulos, los cuales explican de forma detallada el desarrollo de la presente investigación. En el capítulo I se presenta el marco teórico, el cual contiene definiciones y conceptos utilizados en la temática que harán más entendible al presente trabajo. En el capítulo II se describe la metodología utilizada para la síntesis y caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza, así como también la forma de preparación y caracterización mecánica de los cementos óseos con dichas nanopartículas, utilizando la técnica de emisión acústica. El capítulo III muestran los resultados obtenidos en este trabajo y la discusión asociada a ellos. Finalmente, se presentan las conclusiones y las referencias bibliográficas utilizadas, así como los resultados del análisis estadístico (tablas y gráficas) correspondientes a cada prueba.

## JUSTIFICACIÓN

El desarrollo del presente trabajo es de suma importancia ya que sólo en los Estados Unidos se llevaron a cabo 470,500 operaciones de artroplastia de cadera durante el año 2012; de las cuales un 7 % correspondieron a implantes cementados. Lo anterior llevó consigo un costo para el sector salud de ese país de aproximadamente 2.7 billones de dólares durante ese año [15]. Por otra parte, se ha estimado que este número se incremente a 1,859,553 para el año 2050 [16].

La mayoría de los países pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) han reportado un significativo incremento en el número de intervenciones quirúrgicas relacionadas a la artroplastia total de cadera desde el año 2000 hasta el año 2011. Según datos de la OCDE, México reportó la realización de 8628 de estas intervenciones quirúrgicas en sus hospitales durante el año 2011 [17] y se gastaron por este insumo cerca de 625 millones de pesos. Por otra parte, de acuerdo a datos oficiales del Instituto de Seguridad y Servicios Sociales de los Trabajadores del Estado (ISSSTE), se reportó la realización de más de 4400 intervenciones quirúrgicas de artroplastia en sus instalaciones durante el año 2015 [18].

Está bien documentado que el fracaso de las artroplastias, de cadera y rodilla, está relacionado con el aflojamiento de la prótesis metálica debido a la falla (fractura) del cemento óseo [2, 19]. Por ello, se han llevado a cabo a nivel mundial, un número considerable de trabajos de investigación que tratan de obtener cementos óseos acrílicos que posean una mayor tenacidad a la fractura que los cementos óseos convencionales.

Por tal motivo, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo estudiar el efecto de la incorporación de nanopartículas núcleo-coraza sobre el mecanismo de fractura de los cementos óseos mediante la técnica de EA. La incorporación de estas nanopartículas en el cemento óseo debe permitir la generación de un material con mayor tenacidad a la fractura que los cementos convencionales sin una disminución considerable del módulo elástico.

## OBJETIVOS

### General

Identificar los mecanismos de fractura de los cementos óseos acrílicos preparados con nanopartículas estructuradas núcleo-coraza en la fase sólida mediante la técnica de emisión acústica.

### Específicos

- Sintetizar nanopartículas núcleo-coraza con diferentes composiciones (20/80, 30/70, 40/60 y 50/50), utilizando como núcleo un hule de poli(acrilato de butilo) y como coraza un copolímero de metacrilato de metilo y estireno.
- Caracterizar las nanopartículas estructuradas núcleo-coraza mediante microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, análisis dinámico mecánico y tamaño de partícula.
- Preparar cementos óseos con las nanopartículas estructuradas (concentraciones de 5, 10 y 15 % en peso).
- Determinar, mediante la técnica de emisión acústica, las distintas señales emitidas durante las pruebas mecánicas cuasiestáticas de compresión y flexión a cuatro puntos de los cementos óseos preparados.
- Determinar mediante la técnica de emisión acústica las distintas señales emitidas durante la prueba mecánica de fatiga a tensión de los cementos óseos preparados.
- Realizar un análisis superficial de los especímenes ensayados a compresión cuasiestática, flexión a cuatro puntos y fatiga a tensión mediante microscopia electrónica de barrido.

# CAPÍTULO I

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Cementos óseos acrílicos

La artroplastia de cadera cementada es una de las operaciones ortopédicas más exitosas desarrolladas hasta ahora, y los cementos óseos acrílicos son los materiales no-metálicos más comúnmente usados en este tipo de intervenciones quirúrgicas. La función principal de los cementos óseos es la de permitir una fijación estable de la endoprótesis [20]. En este sentido, el cemento óseo ocupa el espacio entre la prótesis y el hueso, actuando como un amortiguador elástico transfiriendo las cargas aplicadas por el cuerpo de la prótesis al hueso (ver Fig. 1.1) [21].

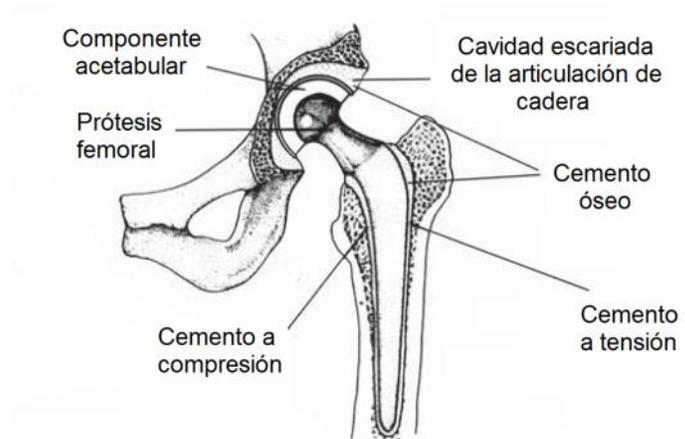


Figura 1.1. Representación de una prótesis cementada de cadera.

Los cementos óseos que existen actualmente en el mercado están compuestos principalmente de poli(metacrilato de metilo), PMMA, en polvo y de un monómero líquido, igualmente acrílico, que se hace polimerizar *in situ* durante la intervención quirúrgica en una razón de polvo/líquido igual a dos. La porción en polvo del cemento contiene aproximadamente 90 % (en masa) de PMMA o copolímeros basados en este material previamente pre-polimerizados. El resto del polvo está compuesto típicamente de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador y sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) o dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) como agentes de contraste para los rayos x (radiopaco). La porción líquida del cemento contiene tres

componentes básicos: monómero de metacrilato de metilo (MMA); N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) que actúa como activador; e hidroquinona (HQ) que limita la polimerización espontánea del monómero durante su almacenamiento, es decir actúa como inhibidor [21].

A pesar de que el PMMA y el MMA son utilizados como polímero y monómero base en todos los cementos existentes en el mercado, existen formulaciones que poseen otros polímeros o copolímeros en la fase sólida y otros monómeros en la fase líquida, como se observa en la Tabla 1.1 [2]. El propósito de la adición de componentes diferentes al PMMA y al MMA es de mejorar las propiedades mecánicas de los cementos, o bien para disminuir la temperatura máxima de curado que alcanzan estos materiales durante la reacción de polimerización de la mezcla [22]. En la Tabla 1.1 se resalta al cemento óseo Simplex P debido a que éste fue utilizado como referencia para este trabajo.

Tabla 1.1. Composiciones de cinco formulaciones comerciales de cemento óseo.

Constituyente	CMW <sup>TM</sup> -1	CMW <sup>TM</sup> -3	Palacos® R	Simplex P	Zimmer Regular®
<b>Polvo</b>					
BPO	2.60	2.20	0.5-1.6	1.19	0.75
BaSO <sub>4</sub>	9.10	10.00	-	10.00	10.00
ZrO <sub>2</sub>	-	-	14.85	-	-
Clorofila	-	-	200 ppm	-	-
PMMA	88.30	87.80	-	16.55	89.25
P(MMA/MA)	-	-	83.55-84.65	-	-
P(MMA/ST)	-	-	-	82.26	-
<b>Líquido</b>					
N,N-DMPT	0.40	0.99	2.13	2.48	2.73
Hidroquinona	15-20 ppm	15-20 ppm	64 ppm	75 ppm	75 ppm
MMA	98.66	98.07	97.87	97.51	97.27
Etanol	0.92	0.92	-	-	-
Ácido	0.02	0.02	-	-	-
Ascórbico	-	-	-	-	-
Clorofila	-	-	267 ppm	-	-

Las composiciones están en porcentaje en peso a menos que sea indicado otro distinto. P(MMA/MA), copolímero de poli(metacrilato de metilo)/poli(ácido metacrílico); P(MMA/St), copolímero de poli(metacrilato de metilo)/poliestireno; ppm, partes por millón.

### 1.1.1 Ventajas y desventajas

Entre las ventajas que ofrece el uso de cementos óseos se encuentran las siguientes: no biodegradabilidad, un tiempo de curado rápido, rápida fijación del implante (menos de 30 minutos) y facilidad de remoción para una posible revisión posterior [23]. A pesar de lo anterior, los cementos óseos basados en PMMA tienen algunas limitaciones entre las que se encuentran: un elevado calor de polimerización que puede generar temperaturas relativamente elevadas (66-120°C) provocando necrosis a los tejidos cercanos y deficiencia en la circulación sanguínea [19]; presencia de monómero residual (MMA que no logró reaccionar durante la polimerización) potencialmente tóxico [24]; y la obtención de un material frágil con numerosos defectos (poros) que pueden actuar como concentradores de esfuerzos e iniciar el crecimiento de grietas [2]. Estas desventajas pueden conducir al aflojamiento aséptico del implante; debido a lo anterior, surge la importancia de mejorar las propiedades de los cementos óseos a través de la modificación de la formulación química.

Entre las formulaciones mejoradas de cementos óseos podemos mencionar trabajos como el de Pascual *et al.* [25] quienes sustituyeron de manera parcial el componente líquido del cemento óseo (60 % en volumen) con un monómero hidrófilo, metacrilato de etoxitrietilenglicol. Las ventajas esenciales de estas formulaciones fueron la disminución de la exoterma de polimerización y una mayor ductilidad del cemento óseo. Por otra parte, Vila *et al.* [26] estudiaron el efecto de la incorporación de partículas hulosas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS por sus siglas en inglés) a un 10 % en peso en la fase líquida del cemento óseo y concluyeron que estas partículas tienden a disminuir la velocidad de propagación de las grietas generadas durante la prueba de fatiga. Por último se hace mención el trabajo de Méndez *et al.* [27] y Abraham *et al.* [28] quienes estudiaron el efecto de la adición de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) en la fase sólida del cemento óseo, y sus resultados mostraron que este polímero tiende a disminuir la porosidad del cemento curado y facilita el mezclado de las fases líquida y sólida, usualmente para concentraciones menores al 5 % en peso.

### 1.1.2 Propiedades mecánicas

La compatibilidad de los cementos óseos con el tejido favorece la transmisión de las cargas aplicadas por el cuerpo de la prótesis al hueso en eventos cuasiestáticos y cíclicos; estos materiales deben tener una adecuada resistencia mecánica para resistir las altas fuerzas transmitidas a través del cemento (alrededor de tres veces el peso del cuerpo cuando se camina y ocho veces el peso del cuerpo cuando se tropieza) [29]. Es por ello, que surge la importancia de caracterizar los cementos óseos de una manera lo más completa posible, ya que estos materiales no solamente están influenciados por un tipo de carga sino también por una combinación de ellas (compresión, tensión, flexión, cortante y torsión), tal y como se observa en la Fig. 1.1 para las cargas de tensión y compresión [20]. Es importante mencionar que estos materiales no solo están sujetos a esfuerzos altos sino que tienen que funcionar en un medio relativamente agresivo, como lo es el cuerpo humano [29].

El estándar ISO 5833, Implantes para cirugía – cementos de resina acrílica [13] se utiliza para regular las propiedades de los cementos óseos disponibles en el mercado. Esta norma establece tres requisitos mecánicos para el cemento curado: resistencia a compresión mínima de 70 MPa, módulo de flexión mínimo de 1800 MPa y resistencia de flexión mínima de 50 MPa. La resistencia a compresión es obtenida de especímenes cilíndricos de 6 mm de diámetro y 12 mm de alto sometidos a una velocidad de cabezal de 20.0-25.4 mm/min. La resistencia a flexión y el módulo a flexión son medidos a través de una prueba de flexión a cuatro puntos sobre especímenes rectangulares de 3.3 x 10.0 x 75.0 mm a una velocidad de cabezal de 5 mm/min, los cuales son almacenados previamente en agua.

Aunque los cementos óseos presentan buenas propiedades a compresión, éstos son susceptibles a la fractura debido a cargas de tensión. Si bien es cierto que no hay un estándar específico para las pruebas de tensión cuasiestática en los cementos óseos de PMMA, generalmente se utilizan aquellos para pruebas de tensión en plásticos como el DIN 53455, el ISO 527 y el ASTM D638 [30, 31, 32].

Estos estándares describen un método de prueba cuasiestático aplicable a todos los plásticos de uso general.

Más notable aún es el hecho de no haber una prueba para la determinación de las propiedades a fatiga de los cementos óseos en el estándar ISO. Este tipo de prueba se ha incluido recientemente en la norma ASTM F2118 [33], en donde los especímenes son sometidos a cargas cíclicas de compresión-tensión completamente reversible. Existen actualmente otros dos protocolos de prueba usados para caracterizar el comportamiento a fatiga de los cementos óseos: la configuración de flexión en cuatro puntos recomendada por el estándar ISO 5833 [13] y la prueba de tensión pura uniaxial de acuerdo al estándar ISO 527 [31] (Fig. 1.2). La mayoría de estas pruebas son llevadas a cabo a un intervalo de frecuencias (2-5 Hz) en una solución salina a 37°C y normalmente conducidas a varios niveles de esfuerzos.

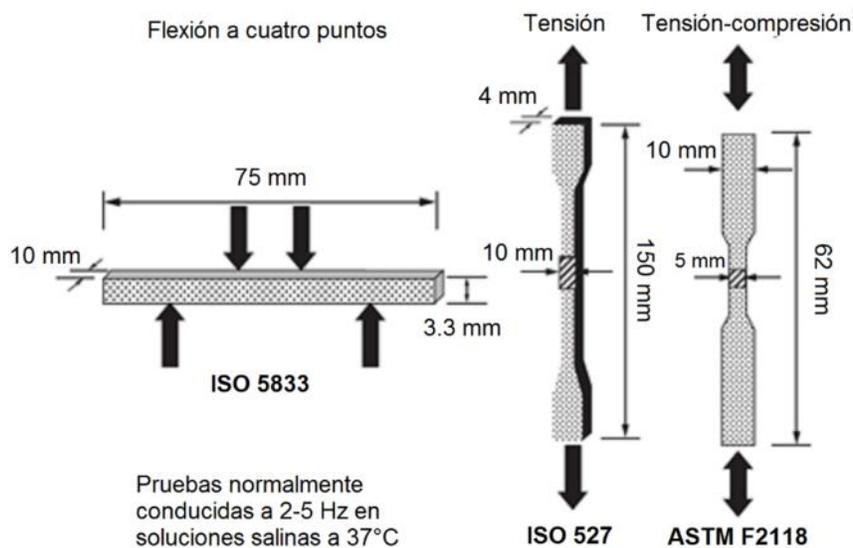


Figura 1.2. Especímenes usados para caracterizar el comportamiento a fatiga de los cementos óseos acrílicos de acuerdo a diferentes normas.

## 1.2 Técnica de emisión acústica

Varios métodos han sido utilizados en el pasado para caracterizar los mecanismos asociados con el aflojamiento de los componentes de la cadera

cementada tales como: análisis de elemento finito, pruebas de fatiga, observaciones radiológicas y SEM. Sin embargo, la falla por fatiga del sistema hueso-cemento-prótesis no puede ser seguida en tiempo real usando estas técnicas debido a que las observaciones son frecuentemente hechas después de la falla, o bien, vía seccionamiento del espécimen antes de la falla [34]. Por lo tanto, una herramienta pre-clínica que pueda monitorear pasivamente el comportamiento de una prótesis cementada sería muy útil.

La técnica de Emisión Acústica (EA) es una técnica no destructiva comúnmente usada para detectar y localizar fallas en estructuras y componentes cargados mecánicamente. Esta técnica se basa en la detección de ondas elásticas producidas por la aparición o crecimiento de un defecto en el material y la conversión de éstas a señales eléctricas, las cuales se digitalizan y almacenan para su posterior análisis a través de sus parámetros característicos [5]. La Fig. 1.3 muestra una señal acústica y sus parámetros característicos, en donde el umbral corresponde al nivel de detección deseado para evitar señales que no son de interés en la inspección (ruido) [35].

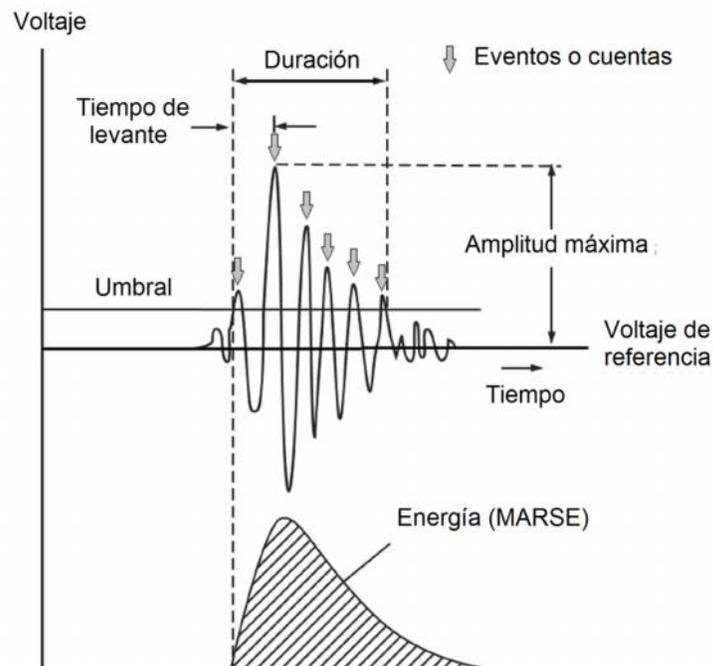


Figura 1.3. Una señal acústica y sus parámetros.

Los parámetros de una señal acústica son [35]:

1. *Amplitud máxima*: es el voltaje máximo alcanzado por la señal de emisión acústica. Este valor determina la intensidad de las señales. Generalmente es expresado en decibeles de emisión acústica (dB).
2. *Eventos o cuentas*: es el número de veces que la señal de emisión acústica sobrepasa el umbral y es una de las maneras más sencillas de medir la magnitud de la señal.
3. *MARSE* (Measured Area of the Rectified Signal Envelope), algunas veces conocida como cuentas de energía: es definida como el área medida bajo el envolvente (área bajo la curva) de la señal rectificada, y su valor es proporcional a la energía real de la onda de emisión acústica y a la vez, es representativa de la amplitud y la duración de la señal.
4. *Duración*: es el tiempo transcurrido entre la primera y la última señal que sobrepasa el umbral.
5. *Tiempo de levante*: es el tiempo transcurrido entre la primera señal que sobrepasa el umbral y la señal que presenta un pico máximo.

El origen del método es atribuido a J. Káiser en 1950 y la principal diferencia entre esta técnica y otras técnicas no destructivas es que la EA es un método pasivo, es decir, la energía es iniciada dentro del componente o material bajo prueba, mientras que los otros métodos son, en la mayoría de los casos, activos (por ejemplo métodos ultrasónicos y radiográficos), en donde la fuente de información es derivada de la aplicación externa de energía [5].

Recientemente, los cementos óseos comerciales se han estudiado usando esta técnica mediante el análisis de los parámetros acústicos emitidos durante el inicio y propagación de las grietas. Tales estudios han demostrado el potencial de la técnica de EA como una herramienta para la evaluación preclínica de las artroplastias totales de cadera, al proveer un entendimiento profundo de la

propagación de las grietas internas, prediciendo el sitio de fractura final y la inminente fractura del cemento óseo [6, 7, 8, 9, 36, 37].

En adición, numerosos estudios han demostrado que el análisis de EA, en combinación con pruebas mecánicas y observaciones microscópicas, es una herramienta valiosa para la comprensión de la acumulación de daño en materiales compuestos. Trabajos como el de Kander [38] han demostrado que el proceso de falla en materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio (unidireccionalmente continuas) está caracterizado por la ocurrencia secuencial de tres mecanismos distintos de daño. Específicamente, el proceso de falla inicia con el daño cohesivo de la matriz, la cual prosigue con la falla interfacial y termina con la fractura de la fibra. En particular, algunos autores han mostrado que ciertos intervalos de amplitud de EA están relacionados con diferentes mecanismos de daño específico [39]:

[30-58 dB]: daño de la matriz (microgrietas en la matriz, coalescencia de microgrietas, fricción matriz-matriz),

[59-66 dB]: desunión interfacial (fibra/matriz, manojo de fibras/matriz),

[67-80 dB]: fricción fibra/matriz y fibra/fibra,

[81-100 dB]: ruptura de fibra y manojo de fibras.

Sin embargo, tales asignaciones pueden ser controversiales, específicamente para amplitudes intermedias y modos complejos de carga.

### **1.3 Antecedentes de la aplicación de la técnica de emisión acústica en cementos óseos convencionales**

El número de trabajos reportados en la literatura que han intentado utilizar esta técnica no destructiva en investigaciones ortopédicas es limitado. Sin embargo, tales estudios han demostrado el potencial de esta técnica para ser utilizada como una herramienta de detección confiable y precisa en la

comprensión de la formación y propagación de grietas en los cementos óseos acrílicos convencionales.

Entre estos trabajos podemos mencionar el de Roques *et al.* [6], quienes monitorearon el daño del cemento óseo CMW-1 durante las pruebas de fatiga a flexión en cuatro puntos, a través de un análisis de la amplitud máxima, del tiempo de levante y de la energía de los eventos emitidos en las secciones dañadas. Se observó una buena correlación entre la localización de la grieta y la fuente de emisión acústica; además se logró identificar la naturaleza de los parámetros más adecuados para la caracterización de la falla del cemento óseo.

Por otra parte, Ng *et al.* [7], utilizaron la técnica de WBAE para caracterizar el comportamiento a fatiga del cemento óseo Palacos R. El método propuesto mostró las ventajas de aplicar la transformada de onda discreta en las señales de EA para identificar y eliminar el ruido proveniente de fuentes externas. Se pudo concluir en este trabajo que la técnica de WBAE fue una herramienta efectiva para estudiar el comportamiento a fatiga del material.

Jeffers *et al.* [8], monitorearon la fractura del cemento óseo CMW-1 durante la prueba de fatiga en tensión uniaxial a través de la técnica de emisión acústica. Ellos observaron que la porosidad es un factor que controla la vida a fatiga del cemento y causa una gran dispersión de datos. Los resultados de EA obtenidos fueron capaces de localizar el daño en los especímenes, prediciendo el sitio de fractura final, por lo que este trabajo presentó evidencia de la capacidad de la técnica de emisión acústica de ser usada como una herramienta de monitoreo para la fatiga del cemento óseo.

Sinnett-Jones *et al.* [9], combinaron la técnica de emisión acústica y ultrasónica durante la prueba a fatiga del cemento óseo comercial CMW-1. Esta metodología incrementó la probabilidad de detectar el inicio de la grieta y además permitió comprender la micromecánica de la formación y propagación de la misma. Un nuevo mecanismo de iniciación de grietas fue propuesto en este trabajo, en donde, tanto la porosidad como los grandes aglomerados de  $BaSO_4$

fueron críticos en la formación de grietas, las cuales pudieron conducir a la fractura del cemento óseo.

En cambio, Browne *et al.* [36], utilizaron la técnica de emisión acústica durante las pruebas de fatiga en flexión y tensión del cemento comercial CMW-1 y la prueba de apertura a tensión de la interfase cemento-prótesis. El trabajo demostró el potencial de la técnica de EA como una herramienta para la evaluación preclínica de las artroplastias totales de cadera al proveer un entendimiento profundo y detallado de la propagación de las grietas internas y del patrón de delaminación.

Por último, se puede mencionar el trabajo de Qi *et al.* [37], quienes hicieron mediciones acústicas de los “eventos microscópicos generados al azar” (RGME por sus siglas en inglés) que ocurrieron en el material bajo tensión pura y flexión en tres puntos, y caracterizaron la severidad del daño por la entropía de la distribución de probabilidad de las amplitudes de la señal acústica observada.

De los trabajos de investigación anteriores se puede concluir que el uso de la técnica de emisión acústica para la identificación de los mecanismos de fractura de los cementos óseos acrílicos es factible. Por lo tanto, en esta propuesta doctoral se plantea utilizar esta técnica para identificar el efecto que tendrá la incorporación de nanopartículas núcleo-coraza en estas formulaciones sobre los mecanismos de fractura de este material; es decir, la aportación de la presente propuesta es tratar de entender cómo la incorporación de las nanopartículas núcleo-coraza a las formulaciones de cementos óseos modifica los mecanismos de fractura de estos materiales. Debe recordarse que la inclusión de nanopartículas núcleo-coraza a la formulación de cemento óseo ha sido reportada previamente por el grupo de Biomateriales e Ingeniería de Tejidos de la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), con la intención de mejorar la tenacidad a la fractura de estos materiales.

#### 1.4 Mecanismos de fractura de los cementos óseos convencionales

En la mayoría de los estudios sobre el mecanismo de fractura de los cementos óseos convencionales se hace más hincapié en el mecanismo de propagación de la grieta que en su iniciación [40]; lo anterior es debido, probablemente, a que, por lo general, la condición de vida en servicio más relevante viene dada por la propagación de grietas ya existentes, (en forma de poros y defectos superficiales) más que en la generación de nuevas.

Sinnett-Jones *et al.* [9] propusieron que la iniciación de la grieta podría ocurrir por la influencia combinada de la morfología de los poros (la cual está determinada por las perlas circundantes de PMMA) y a la presencia de los defectos (microgrietas) cercanos en las regiones de mayor concentración de esfuerzos del poro (parte convexa), como se observa en la Fig. 1.4. En este trabajo, la evidencia experimental demostró que estas microgrietas son el resultado directo de los aglomerados de  $\text{BaSO}_4$  (mayores a  $100\ \mu\text{m}$  de diámetro) presentes en el cemento óseo durante la fatiga, aunque en la mayoría de los casos, estos no son la causa primaria de falla. Esto fue atribuido a que las grietas podrían permanecer contenidas dentro de los aglomerados a causa del efecto de anclaje de la matriz durante la contracción volumétrica en el momento del curado.

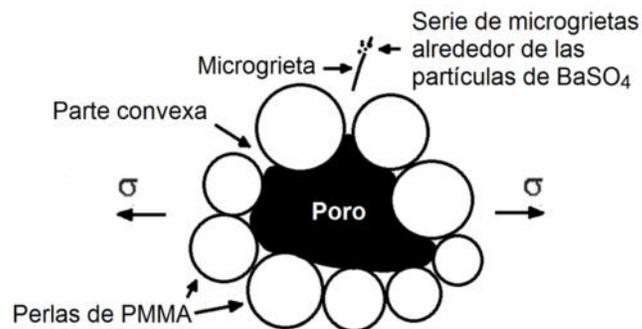


Figura 1.4. Ilustración esquemática de un arreglo de perlas de PMMA con respecto a un poro. Una serie de microgrietas están presentes cerca de la región de mayor concentración de esfuerzos (parte convexa del poro) [9].

