

# Cementos óseos acrílicos modificados con acetato de vinilo. Caracterización físico química, mecánica y microestructural

**Nayrim Brizuela Guerra, Mónica López Hernández y Ramón González Santos.**

Laboratorio de Biomateriales, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y Calle 158, Playa, Apartados Postales 6412-6414, Ciudad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: nayrim.brizuela@cnic.edu.cu

Recibido: 27 de octubre de 2007. Aceptado: 20 de mayo de 2008.

Palabras clave: cementos óseos acrílicos, hidroxiapatita, acetato de vinilo, monómero residual.  
Key words: acrylic bone cements, hydroxyapatite, vinyl acetate, residual monomer.

**RESUMEN.** En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización físico química y mecánica de cementos óseos formados por poli(metacrilato de metilo) (PMMA) con 10, 50 y 90 % (p/v) de acetato de vinilo (AcV) y cargados con un 30 % de hidroxiapatita Coralina® HAP – 200. Las muestras se prepararon mezclando manualmente la parte sólida (HAP-200 y PMMA) con la líquida [AcV y metacrilato de metilo (MMA)] y se dejaron a  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  por espacio de 24 h antes de envasarlas para posteriores ensayos. La resistencia a la compresión se evaluó por quintuplicado en probetas normalizadas. De las formulaciones preparadas, sólo la que contiene un 10 % de AcV mostró una resistencia a la compresión axial superior a la establecida por la norma ISO 5833 para la evaluación de las propiedades mecánicas de cementos óseos acrílicos, lo que la hace la más adecuada desde este punto de vista. Los resultados indican que a medida que aumenta el contenido de AcV en las formulaciones, disminuye la resistencia a la compresión axial y el módulo de elasticidad. Los análisis por Espectroscopia Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$ , permitieron establecer que no existe interacción química de las fases orgánicas con la hidroxiapatita, además, se comprobó preliminarmente, que se forma un copolímero de metacrilato de metilo -co- acetato de vinilo, cuyo uso no ha sido reportado anteriormente en este tipo de cementos. Mediante la inmersión de las muestras en fluido biológico simulado se demostró que ocurre la nucleación y el crecimiento de cristales con morfología similar a las apatitas biológicas. Se determinó cualitativamente mediante el análisis microestructural la presencia de iones calcio y fósforo en dichas estructuras, lo que demuestra la bioactividad que presentan estas formulaciones.

**ABSTRACT.** The results of preparation and physical chemical and mechanical characterization of bone cements formed by PMMA with 10, 50 and 90 % (w/v) of vinyl acetate (AcV) and loaded with 30 % of hydroxyapatite Coralina® HAP – 200 are reported. The samples were prepared manually mixing the solid (HAP-200 and PMMA) with the liquid (AcV and MMA) phase and they were left to a temperature of  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  during 24 h before packing them for later research. The compression strengths were evaluated in standardized test tubes by quintupled. The formulations that contain 10 % of AcV showed compression strengths higher than established in the ISO 5833 regulation for mechanical properties evaluation of acrylic bone cements. This value indicates that this composition is appropriate for its use as bone cement. The results showed that the increase of the content of AcV in the formulations, decrease the axial compression strengths and the module of elasticity. The analyses by Infrared Spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance, allowed to establish that no chemical interaction take place between the organic phases with the hydroxyapatite. Besides, it was founded that a copolymer methyl methacrylate -co- vinyl acetate formed had not been reported its use in this type of cements before. The bioactivity was demonstrated by immersion of the samples in simulated biological fluid. In this kind of solutions the nucleation and growth of crystal with similar morphology and composition to biological apatite over the surface of the samples take place. The presence of calcium and phosphorus ions in this structure was determined qualitatively by means of the microstructural analysis.