En contraste, Lewis [2] postuló que estas microgrietas inician en la matriz polimérica, las cuales se propagan alrededor de las perlas prepolimerizadas adyacentes a un poro antes de intersectarla en una manera de corto alcance, creciendo dentro de la perla, terminando dentro de ella, y luego continuando su crecimiento en un patrón alternativo a través de la matriz polimérica. A altos esfuerzos, la extensión de la grieta ocurre por coalescencia de las microgrietas para formar una grieta continua.

Un “*craze*” es una grieta, parcialmente conectada por un sistema de fibrillas y microcavidades, orientada perpendicularmente a la tensión aplicada (Fig. 1.5) [41, 42]. Los *crazes* pueden diferenciarse de las grietas por el hecho de que los primeros tienen la habilidad de soportar cargas, lo cual es permitido por la deformación plástica presente en las fibrillas que unen los bordes de la grieta [43]. Estudios sobre *crazes* en el PMMA y PS han demostrado que el grosor mínimo de la punta de un *craze* recién formado está entre 12 y 20 nm. Por otra parte, se ha reportado que los *crazes* eventualmente alcanzan un grosor de  $\sim 3 \mu\text{m}$  en el PMMA y  $\sim 7 \mu\text{m}$  en el PS antes de la fractura de sus fibrillas [42]. El grosor de las fibrillas del *craze* alcanzan valores de hasta 20 nm [44].

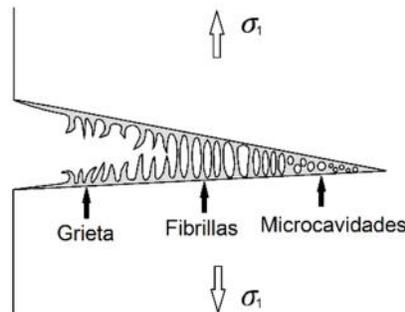


Figura 1.5. Esquema de un *craze* en el que se observa la grieta, la zona de fibrillas que unen los bordes de la grieta y la zona de microcavidades.

Jeffers *et al.* [8], plantearon que los poros grandes son generalmente responsables de la falla prematura del cemento óseo, en los casos en donde el proceso de acumulación de daño (monitoreada mediante EA) no fue continuo, sino que estuvo separado por periodos de inactividad, las cuales tendieron a

incrementarse a esfuerzos mayores. Este fenómeno fue también observado para el PMMA de grado comercial y por Suresh [45], quien sugirió el siguiente mecanismo para el crecimiento de una grieta: durante una carga cíclica, la punta de la grieta es estacionaria (Fig. 1.6a), pero el daño es acumulado en una zona de “craze” (Fig. 1.6b). Cuando esta zona de “craze” se abre para una cantidad crítica de ciclos, el crecimiento de la grieta ocurre con una correspondiente emisión repentina de señales de EA (Fig. 1.6c). Este proceso se repite causando bandas de crecimiento discontinuo de grietas que aparecen sobre la superficie de fractura (Fig. 1.6d).

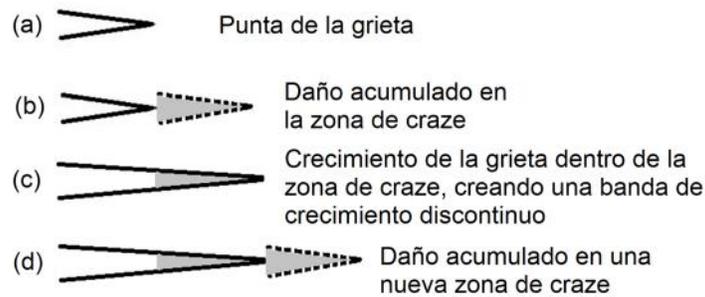


Figura 1.6. Representación esquemática del crecimiento discontinuo de una grieta bajo una carga cíclica [45].

Este mecanismo fue también reportado por Roques *et al.* [6] quienes a través de la actividad acústica (número acumulativo de cuentas) revelaron que el proceso de falla por fatiga en cementos óseos también fue discontinuo; lo anterior fue relacionado con la detención de la grieta por grandes inclusiones (poros), así como también, al mecanismo de crecimiento de grietas similar al observado en el PMMA industrial, en donde las actividades acústicas fueron atribuidas a la coalescencia de una grieta principal y una microgrieta que había iniciado en el extremo de otra grieta principal.

Por otra parte, Qi *et al.* [37], resumieron esquemáticamente la evolución del daño microscópico del cemento óseo bajo incrementos de esfuerzos a tensión, el cual consiste, al principio de la prueba, de un daño escasamente localizado (nucleación de vacíos), en donde las señales acústicas son principalmente de baja

amplitud (Fig. 1.7a). Posteriormente, un mayor número de eventos, tales como microgrietas y descohesión de las perlas de la matriz, tienen lugar junto con la aparición de nuevos eventos, con señales de alta amplitud (Fig.1.7b). Luego, hay un daño aleatorio ampliamente generalizado de todos los modos de daño anteriormente citados (Fig.1.7c), en donde la microestructura, justo antes de que la fractura ocurra, incluye fractura severa de las perlas de PMMA, extracción de las mismas y una rápida propagación de microgrietas (Fig.1.7d), registrándose señales acústicas de alta amplitud y energía.

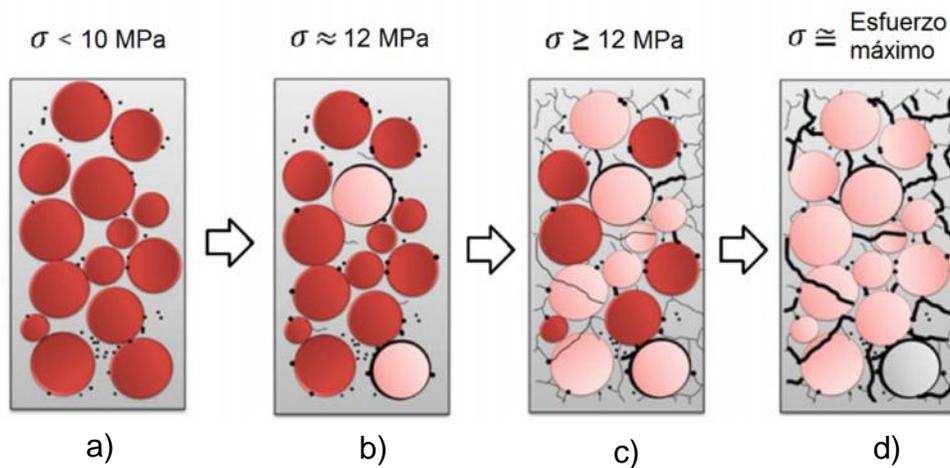


Figura 1.7. Representación esquemática de la evolución de daño del cemento óseo, bajo esfuerzos de tensión; a) nucleación de vacíos (puntos negros) y perlas de PMMA firmemente unidas a la matriz (círculos rojos); b) descohesión de perlas de PMMA (círculos rosados) y microgrietas; c) daño al azar generalizado y microfractura; y d) fractura de perlas y matriz (líneas gruesas negras) [37].

En este trabajo se pretende que las nanopartículas núcleo-coraza actúen por dos vías diferentes; por una parte, la de promover la creación de *crazes* (de tal manera que consuman energía) y, por otra, detener su crecimiento. Es decir, cuando el material sea sometido a esfuerzos, los *crazes* se iniciarán en los puntos de máxima concentración de esfuerzos, que suelen estar cerca de las nanopartículas incorporadas, y éstos crecerán en dirección perpendicular al esfuerzo. El crecimiento de estos *crazes*, sin embargo, se verá disminuido por la presencia de las nanopartículas estructuradas que actuarán como obstáculos que

evitarán la formación de *crazes* más largos. Como resultado de todo ello se generará un mayor número de *crazes* pero de menor tamaño, en comparación con el material sin modificar, con lo que la zona plástica será mayor y se necesitará mayor energía para romper las nanopartículas, lo cual explicará el aumento de tenacidad a la fractura en los ensayos de fractura y la disminución de la velocidad de propagación de la grieta por fatiga [46].

La formación de espacios vacíos en la fase hulosa o la cavitación del núcleo de las nanopartículas núcleo-coraza es una de las maneras más importantes de detener el crecimiento de los *crazes*. Sin embargo, la cavitación de las nanopartículas para lograr mecanismos de absorción de energía en la matriz no siempre es una condición indispensable para incrementar la tenacidad a la fractura, debido a que bajo ciertas condiciones, la cedencia de la matriz puede ocurrir incluso en la ausencia de cavitación [47].

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

#### 2.1 Materiales

Los monómeros empleados durante la síntesis de las nanopartículas núcleo-coraza fueron: el metacrilato de metilo (MMA), el acrilato de butilo (BA) y el estireno (St). Éstos tenían una pureza mayor al 99% y fueron pasados a través de columnas pre-empacadas para remover sus respectivos inhibidores. El iniciador persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) y el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS), ambos con una pureza del 99 %, fueron usados como se recibieron, mientras que el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), 99 % puro, fue usado como agente de entrecruzamiento para el núcleo huloso de PBA. Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich (Milwaukee, USA). Agua desionizada y destilada fueron también utilizados durante la síntesis de las nanopartículas.

Por otra parte, para la elaboración de los cementos óseos se utilizaron perlas de poli(metacrilato de metilo), PMMA, marca Nictone de Manufacturera Dental Continental, S.A. de Guadalajara, Jalisco, México. Además, se utilizó sulfato de bario ( $BaSO_4$ ), peróxido de benzoilo (PBO), metacrilato de metilo (MMA) y N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), todos ellos marca Aldrich con una pureza del 99%. Las nanopartículas estructuradas sintetizadas fueron también utilizadas para la elaboración de los cementos óseos.

#### 2.2 Preparación de las nanopartículas núcleo-coraza

La Fig. 2.1 muestra un diagrama esquemático del proceso de preparación de las nanopartículas núcleo-coraza, las cuales fueron preparadas mediante polimerización en emulsión por etapas, con el crecimiento de una semilla de látex de PBA previamente polimerizada. La primera etapa correspondió a la síntesis del núcleo huloso de PBA y la segunda a la síntesis de la coraza de P(MMA-co-St). La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio Kettle de 2 litros de capacidad, provisto de un flujo de nitrógeno, agitación controlada, un condensador de reflujo y

un termómetro. El reactor estuvo inmerso en un baño de agua con temperatura controlada.

La semilla de PBA fue preparada al agregar agua desionizada y surfactante (SDS) al reactor a una temperatura de 80°C bajo agitación constante, vertiéndose después la mezcla de BA con agente entrecruzante (EGDMA) y luego el iniciador (PSP); el tiempo de reacción fue de 3 horas. Para cada una de las etapas, la reacción se llevó también a cabo a 80°C y el monómero se añadió a 0.5 ml/min después de la adición del iniciador; el tiempo de reacción fue de 2 horas por cada etapa, bajo agitación constante. Cuando la reacción finalizó, el látex obtenido fue diluido con agua destilada y luego el polímero fue precipitado por un proceso de descongelamiento. El producto obtenido fue lavado con abundante agua destilada, para eliminar el surfactante absorbido y el monómero residual, y se colocó en la campana de extracción de gases durante 24 horas; posteriormente se secó en la estufa de convección a una temperatura de 60°C durante 1-2 días. Las partículas obtenidas fueron molidas en un molino de bolas Stoneware, modelo OH 44413, durante tres horas y finalmente fueron tamizadas (tamiz No. 170), con el propósito de obtener tamaños de partícula similares al Nictone. De esta manera, se prepararon una serie de nanopartículas núcleo-coraza (20/80, 30/70, 40/60 y 50/50), incorporando diferentes porcentajes de monómeros en la emulsión.

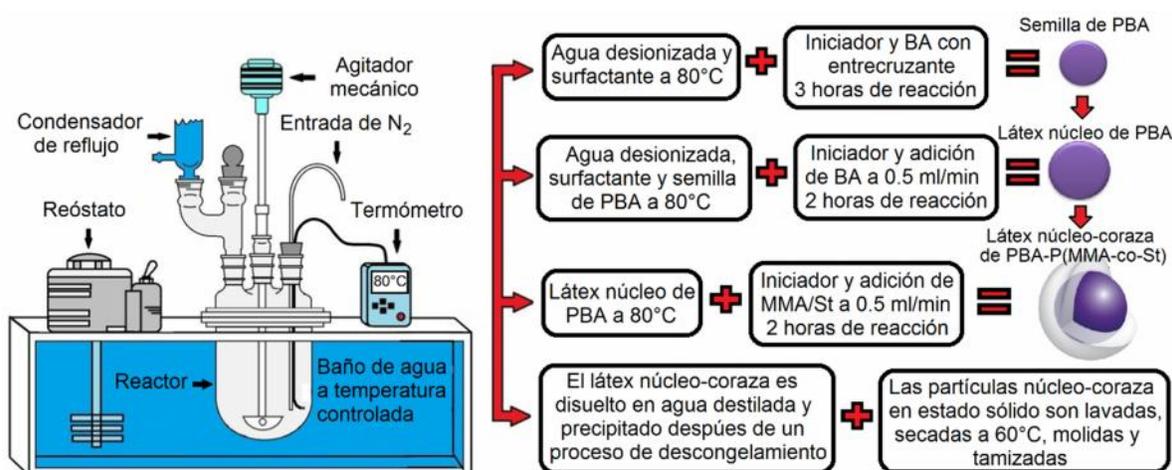


Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso de preparación de las nanopartículas estructuradas núcleo-coraza.

## **2.3 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza de los látex**

### **2.3.1 Determinación del porcentaje de conversión**

El porcentaje de conversión en cada etapa de la reacción fue calculado gravimétricamente. Para esto se tomó una muestra de 5 ml del látex, se colocó en una caja Petri previamente puesta a peso constante y se secó en una estufa de convección durante 24 horas a 60°C. La conversión (fracción en peso) fue definida como la fracción de monómero que fue polimerizado.

### **2.3.2 Microscopia electrónica de barrido**

La morfología de las nanopartículas núcleo-coraza de los látex fue examinada con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) JEOL 6360-LV, con un voltaje de operación de 20-25 KV. Para este propósito, una gota de látex diluido en agua destilada fue depositada sobre un soporte metálico y posteriormente secada en un desecador a vacío. Antes de observar las muestras por SEM, éstas fueron recubiertas con una capa delgada de oro a vacío, utilizando un *ion sputtering Delton vacuum* (LLC modelo Desk II).

## **2.4 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido**

### **2.4.1 Microscopia electrónica de barrido**

La morfología de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido fue examinado también con el microscopio electrónico de barrido JEOL 6360-LV bajo las mismas condiciones que se tomaron para las nanopartículas de los látex. Sin embargo, para este caso, las muestras fueron depositadas sobre soportes metálicos utilizando cinta de grafito.

### **2.4.2 Tamaño y distribución del tamaño de las nanopartículas**

El tamaño y la distribución del tamaño de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido, obtenidas después de ser molidas y tamizadas, fueron determinadas mediante difracción de láser, usando el analizador de tamaño de partículas Coulter LS-100 a temperatura ambiente (25°C). Las muestras fueron

analizadas por el proceso denominado “vía húmeda”, utilizando como medio agua desionizada. El resultado reportado fue el promedio de las corridas realizadas por triplicado.

#### 2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) fue utilizada para obtener información de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas núcleo-coraza. El análisis por FTIR de las nanopartículas en estado sólido se realizó utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 8700. Para este propósito, las muestras se mezclaron con KBr con el fin de obtener pastillas para el análisis. Los espectros fueron obtenidos en un intervalo espectral de  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y un promedio de 100 barridos.

#### 2.4.4 Análisis dinámico mecánico

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA por sus siglas en inglés) de las nanopartículas núcleo-coraza fue llevado a cabo usando un DMA-7 Perkin Elmer. Para el análisis se utilizaron muestras rectangulares con dimensiones de 15 mm de largo, 2 mm de ancho y 1 mm de espesor. Las pruebas fueron realizadas en el modo de extensión utilizando un intervalo de temperatura de  $-100$  a  $160^{\circ}\text{C}$ , una rampa de calentamiento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , una fuerza estática de 300 mN, una fuerza dinámica de 260 mN y una frecuencia de 1 Hz.

Para la preparación de los especímenes de prueba fue necesario obtener laminados a partir de los polvos. Para esto se empleó una prensa hidráulica Carver automática, utilizando una temperatura de platos de  $190^{\circ}\text{C}$  y una fuerza de 10,000 lb por un tiempo de 10 minutos. Al final, el control de temperatura de los platos fue apagado y se esperó 5 minutos de enfriamiento. El espesor de los especímenes deseado fue obtenido colocando un marco de 1 mm de espesor entre ambos platos.

## 2.5 Preparación de los cementos óseos

La tabla 2.1 muestra las diferentes formulaciones de cemento óseo preparados en este trabajo en donde una razón en peso, de la fase sólida y líquida, igual a 2 fue conservada en todos los casos; las formulaciones fueron preparadas manualmente sin vacío. La fase sólida del cemento consistió de perlas de PMMA (Nictone), sulfato de bario ( $BaSO_4$ ) como agente de contraste para rayos X, peróxido de benzoilo (PBO) como iniciador, y tres diferentes porcentajes (5, 10 y 15% en peso) de nanopartículas estructuradas (del 20/80 al 50/50), las cuales fueron incorporadas al cemento óseo mediante el reemplazamiento parcial de las perlas de PMMA. Para fines comparativos se elaboraron también cementos óseos libres de nanopartículas (cemento óseo de referencia). Por otra parte, la porción líquida del cemento estuvo compuesta únicamente con monómero de metacrilato de metilo (MMA) y N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) como activador.

Tabla 2.1. Formulaciones de cemento óseo.

Componente sólido				Componente líquido	
Nanopartículas núcleo-coraza	Nictone	$BaSO_4$	PBO	MMA	DMPT
0*	89	10	1	97.5	2.5
5	84	10	1	97.5	2.5
10	79	10	1	97.5	2.5
15	74	10	1	97.5	2.5

Las composiciones están en porcentaje en peso

\*Cemento óseo de referencia

Con el objetivo de obtener especímenes para la prueba de compresión cuasiestática, los componentes (sólido y líquido) fueron mezclados y el producto obtenido fue vertido en un molde de teflón (Fig. 2.2). Luego, el molde fue colocado en una prensa Carver, modelo C, a temperatura ambiente, utilizando una fuerza de una tonelada hasta alcanzar su completo curado. El tiempo esperado para el curado de los especímenes fue de acuerdo a los valores obtenidos de las pruebas de curado realizadas en trabajos previos [14, 48]. Finalmente, las barras obtenidas fueron cortadas con una máquina de corte con disco de punta de diamante (RC-120, Ritoku co., LTD) y pulidas manualmente (lija No. 1000) con el fin de obtener

especímenes rectangulares de 5 x 5 x 12.5 mm. Estas dimensiones resultaron de una relación de esbeltez de 2.5, el cual es muy cercano al recomendado por el estándar ISO 5833 [13] que establece un valor de 2 para especímenes cilíndricos (6 mm de diámetro y 12 mm de alto). Este valor no solo permitió una deformación considerable de la muestra sin causar daño al sensor de EA, sino que fue lo suficientemente pequeño para prevenir el pandeo de los especímenes durante la prueba de compresión.

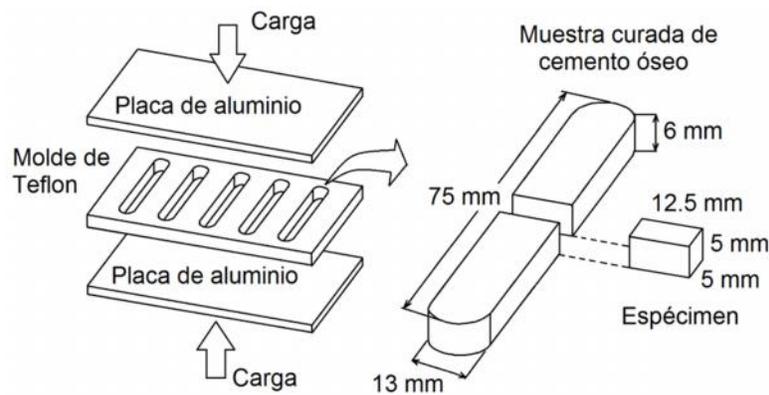


Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de preparación de los especímenes para las pruebas de compresión cuasiestática.

Los especímenes rectangulares para las pruebas de compresión cuasiestática fueron usados en vez de los especímenes cilíndricos recomendados por el estándar ISO 5833 [13] debido a que estos presentaron problemas para una correcta fijación del sensor de EA sobre la superficie; es decir, no hubo un contacto uniforme entre los especímenes cilíndricos y el sensor de EA, lo cual dificultó el registro de señales acústicas durante la prueba.

Por otra parte, los especímenes para las pruebas de flexión a cuatro puntos fueron preparados de forma similar que las probetas de compresión cuasiestática (ver Fig. 2.3). Para este caso se utilizaron especímenes rectangulares de 40 x 4 x 4 mm. Este tamaño de muestra fue utilizado en lugar del recomendado por el estándar ISO 5833 [13] (3.3 x 10 x 75 mm) con el fin de obtener un mejor registro de señales de EA durante la prueba; es decir, evitar problemas de atenuación de la señal, ya que se ha reportado una atenuación de 0.2 dB/mm en los cementos

óseos acrílicos [6], siendo más sensible para la energía que para la amplitud de la señal de EA [49].

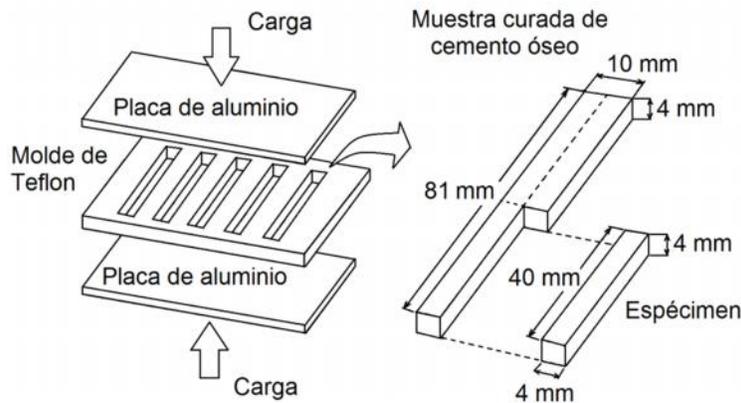


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de preparación de los especímenes para las pruebas de flexión a cuatro puntos.

Por último, los especímenes para las pruebas de fatiga a tensión se prepararon de forma similar que las muestras anteriores. En este caso, la mezcla obtenida (componente sólido y líquido) fue vertida en un molde de teflón con las dimensiones de probeta mostrada en la Fig. 2.4. Especímenes tipo “hueso” se prepararon de acuerdo al estándar ASTM D638 [32] (probetas tipo IV), las cuales fueron reducidas en el ancho de la sección media (muesca en forma de “V” de 45° y una profundidad de 0.6 mm) con el fin de asegurar la falla de la probeta dentro de la sección entallada (ver Fig. 2.4), como fue reportado por Graham *et. al.* [50].

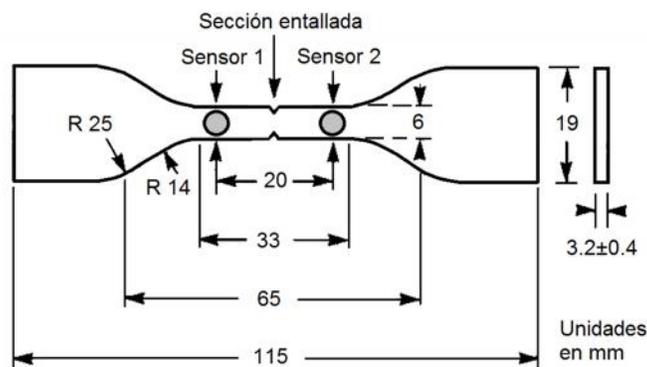


Figura 2.4. Dimensiones del espécimen para la prueba de fatiga a tensión con sensores de EA montados sobre su superficie.

Este tipo de especímenes fueron empleados en lugar de las muestras cilíndricas sugeridas por el estándar ASTM F2118 [29] (estándar para prueba de fatiga en cementos óseos) debido a que se generan problemas de contacto entre la muestra y el sensor, de manera análoga a lo realizado en las pruebas a compresión. Como se recordará, la falta de un contacto correcto entre la muestra y el sensor dificulta el registro de señales acústicas durante la prueba.

Finalmente, sólo los especímenes libres de poros y aglomerados de BaSO<sub>4</sub> fueron utilizados para todas las pruebas mecánicas (compresión, flexión y fatiga a tensión), los cuales fueron almacenados en un desecador y a una temperatura de 25°C después de su elaboración.

## **2.6 Prueba de compresión cuasiestática monitoreada mediante emisión acústica**

Las pruebas mecánicas de compresión cuasiestática de las distintas formulaciones de cemento óseo preparadas en este trabajo fueron realizadas utilizando una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-1000E, con una celda de carga de 5 kN a temperatura ambiente (25°C). Las pruebas a compresión fueron llevadas a cabo sobre especímenes rectangulares (ver Fig. 2.2), los cuales fueron deformados con una velocidad del cabezal de 0.5 mm/min. Este valor de velocidad fue elegido por permitir a la prueba de compresión ser detenida en el momento correcto en la que se detectaron las señales de EA. La velocidad de 20 mm/min (estándar ISO 5833) no fue escogido debido a que no se pudo observar una correcta correlación de las señales de EA y la deformación del material. Para estas pruebas, cuatro especímenes fueron usados por cada formulación.

Los mecanismos de fractura de las diferentes formulaciones de cemento óseo fueron evaluados por la técnica de EA. Un sensor miniatura tipo Pico (PAC Pico) fue fijado en el punto central de la superficie lateral del espécimen, usando grasa de silicón como acoplante acústico y un sujetador especialmente diseñado (ver Fig. 2.5). Las señales de EA detectadas fueron amplificadas por un preamplificador (ganancia: 40 dB) y filtradas por un filtro pasa banda con un

intervalo de 20 kHz a 1200 kHz. El nivel de umbral fijado fue de 30 dB (31.62  $\mu$ V). Todas las señales acústicas y sus parámetros asociados fueron registrados y analizados durante la prueba por un analizador de EA, Vallen Systeme, AMSYS-5. Las pruebas fueron llevadas a cabo hasta 5 mm de deformación con el fin de proteger al sensor. La superficie lateral del espécimen fue monitoreada durante la prueba usando una cámara JVC GC-P100.



Figura 2.5. Imagen de la fijación del sensor sobre la superficie del espécimen para la prueba de compresión cuasiestática.

## **2.7 Prueba de flexión a cuatro puntos monitoreada mediante emisión acústica**

Las pruebas mecánicas de flexión a cuatro puntos de las distintas formulaciones de cemento óseo preparados en esta investigación fueron realizadas utilizando una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-25TC, con una celda de carga de 2 kN a temperatura ambiente (25°C). Las pruebas de flexión fueron llevadas a cabo sobre especímenes rectangulares (ver Fig. 2.3), los cuales fueron deformados a una velocidad del cabezal de 0.1 mm/min. De manera análoga a las pruebas de compresión, esta velocidad fue elegida por permitir una correcta correlación de las señales de EA con la deformación del material, ya que a una mayor velocidad (5 mm/min de acuerdo al estándar ISO 5833) las señales de EA capturadas pueden ser relacionadas erróneamente a otros mecanismos de fractura presentes a una mayor flexión. Por otra parte, debido a que los especímenes de flexión en este trabajo fueron de menor tamaño que esos establecidos por el estándar ISO 5833 (especímenes de 3.3 x 10.0 x 75.0 mm), la fractura de las muestras ocurrió a una menor deformación. Para cada espécimen

se utilizó una separación de los apoyos superiores de 10 mm y una separación de los apoyos inferiores de 30 mm (ver Fig. 2.6). En estas pruebas, cuatro especímenes fueron usados por cada formulación.

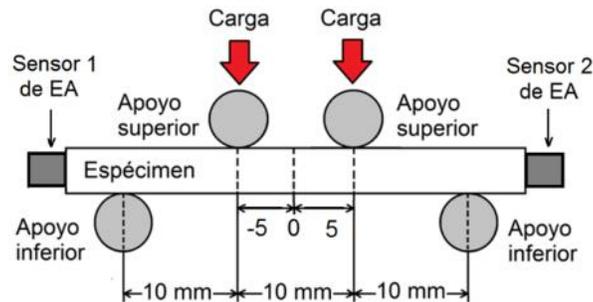


Figura 2.6. Esquema de la prueba de flexión a cuatro puntos con sensores de EA montados en el espécimen.

La acumulación de daño durante la prueba de flexión de las distintas formulaciones de cemento óseo fue evaluada mediante la técnica de EA. Dos sensores de EA (tipo Z3T3D-LYX, Fuji ceramics) con una frecuencia de resonancia de 450 kHz fueron fijados en los extremos del espécimen, usando un pegamento de tipo cianoacrilato (Ver Fig. 2.6). Para cada sensor, las señales de EA detectadas fueron amplificadas por un preamplificador (ganancia: 60 dB) y filtradas por un filtro pasa banda con un intervalo de 95 kHz a 660 kHz. El nivel de umbral fijado fue de 30 dB (31.62  $\mu$ V). Todas las señales acústicas y sus parámetros asociados fueron registrados y analizados durante la prueba por un analizador de EA, Vallen Systeme, AMSYS-5. Para estas pruebas se utilizó una ganancia del preamplificador de 60 dB debido a que los especímenes utilizados fueron de mayor longitud que esos empleados para las pruebas de compresión cuasiestática y tensión cíclica, trayendo consigo mayores problemas relacionados a la atenuación de las señales de EA. La ganancia de 60 dB amplifica la señal de EA en una razón de voltaje de salida/voltaje de entrada igual a 1000, mientras que una ganancia de 40 dB amplifica la señal hasta una razón de 100.

Por otra parte, con la intención de determinar la localización de las señales de EA entre ambos sensores durante la prueba de flexión, la velocidad de onda de

las distintas formulaciones de cemento óseo fue determinada por medio de la técnica de rotura de una puntilla de grafito (ver Fig. 2.7). Esta técnica consiste en romper una puntilla de grafito sobre la muestra, creando un impulso localizado de muy corta duración que es bastante similar a una fuente de emisión acústica natural; es decir, una grieta (también conocido como fuente Hsu-Nielsen) [5, 51]. Por lo tanto, sabiendo el tiempo que tarda la señal en ir de un sensor a otro y la distancia de los mismos, se determinó la velocidad de onda a partir de la fórmula  $v = d/t$ . Para este propósito, el tiempo de viaje de la señal de EA de un sensor a otro fue calculado por medio del analizador de EA Vallen Systeme, AMSYS-5 (ver Anexo 1).

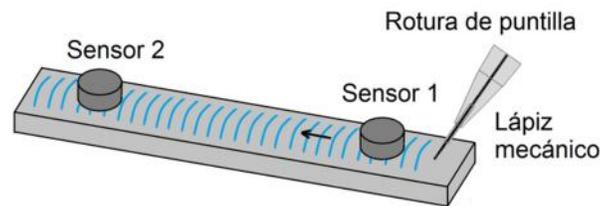


Figura 2.7. Esquema de la técnica de rotura de una puntilla de grafito para medir la velocidad de onda. Las líneas azules representan la señal de emisión acústica y la flecha su dirección.

Una vez conocida la magnitud de la velocidad de onda para todas las formulaciones, la localización de las señales de EA entre ambos sensores pudo ser determinada durante la prueba de flexión, basado en la diferencia de tiempo que le toma a una señal acústica alcanzar a ambos sensores.

## 2.8 Prueba de fatiga a tensión monitoreada mediante emisión acústica

Las pruebas mecánicas de fatiga a tensión de las distintas formulaciones de cemento óseo preparados en este trabajo fueron realizadas utilizando una máquina de pruebas servo-hidráulica (Dynamic Servo, Saginomiya, modelo PLG-10) a temperatura ambiente (25°C). Las pruebas de fatiga a tensión fueron llevadas a cabo sobre especímenes tipo hueso (ver Fig. 2.4) bajo control de carga, los cuales fueron cargados de forma sinusoidal, tensión-tensión, a una frecuencia

de 5 Hz, un esfuerzo máximo de 10 MPa y una razón R (definida como la razón del esfuerzo mínimo y el esfuerzo máximo en el ciclo de fatiga) de 0.1. La resistencia a fatiga de cada espécimen fue definida como el número de ciclos que soporta el material hasta que éste alcanza la falla, a 10 MPa. Este valor de esfuerzo máximo (10 MPa) aplicado durante la prueba de fatiga sólo representa aproximadamente el 28 % del valor promedio de la resistencia a tensión cuasiestática de las formulaciones de cemento óseo preparados en este trabajo y fue elegido por permitir a la prueba de fatiga ser hecha a intervalos de tiempo compatibles con este estudio. Como dato importante, el cemento óseo comercial Simplex reporta una resistencia a tensión de 36.7 MPa [2]. También, se ha reportado que los niveles de esfuerzo a tensión nominal del cemento que fija el implante está entre 3 y 11 MPa (ASTM F2118-03) [33]. Por otra parte, la frecuencia seleccionada (5 Hz) se ha reportado extensamente en la literatura para pruebas de fatiga en cementos óseos [8, 9, 52, 53]. En estas pruebas de fatiga, cuatro especímenes fueron usados por cada formulación.

La acumulación de daño durante la prueba de fatiga a tensión de las distintas formulaciones de cemento óseo fue evaluada mediante la técnica de EA. Dos sensores miniatura tipo Pico (PAC Pico) fueron fijados sobre el espécimen, separados simétricamente con respecto a la sección entallada (20 mm uno del otro), usando grasa de silicón como acoplante acústico y cinta aislante (ver Fig. 2.4). Para cada sensor, las señales de EA detectadas fueron amplificadas por un preamplificador (ganancia: 40 dB) y filtradas por un filtro pasa banda con un intervalo de 20 kHz a 1200 kHz. El nivel de umbral fijado fue de 30 dB (31.62  $\mu$ V). Todas las señales acústicas y sus parámetros asociados fueron registrados y analizados durante la prueba por un analizador EA, Vallen Systeme, AMSYS-5. La localización de las señales de EA entre ambos sensores durante la prueba de fatiga fue determinada de manera similar que en las pruebas de flexión.

En este estudio, para cada una de las pruebas mecánicas realizadas (compresión, flexión y fatiga a tensión), la amplitud y la energía fueron usadas como parámetros de daño (ver sección 1.2). La amplitud fue empleada debido a

que determina directamente los eventos de EA y está directamente relacionada con la magnitud de la señal. Sin embargo, la energía (MARSE) es un parámetro preferido sobre las cuentas debido a que es sensible tanto en amplitud como en duración, y es menos dependiente del umbral fijado y la frecuencia de operación. La energía es el parámetro adecuado para sumar las magnitudes de todos los eventos detectados durante la actividad acústica total [35].

## 2.9 Análisis microscópico

El análisis superficial de los especímenes ensayados a compresión cuasiestática, flexión a cuatro puntos y fatiga a tensión fue llevado a cabo mediante microscopia electrónica de barrido, JEOL 6360LV, bajo las mismas condiciones que se tomaron en la sección 2.3.2. Sin embargo, para este caso, las muestras fueron depositadas sobre soportes metálicos utilizando cinta de grafito.

El análisis superficial por SEM para los especímenes cargados a compresión cuasiestática fue realizado después de la prueba, así como también en ciertos puntos (durante la prueba) en donde se detectaron señales de EA de alta amplitud y energía. Las áreas de análisis son mostradas en la Fig. 2.8. Para este propósito, las muestras fueron cortadas en la dirección longitudinal usando una máquina de corte sierra cinta (Truper, modelo SCI-10) y pulidas en las áreas de análisis con una pulidora Struers LaboPol-35 (lija No. 4000) con la intención de eliminar las rebabas correspondientes al corte.

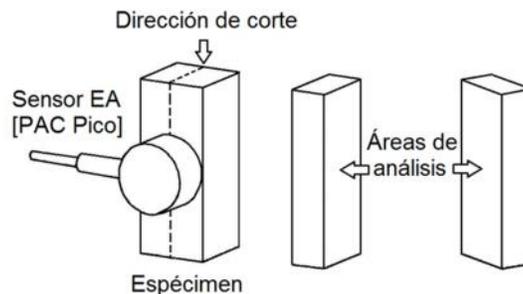


Figura 2.8. Ilustración de las áreas de análisis de los especímenes probados a compresión cuasiestática.

Por otra parte, las áreas de análisis para las probetas sometidas a flexión correspondieron a la superficie fracturada obtenida al final de la prueba; específicamente la obtenida entre los apoyos superiores (ver Fig. 2.6). En el caso de los especímenes sometidos a fatiga, la sección muescada fue la que se analizó cuando señales acústicas de alta amplitud y energía fueron detectadas durante la prueba. De igual forma, se analizó la superficie fracturada de estos especímenes al final de la prueba.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza de los látex

##### 3.1.1 Determinación del porcentaje de conversión

En la Tabla 3.1 se muestra el valor del porcentaje de conversión correspondiente a la síntesis del núcleo huloso de PBA (etapa 1) y de la coraza rígida de P(MMA-co-St) (etapa 2) de las nanopartículas sintetizadas en este trabajo. Para la coraza hecha de un copolímero, se ha reportado una distribución al azar de los monómeros empleados durante la copolimerización, en donde la reactividad del St fue mayor que la del MMA ( $r_M = 0.38$  y  $r_S = 0.45$  por el método de Fineman-Ross) [54]. Se puede observar en la Tabla 3.1 que, independiente de la composición, los porcentajes de conversión son altos para cada una de las etapas y están dentro de lo reportado para otras estructuras núcleo-coraza cuyo valor promedio de conversión oscila alrededor del 94 % [55]. En este trabajo se obtuvo un valor mínimo de conversión del 94 %, demostrando que casi todo el monómero agregado en cada una de las etapas de la reacción de polimerización se convirtió en polímero.

Tabla 3.1. Porcentaje de conversión del núcleo y la coraza.

Composición núcleo-coraza	Conversión (%)	
	Etapa 1 Núcleo de PBA	Etapa 2 Coraza de P(MMA-co-St)
20/80	95.73	95.00
30/70	95.74	94.97
40/60	97.74	96.00
50/50	94.05	95.00

##### 3.1.2 Microscopia electrónica de barrido

En la Fig. 3.1 se puede observar las micrografías de SEM de los látex de las nanopartículas núcleo-coraza sintetizadas en este trabajo. Se puede notar que

las nanopartículas poseen una morfología esférica bien definida con un diámetro promedio de 125 nm para cada una de las composiciones sintetizadas y que éstas se encuentran aglomeradas. Este tamaño promedio de nanopartículas fue obtenido mediante mediciones directas hechas en las imágenes de SEM, midiéndose el diámetro de hasta 20 nanopartículas por imagen. El diámetro promedio obtenido (125 nm) fue consistente para las cuatro relaciones núcleo-coraza sintetizadas.

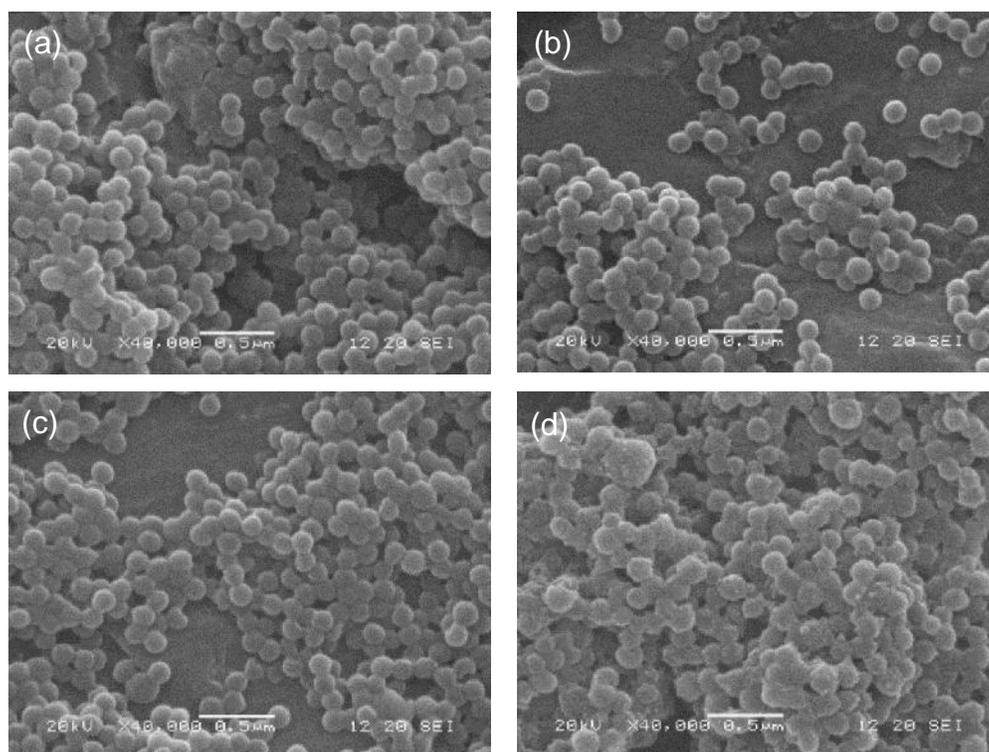


Figura 3.1. Micrografías de SEM de los látex de las nanopartículas estructuradas núcleo-coraza; (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.

### 3.2 Caracterización de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido

#### 3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3.2 muestra las micrografías de SEM de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido, obtenidas después de romper la emulsión (látex). Es claro que, aunque la mayoría de las nanopartículas exhibieron una morfología esférica bien definida (similar a las imágenes de SEM de los látex), estos

elementos fueron perdiendo su forma esférica conforme el contenido de PBA fue incrementado. Esto fue atribuido al menor grosor de coraza (P(MMA-co-St)) de las nanopartículas, el cual no fue suficiente para cubrir al núcleo huloso del PBA, formando con ello grandes aglomerados producidos por la coalescencia de los núcleos elastoméricos de las nanopartículas estructuradas (ver Fig. 3.2d) tal y como fue reportado por otros autores [56].

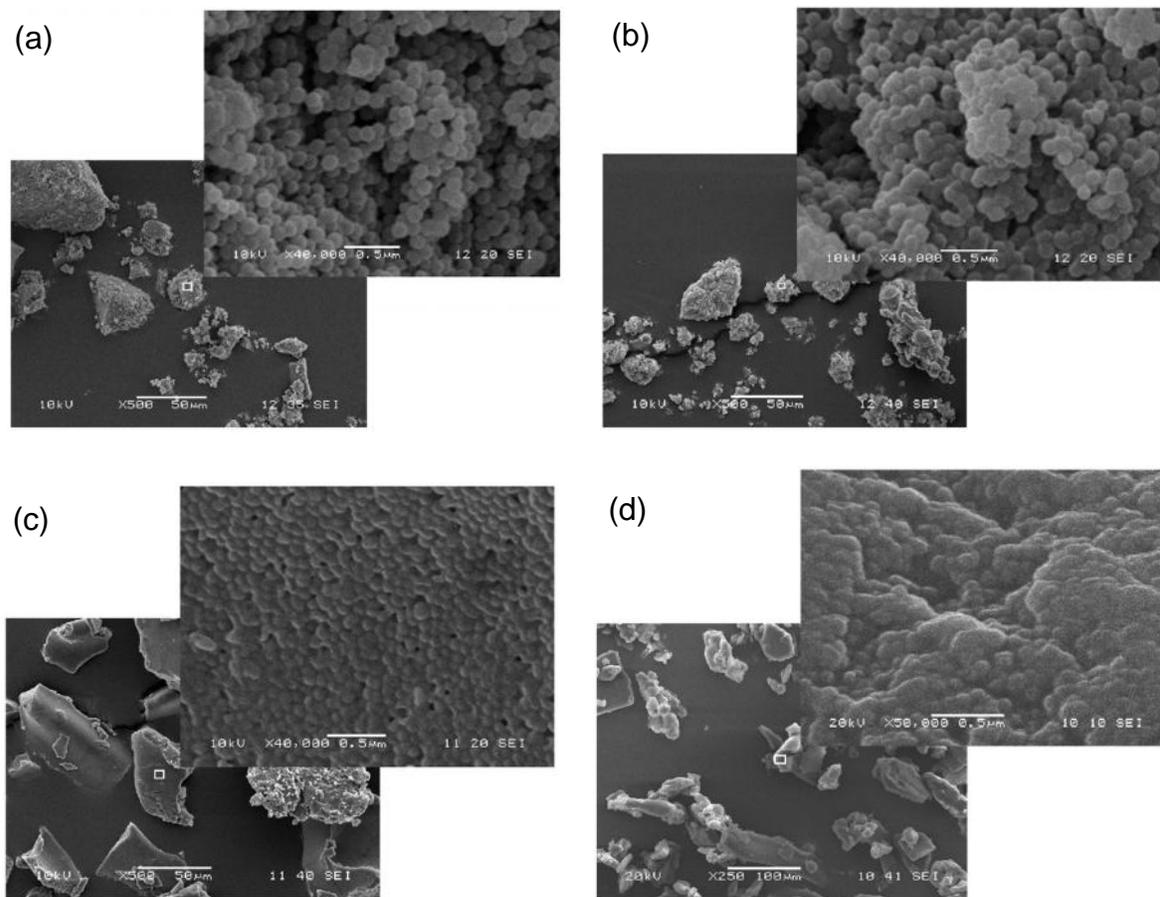


Figura 3.2. Micrograffías de SEM de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido; (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.

### 3.2.2 Tamaño y distribución del tamaño de los aglomerados de nanopartículas

La Fig. 3.3 muestra el tamaño promedio y la distribución correspondiente de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido, obtenidas después de ser molidas y tamizadas. Con base en las imágenes de SEM de los polvos, los valores obtenidos en esta figura corresponden a las de los aglomerados de nanopartículas

núcleo-coraza, en vez de las nanopartículas individuales. Se puede observar que el tamaño de los aglomerados aumenta conforme incrementa el tamaño del núcleo huloso, con valores de diámetro que van desde 18  $\mu\text{m}$  para las nanopartículas núcleo-coraza (NC) 20/80 hasta 41.67  $\mu\text{m}$  para las nanopartículas NC 50/50. Esto fue atribuido a la mayor capacidad de los núcleos elastoméricos de las nanopartículas de coalescer unos con otros al disminuir el grosor de la coraza, lo cual se ve reflejado en aglomerados de mayor tamaño y nanopartículas menos esféricas como se observó por SEM. Por otra parte, en la Fig. 3.3 también se muestra la distribución del tamaño de las partículas de Nictone, el cual forma parte de la porción sólida del cemento. Se puede observar que las partículas de Nictone poseen un tamaño de partícula ligeramente mayor a todos los aglomerados de nanopartículas núcleo-coraza sintetizadas en este trabajo. Por lo tanto, podemos postular que todas las nanopartículas estructuradas preparadas en este estudio poseen un tamaño de aglomerado adecuado para su incorporación a los cementos óseos.

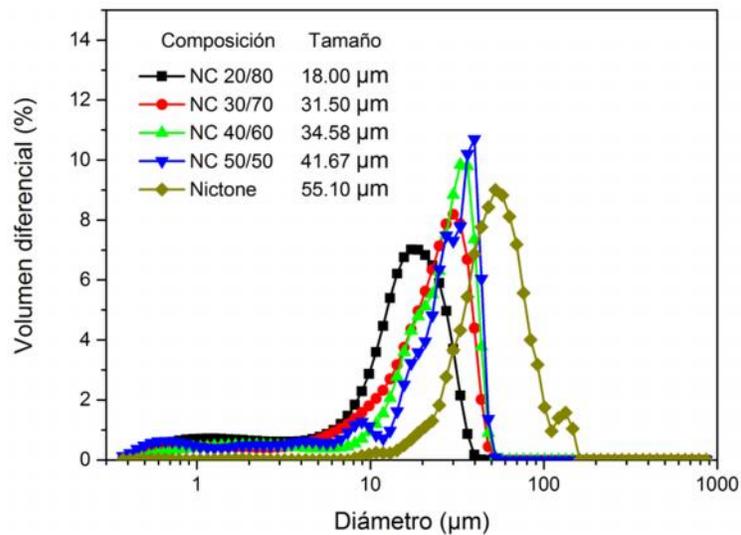


Figura 3.3. Tamaño y distribución del tamaño de los aglomerados de nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido.

### 3.2.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La Figura 3.4 muestra los espectros de FTIR de las nanopartículas núcleo-coraza en estado sólido. Se puede observar que los espectros IR fueron muy similares entre sí; todos ellos exhibieron una banda muy intensa a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , relacionado al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del grupo éster del PMMA y PBA, así como también un pico centrado a  $1163\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del grupo C-O del mismo grupo funcional. Los espectros también mostraron bandas de absorción en el intervalo de  $2957\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$ , los cuales son típicos del estiramiento del enlace C-H de los grupos metilo y metileno; la presencia de estos grupos fue confirmada por la aparición de bandas a  $1453$  y  $1382\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración por flexión del enlace C-H [57, 58].

Los espectros también revelaron picos relacionados a la estructura de poliestireno (PS). Bandas en el intervalo de  $3100\text{-}3026\text{ cm}^{-1}$  fueron asociados a las vibraciones por estiramiento del grupo C-H en estructuras aromáticas, así como absorciones a  $1600$ ,  $1494$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$  las cuales fueron atribuidas al estiramiento del anillo bencénico. Picos a  $758$  y  $704\text{ cm}^{-1}$  indicaron la presencia de un anillo monosustituido [57]. A pesar de que incrementó la cantidad de poliestireno conforme el tamaño de la coraza fue en aumento (coraza de P(MMA-co-St)), el espectro de IR no reveló un aumento de intensidad de los picos característicos de este polímero. Esto podría ser debido a que el incremento en peso de la cantidad de PS en las nanopartículas no fue lo suficiente como para producir un aumento en la intensidad del espectro de IR, lo cual fue también similar para los acrílicos utilizados (PMMA y PBA).

La ausencia de picos característicos en la zona de  $1636\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los grupos vinílicos de los monómeros empleados, es indicativo que la reacción de polimerización se llevó a cabo correctamente y que no existen indicios de monómero residual, por lo que esto también corrobora los resultados obtenidos en el cálculo de porcentaje de conversión que indicaban conversiones mayores al 94 %.

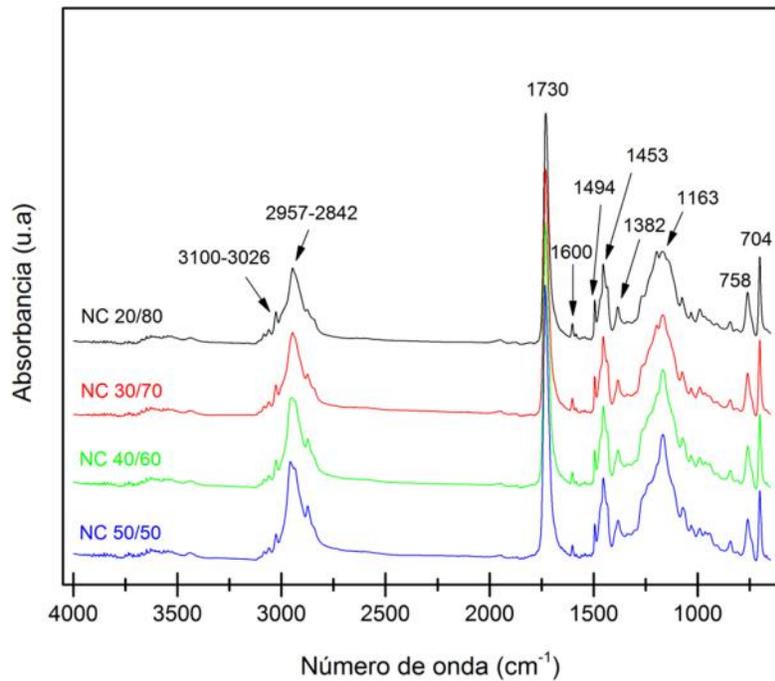


Figura 3.4. Espectros de FTIR de las nanopartículas con diferentes composiciones núcleo-coraza.

### 3.2.4 Análisis dinámico mecánico

La Figura 3.5 muestra los termogramas de DMA de las nanopartículas núcleo-coraza. Se puede observar que las fases del núcleo y la coraza en las diferentes composiciones de nanopartículas son perfectamente identificadas tanto por la caída en el módulo de almacenamiento (debido al ablandamiento de cada fase) como por el máximo en la  $\tan \delta$ . La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para cada fase fue estimada en el punto máximo de la gráfica  $\tan \delta$  versus temperatura; por lo que, de esta manera, las relajaciones localizadas de  $-35$  a  $-28^\circ\text{C}$  fueron atribuidas a la temperatura de transición vítrea del núcleo huloso de PBA, mientras que la localizada a  $105^\circ\text{C}$  fue relacionada a la  $T_g$  de la coraza de P(MMA-co-St). En la Fig. 3.5 también se puede notar que la altura del pico de la  $\tan \delta$  en el intervalo de  $-35$  a  $-28^\circ\text{C}$  incrementa conforme el contenido de PBA en la estructura núcleo-coraza es mayor. Estos resultados han sido reportados por otros autores [59] y han sido atribuidos a la alta dependencia de la intensidad de la  $\tan \delta$  con respecto a la fracción en volumen de la fase hulosa.