## INTRODUCCIÓN

Los cementos óseos acrílicos son ampliamente utilizados en Ortopedia para fijar prótesis artificiales a la estructura ósea del cuerpo humano. La técnica es habitual en el procedimiento de artroplastia total y parcial de la cadera, en la cual, el cemento permite una fijación inmediata de los componentes de la prótesis al hueso y una adecuada distribución de cargas entre ellos.<sup>1,2</sup>

Los cementos óseos convencionales presentan una serie de propiedades que afectan su desempeño como

implante, como son: la necrosis química que se origina por los grandes calores de reacción, la fragilidad, el elevado porcentaje de contracción al fraguar que provoca la pérdida de la funcionalidad de la prótesis y la corta efectividad clínica, estimada en alrededor de los 12 a 15 años de implantación.<sup>3,4</sup> Pero aún con estas deficiencias dichos materiales siguen siendo utilizados en la práctica médica debido a las buenas propiedades físico mecánicas que presentan. De ellas, la resistencia a la compresión resulta fundamental para evaluar el desempeño de este tipo

de materiales ya que las cargas del organismo se ejercen principalmente de forma axial en la interfase tejido-cemento.<sup>5</sup>

Debido a que la expectativa de vida de la población ha aumentado considerablemente, se dedican importantes esfuerzos al desarrollo de cementos que tengan una mayor durabilidad una vez implantados en el organismo. En este sentido, algunas de las principales modificaciones que se investigan en este tipo de biomateriales incluyen el empleo de rellenos bioactivos para mejorar la biocompatibilidad de los cementos, así como la combinación de sustancias hidrofílicas y biodegradables que logren un adecuado balance hidrofóbico-hidrofílico con el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y que a su vez, sean capaces de promover el crecimiento de células osteoblásticas que contribuya a la formación de enlaces interfaciales entre el tejido y el cemento, reduciendo los problemas de aflojamiento.<sup>3,6</sup>

En este sentido, se han utilizado diferentes variantes con el mismo propósito; se puede citar por ejemplo, la incorporación en cementos acrílicos de sustancias tales como ácido acrílico,<sup>7</sup> ácido poliláctico,<sup>8</sup> estireno,<sup>9</sup> polietilenglicol<sup>10</sup> entre otros. Asimismo, se han desarrollado cementos óseos modificados con polímeros naturales biodegradables como el almidón, la celulosa<sup>6</sup> y la quitosana.<sup>11</sup> Dichas modificaciones contribuyen a la creación de poros dentro del cemento, facilitando la regeneración del nuevo hueso. Igualmente, se han presentado patentes<sup>12</sup> relacionadas con la obtención de cementos óseos compuestos por diferentes copolímeros con el objetivo de aumentar la efectividad clínica de los mencionados cementos. Sin embargo, en ocasiones, los resultados son contradictorios, pues se hace difícil obtener materiales que cumplan con todos los requisitos necesarios para aplicarse en la industria médica.

Por este motivo, en el presente trabajo se realizó la preparación y caracterización físico química, mecánica y microestructural de cementos acrílicos modificados con hidroxiapatita,<sup>1,2</sup> principal componente inorgánico del hueso<sup>13,14</sup> y con diferentes proporciones de acetato de vinilo. El acetato de vinilo utilizado podría aportar mayor hidrofiliidad al cemento y por consiguiente, una mejora en su biocompatibilidad.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las partes sólida y líquida utilizadas en la preparación de los cementos se describen a continuación.

### Parte sólida

La parte sólida está compuesta por poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (FERSOdental, Cuba) el cual contiene 1,2 % de peróxido de benzoilo (PBO) como iniciador de la reacción de polimerización. La hidroxiapatita Coralina® HAP-200<sup>15</sup> (HAP) (Departamento de Producción de Biomateriales, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana,<sup>13-15</sup>) utilizada como relleno inorgánico fue previamente tamizada hasta obtener un tamaño de partícula de 56 a 80  $\mu\text{m}$ .

### Parte líquida

En la parte líquida se empleó metacrilato de metilo (MMA) (FERSOdental, Cuba) el cual contiene 0,4 % de *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (DMpT) como activador de la reacción de polimerización y diferentes proporciones (10, 50 y 90 %) del monómero acetato de vinilo (AcV) (Merck), el cual fue previamente destilado a presión atmosférica a 72,5 °C.

### Preparación de las formulaciones

Se prepararon tres formulaciones de *composites* HAP-PMMA-MMA-AcV mezclando manualmente la par-

te sólida con la líquida. La primera se mantuvo fija en todas las formulaciones y la segunda varió según las proporciones establecidas en el estudio (Tabla 1).

La pasta homogénea obtenida, se colocó mediante una espátula en el interior de los moldes de teflón (12 mm X 6 mm), para los ensayos de compresión y de acero inoxidable (15 mm X 1 mm), para los ensayos de bioactividad y se dejó fraguar a (23  $\pm$  1) °C durante unas 24 h.

### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos para la caracterización de los grupos funcionales de los *composites* se obtuvieron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier modelo Brüker Vector 22. Las muestras pulverizadas se mezclaron en un mortero de ágata con KBr (grado espectroscópico). La mezcla muestra - KBr fue prensada en un troquel cilíndrico de 13 mm de diámetro para conformar discos delgados y translúcidos que fueron examinados en el espectrofotómetro. Para el registro del fondo se empleó un disco de KBr. El intervalo empleado fue de 500 a 4 000  $\text{cm}^{-1}$ .

### Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Brüker AC 250 F operando a la frecuencia de 250 MHz. Primeramente a las formulaciones se les añadió cloroformo, para así garantizar la disolución de la fase orgánica del *composite* y la no disolución de la carga inorgánica. Posteriormente, se filtró y se separó la carga inorgánica presente en las diferentes formulaciones. Las muestras orgánicas fueron disueltas en cloroformo deuterado a una concentración de 30 mg/mL.

### Resistencia a la compresión ( $\sigma$ ) y Módulo de Young o de elasticidad (E)

La resistencia a la compresión se determinó en una máquina universal de ensayos *Material Test System* MTS 810 con una celda de carga de 100 kN. Se prepararon probetas cilíndricas de 12 mm de altura y 6 mm de diámetro de acuerdo con lo establecido en la norma ISO 5833-2002.<sup>16</sup> Los ensayos se llevaron a cabo a 20 mm/min. Se determinó el módulo de elasticidad a partir de los ensayos a compresión. Todas las determinaciones se realizaron por quintuplicado.

### Ensayo de bioactividad

Para la determinación de la bioactividad se elaboraron discos de 15 mm de diámetro y 1 mm de espesor y se sumergieron en una disolución de fluido biológico simulado (FBS) por 15 y 30 d. El FBS fue preparado según la formulación planteada por Kokubo y col.,<sup>17</sup> con una composición iónica similar a la del plasma sanguíneo humano.

Se tomaron micrografías de las superficies en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Tescan TS 5130 SB. El análisis elemental del sustrato se realizó mediante un espectrofotómetro de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) INCA 350 acoplado al MEB, con un potencial de trabajo de 20 kV.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Análisis por Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos (Fig. 1) de las formulaciones estudiadas mostraron aspectos muy similares entre sí. En general, la posición de los principales grupos funcionales no cambió, lo que apoya la conclusión de que la carga no participa en la reacción de polimerización.

**Tabla 1.** Composición de la parte sólida y líquida de los cementos estudiados.

Muestra	Parte sólida (%, p/p)		Parte líquida (%, p/v)	
	PMMA	HAP	MMA	AcV
C1	70	30	90	10
C2	70	30	50	50
C3	70	30	10	90

C1-C3 formulaciones en estudio. PMMA poli(metacrilato de metilo). HAP hidroxiapatita Coralina® HAP-200. MMA metacrilato de metilo. AcV acetato de vinilo.

Se observaron dos señales sobre los  $3\,560\text{ cm}^{-1}$ , una asociada a la vibración simétrica del  $\text{OH}^-$  estructural de la hidroxiapatita y la otra debida a la absorción de agua que tiene lugar durante el proceso de síntesis de la HAP-200. Sobre los  $2\,980\text{ cm}^{-1}$ , se encontró la banda de vibraciones de  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  de los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$  debido a la contribución polimérica al *composite* del MMA y el AcV. El ancho de esta banda puede estar relacionado al efecto de la polimerización de ambos monómeros, lo que pudiera indicar la presencia de PMMA y acetato de polivinilo (POVIAC) en los cementos estudiados.