A pesar del hecho de que la coraza está compuesta de metacrilato de metilo y estireno, ésta exhibió una sola transición debido a la proximidad de las  $T_g$ 's de ambos polímeros (105°C para PMMA y 100°C para PS) [60, 61]. De hecho, esta tendencia es similar a la reportada por Morais *et al.* [62] quienes también observaron una sola transición mediante DMTA, para copolímeros de MMA-St con diferentes arquitecturas (copolímeros al azar, alternado y dibloque). En la Fig. 3.5 también se observa que las  $T_g$ 's del PBA fueron mayores que las reportadas en la literatura para el polímero puro a través de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) en donde se reporta un valor de -54°C [63, 64]. Esta discrepancia podría ser causada por el entrecruzamiento del núcleo de PBA, realizado con la intención de mantener su integridad estructural, y por la dependencia de los valores de  $T_g$  con respecto al método de prueba utilizado (DSC, DMA, etc.).

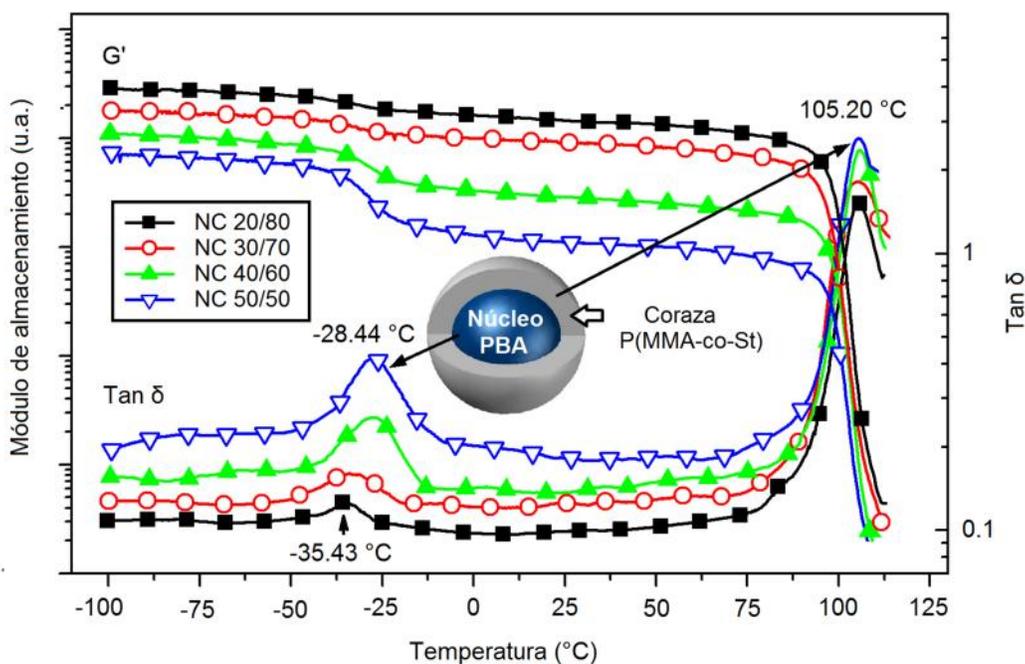


Figura 3.5. Termogramas de DMA de las nanopartículas con diferentes composiciones núcleo-coraza.

### **3.3 Prueba de compresión cuasiestática monitoreada mediante emisión acústica**

#### **3.3.1 Propiedades a compresión cuasiestática**

El efecto del contenido de nanopartículas y de la razón núcleo-coraza sobre las propiedades a compresión del cemento óseo es mostrado en la Fig. 3.6. Puede ser visto que un incremento en el contenido de nanopartículas redujo tanto el módulo como la resistencia de compresión del cemento óseo, independientemente de la composición de las nanopartículas núcleo-coraza. Esto implica que el contenido en masa de hule controla las propiedades a compresión de los cementos óseos independientemente del tipo de nanopartículas. La reducción del módulo elástico, cuando las nanopartículas núcleo-coraza son agregadas a la formulación de cemento óseo, fue atribuida a la presencia de la fase hulosa que posee una temperatura de transición vítrea menor que la temperatura ambiente. Por otra parte, la disminución observada en la resistencia de compresión puede ser explicada por la pobre interacción interfacial entre la matriz acrílica y los aglomerados de nanopartículas núcleo-coraza. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores cuando nanopartículas núcleo-coraza o multicapa son agregadas a la formulación de cemento óseo [11, 12, 65].

Es también observado en la Fig. 3.6 que la resistencia a compresión y el módulo elástico disminuyen cuando incrementa la razón núcleo-coraza, es decir, cuando las nanopartículas contienen una mayor fase hulosa, aunque esta reducción fue solo estadísticamente significativa cuando la razón núcleo-coraza exhibió los valores más altos (40/60 y 50/50). Para una mejor interpretación de estos resultados, un análisis estadístico es mostrado en los Anexos 2 y 3.

El estándar ISO 5833 [13] para cementos óseos acrílicos establece una resistencia a la compresión mínima de 70 MPa. Los resultados mostrados en la Fig. 3.6 indican que sólo los cementos óseos preparados con 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 no cumplieron con este requerimiento.

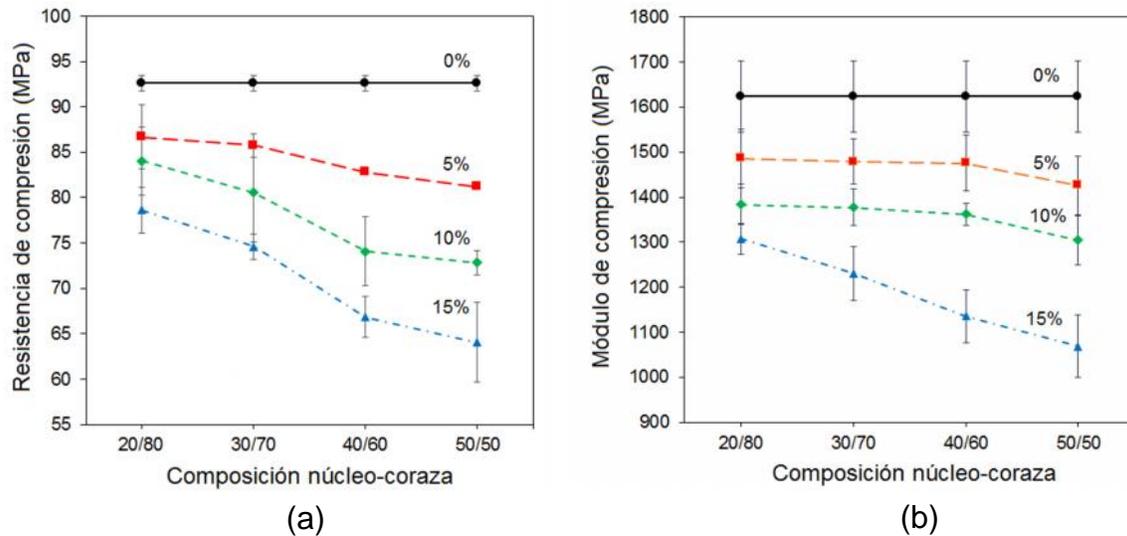


Figura 3.6. Propiedades a compresión de las formulaciones de cemento óseo; (a) resistencia de compresión y (b) módulo de compresión. Las barras de error representan la desviación estándar calculada.

### 3.3.2 Resultados de emisión acústica

La Figura 3.7 muestra las señales de EA obtenidas a lo largo de la curva esfuerzo-deformación para los cementos óseos que contienen 5 % en peso de nanopartículas estructuradas, con diferentes razones núcleo-coraza. Además, y con propósitos comparativos, los datos obtenidos del cemento óseo preparado sin nanopartículas son también presentados. Puede ser visto que todas las formulaciones de cemento óseo exhibieron señales de EA de alta amplitud y energía a 5 % de deformación (en la “zona elástica” de la curva esfuerzo-deformación) independientemente de la razón núcleo-coraza de las nanopartículas. Esto indica que un incremento de la razón núcleo-coraza (un mayor tamaño de núcleo huloso) parece no producir un cambio substancial sobre el mecanismo de fractura del cemento óseo a este contenido de nanopartículas (5 % en peso).

Es bien conocido que la detección de señales de EA de alta amplitud y energía está relacionada con la iniciación y propagación de microgrietas en el material [6, 36, 49, 8]; por lo tanto, es posible postular que las señales detectadas a este nivel de deformación, durante la prueba de compresión cuasiestática,

ocurrió porque un daño significativo había iniciado en el material. Este proceso fue causado principalmente por la presencia de las nanopartículas núcleo-coraza en las formulaciones de cemento óseo debido a que el cemento óseo de referencia no emitió señales de EA de alta amplitud y energía (ver Fig. 3.7a). La ausencia de señales de EA en la formulación de referencia (cemento óseo sin nanopartículas núcleo-coraza) no implica la inexistencia de indicios de daño en el material. De hecho, Liu *et al.* [66] reportaron que los cementos óseos sujetos a una carga de compresión experimentan cedencia, pero no ruptura o fractura en toda su estructura; los autores también observaron “bandas de grietas de cedencia” cruzando la sección transversal de los especímenes ensayados.

El hecho de que la presencia de nanopartículas induzca un efecto en los cementos óseos cuando éstos están sujetos a fuerzas externas no es inusual; Vila *et al.* [26] estudiaron la influencia de mezclar copolímeros elastoméricos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS por sus siglas en inglés) con una matriz de cemento óseo sobre las propiedades mecánicas de estos materiales y concluyeron que las partículas hulosas tienen un doble efecto en la falla de los cementos óseos. Por una parte, las partículas elastoméricas actúan como sitios de nucleación adicionales para *crazes* o microgrietas, los cuales se extienden a partir de la zona de daño, mientras que, por otra parte, las partículas elastoméricas pueden también detener la propagación de estos defectos, actuando como una barrera para su crecimiento.

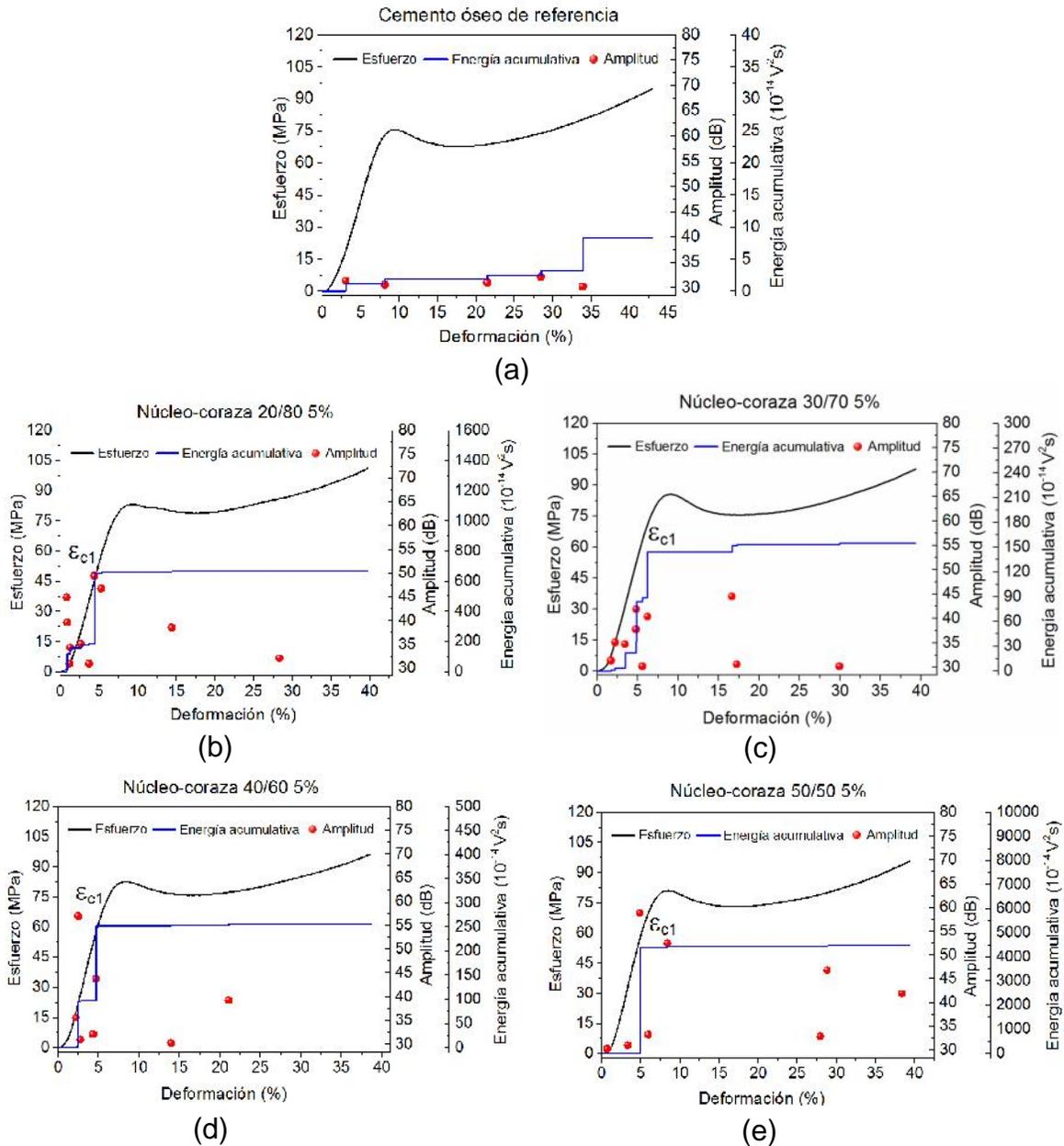


Figura 3.7. Curvas esfuerzo-deformación y análisis de señales de EA obtenidas de la prueba de compresión para (a) el cemento óseo de referencia y cementos óseos conteniendo 5 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.

La Fig. 3.8 muestra que las señales de EA para cementos óseos preparados con 10 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza exhiben una tendencia similar a la presentada por las muestras previas (cementos óseos con

5% en peso de nanopartículas), indicando de nuevo que la razón núcleo-coraza de las nanopartículas no juega un papel importante en el mecanismo de fractura de los cementos óseos; sin embargo, las señales aparecieron a valores de deformación ligeramente mayores (5-7 %). Fue también observado que la emisión de señales de EA tuvo lugar en la “zona elástica” de las curvas esfuerzo-deformación, aunque en la formulación preparada con la razón núcleo-coraza 50/50, las señales fueron localizadas al final de esta zona.

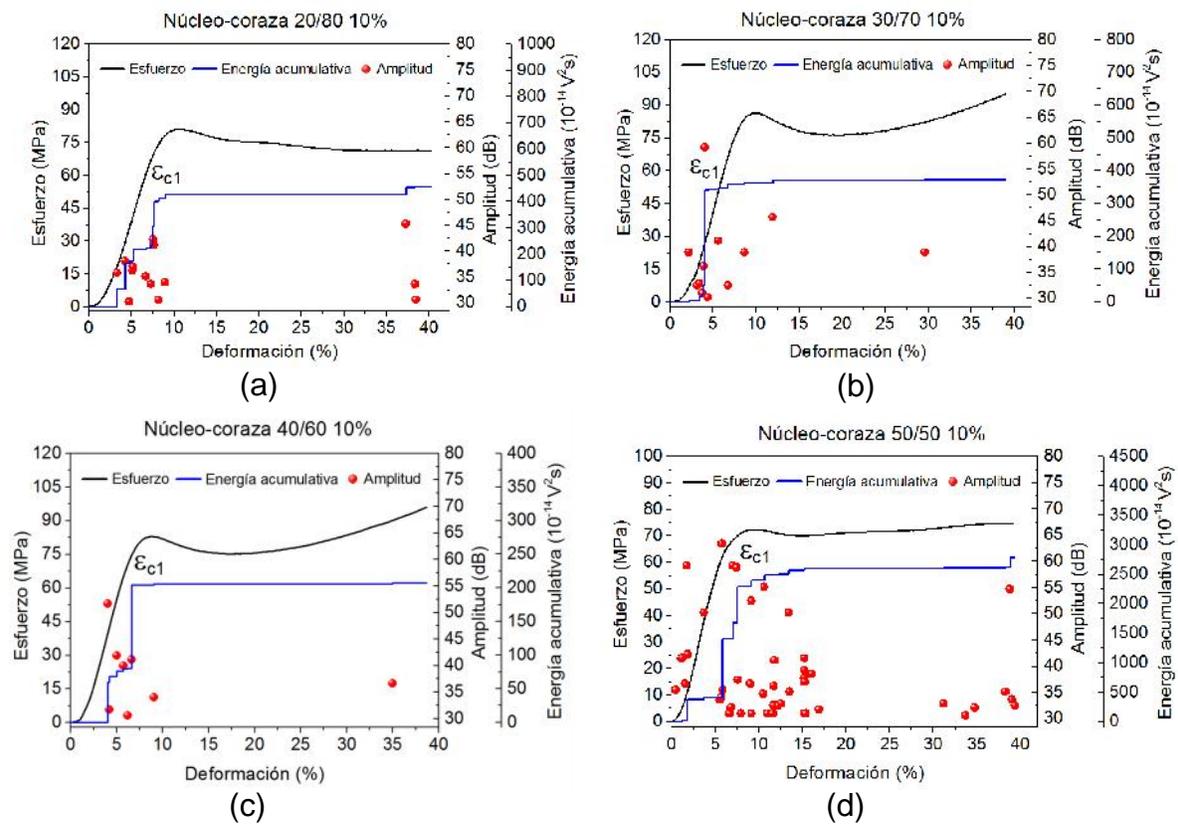


Figura 3.8. Curvas esfuerzo-deformación y análisis de señales de EA obtenidas de la prueba de compresión para cementos óseos conteniendo 10 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.

La Fig. 3.9 muestra los datos obtenidos para los cementos óseos conteniendo 15 % en peso, de nanopartículas núcleo-coraza. Como se puede observar, las señales relacionadas a la iniciación de daño fueron también registradas en estas muestras, pero a valores de deformación mucho mayores (aproximadamente 15 %). Es posible postular que las señales de EA registradas a

5 y 15 % de deformación en los cementos conteniendo 5, 10 y 15 % en peso de nanopartículas, respectivamente, fueron de la misma naturaleza debido a que ellos exhibieron valores similares de amplitud; de esta manera, estas señales fueron denotadas como  $c_1$ . Con base en estos resultados, puede ser mencionado que un incremento en el contenido de nanopartículas núcleo-coraza retrasa el inicio de daño en el cemento óseo. Puede también ser observado en la Fig. 3.9 que las formulaciones que contienen 15 % en peso de nanopartículas registraron un segundo grupo de señales de EA ( $c_2$ ) cuando la razón núcleo-coraza fue de 40/60 y 50/50. Estas señales, las cuales presentaron una mayor amplitud y energía que las primeras señales registradas, fueron detectadas al 40 % de deformación y fueron asociadas a un daño significativo en la muestra, tal y como se puede observar en la Fig. 3.10b. Este comportamiento fue diferente al exhibido por los otros especímenes, es decir, aquellos que solo presentaron señales del tipo  $c_1$ , los cuales tendieron a una forma de “barril” cuando la carga fue incrementada (Fig. 3.10a), aunque debe ser recordado que los especímenes no fueron cilíndricos.

También se observó que en estas muestras, tanto  $c_1$  y  $c_2$  fueron localizados en la zona plástica de las curvas esfuerzo-deformación, lo cual indica que la propagación de las microgrietas generando la emisión de señales acústicas tuvo lugar junto con otros mecanismos de falla, tales como bandas de grietas de cedencia e incluso bandas de esfuerzos cortantes relacionados a la deformación no lineal de la matriz.

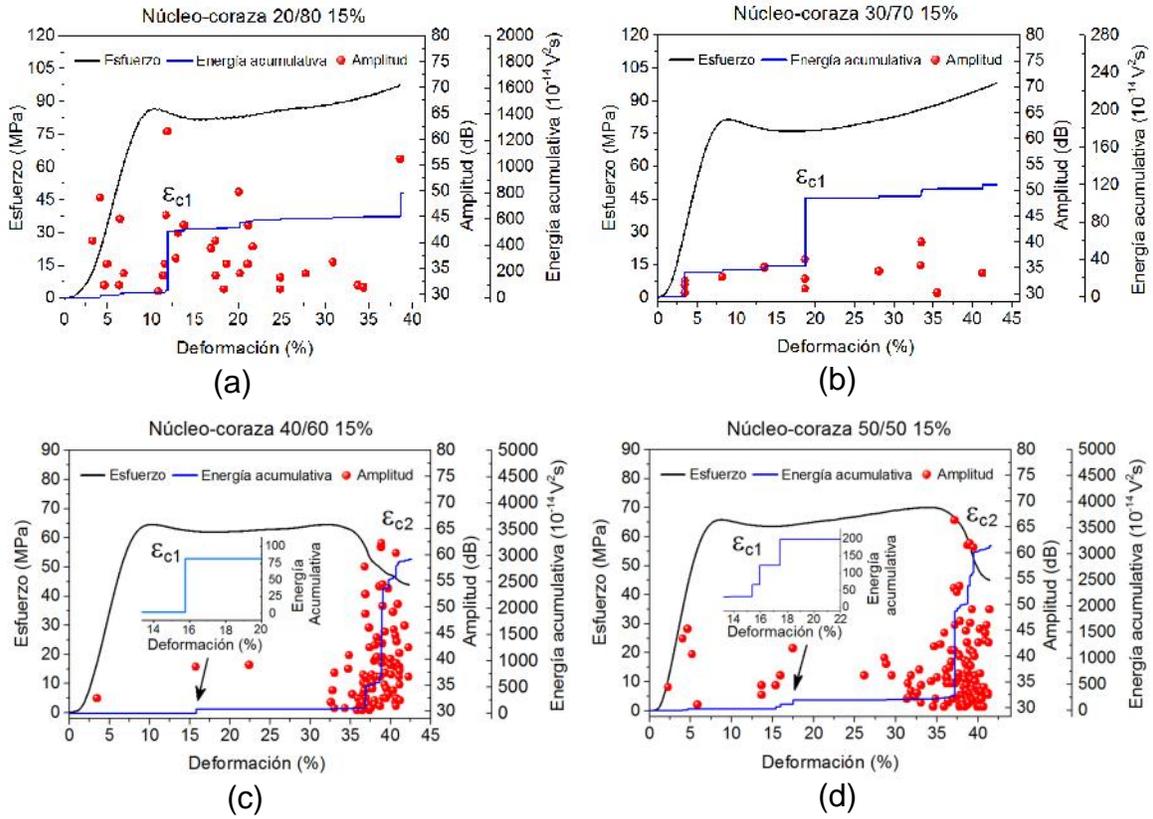


Figura 3.9. Curvas esfuerzo-deformación y análisis de señales de EA obtenidas de la prueba de compresión para cementos óseos conteniendo 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.

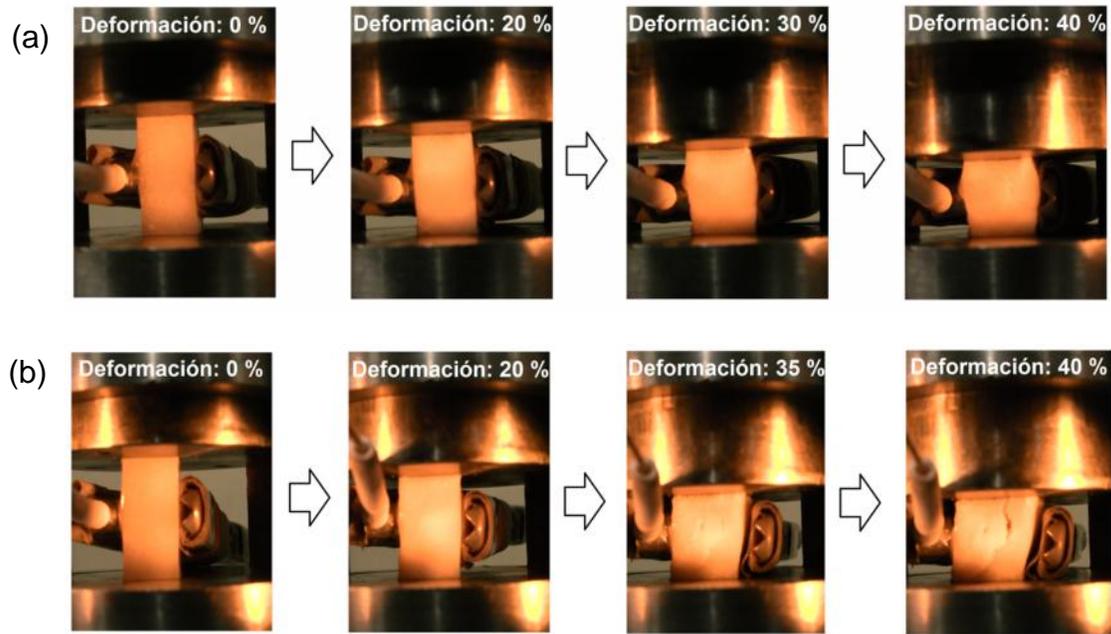


Figura 3.10. Probetas de cemento óseo sujetas a cargas de compresión; (a) muestras que solo emiten señales del tipo  $c_1$  y (b) muestras que emiten señales del tipo  $c_1$  y  $c_2$ .

Un resumen de las señales de EA obtenidas durante las pruebas de compresión cuasiestática de los cementos óseos preparados con varios porcentajes de nanopartículas y diferentes razones núcleo-coraza es mostrado en la Fig. 3.11. Como se puede apreciar, los “hits” de EA relacionados con la iniciación y propagación de microgrietas en el material (denotado como  $c_1$ ) aparecieron a valores de deformación mayores conforme el contenido de nanopartículas núcleo-coraza fue incrementado. Ciertamente, fue observado que la razón núcleo-coraza de las nanopartículas no parece afectar de manera importante al valor de deformación en el cual las señales de EA fueron emitidas. No obstante, la adición de 15 % en peso de nanopartículas, con las razones núcleo-coraza 40/60 y 50/50, si tuvieron una influencia en la emisión de señales acústicas, debido a que estas formulaciones exhibieron un segundo grupo de señales a valores de deformación altos.

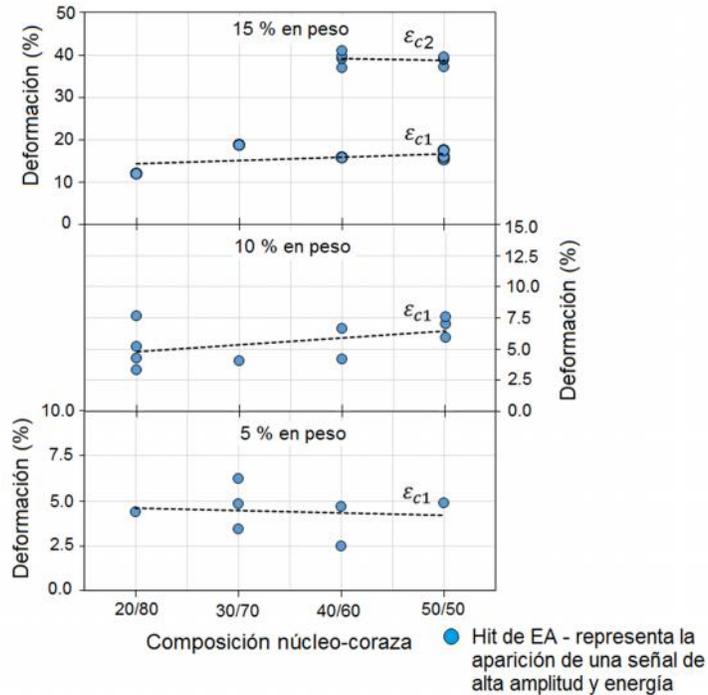


Figura 3.11. Resumen de las señales de EA obtenidas durante las pruebas de compresión cuasiestática de las distintas formulaciones de cemento óseo.

### 3.3.3 Mecanismo de fractura

A partir de todos los resultados anteriores, es posible postular un mecanismo de fractura para los cementos óseos preparados con nanopartículas núcleo-coraza durante la prueba de compresión cuasiestática (ver Fig. 3.12). Es sugerido que el mecanismo de fractura es iniciado por la aparición de microgrietas en las vecindades de los aglomerados y durante la propagación de éstas, energía es emitida en el material en forma de señales de EA de alta amplitud y energía ( $\epsilon_{c1}$ ). Luego, el frente de propagación de las microgrietas se mueve hacia los aglomerados de nanopartículas para finalmente intersectarlas en una manera de corto alcance.

Si los aglomerados están formados por nanopartículas con razones núcleo-coraza 20/80 y 30/70, la propagación de microgrietas es frenado por la presencia de estos elementos, los cuales actúan como una barrera para su crecimiento, evitando la formación de microgrietas de mayor tamaño. Como resultado de ello,

se generan un mayor número de microgrietas, pero de menor tamaño en comparación con el cemento óseo de referencia, por lo que necesita una mayor energía para romper a los aglomerados de nanopartículas con el fin de continuar creciendo a lo largo de la matriz. Por lo tanto, las nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 actúan como agentes de disipación de energía debido a que se deforman más que la matriz de PMMA, lo cual explica la disminución de la resistencia y módulo de compresión del cemento óseo cuando la concentración de éstas nanopartículas fue incrementada. Este comportamiento fue también observado en los cementos óseos preparados con nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 a 5 y 10 % en peso.

Por otra parte, los aglomerados de nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 pueden deformarse más en comparación a las otras formulaciones, cuando las microgrietas la intersectan, debido al mayor tamaño de núcleo huloso que poseen, lo cual está relacionado a los menores módulos y resistencias a compresión obtenidos en este trabajo. Sin embargo, esta teoría fue correcta hasta un 10 % en peso de concentración, ya que a un mayor porcentaje de estas nanopartículas (15 % en peso), la fractura del espécimen se hizo evidente; esto fue atribuido a la pobre adhesión interfacial relacionado al menor grosor de coraza. El mecanismo de fractura del cemento óseo preparado con estas nanopartículas (deformación 40 %) consiste en una coalescencia de microgrietas después de que éstas rodean al aglomerado para continuar creciendo por la matriz, la cual es reflejada como señales de EA de alta amplitud y energía ( $\epsilon_{C2}$ ).

Las distintas formulaciones de cemento óseo sometidas a una carga de compresión cuasiestática también experimentaron cedencia (ver Fig. 3.6a), aunque algunos de los especímenes de prueba no se rompieron o fracturaron. En la zona plástica, las formulaciones exhibieron “bandas de grietas de cedencia” que cruzaban la sección transversal de los especímenes ensayados e incluso bandas de esfuerzo cortante.

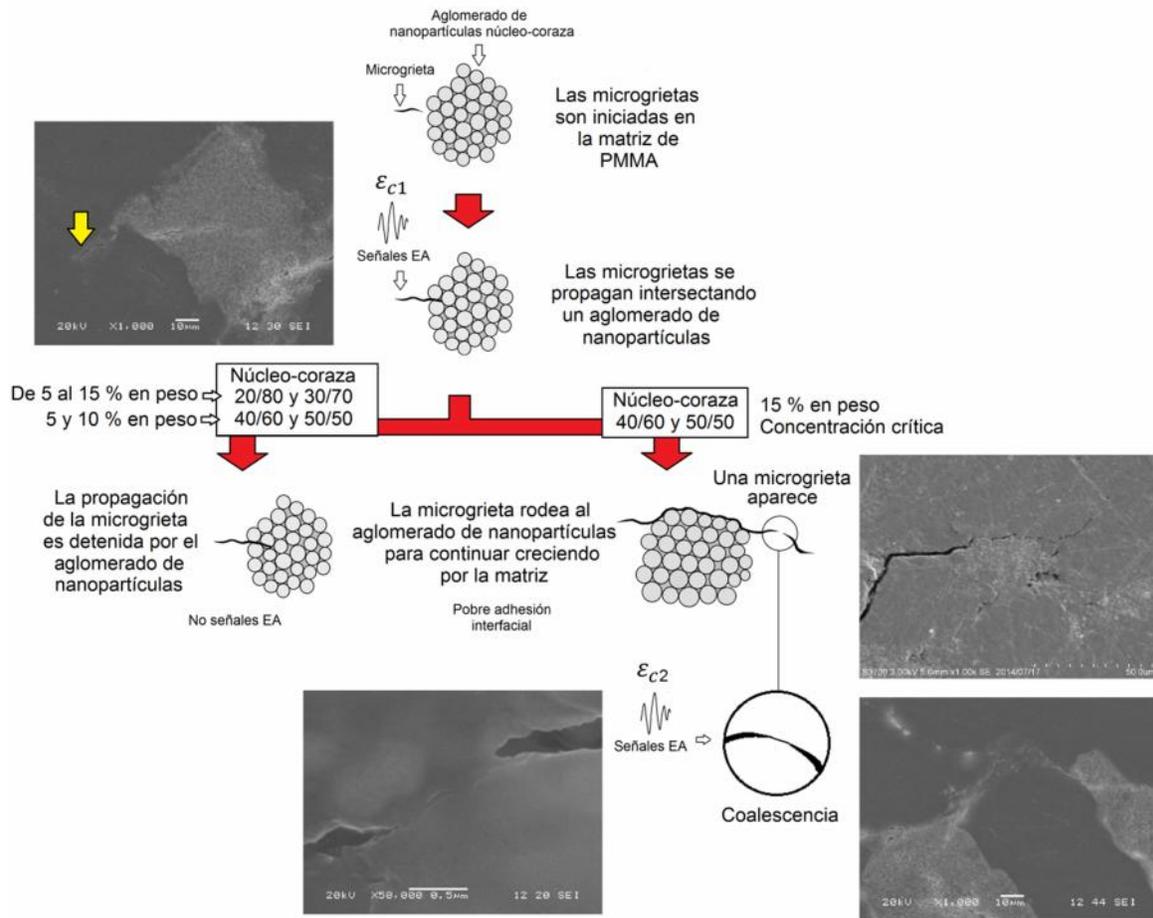


Figura 3.12. Representación esquemática del mecanismo de fractura sugerido para los cementos óseos preparados con nanopartículas núcleo-coraza durante la prueba mecánica de compresión cuasiestática.

### **3.4 Prueba de flexión a cuatro puntos monitoreada mediante emisión acústica**

#### **3.4.1 Propiedades de flexión a cuatro puntos**

El efecto del contenido de nanopartículas y de la razón núcleo-coraza sobre las propiedades mecánicas a flexión del cemento óseo es mostrado en la Fig. 3.13. De manera análoga a la prueba de compresión, puede ser visto que tanto la resistencia como el módulo de flexión disminuyen conforme se incrementa el contenido de nanopartículas en la formulación del cemento óseo independientemente de la razón núcleo-coraza utilizado; es decir, el contenido en masa de hule controla las propiedades a flexión de los cementos óseos independientemente del tipo de nanopartículas. La disminución del módulo de flexión del cemento óseo fue atribuida a la menor temperatura de transición vítrea que poseen los núcleos elastoméricos de las nanopartículas, mientras que la reducción presentada en la resistencia de flexión fue atribuida a la pobre interacción interfacial de los aglomerados de nanopartículas con la matriz polimérica. A pesar de lo anterior, todas las formulaciones, con excepción de aquellas preparadas con 15 % en peso de nanopartículas 40/60 y 50/50, cumplen con el valor mínimo de resistencia y módulo de flexión establecido por el estándar ISO 5833 [13], que estipula un módulo de flexión mínimo de 1.8 GPa y una resistencia de flexión mínima de 50 MPa.

Es también observado en la Fig. 3.13 que tanto la resistencia como el módulo elástico de flexión disminuyen cuando incrementa la razón núcleo-coraza (mayor tamaño de núcleo huloso) para las concentraciones de 10 y 15 % en peso, aunque esta reducción fue solo estadísticamente significativa cuando la razón núcleo-coraza exhibió los valores más altos (40/60 y 50/50). Para una mejor interpretación de estos resultados, un análisis estadístico es mostrado en el Anexo 4 y 5.

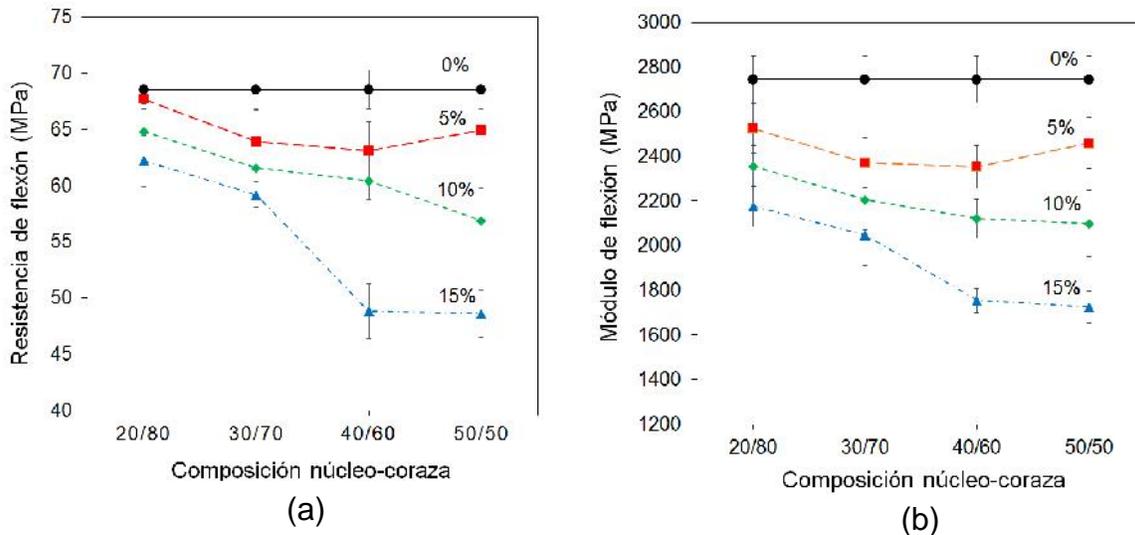


Figure 3.13. Propiedades de flexión a cuatro puntos de las formulaciones de cemento óseo; (a) resistencia de flexión y (b) módulo de flexión. Las barras de error representan la desviación estándar calculada.

### 3.4.2 Resultados de emisión acústica

En la Fig. 3.14 se muestran las señales de EA detectadas durante la prueba de flexión a cuatro puntos, así como también su respectiva localización a lo largo de la superficie del espécimen (con imagen de la muestra fracturada), para los cementos óseos que contenían 5 % en peso de las nanopartículas estructuradas con diferentes razones núcleo-coraza; para propósitos comparativos, los datos obtenidos del cemento óseo preparado sin nanopartículas son también presentados. Para estas pruebas solo se analizaron las señales acústicas que se registraron en la sección media del espécimen ensayado; es decir, entre los 10 mm de separación de los apoyos superiores (ver Fig. 2.6). Es importante resaltar que todas las formulaciones de cementos óseos preparados con las nanopartículas núcleo-coraza experimentaron un mayor número de señales de EA de alta amplitud y energía durante la prueba de flexión en comparación con el cemento óseo de referencia. A partir de estos resultados, se puede sugerir que la acumulación de daño es debido principalmente a la presencia de las nanopartículas debido a que el cemento óseo de referencia solo registró señales

de EA de alta amplitud y energía hasta el final de la prueba, es decir, en el momento de la fractura (ver Fig. 3.14a).

Al parecer, el efecto de las razones núcleo-coraza de las nanopartículas parece jugar un papel importante en el mecanismo de fractura de los cementos óseos, debido a que un ligero incremento en la actividad acústica total fue observado en las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 (Fig. 3.14b y c) comparado con las formulaciones elaboradas con nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 (Fig. 3.14d y e). Esta característica fue atribuida a un mayor número de sitios de iniciación y propagación de microgrietas en el material, como resultado de la presencia de las nanopartículas. Como se puede observar, las pruebas de flexión emitieron un mayor número de señales de EA en comparación a las pruebas de compresión. Esto fue atribuido a la mayor ganancia del preamplificador utilizado (60 dB) en las pruebas de flexión, permitiendo un mejor registro de las señales de EA, así como también a otros mecanismos de fractura.

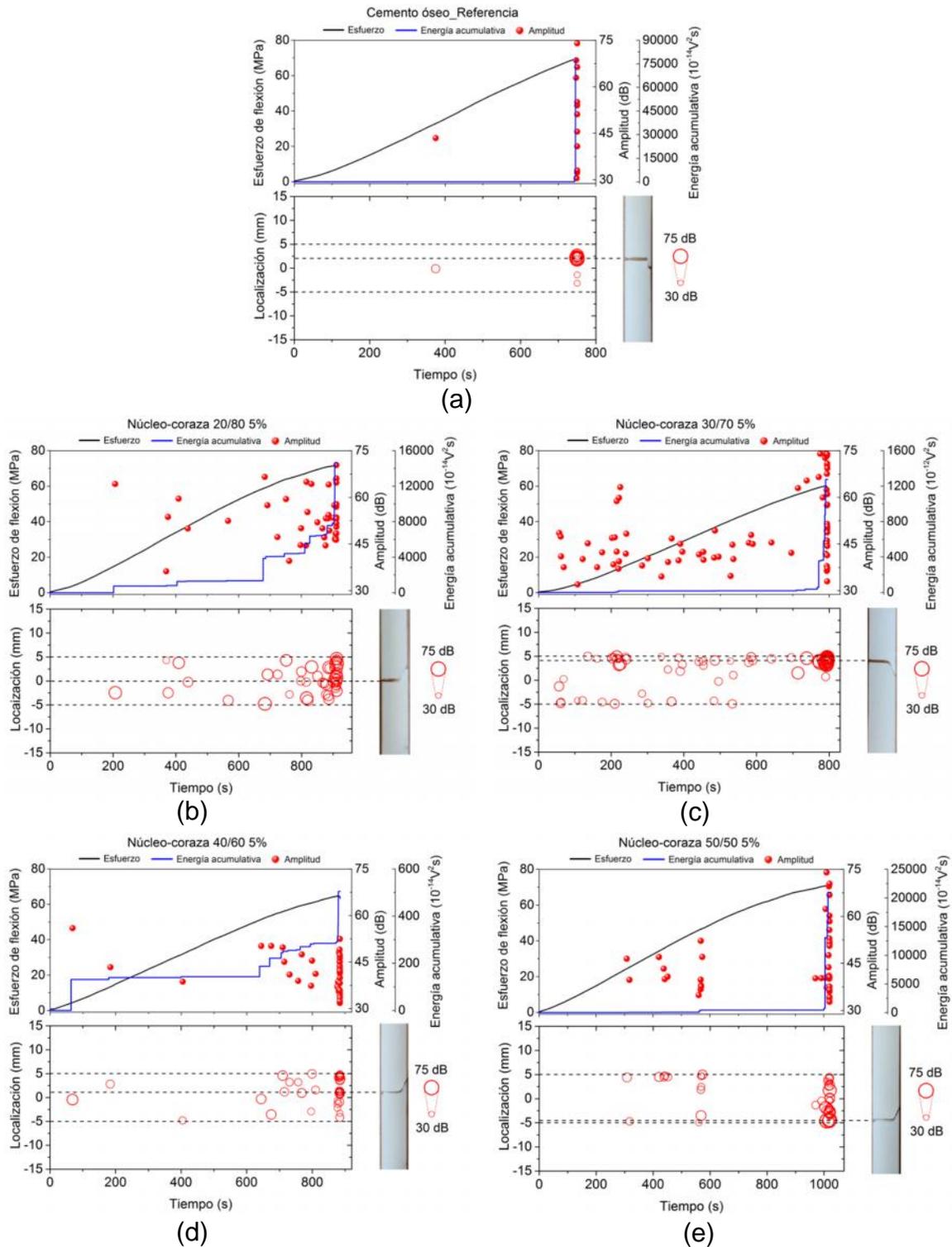


Figura 3.14. Señales de EA detectadas durante la prueba de flexión y localización de la fuente de EA, con la respectiva imagen del espécimen, para (a) el cemento óseo de referencia y cementos óseos conteniendo 5 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.

La Fig. 3.15 muestra que las señales de EA detectadas para los cementos óseos preparados con 10 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza exhiben una tendencia similar a la observada en las muestras previas, indicando de nuevo un mayor incremento en la actividad acústica total para las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 (Fig. 3.15a y b). Sin embargo, también se puede observar para todas las formulaciones que el mayor número de señales acústicas fue detectado principalmente al inicio de la prueba, específicamente a un intervalo de tiempo que va de 25 a 400 segundos.

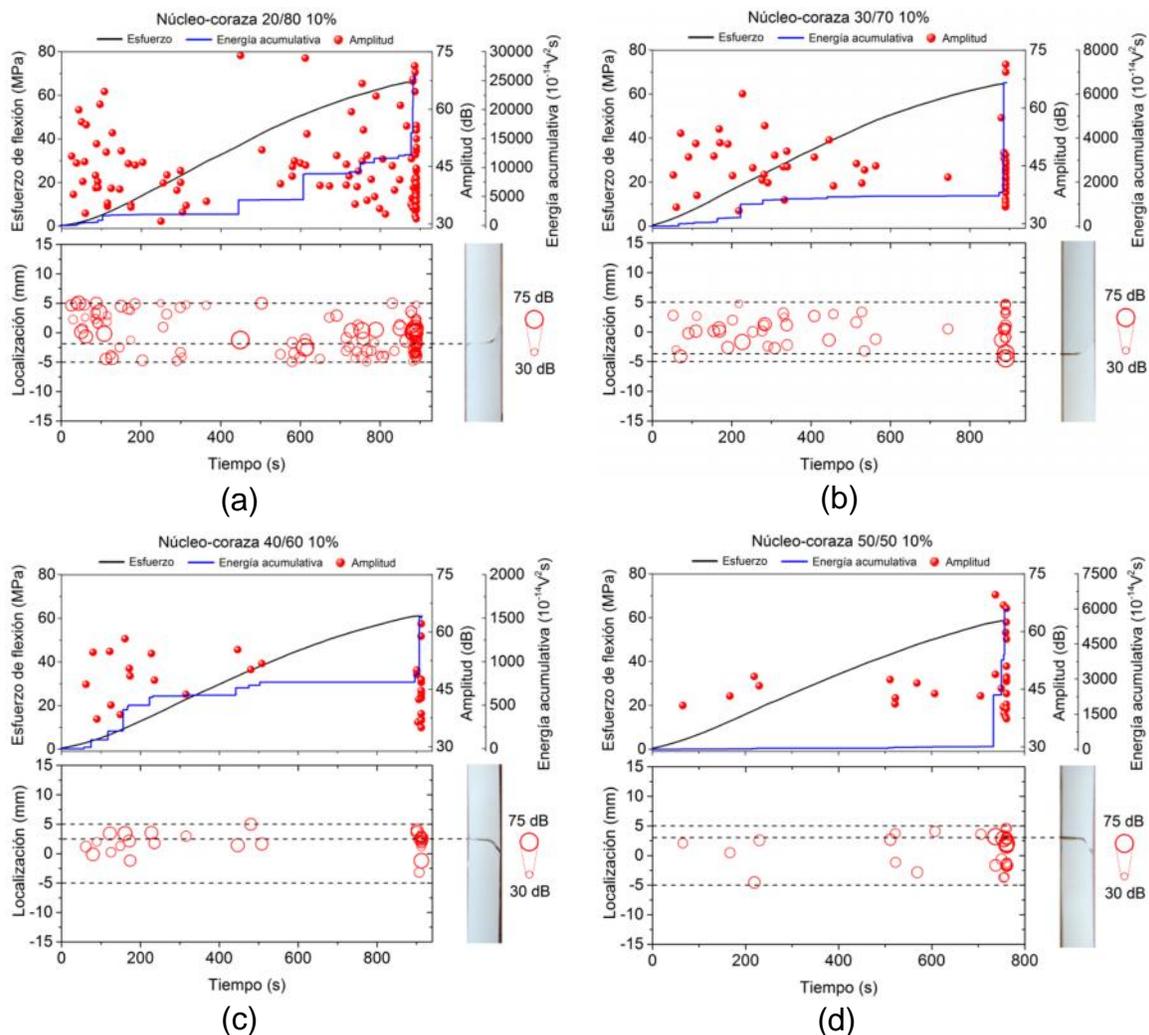


Figura 3.15. Señales de EA detectadas durante la prueba de flexión y localización de la fuente de EA, con la respectiva imagen del espécimen, para los cementos óseos conteniendo 10 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.

Por otra parte, en la Fig. 3.16 se pueden observar los datos obtenidos para los cementos óseos conteniendo 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza. De igual forma que en las muestras anteriores, un incremento en la actividad acústica total fue registrado para las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 (Fig. 3.16a y b), en donde el inicio de daño fue detectado principalmente al principio de la prueba ( $25 \text{ s} < t < 400 \text{ s}$ ); las muestras preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 (Fig. 3.16c y 3.16d) presentaron un menor número de señales acústicas.

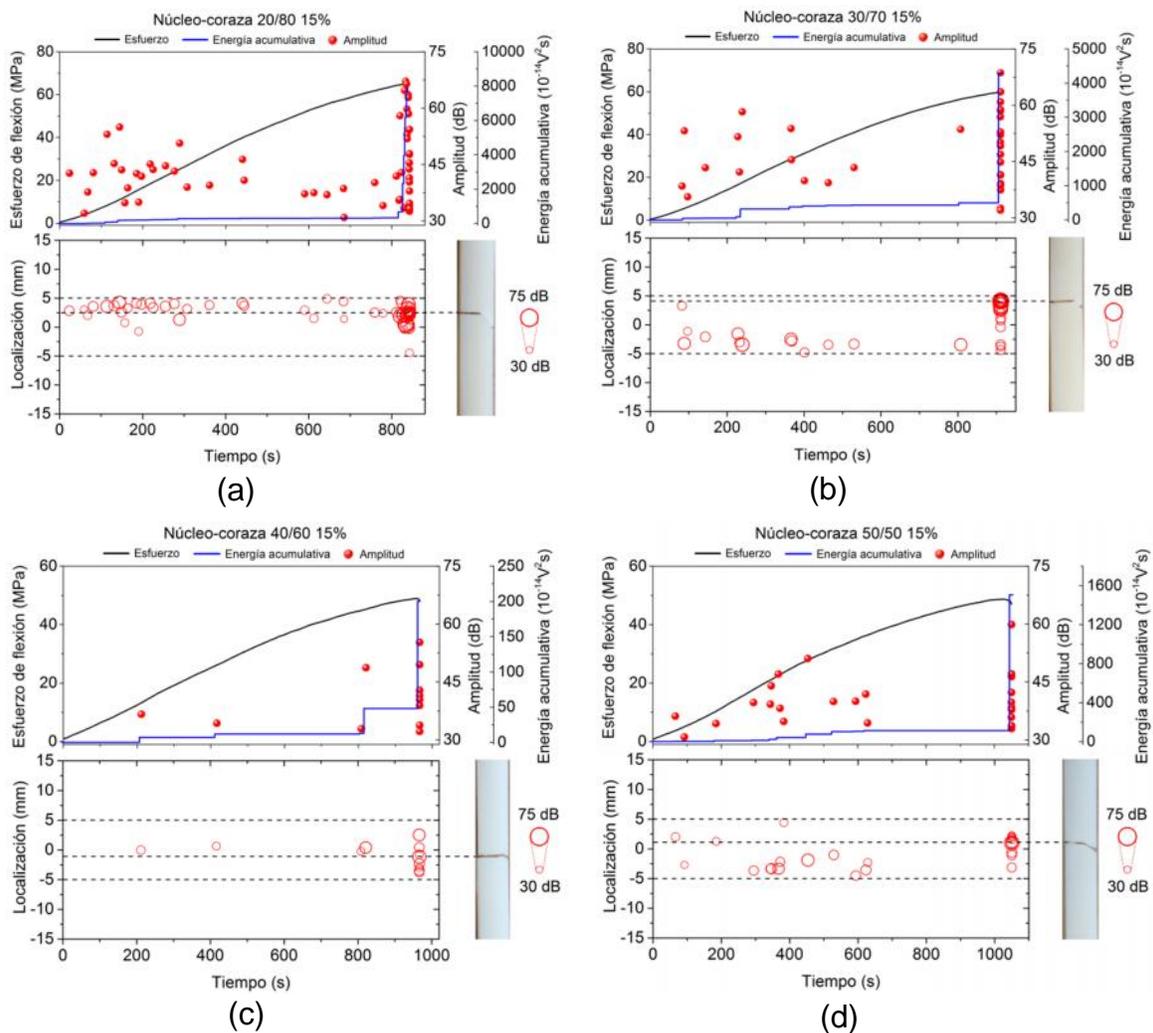


Figura 3.16. Señales de EA detectadas durante la prueba de flexión y localización de la fuente de EA, con la respectiva imagen del espécimen, para los cementos óseos conteniendo 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza (a) 20/80, (b) 30/70, (c) 40/60 y (d) 50/50.

En flexión, la sección transversal de un espécimen de cemento óseo está sometida a tensión y compresión sobre dos sitios de su plano neutral (la parte superior o zona de carga está normalmente a compresión y la parte inferior a tensión) por lo que la deformación plástica sobre el sitio a tensión comienza mucho más pronto que la del sitio a compresión [66]. Por lo tanto, la fuente de las señales de EA para todas las formulaciones de cemento óseo proviene principalmente de la zona a tensión del espécimen, enmascarando ésta las señales acústicas emitidas por la zona de compresión.