Se pudo notar, aunque con muy poca intensidad, la presencia de la señal ubicada en  $1\,635\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los dobles enlaces de los dos monómeros empleados (AcV y MMA). Su baja intensidad debe estar vinculada al consumo de los dobles enlaces de ambos compuestos, durante la reacción de polimerización.<sup>18</sup>

En  $1\,729\text{ cm}^{-1}$  se observó la banda carbonílica  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , asociada al MMA, el AcV y al peróxido de benzoilo presente. La gran intensidad de la señal desde  $1\,240$  hasta  $835\text{ cm}^{-1}$  está dada por la triple contribución de las vibraciones típicas del enlace C-O del AcV y del MMA, la doble banda de la vibración antisimétrica de los fosfatos  $\nu_3^{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})$  en  $1\,083$  y  $1\,044\text{ cm}^{-1}$  y la vibración característica  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$  en los  $950\text{ cm}^{-1}$  correspondiendo estas dos últimas a la hidroxiapatita empleada en los *composites*.<sup>19</sup>

Sobre los  $605\text{ cm}^{-1}$  se reporta una señal característica del acetato de polivinilo,<sup>20</sup> la aparición de esta banda

corroborar la existencia de POVIAC en las formulaciones estudiadas.

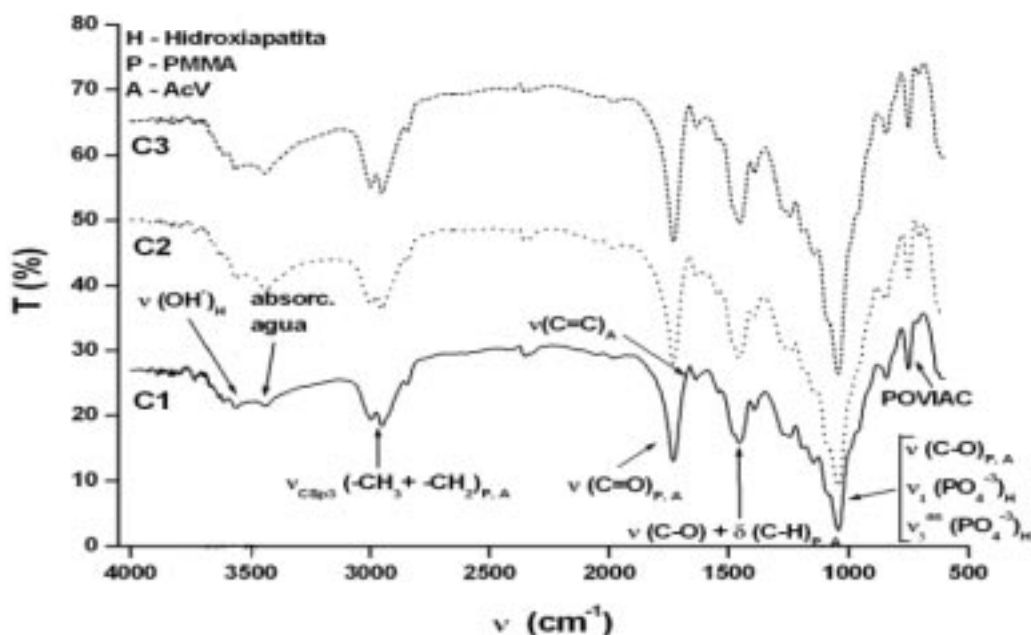
En general, los espectros IR demuestran la presencia de una mezcla de PMMA y POVIAC dentro de las formulaciones estudiadas. Por otra parte, se evidencia que la incorporación de AcV en los cementos acrílicos no produce reacción entre la matriz polimérica y el relleno cerámico.

### Análisis por Resonancia Magnética Nuclear

El análisis por RMN -  $^{13}\text{C}$  manifestó concordancia con los resultados obtenidos en el estudio por Espectroscopia Infrarroja. Se pudo apreciar en los espectros (Fig. 2) de las tres formulaciones objeto en estudio (C1, C2 y C3) la existencia de señales correspondientes al PMMA, POVIAC y ambos.

Si se observa el espectro de la formulación C1 (Fig. 2), se puede notar que presenta similitud con espectros de PMMA reportados.<sup>21,22</sup> Este resultado era esperado, partiendo del hecho de que la formulación contenía 90 % de MMA y sólo un 10 % de AcV, lo que indica una baja probabilidad de que se obtuviera POVIAC en el cemento resultante y por tanto, de que el espectro obtenido fuera muy similar al de un cemento óseo convencional. Además, la diferencia existente entre las reactividades de los monómeros de partida [ $r_1(\text{MMA}) = 26$  y  $r_2(\text{AcV}) = 0,04$ ],<sup>23</sup> indica que una vez mezclados los dos monómeros, la probabilidad de que ocurra inicialmente la reacción de homopolimerización del metacrilato de metilo está favorecida. Esto es debido a que el MMA ( $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ) presenta un valor de  $r_1$  mucho mayor que el AcV. Un efecto contrario sucede con el AcV ( $r_2 = k_{22}/k_{21}$ ), pues al presentar un menor valor de  $r_2$ , la velocidad de copolimerización es preferencial en este monómero, lo que fundamenta a su vez, la posibilidad química existente para formar un copolímero entre el MMA y AcV.

En el caso de la formulación C2 (50 % de AcV), en la que la relación del contenido de los monómeros de partida es la misma, la tendencia a la formación de PMMA (en comparación con C1) se mantendrá favorecida aunque en menor grado. En estas condiciones, se formará una mayor cantidad de copolímero de MMA y AcV y los restantes grupos radicálicos de AcV formados en la re-