El incremento de la actividad acústica total de las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza, con respecto a la presentada por el cemento óseo sin nanopartículas, puede ser explicado por el mecanismo de fractura similar reportado por Vila *et al.* [26], para cementos óseos modificados con partículas hulosas de ABS. Ésto es, en las distintas formulaciones de cemento óseo, los aglomerados de nanopartículas actúan por dos vías diferentes; por una parte, promueven la creación de microgrietas o *crazes* y, por otra, frenan su crecimiento. Conforme la carga de flexión aumenta, el sitio a tensión del espécimen experimenta la generación de microgrietas o *crazes* en los puntos de máxima concentración de esfuerzos que suelen estar en las vecindades de los aglomerados de nanopartículas. Por lo tanto, un mayor número de microgrietas o *crazes* se presentan en el cemento óseo, mismas que se ven reflejadas como un aumento en su actividad acústica total.

Por otra parte, la mayor actividad acústica detectada para las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 se atribuye a la mayor capacidad de estos elementos de frenar el crecimiento de las microgrietas o *crazes* al presentar éstas una mejor interacción interfacial con la matriz acrílica del cemento óseo, debido a que poseen un mayor espesor de la coraza en comparación a las otras formulaciones (40/60 y 50/50). Esta mejora en la interfase permite frenar más eficientemente el crecimiento de las microgrietas o *crazes*, evitando que tengan un mayor tamaño. Como resultado de todo ello, se genera un mayor número de microgrietas o *crazes*, pero de menor tamaño comparado al

cemento óseo preparado con las nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50, los cuales necesitan una mayor energía para romper a los aglomerados de nanopartículas con el fin de continuar creciendo a lo largo de la matriz. Esta característica se ve reflejada como un mayor número de señales acústica para las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70.

### 3.4.3 Análisis microscópico

En la Fig. 3.17 se pueden observar las imágenes de SEM de las superficies de fractura obtenidas de la prueba de flexión para los cementos óseos preparados con 15 % en peso de nanopartículas estructuradas con diferentes razones núcleo-coraza; para propósitos comparativos, se presenta de igual manera la superficie de fractura del cemento óseo preparado sin nanopartículas es también presentado. Una examinación directa de las superficies de fractura revela que todas las formulaciones de cemento óseo preparados en este estudio exhiben blanqueamiento por estrés, el cual surge del desarrollo de *crazes* antes de la propagación de la grieta. También, se observa que la superficie de fractura del cemento óseo de referencia (Fig. 3.17a) presenta tres zonas con diferentes características estructurales: una zona de tensión (número uno), una zona de transición entre la zona de tensión y compresión (número dos) y, por último, una zona de compresión (número tres). Esta tendencia es similar a la reportada por Liu *et al.* [66], quienes también observaron tres zonas para cuatro tipos de cementos óseos comerciales (Palacos R-40, CMW1 Radiopaque, CMW2000 y Simplex P).

Como se puede observar en la Fig. 3.17a, la zona de tensión para el cemento óseo de referencia luce bastante rugosa, observándose un cierto desgarramiento dúctil a lo largo de esta superficie, en donde el blanqueamiento por estrés es bastante notable. Sin embargo, para la zona de compresión se aprecia un menor grado de ductilidad debido a la menor rugosidad presentada en esta región. En contraste, la zona de transición exhibe una textura diferente, presentando una superficie plana comparado con las dos zonas anteriores.

Por otra parte, las imágenes de SEM de la superficie de fractura de los cementos óseos conteniendo nanopartículas núcleo-coraza (ver Fig. 3.17b-e), exhibieron un mayor desgarro dúctil (mayor rugosidad) en la zona de tensión y compresión; e inclusive presentaron un cierto grado de rugosidad para la zona de transición, la cual lucía plana para el cemento de referencia. El grado de rugosidad presentado en cada una de las zonas de los especímenes preparados con nanopartículas fue mayor conforme la razón núcleo-coraza fue incrementada, hasta el punto en que estas regiones no fueron distinguidas en la superficie de fractura para el cemento óseo conteniendo nanopartículas estructuradas 50/50 (ver Fig. 3.17e). La observación de estas micrografías sugiere un comportamiento más dúctil del material modificado con nanopartículas núcleo-coraza.

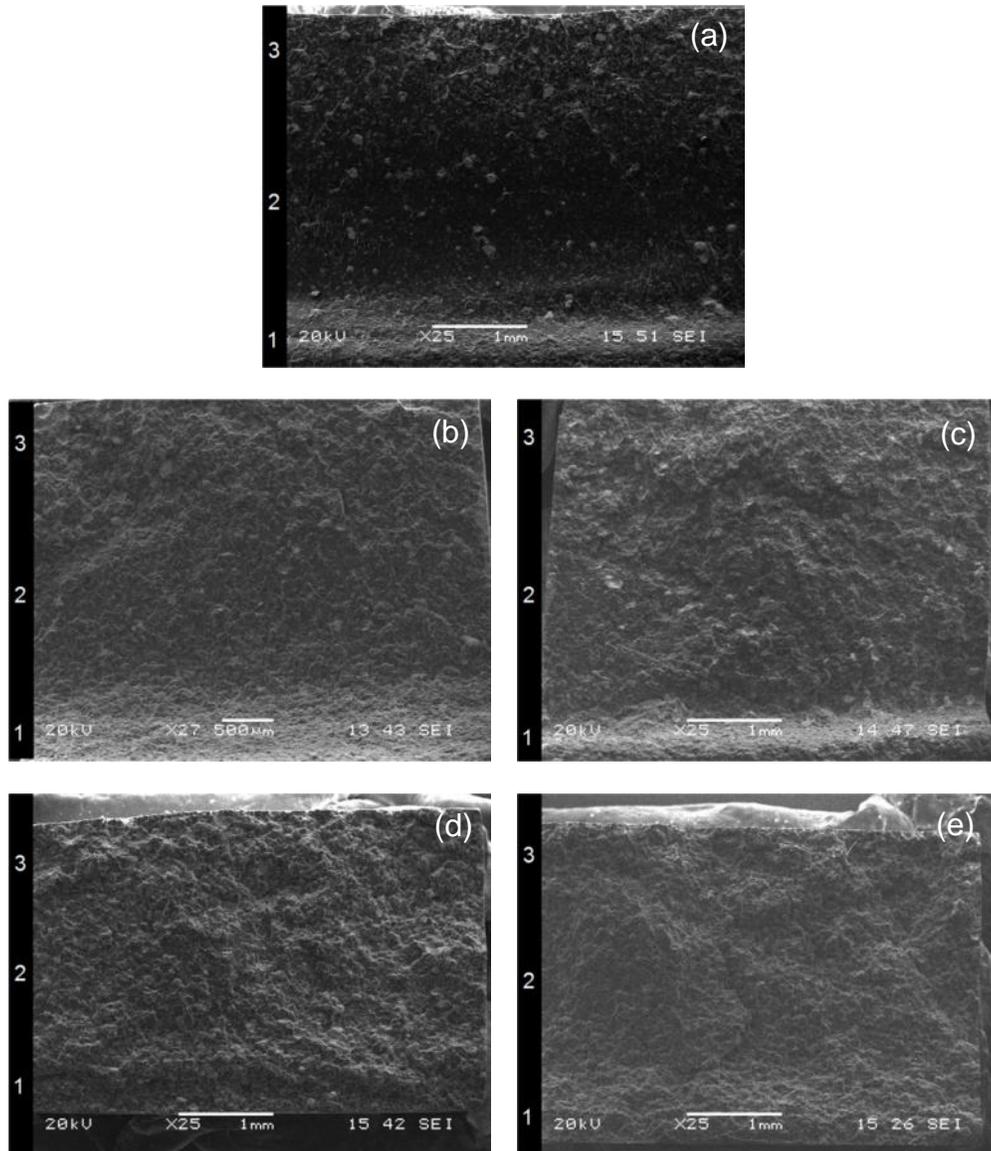


Figura 3.17. Micrografías de SEM de las superficies de fractura a flexión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con 15 % en peso de nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50: zona 1, zona de tensión; zona 2, zona de transición; zona 3, zona de compresión.

Un análisis más minucioso de las superficies de fractura a flexión de la zona de transición (magnificación de 1000 aumentos) para cada una de las formulaciones de cementos óseos preparados en este estudio es presentado en la Fig. 3.18. Nuevamente, la superficie de transición del cemento óseo de referencia exhibe una textura bastante plana, en donde pequeños defectos correspondientes

a la presencia de  $\text{BaSO}_4$  están presentes. En contraste, los cementos óseos preparados con nanopartículas núcleo-coraza muestran una superficie rugosa, en donde se puede observar la presencia de ciertos elementos (aglomerados) sobre su superficie. Las micrografías de SEM a una mayor magnificación para estos elementos (Figs. 3.18b-e) no fueron agregados en este trabajo debido a que no se pudo observar con claridad que estaban formados de nanopartículas núcleo-coraza. Es probable que esto sea debido a la deformación que presentaron las nanopartículas por el esfuerzo de flexión, así como también al recubrimiento de matriz polimérica que obtuvieron estas partículas después de la fractura, lo cual obstaculizó su visibilidad. Sin embargo, estos aglomerados no fueron observados en el cemento óseo de referencia, razón por la cual, estos defectos fueron correlacionados con los aglomerados de nanopartículas, los cuales incluso tuvieron un tamaño de partícula muy parecido al reportado en la sección 3.2.2.

Con base en todos los resultados anteriores, es posible postular que la presencia de las nanopartículas núcleo-coraza en la formulación de cemento óseo ocasiona que éste presente un comportamiento más dúctil comparado al cemento óseo de referencia, lo cual se ve reflejado en una disminución de la resistencia y módulo de flexión del cemento óseo. Por otra parte, de entre los diferentes materiales ensayados, probablemente aquellos que contienen un 10 % en peso de nanopartículas son los que ofrecen un mejor potencial como alternativa a los actuales cementos óseos convencionales, debido a que tienden a retener en mayor medida las propiedades mecánicas del cemento óseo.

El mecanismo de fractura propuesto para la prueba de flexión es muy similar al reportado para la prueba de compresión cuasiestática, debido a que las señales acústicas provinieron principalmente de la zona de tensión de los especímenes ensayados a flexión y de la parte central de los especímenes probados a compresión, los cuales experimentaron esfuerzos de tensión en esa zona debido al ensanchamiento transversal que sufrieron durante la prueba (forma de barril). En lo que a esto respecta, las nanopartículas núcleo-coraza pueden actuar como sitios de nucleación adicionales para microgrietas y *crazes*, así como

también, pueden obstaculizar la propagación de estos defectos, actuando como una barrera para su crecimiento.

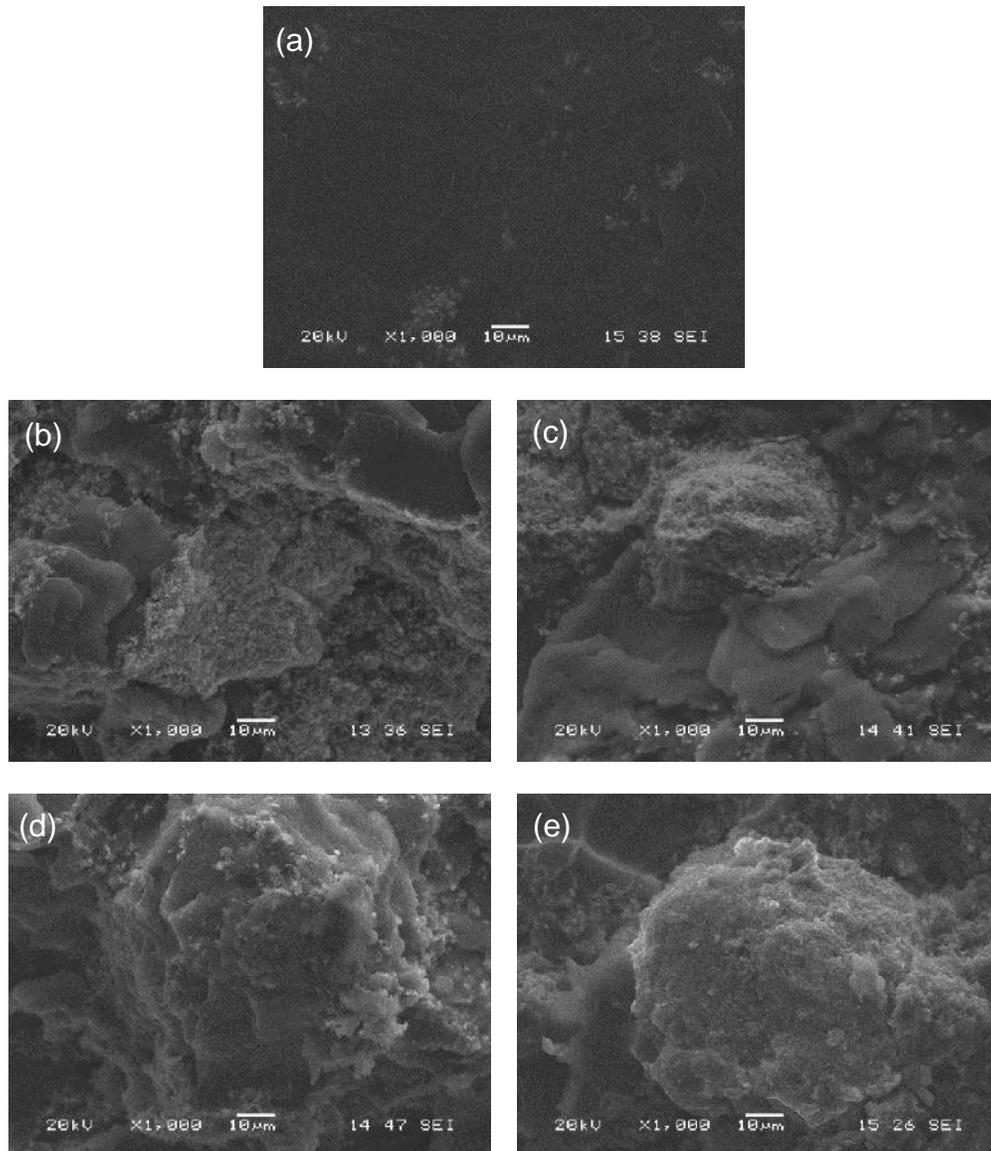


Figura 3.18. Micrográficas de SEM de las superficies de fractura a flexión obtenidas de la zona de transición para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con 15 % en peso de nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.

### **3.5 Prueba de fatiga a tensión monitoreada mediante emisión acústica**

#### **3.5.1 Resistencia a fatiga**

Con el fin de obtener un análisis más completo del mecanismo de fractura de los cementos óseos preparados con nanopartículas núcleo-coraza, pruebas de fatiga a tensión fueron realizadas. Para estas pruebas, la concentración de 10 % en peso de nanopartículas estructuradas fue escogida, debido a que el cemento óseo cumplió con los requerimientos mínimos establecidos por el estándar ISO 5833 [13] que son: resistencia a compresión mínima de 70 MPa, módulo de flexión mínimo de 1.8 GPa y resistencia de flexión mínima de 50 MPa. En contraste, la concentración de 15% en peso fue crítica para las propiedades mecánicas anteriores, especialmente en los cementos preparados con las composiciones 40/60 y 50/50.

La Fig. 3.19 muestra el número de ciclos a fractura de las diferentes formulaciones de cemento óseo. Un análisis de varianza de una sola vía (ANOVA), con comparación de medias (prueba Fisher), fue realizado y mostró que el número de ciclos a fractura fue mayor cuando las nanopartículas estructuradas 20/80 y 30/70 fueron agregadas a la formulación de cemento óseo (ver Anexo 6 y 7). En contraste, la incorporación de nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 no mostró un efecto significativo cuando se compararon con el cemento óseo de referencia (formulación sin nanopartículas). Estos resultados fueron explicados considerando que el espesor de la coraza de las nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 fue mayor que el correspondiente a las nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50, generando una mejor adhesión interfacial con la matriz acrílica. De hecho, estos resultados fueron similares a los reportados previamente, en donde se demostró que la adición de 15 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza 40/60 y 50/50 a la formulación del cemento fue crítica para la iniciación de la fractura durante la prueba de compresión cuasiestática.

En la Fig. 3.19 también se puede observar que los resultados de fatiga obtenidos del cemento óseo son muy inferiores a esos presentados en la

literatura. Jeffers *et al.* [52] reportaron un valor máximo de  $9 \times 10^5$  ciclos a la fractura para el cemento óseo comercial CMW-1 durante pruebas de tensión uniaxial, bajo control de carga, sometidas a un esfuerzo máximo de 11 MPa, una frecuencia de 5 Hz y una razón R de 0.1. Este bajo número de ciclos a fractura presentado por las distintas formulaciones de cemento óseo se debió principalmente a la muesca realizada en la sección media del espécimen, la cual fue hecha con el fin de llevar a cabo las pruebas de fatiga a intervalos de tiempo compatibles con este estudio, así como también para permitir una mejor correlación de señales de EA con el sitio de fractura; es decir, asociar claramente las señales de EA con el mecanismo de fractura presente en la muesca.

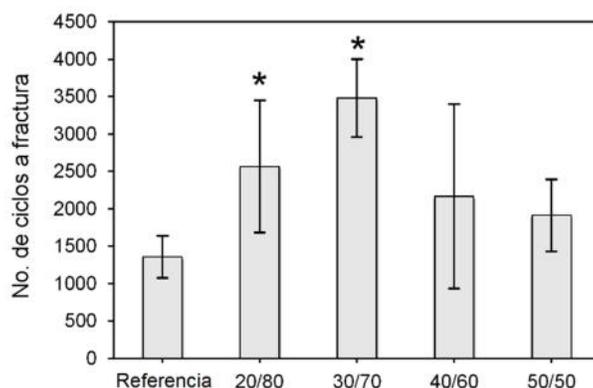


Figura 3.19. Número de ciclos a fractura de las diferentes formulaciones de cemento óseo. Un asterisco indica una diferencia estadísticamente significativa con respecto al cemento óseo sin nanopartículas ( $P < 0.05$ ). Las barras de error representan la desviación estándar calculada.

El incremento en la resistencia a fatiga del cemento óseo debido a la incorporación de nanopartículas puede ser explicado si se considera que la adición de estos elementos promueve diferentes mecanismos de absorción de energía, los cuales obstaculizan la propagación de microgrietas (debido a que estos pueden deformarse más que la matriz de PMMA), disminuyendo su velocidad de crecimiento. De hecho, basta recordar que Vila *et al.* [26], reportaron que las partículas elastoméricas agregadas a los cementos tienen un doble efecto sobre el cemento óseo; por una parte, promueven sitios de nucleación para

microgrietas o *crazes* y, por otra, pueden también obstaculizar la propagación de estos defectos, actuando como una barrera para su crecimiento.

Por otra parte, Paul *et al.* [47], reportaron que la formación de vacíos en la fase hulosa o cavitación del núcleo huloso de las nanopartículas núcleo-coraza es una de las maneras más importantes de obstaculizar la propagación de las microgrietas y *crazes*. La formación de vacíos en la fase hulosa libera al material de las restricciones impuestas por los esfuerzos cortantes en las puntas de las grietas, lo cual podría explicar el incremento de la resistencia a fatiga del cemento óseo. Sin embargo, Lazzeri y Bucknall [67] han señalado que mientras más pequeña es la fase hulosa de las nanopartículas más difícil es inducir cavitación sobre ellas, razón por la cual las nanopartículas núcleo-coraza son más propensas a falla adhesiva; es decir, desunión partícula-matriz. Además, la cavitación de las nanopartículas para lograr mecanismos de absorción de energía en la matriz no siempre es una condición indispensable para un incremento efectivo de la tenacidad a la fractura, debido a que bajo ciertas condiciones, la cedencia de la matriz puede ocurrir incluso bajo la ausencia de cavitación.

### 3.5.2 Resultados de emisión acústica

En la Fig. 3.20 se muestran las gráficas 3D del número total de “hits” versus localización (eje X) y tiempo (eje Z) de las diferentes formulaciones de cementos óseos durante la prueba mecánica de fatiga a tensión. En todos los casos, la técnica de EA reveló un patrón de crecimiento de grietas discontinuo, con periodos alternativos de actividad y silencio, la cual fue menos notable en los cementos preparados con las nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70, quienes emitieron un mayor número de “hits” de forma más continua (menos intermitente) antes de que la fractura final ocurra. Se piensa que este hecho fue probablemente debido a la mayor habilidad de estas nanopartículas para detener el crecimiento de las microgrietas, así como también a los mecanismos de crecimiento de grietas similares a los reportados en los cementos óseos convencionales y el PMMA comercial. En estos casos, las actividades acústicas fueron relacionadas a la emisión repentina de señales de EA provenientes de la apertura de una zona de

*craze* [8] y a la coalescencia de una grieta principal y una microgrieta que había iniciado en la punta de otra grieta principal [68].

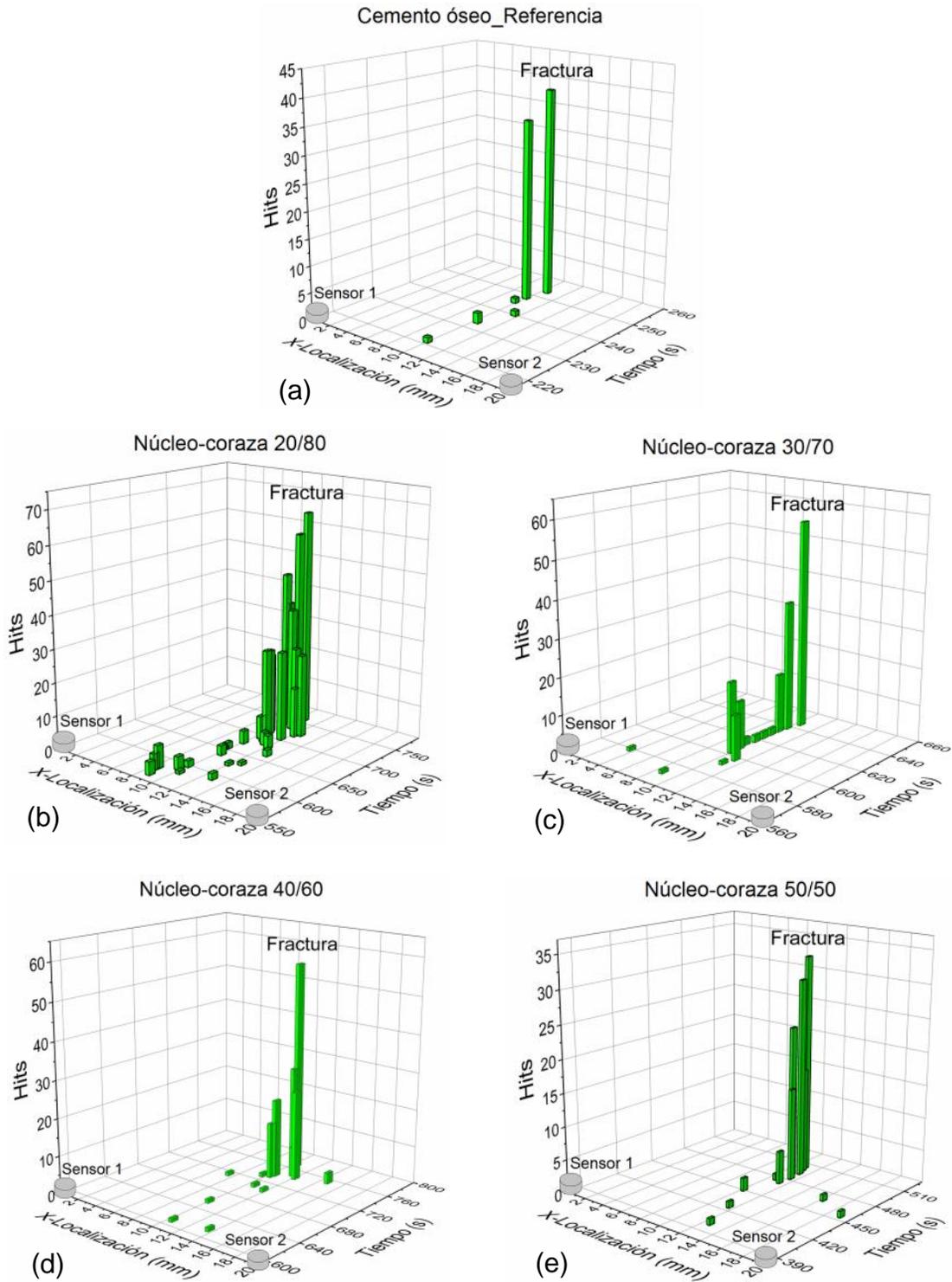


Figura 3.20. Gráficas 3D del número total de hits vs localización (eje-X) y tiempo (eje-Z) obtenidos de la prueba mecánica de fatiga a tensión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.

Adicionalmente, en la Fig. 3.21 se muestran las gráficas de amplitud y energía acumulativa vs. número de ciclos para las diferentes formulaciones de cemento óseo durante la prueba mecánica de fatiga a tensión. De la figura, puede ser observado que aunque el cemento óseo de referencia emitió una menor actividad acústica, estas señales fueron de mayor amplitud y energía que aquellos reportados por los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas. Esto ha sido atribuido a que la velocidad de propagación de las microgrietas en el cemento óseo de referencia es mayor que en los cementos que contienen nanopartículas, es decir, el cemento óseo de referencia no contiene nanopartículas que obstaculicen la propagación de las microgrietas, razón por la cual, éstas tienen a crecer a una mayor velocidad dentro del material, liberando señales de EA de alta amplitud y energía. De igual manera, se puede observar que las señales acústicas aparecen a un menor número de ciclos en el cemento óseo de referencia comparado con las formulaciones conteniendo nanopartículas núcleo-coraza; esto implica que el daño durante la prueba de fatiga comienza antes en el cemento óseo de referencia que en el modificado con nanopartículas.

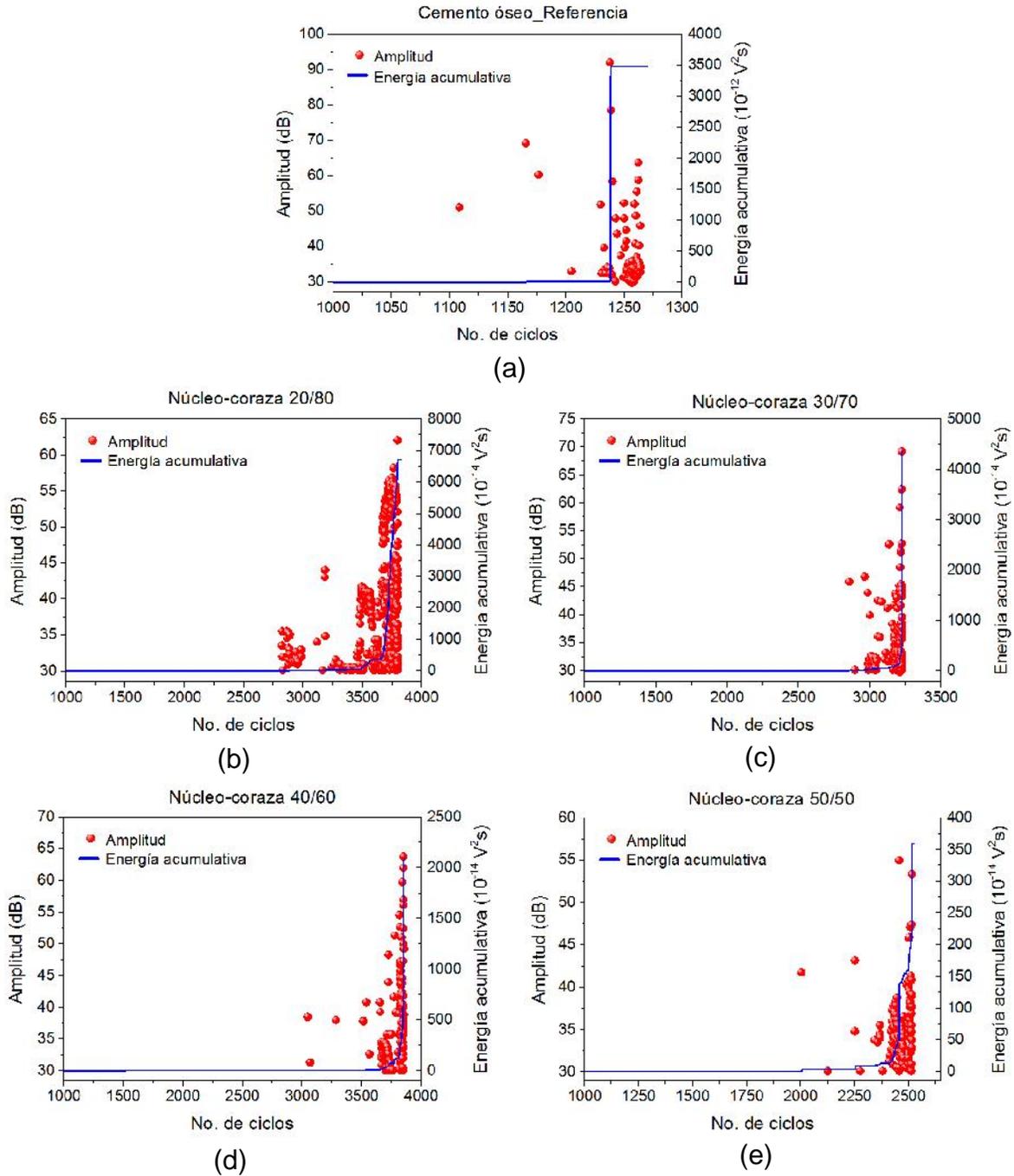


Figura 3.21. Gráficas de amplitud y energía acumulativa vs número de ciclos obtenidos de la prueba mecánica de fatiga a tensión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.

### 3.5.3 Análisis microscópico

La Fig. 3.22 muestra las micrografías SEM de la punta de la muesca de la formulación preparada con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 cuando fueron detectadas señales de EA relevantes para el mecanismo de fractura, antes de la fractura final (prueba de fatiga detenida a 3435 ciclos). Se puede observar la presencia de una grieta principal creciendo desde la punta de la muesca (Fig. 3.22a,), y a una magnificación de 1000 aumentos (Fig. 3.22b) se aprecia que esta grieta está compuesta a su vez de múltiples microgrietas. Además, un análisis más detallado en la Fig. 3.22c, a una magnificación de 5000 aumentos, demostró que cuando dos de estas microgrietas están muy próximas entre sí, éstas tienden a coalescer, por lo que el mecanismo de propagación consiste principalmente en *crazing* en las puntas de las microgrietas. Por lo tanto, es posible postular que la unión de estos *crazes* ocurrieron antes de la fractura final, lo cual podría explicar la alta actividad acústica detectada. Este mecanismo de deformación no es inusual; Marissen [41], reportó que los *crazes* frecuentemente representan la primera etapa del proceso de fractura en polímeros, y son percibidos como una grieta, parcialmente conectada por un sistema de fibrillas extendidas entre los bordes de la misma. Ciertamente, ha sido reportada una disminución de la velocidad de propagación de las grietas para el PMMA comercial [69] y los cementos óseos acrílicos [8] bajo cargas de fatiga, la cual fue atribuida a la iniciación de *crazes* en las puntas de las grietas. Recientemente, Roques *et al.* [6], han estudiado el crecimiento de las grietas bajo cargas de fatiga en cementos óseos acrílicos almacenados y probados en aire y solución Ringer a 37°C. Ellos encontraron una discontinuidad similar a la observada en este trabajo y concluyeron que, además de la formación de *crazing* en las puntas de las grietas, la coalescencia de microgrietas es también responsable de la emisión acústica detectada durante la prueba.

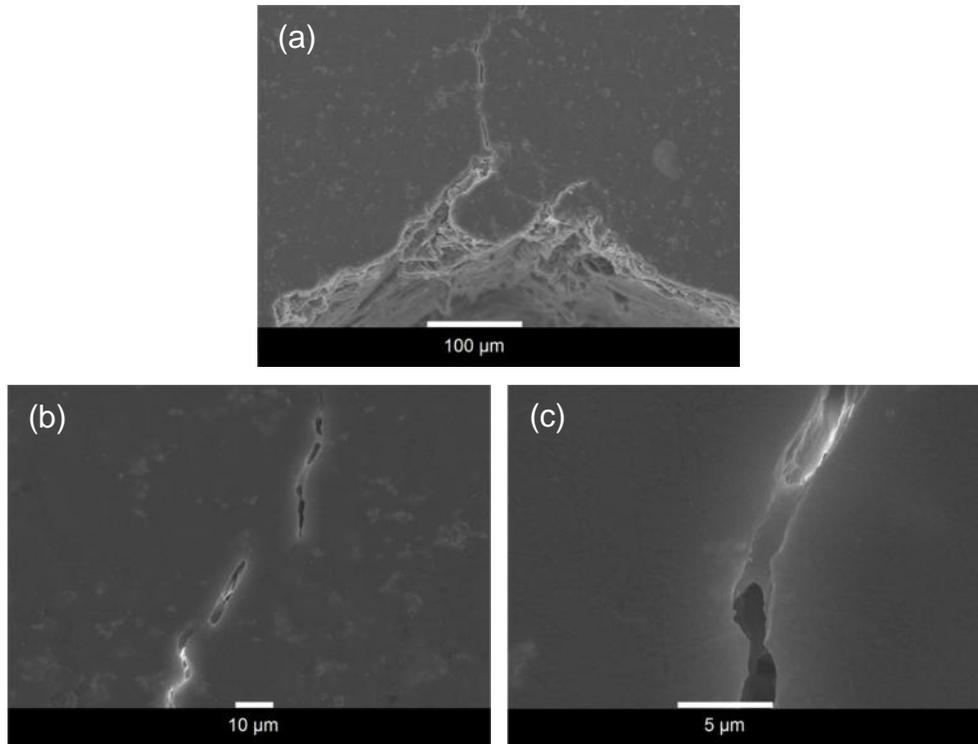


Figura 3.22. Micrografías de SEM de la punta de la muesca de la formulación preparada con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 cuando señales de EA relevantes para el mecanismo de fractura a fatiga fueron detectadas antes de la fractura final a una magnificación de (a) x250, (b) x1000 y (c) x5000.

Por otra parte, la Fig. 3.23 muestra las micrografías de SEM de las superficies de fractura de las diferentes formulaciones de cemento óseo después de la prueba de fatiga. Se puede notar que la superficie de fractura del cemento óseo de referencia es más plana comparado con el cemento óseo que contiene nanopartículas, los cuales mostraron una superficie de fractura más rugosa; es decir, las grietas se propagaron rodeando o fracturando a los aglomerados de nanopartículas. Estos resultados fueron muy similares a esos reportados previamente para las pruebas de flexión a cuatro puntos, en donde esta observación sugirió un comportamiento más dúctil (menos frágil) en el cemento óseo modificado con nanopartículas núcleo-coraza.

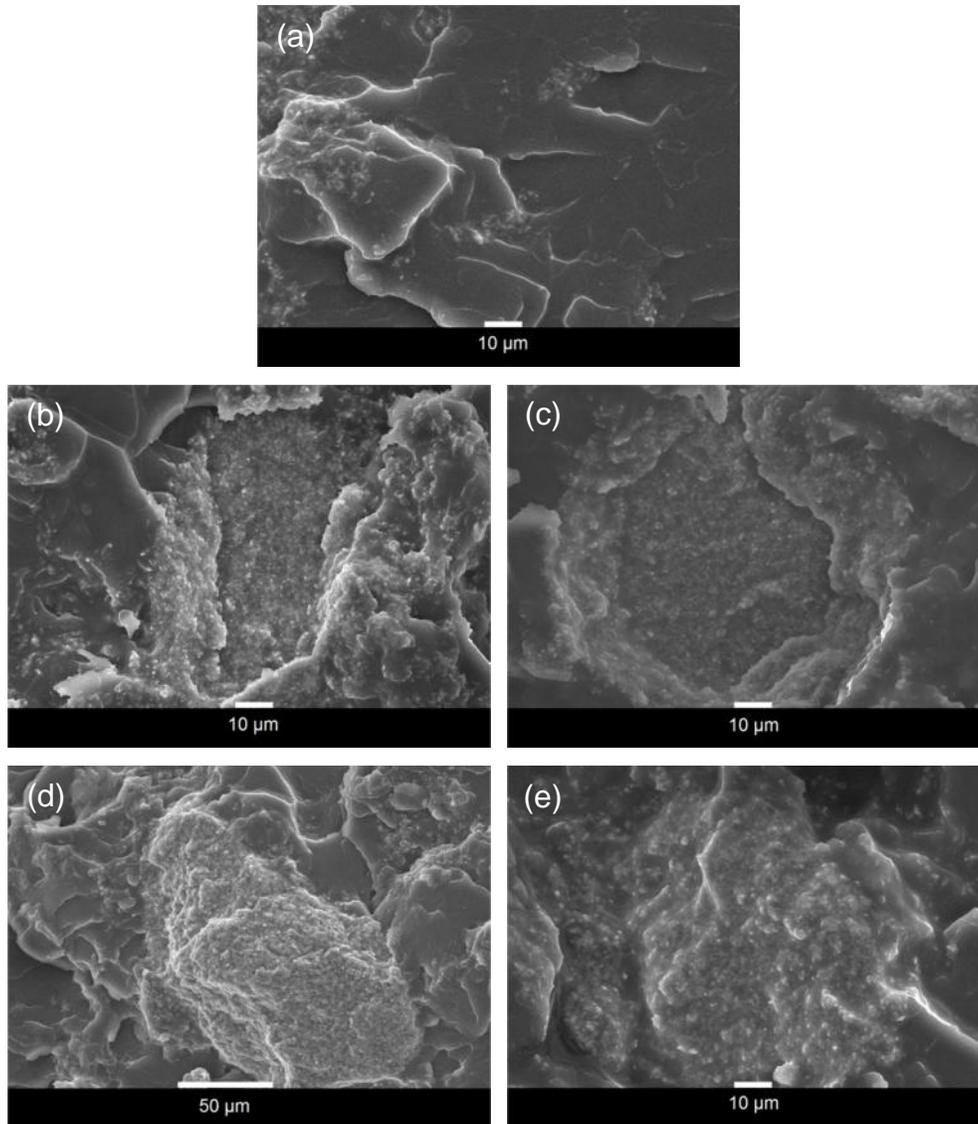


Figura 3.23. Micrografías de SEM de las superficies de fractura obtenidos despues de la prueba de fatiga a tensión para (a) el cemento óseo de referencia y los cementos óseos preparados con nanopartículas estructuradas (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60 y (e) 50/50.

#### 3.5.4 Mecanismo de fractura

Con base en la discusión anteriormente mencionada, un posible esquema de propagación de grieta para el cemento óseo conteniendo nanopartículas núcleo-coraza fue propuesto (ver Fig. 3.24). Se sugiere que durante la prueba mecánica de fatiga a tensión, microgrietas o *crazes* se inician en los puntos de máxima

concentración de esfuerzos, los cuales están localizados cerca de los aglomerados de las nanopartículas núcleo-coraza. Estas microgrietas o *crazes* se propagan hacia los aglomerados de nanopartículas, intersectándolas en una manera de corto alcance, y señales de EA de alta amplitud y energía son emitidas. El mecanismo de crecimiento de grietas prosigue con la formación de *crazing* adelante de la punta de la grieta. Esto es, durante una carga cíclica, la punta de la grieta es estacionaria, pero el daño es acumulado en una zona de “*craze*”. Cuando esta zona de “*craze*” se abre a una cantidad crítica de ciclos, el crecimiento de la grieta ocurre con una correspondiente emisión repentina de señales de EA. Este proceso se repite una y otra vez causando la naturaleza discontinua de las emisiones acústicas detectadas.

Sin embargo, cuando las microgrietas o *crazes* intersectan a los aglomerados de nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70, su crecimiento es obstaculizado por estos elementos, evitando la formación de microgrietas o *crazes* de mayor tamaño. Como un resultado, hay un mayor número de estos defectos, pero de menor tamaño que los obtenidos por el cemento óseo de referencia, en donde una mayor energía es requerida para romper a los aglomerados con el fin de que la grieta continúe creciendo a lo largo de la matriz. Esto explicaría la menor discontinuidad de señales de EA obtenidas para el cemento óseo preparado con estas nanopartículas, siendo relacionado con una mayor probabilidad de iniciación de *crazes* y coalescencia de microgrietas antes de la fractura final, por lo que un mayor número de señales de EA son emitidas. Esto también resultó en una mayor resistencia a fatiga.

En contraste, si los aglomerados están formados por nanopartículas núcleo-coraza con razones núcleo-coraza 40/60 y 50/50, la grieta se desarrolla alrededor de ellos a fin de permitir su crecimiento, sin causar el mismo efecto que las razones núcleo-coraza anteriores. Esto fue atribuido a la pobre adhesión interfacial de estas nanopartículas con la matriz polimérica, la cual fue relacionada al menor espesor de coraza. Con base en lo anterior, el mecanismo de crecimiento de grieta consistió principalmente en *crazing* adelante de las puntas de las grietas, así

como también en la coalescencia de estas grietas, las cuales fueron responsables de las señales de EA detectadas durante la prueba.

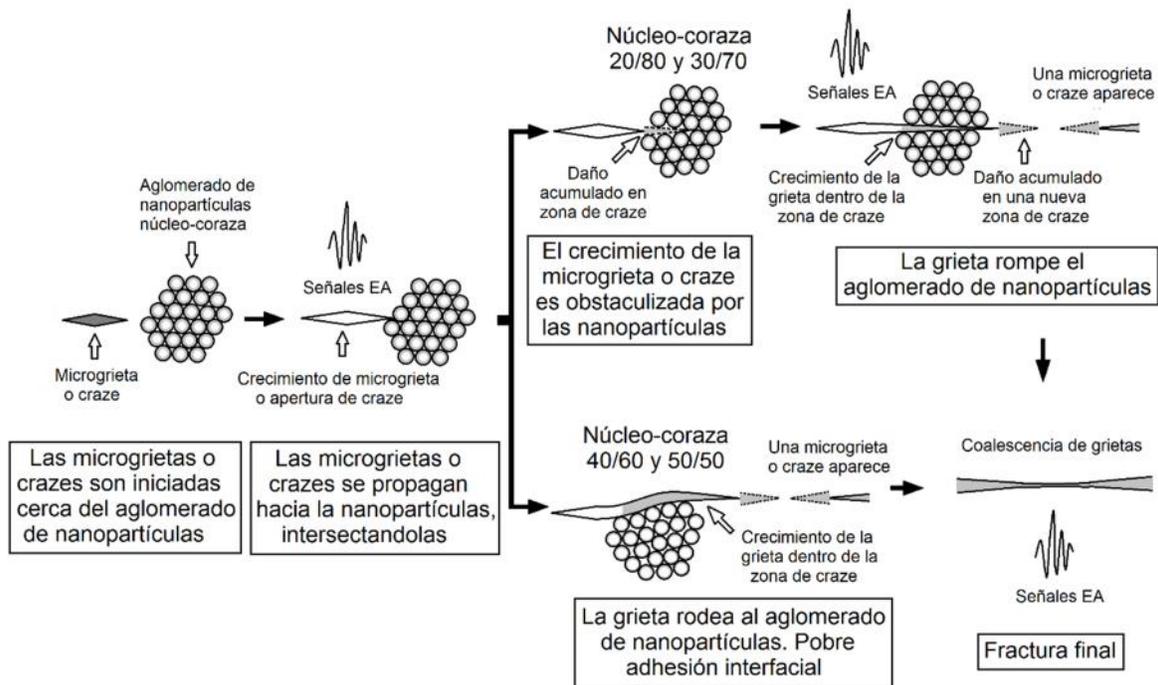


Figura 3.24. Representación esquemática del mecanismo de propagación de grieta propuesto para el cemento óseo preparado con nanopartículas núcleo-coraza durante la prueba mecánica de fatiga a tensión.

## CONCLUSIONES

Nanopartículas estructuradas con diferentes razones núcleo-coraza (20/80, 30/70, 40/60 y 50/50) fueron sintetizadas exitosamente a través de polimerización en emulsión por etapas. Las micrografías de SEM mostraron una morfología esférica bien definida mientras que el DMA reveló la presencia de la fase núcleo y coraza en las diferentes composiciones de nanopartículas sintetizadas.

En general, la adición de una fase hulosa (correspondiente al núcleo de las nanopartículas) en la formulación del cemento óseo disminuyó la resistencia y módulo elástico a compresión y flexión en estos materiales. Un 10 % en peso de nanopartículas fue la concentración ideal para estas pruebas. En contraste, la incorporación de las nanopartículas incrementó la resistencia a fatiga del cemento óseo; específicamente, las composiciones núcleo-coraza 20/80 y 30/70, las cuales presentaron la mejor capacidad de absorber energía de todas las composiciones sintetizadas en este trabajo, atribuido a la mejor adhesión interfacial que poseen con la matriz acrílica, relacionado a su mayor grosor de coraza.

El mecanismo de fractura propuesto para el cemento óseo conteniendo nanopartículas núcleo-coraza durante las pruebas de compresión, flexión y fatiga consiste en un doble efecto de las nanopartículas núcleo-coraza sobre el cemento óseo; por una parte, éstas pueden actuar como sitios de nucleación adicionales para microgrietas o *crazes*, y por otra, pueden también obstaculizar la propagación de estos defectos, actuando como una barrera para su crecimiento. El mecanismo de crecimiento de las grietas consiste principalmente en *crazing* adelante de las puntas de las grietas, así como también en su coalescencia.

Los resultados demostraron el potencial de la técnica de EA para ser usada como una herramienta de detección útil para los cementos óseos modificados con nanopartículas núcleo-coraza durante todas las pruebas mecánicas realizadas. En adición, el uso combinado de la técnica de EA y la examinación por SEM permitió obtener una mejor comprensión micromecánica de la formación y propagación de grietas en el cemento óseo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chaudhry S and Dunlop D. Bone cement in arthroplasty. *Orthopaedics and Trauma*, 2012; 26: 391-396.
- [2] Lewis G. Properties of acrylic bone cement: State of the art review. *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, 1997; 38: 155-182.
- [3] Hailer NP, Garellick G and Kähorrlm J. Uncemented and cemented primary total hip arthroplasty in the swedish hip arthroplasty register. *Acta Orthopaedica*, 2010; 81: 34-41.
- [4] Jeffers JRT, Browne M, Lennon AB, Prendergast PJ and Taylor M. Cement mantle fatigue failure in total hip replacement: Experimental and computational testing. *Journal of Biomechanics*, 2007; 40: 1525-1533.
- [5] Hellier CJ. *Handbook of nondestructive evaluation*. Chapter 10 Acoustic Emission Testing. McGraw-Hill, USA, 2003: 10.1-10.39.
- [6] Roques A, Browne M, Thompson J, Rowland C and Taylor A. Investigation of fatigue crack growth in acrylic bone cement using the acoustic emission technique. *Biomaterials*, 2004; 25: 769-778.
- [7] Ng ET and Qi G. Material fatigue behavior characterization using the wavelet-based AE technique - a case study of acrylic bone cement. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001; 68: 1477-1492.
- [8] Jeffers JRT, Browne M and Taylor M. Damage accumulation, fatigue and creep behaviour of vacuum mixed bone cement. *Biomaterials*, 2005; 26: 5532-5541.
- [9] Sinnott-Jones PE, Browne M, Moffat AJ, Jeffers JRT, N. Saffari, Buffiere JY and Sinclair I. Crack initiation processes in acrylic bone cement. *Journal of*

Biomedical Materials Research Part A, 2009; 89A: 1088-1097.

- [10] Rios-Soberanis CR, Wakayama S, Sakai T, Cervantes-Uc JM and May-Pat A. Evaluation of mechanical behaviour of bone cements by using acoustic emission technique. *Advanced Materials Research*, 2014; 856: 246-250.
- [11] Gutiérrez-Mejía A, Herrera-Kao W, Duarte-Aranda S, Loría-Bastarrachea MI, Canché-Escamilla G, Moscoso-Sánchez FJ, Cauch-Rodríguez JV and Cervantes-Uc JM. Synthesis and characterization of core-shell nanoparticles and their influence on the mechanical behavior of acrylic bone cements. *Materials Science and Engineering: C*, 2013; 33: 1737-1743.
- [12] Murakami A, Behiri JC and Bonfield W. Rubber-modified bone cement. *Journal of materials Science*, 1988; 23: 2029-2036.
- [13] International Organization for Standardization (ISO) 5833: 2002 - Implants for surgery - Acrylic resin cements.
- [14] Gutiérrez-Mejía A. Efecto de la incorporación de partículas nanoestructuradas sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos acrílicos. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, Septiembre de 2011.
- [15] Lehil MS and Bozic KJ. Trends in Total Hip Arthroplasty Implant Utilization in the United States. *The Journal of Arthroplasty*, 2014; 29: 1915-1918.
- [16] Bashinskaya B, Zimmerman RM, Walcott BP and Antoci V. Arthroplasty Utilization in the United States is Predicted by Age-Specific Population Groups. *International Scholarly Research Network Orthopedics*, 2012: 1-8.
- [17] Pabinger C and Geissler A. Utilization rates of hip arthroplasty in OECD countries. *Osteoarthritis and Cartilage*, 2014; 22: 734-741.

- [18] ISSSTE (2015). Estadísticas, anuarios 2015. Consultado el 4 de Agosto del 2016. Disponible en <http://www.issste.gob.mx/datosabiertos/anuarios/anuarios2015.html>.
- [19] Sanjukta D. Orthopaedic bone cements. CRC Press, Woodhead publishing in materials, Cambridge, England, 2008: 170-175, 233-264, 332-357.
- [20] Kuehn KD, Ege W and Gopp U. Acrylic bone cements: mechanical and physical properties. Orthopedic Clinics of North America, 2005; 36: 29-39.
- [21] Kuehn KD, Ege W and Gopp U. Acrylic bone cements: composition and properties. Orthopedic Clinics of North America, 2005; 36: 17-28.
- [22] Cervantes-Uc JM. Estudio de la relación estructura-propiedades en cementos óseos acrílicos preparados con monómeros alifáticos y aromáticos. Tesis de Doctorado, Unidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México, D.F., Abril de 2005.
- [23] Islas-Blancas ME, Cervantes-Uc JM y Cauich-Rodríguez JV. Estudio sobre las propiedades mecánicas de cementos óseos preparados con metacrilatos funcionalizados. Biomecánica, 2000; 8: 68-73.
- [24] Vaishya R, Chauhan M and Vaish A. Bone cement: Review article. Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma, 2013; 4: 157-163.
- [25] Pascual B, Gurruchaga M, Ginebra MP, Gil FJ, Planell JA, Vázquez B, San Román J and Goñi I. Modified acrylic bone cement with high amounts of ethoxytriethylene-glycol methacrylate. Biomaterials, 1999; 20: 453-463.
- [26] Vila MM, Ginebra MP, Gil FJ and Planell JA. Effect of porosity and environment on the mechanical behavior of acrylic bone cement modified with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene particles: I. Fracture toughness. Journal of

Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials), 1999; 48: 121-127.

- [27] Méndez JA, Abraham GA, Fernández MM, Vázquez B and San Román J. Self-curing acrylic formulations containing PMMA/PCL composites: Properties and antibiotic release behaviour. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 2002; 61: 66-74.
- [28] Abraham GA, Vallo CI, San Román J and Cuadrado TR. Mechanical characterization of self-curing acrylic cements formulated with poly(methylmethacrylate)/poly(ε-caprolactone) beads. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2004; 70B: 340-347.
- [29] Breusch S and Malchau H. *The well-cemented total hip arthroplasty: Theory and practice*. Springer Medizin Verlag, Germany, 2005: 60-66.
- [30] Deutsches Institut für Normung (DIN) 53455 – Testing of plastics - Tensile test.
- [31] International Organization for Standardization (ISO) 527-1 - Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles.
- [32] American Society for Testing and Materials (ASTM) D638-03 - Standard test method for tensile properties of plastics.
- [33] American Society for Testing and Materials (ASTM) F2118-03 - Standard test method for constant amplitude of force controlled fatigue testing of acrylic bone cement materials.
- [34] Roques A, Taylor A, Thompson J and Browne M. Non-destructive evaluation of bone cement during cyclic loading. 47th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society, February 25-28, 2001, San Francisco, California, USA.
- [35] Pollock A. PCI-2 based AE system user's manual. Acoustic Emission Inspection. Copyright © 2007, Physical Acoustics Corporation, Princeton

Junction, New Jersey, USA: 5-6.

- [36] Browne M, Jeffers JRT and Saffari N. Nondestructive evaluation of bone cement and bone cement/metal interface failure. Research Part B: Applied Biomaterials, 2010; 92B: 420-429.
- [37] Qi G, Wayne SF, Penrose O, Lewis G, Hochstein JI and Mann KA. Probabilistic characteristics of random damage events and their quantification in acrylic bone cement. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010; 21: 2915-2922.
- [38] Kander RG. A Study of damage accumulation in unidirectional glass reinforced composites via acoustic emission monitoring. Polymer Composites, 1991; 12: 237-245.
- [39] Lariviere D, Krawczak P, Tiberi C and Lucas P. Interfacial properties in commingled yarn thermoplastic composites. Part II: influence on crack initiation and propagation. Polymer Composites, 2004; 25: 589-600.
- [40] Molino LN and Topoleski LD. Effect of BaSO<sub>4</sub> on the fatigue crack propagation rate of PMMA bone cement. Journal of Biomedical Materials Research, 1996; 31: 131-137.
- [41] Marissen R. Craze growth mechanics. Polymer, 2000; 41: 1119-1129.
- [42] Bucknall CB. New criterion for craze initiation. Polymer, 2007; 48: 1030-1041.
- [43] Karian HG. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Second edition, revised and expanded. CRC press, Michigan, USA, 2003: 407.
- [44] Michler GH and Baltá-Calleja FJ. Crazing. Nano- and Micromechanics of Polymers, 2012; 119-157.

- [45] Suresh S. Fatigue of materials. Cambridge University Press, United Kingdom, 1998: 413-417.
- [46] Vila MM y Planell JA. Propagación de grietas por fatiga en cementos óseos acrílicos bajo condiciones fisiológicas. Anales de Mecánica de la Fractura, 1992; 9: 109-114.
- [47] Paul DR and Bucknall CB. Polymer blends, Volume 2: Performance. A Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 1999: 137-175.
- [48] Pacheco-Salazar OF. Preparación y caracterización de cementos óseos acrílicos con partículas núcleo-coraza de PBA-P(MMA-co-St) como fase sólida. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, Enero de 2012.
- [49] Qi G. Attenuation of acoustic emission body waves in acrylic bone cement and synthetic bone using wavelet time-scale analysis. Journal Biomedical Materials Research, 2000; 52: 148-156.
- [50] Graham J, Pruitt L, Ries M and Gundiah N. Fracture and fatigue properties of acrylic bone cement. The effect of mixing method, sterilization treatment, and molecular weight. The Journal of Arthroplasty, 2000; 15: 1028-1035.
- [51] Markus GR. Investigation of pencil-lead breaks as acoustic emission sources. Journal of Acoustic Emission, 2011; 29: 184-196.
- [52] Jeffers JRT, Browne M, Roques A and Taylor M. On the importance of considering porosity when simulating the fatigue of bone cement. Journal of Biomechanical Engineering, 2005; 127: 563-570.
- [53] Lewis G and Janna S. Effect of test specimen cross-sectional shape on the in vitro fatigue life of acrylic bone cement. Biomaterials, 2003; 24: 4315-4321.

- [54] Abdul-Jaleel T and Younis W. Reactivity Ratios of the copolymerization Styrene/ Methyl Methacrylate Using FT-IR Spectroscopy with Comparing to Mathematically Method. Baghdad Science Journal, 2012; 9: 695-702.
- [55] Pérez-Carrillo LA, Puca M, Rabelero M, Meza KE, Puig JE, Mendizábal E, López-Serrano F and López RG. Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers. Polymer, 2007; 48: 1212-1218.
- [56] Wang J, Lee M, Yu X, Ji J and Yao K. Polybutylacrylate/poly(methyl methacrylate) core-shell elastic particles as epoxy resin toughener: Part I design and preparation. Journal of Materials Science and Technology, 2004; 20; 522-526.
- [57] Guo TY, Xi C, Hao GJ, Song MD and Zhang BH. Preparation and properties of room temperature self-crosslinking poly(MMA-co-BA-co-St-VTES) latex Film. Advances in Polymer Technology, 2005; 24: 288-295.
- [58] You B, Wu G, Zhang S, Yang F and Ren X. Synthesis of a core-shell polyacrylate elastomer containing ultraviolet stabilizer and its application in polyoxymethylene. Polymer Engineering and Science, 2012; 52: 2403-2409.
- [59] Si QB, Zhou C, Yang HD and Zhang HX. Toughening of polyvinylchloride by core-shell rubber particles: Influence of the internal structure of core-shell particles. European Polymer Journal, 2007; 43: 3060-3067.
- [60] Odian G. Principles of polymerization. Fourth edition. A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, USA, 2004: 31.
- [61] Rudin A. The elements of polymer Science and engineering. An introductory text and reference for engineers and chemists. Second edition. Academic press, USA, 1999: 399.

- [62] Morais V, Encinar M, Prolongo M and Rubio R. Dynamical mechanical behavior of copolymers made of styrene and methyl methacrylate: Random, alternate and diblock copolymers. *Polymer*, 2006; 47: 2349-2356.
- [63] Mark HF. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Third edition, volume 2. John Wiley & Sons, USA, 2003: 665.
- [64] Bicerano J. *Prediction of polymer properties*. Third edition, revised and expanded. Ed. Marcel Dekker, USA, 2002: 186.
- [65] Perek J and Pilliar RM. Fracture toughness of composite acrylic bone cements. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1992; 3; 333-344.
- [66] Liu C, Green SM, Watkins ND, Gregg PJ and McCaskie AW. Some failure modes of four clinical bone cements. *Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers*, 2001; 215 H: 359-366.
- [67] Lazzeri A and Bucknall CB. Dilatational bands in rubber toughened polymers. *Journal of Materials Science*, 1993; 28: 6799-6808.
- [68] Ishiyama C, Sakuma T, Shimojo M and Higo Y. Effects of humidity on environmental stress cracking behavior in poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B*, 2002; 40:1-9.
- [69] Skibo MD, Hertzberg RW, Manson JA and Kim SL. On the generality of discontinuous fatigue crack growth in glassy polymers. *Journal of materials science*, 1977; 12: 531-542.

## **ANEXOS**

## Anexo 1. Velocidad de onda de las distintas formulaciones de cemento óseo

La Tabla A1.1 muestra la velocidad de onda de las distintas formulaciones de cemento óseo preparadas en este trabajo, en donde se tomó el promedio de cuatro repeticiones para cada formulación. Se puede observar que un aumento en la concentración de nanopartículas núcleo-coraza en la formulación de cemento óseo produce una ligera disminución de la velocidad de onda de este material, independientemente de la razón núcleo-coraza utilizado. Esto fue atribuido a la menor rigidez que experimentan los cementos óseos debido al incremento de la concentración de hule en estos materiales, ya que la velocidad de onda en estructuras sólidas aumenta con la rigidez y disminuye con la densidad del material, de acuerdo con la ecuación;

$$v = \sqrt{E/\rho}$$

Donde  $v$  es la velocidad de onda,  $E$  es el módulo de elasticidad y  $\rho$  es la densidad del material [5].

Tabla A1.1. Velocidad de onda (m/s) de las formulaciones de cemento óseo.

Concen- tración (%)	Razón núcleo-coraza			
	20/80	30/70	40/60	50/50
0*	2534.6±80.79	2534.60±80.79	2534.60±80.79	2534.60±80.79
5	2450.00±57.74	2349.87±137.36	2500.26±29.22	2431.78±82.69
10	2308.97±62.10	2301.39±184.29	2371.78±126.04	2310.38±92.36
15	2172.92±92.59	2097.95±11.98	2103.06±64.94	2099.98±71.75

\* Cemento óseo de referencia

## Anexo 2. Análisis de varianza de los datos de resistencia y módulo de compresión

En las Tablas A2.1 y A2.2 se muestra el análisis de varianza para las variables de respuesta de la prueba de compresión cuasiestática. Al tener un valor P menor al nivel de significancia específico  $\alpha = 0.05$ , se tiene que el efecto de los factores “composición núcleo-coraza” y “concentración de nanopartículas” es significativo sobre las propiedades mecánicas a compresión (resistencia y módulo), siendo mayor el efecto de la concentración de las nanopartículas agregadas al cemento que la composición de las mismas. De igual forma, se tiene una interacción entre los dos factores estudiados, por lo que surge el interés de realizar una comparación de medias para discernir diferencias específicas.

Tabla A2.1. ANOVA de dos factores para prueba de compresión; resistencia vs composición núcleo-coraza, concentración (%).

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Composición núcleo-coraza	3	638.21	212.74	30.98	0.000
Concentración (%)	3	4051.67	1350.56	196.65	0.000
Interacción	9	327.43	36.38	5.30	0.000
Error	48	329.65	6.87		
Total	63	5346.96			

Tabla A2.2. ANOVA de dos factores para prueba de compresión; módulo vs composición núcleo-coraza, concentración (%).

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Composición núcleo-coraza	3	0.07922	0.026406	7.10	0.000
Concentración (%)	3	1.63054	0.543513	146.08	0.000
Interacción	9	0.07739	0.008599	2.31	0.030
Error	48	0.17859	0.003721		
Total	63	1.96574			

### Anexo 3. Comparación de pares de medias de las pruebas mecánicas a compresión utilizando la prueba de Tukey

En las Figs. A3.1-A3.3 se observan las comparaciones de medias de la resistencia y módulo de compresión para las distintas composiciones de nanopartículas núcleo-coraza incorporadas al cemento óseo (manteniendo constante las concentraciones) utilizando la prueba de Tukey. Las líneas horizontales rojas, que no intersectan la línea vertical situada en cero, representan una diferencia significativa entre las composiciones comparadas; un valor negativo significa que la propiedad analizada en la primera composición es menor que la presentada en la segunda composición. Es decir, al comparar la resistencia de compresión de los cementos óseos preparados con 5 % en peso de nanopartículas núcleo-coraza 50/50 versus las nanopartículas núcleo-coraza 30/70, (Fig. A3.1), se observa que ambas son significativamente diferentes, siendo la resistencia de los cementos preparados con la composición núcleo-coraza 50/50 menor que la presentada por la composición núcleo-coraza 30/70.

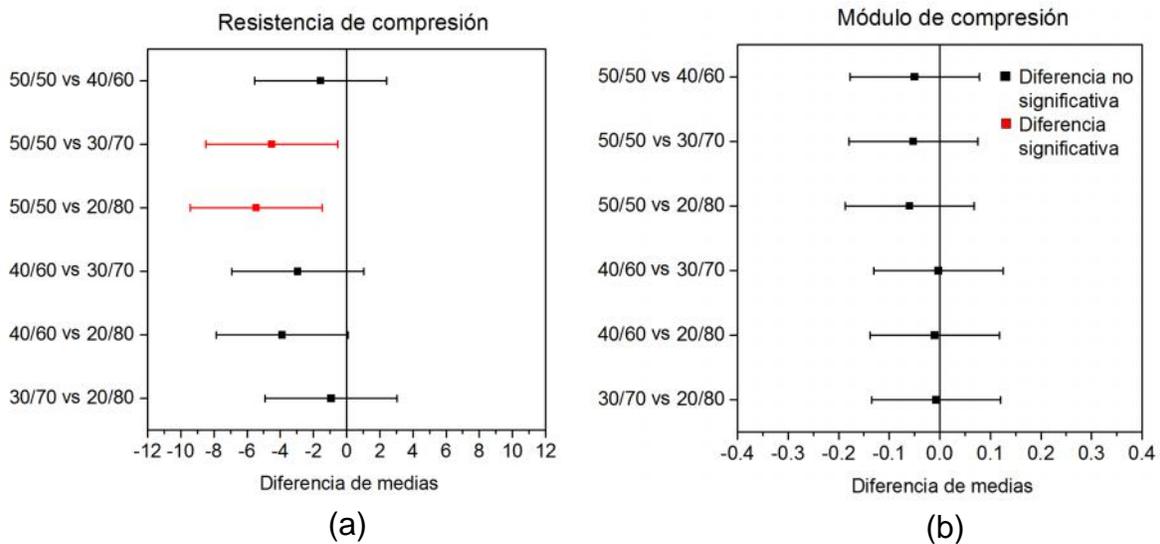


Figura A3.1. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 5 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de compresión.

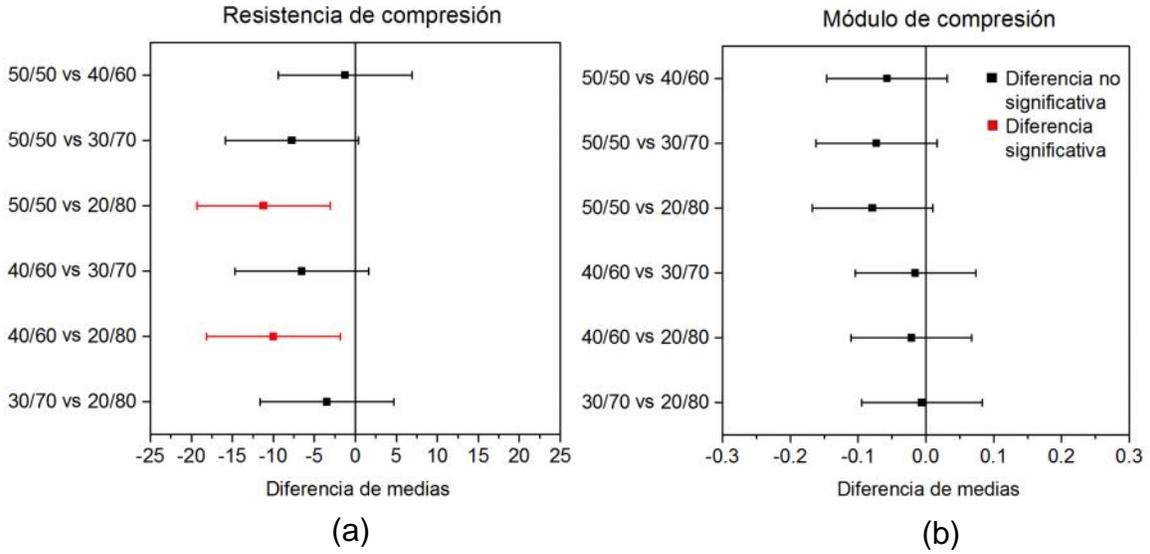


Figura A3.2. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 10 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de compresión.

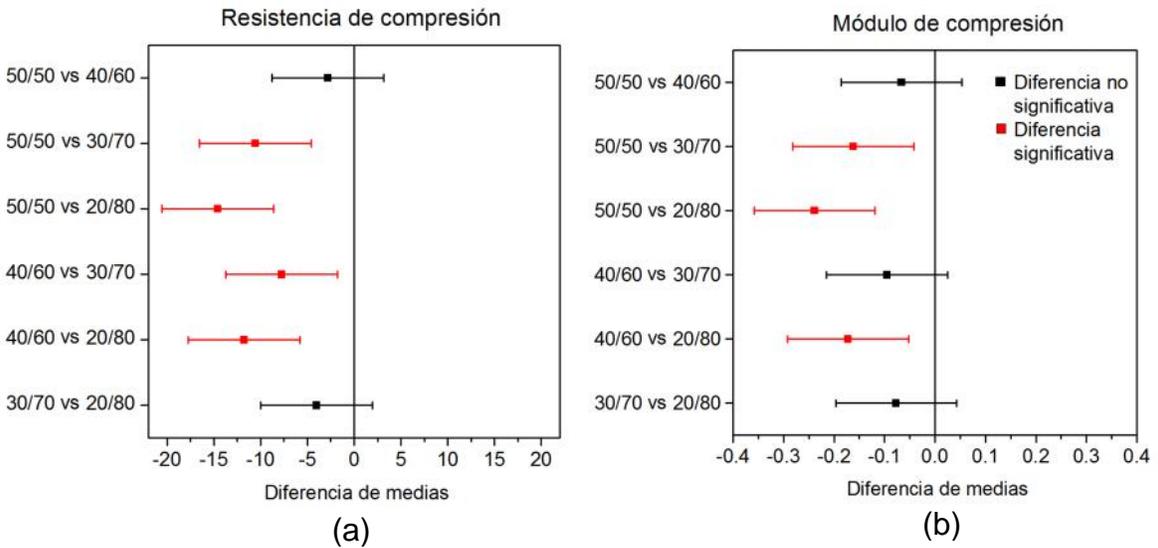


Figura A3.3. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 15 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de compresión.

#### Anexo 4. Análisis de varianza de los datos de resistencia y módulo de flexión

En las Tablas A4.1 y A4.2 se muestra el análisis de varianza para las variables de respuesta de la prueba de flexión a cuatro puntos. Para todos los casos, se puede observar un valor P menor al nivel de significancia específico  $\alpha = 0.05$ , por lo que a partir de esto, se tiene que el efecto de los factores “composición núcleo-coraza” y “concentración de nanopartículas” fue significativo sobre las propiedades mecánicas a flexión. Para este caso, el efecto de la concentración de nanopartículas incorporadas al cemento óseo fue mayor que el efecto de la composición de las mismas. También se puede observar una interacción entre los dos factores estudiados, por lo que una comparación de medias para discernir diferencias específicas es apropiada.

Tabla A4.1. ANOVA de dos factores para prueba de flexión; resistencia vs composición núcleo-coraza, concentración (%).

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Composición núcleo-coraza	3	388.25	129.41	22.50	0.000
Concentración (%)	3	1682.59	560.86	97.51	0.000
Interacción	9	382.13	42.46	7.38	0.000
Error	48	276.08	5.75		
Total	63	2729.06			

Tabla A4.2. ANOVA de dos factores para prueba de flexión; módulo vs composición núcleo-coraza, concentración (%).

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Composición núcleo-coraza	3	4.368E5	1.456E5	12.737	0.000
Concentración (%)	3	5.795E6	1.931E6	168.96	0.000
Interacción	9	3.917E5	4.353E4	3.80	0.001
Error	48	5.487E5	1.143E4		
Total	63	7.172E6			

Anexo 5. Comparación de pares de medias de las pruebas mecánicas de flexión a cuatro puntos utilizando la prueba de Tukey.

En las Figs. A5.1-A5.3 se observan las comparaciones de pares de medias de la resistencia y módulo de flexión para las distintas composiciones de nanopartículas núcleo-coraza incorporadas al cemento óseo (manteniendo constante las concentraciones) utilizando la prueba de Tukey. Las líneas horizontales rojas, que no intersectan la línea vertical situada en cero, representan una diferencia significativa entre las composiciones comparadas; un valor negativo de la diferencia de medias significa que la propiedad analizada en la primera composición es menor que esa presentada por la segunda.

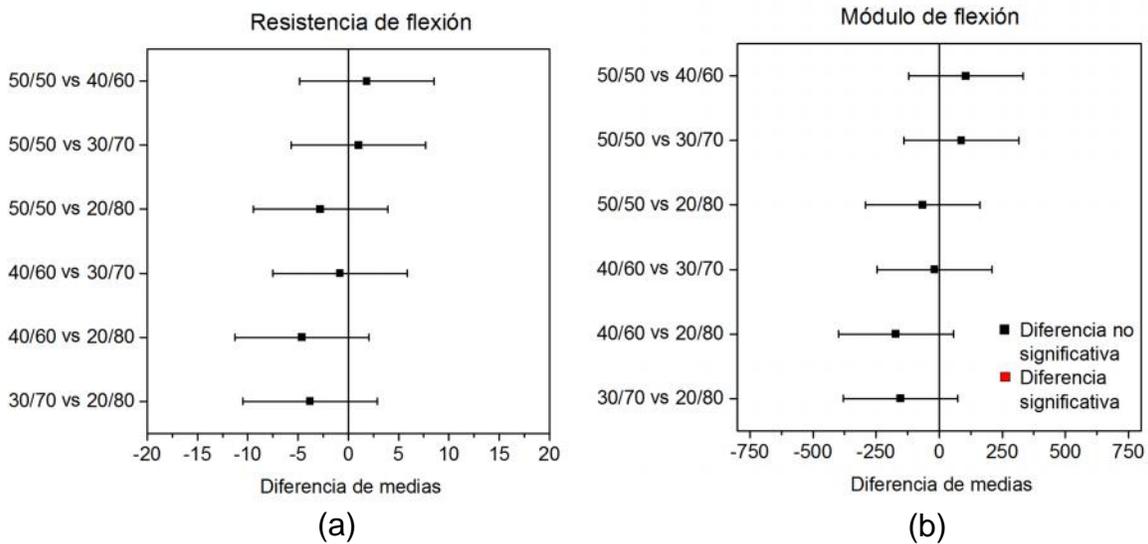


Figura A5.1. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 5 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de flexión.

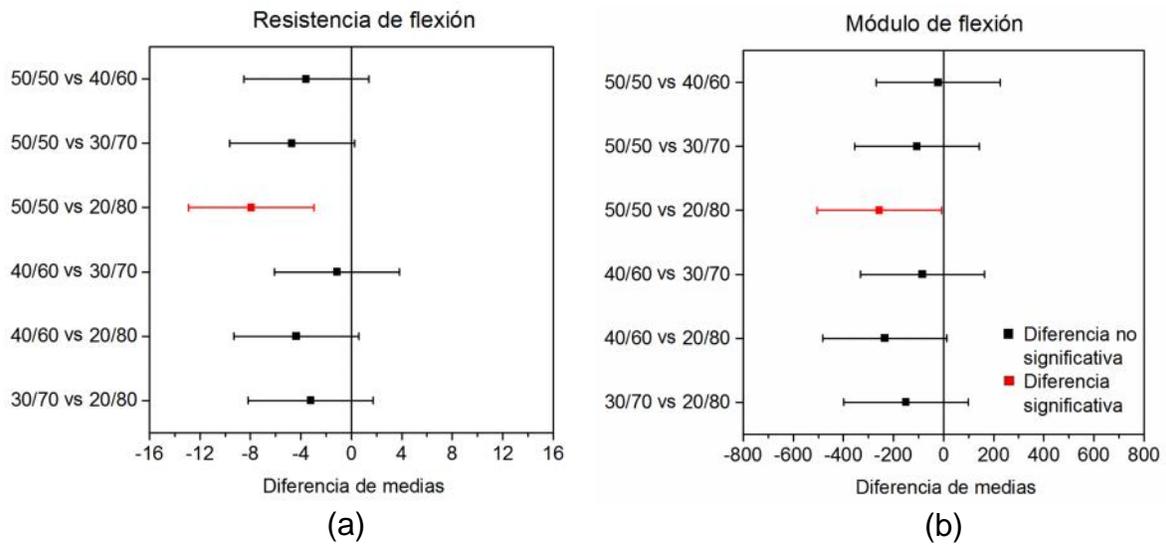


Figura A5.2. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 10 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de flexión.

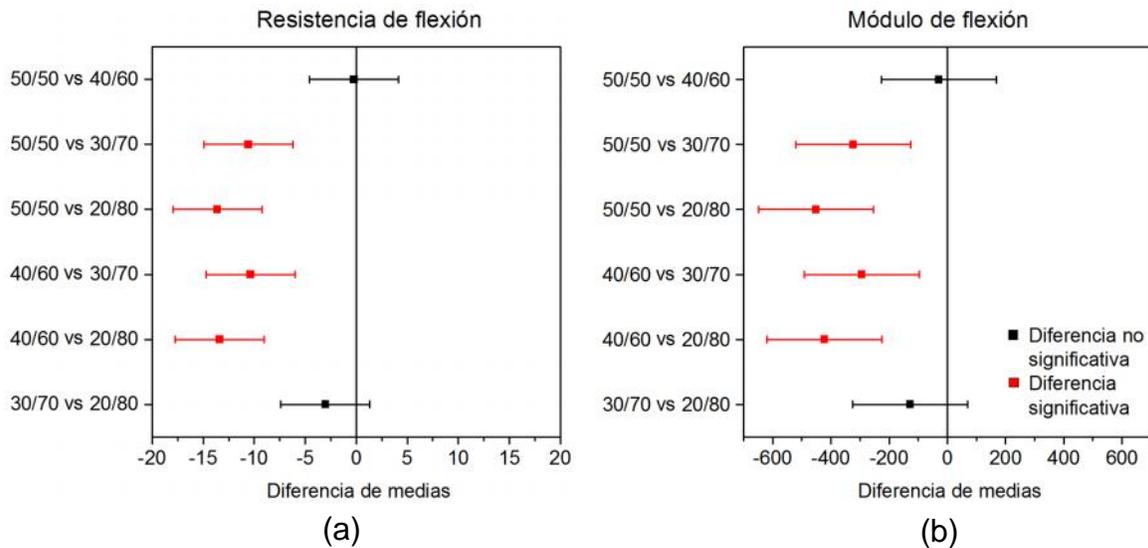


Figura A5.3. Comparación de pares de medias a una concentración constante de 15 % en peso de nanopartículas: (a) resistencia y (b) módulo de flexión.

Anexo 6. Análisis de varianza de los datos de número de ciclos a fractura de la prueba de fatiga a tensión

En la Tabla A6.1 se muestra el análisis de varianza para la variable de respuesta en la prueba de fatiga a tensión. Al tener un valor P menor al nivel de significancia específico  $\alpha = 0.05$ , se tiene que el efecto del factor “composición núcleo-coraza” fue significativo sobre la resistencia a fatiga del cemento óseo. Por lo que a partir de esto, surge el interés de realizar una comparación de medias para discernir diferencias específicas.

Tabla A6.1. ANOVA de un factor para prueba de fatiga; resistencia a fatiga vs composición núcleo-coraza.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrado	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Composición núcleo-coraza	4	10.06E6	25.15E5	4.34	0.016
Error	15	86.86E5	57.91E4		
Total	19	18.74E6			

## Anexo 7. Comparación de pares de medias de la prueba mecánica de fatiga a tensión utilizando la prueba de Fisher

En la Fig. A7.1 se observa las comparaciones de pares de medias del número de ciclos a fractura para las distintas composiciones de nanopartículas núcleo-coraza incorporadas al cemento óseo utilizando la prueba de Fisher. Las líneas horizontales rojas, que no intersectan la línea vertical situada en cero, representan una diferencia significativa entre las composiciones comparadas; un valor positivo de la diferencia de medias significa que la propiedad analizada en la primera composición es mayor que esa presentada en la segunda. Se puede observar que las formulaciones preparadas con nanopartículas núcleo-coraza 20/80 y 30/70 presentan una mayor resistencia a fatiga que la formulación libre de nanopartículas (cemento). La composición 30/70 generó la mayor resistencia a fatiga en el cemento óseo.

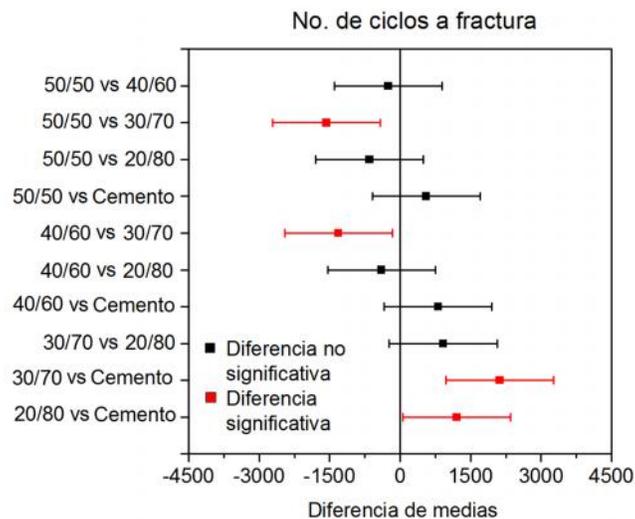


Figura A7.1. Comparación de pares de medias del número de ciclos a fractura de la prueba mecánica de fatiga a tensión.