**Fig. 1.** Espectros FTIR de las formulaciones C1, C2 y C3.

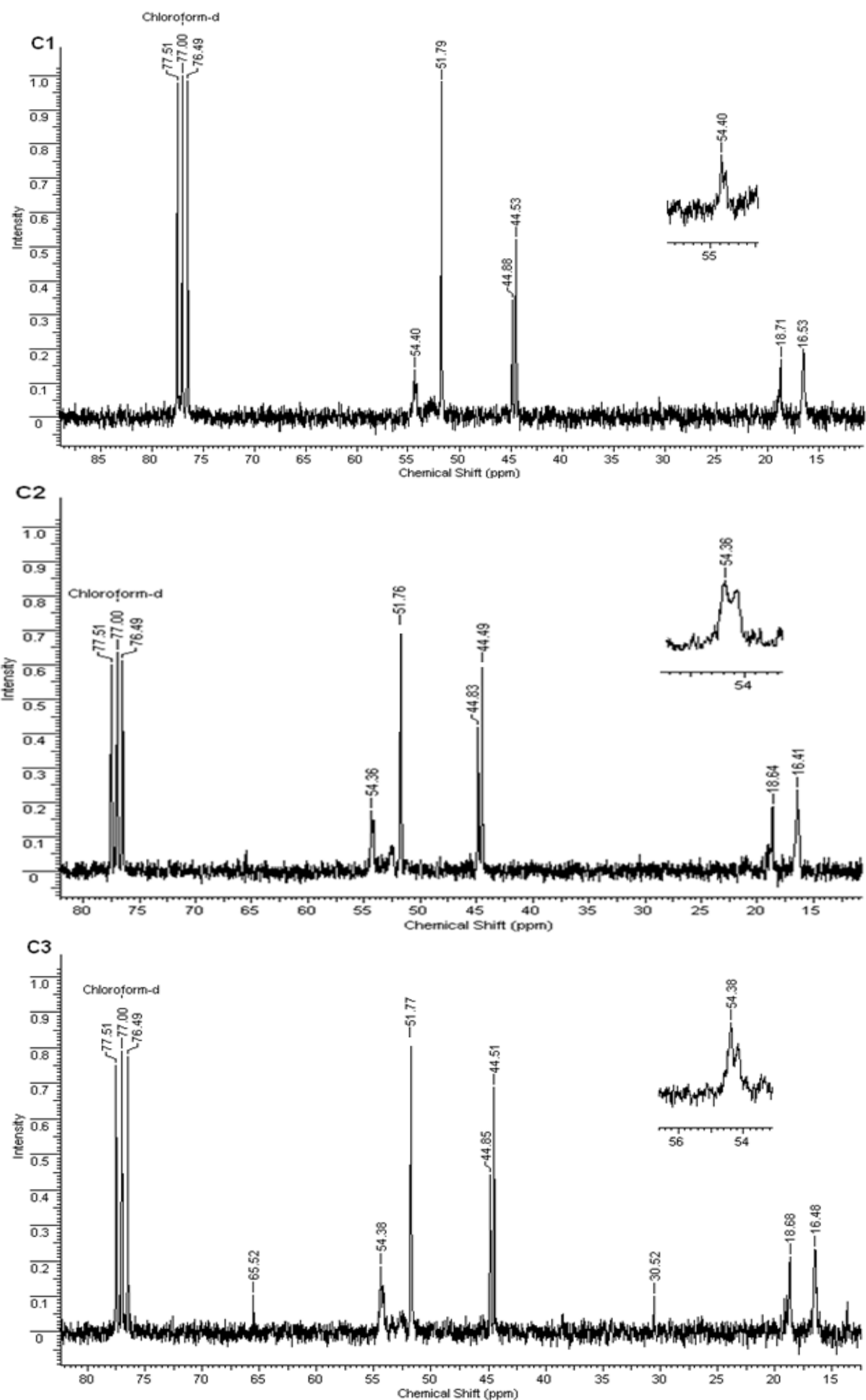


Fig. 2. Espectros RMN -  $^{13}\text{C}$  de las formulaciones C1, C2 y C3.

acción de iniciación que no logren copolimerizar darán lugar al homopolímero (POVIAC). Obsérvese que este espectro no presenta diferencias apreciables con respecto a C1 (a igual concentración de las disoluciones analizadas), sólo la disminución en intensidad de la señal en 51 ppm (O-CH<sub>3</sub> del PMMA), lo que sugiere la escasa existencia de PMMA dentro del cemento.

Finalmente, en la muestra C3 (90 % de AcV), una vez consumido todo el MMA incorporado al inicio de la reacción de polimerización, comenzará a homopolimerizar el AcV que no haya reaccionado. Este comportamiento es revelado en su espectro de RMN (Fig. 2), con la aparición de una señal sobre los 65 ppm, correspondiente al grupo -CH- enlazado al oxígeno del grupo éster, lo cual indica, contrario a lo que se obtiene en C1, la existencia de un contenido mayoritario de POVIAC en la muestra analizada.

De manera general, la aparición de múltiples señales en los espectros de los cementos estudiados sobre la zona de los 54 ppm (Fig. 2), indica la formación de un copolímero entre el MMA y el AcV. La presencia de varias señales sugiere la idea, de que existen en la fase orgánica, grupos -CH<sub>2</sub>- con entornos diferentes a los encontrados en sus respectivos homopolímeros, pues en los espectros del PMMA<sup>21,22</sup> y POVIAC<sup>24</sup> se observa en esa zona, una sola señal asociada a los grupos -CH<sub>2</sub>- que unen a los monómeros dentro de las cadenas poliméricas.<sup>19</sup>

### Resistencia a la compresión axial ( $\sigma$ )

La resistencia a la compresión axial fue calculada a partir de las curvas de fuerza =  $f$ (deformación). Al observar los resultados respectivos se aprecia que una mayor incorporación del monómero AcV en los *composites* disminuye la resistencia a la compresión (Fig. 3). Este resultado es lógico, debido a que el PMMA es un polímero hidrófobo, rígido, de cadena larga, con una elevada resistencia a la compresión<sup>7,25</sup> que al funcionalizarse con el AcV, monómero más hidrofílico, tiende a disminuir considerablemente las propiedades mecánicas de los compuestos en cuestión.

Se pudo notar además, que sólo la formulación C1 que contiene un 10 % de AcV cumple con el valor mínimo de resistencia a la compresión exigido<sup>16</sup> por ISO 5833 para la evaluación mecánica de los cementos acrílicos ( $\geq 70$  MPa). Estos resultados son comparables con otros reportados,<sup>1,26</sup> lo que constituye un aspecto importante para el desarrollo futuro de estas formulaciones.

Cuando se analizan las formulaciones C2 y C3, se puede observar que la incorporación de AcV en porcentajes superiores a 50, disminuye considerablemente la magnitud de la propiedad mecánica analizada con respecto a C1. Dicho comportamiento pudiera estar asociado

a la menor formación de PMMA a medida que se aumenta el contenido de AcV en los cementos. Como fue explicado anteriormente, una vez consumido el MMA presente, todo los radicales de AcV formados en la reacción de iniciación, tienden a homopolimerizar, lo que trae consigo una disminución de la resistencia a la compresión.

Los resultados correspondientes a la formulación C1, son muy ventajosos para este tipo de materiales, pues la resistencia a la compresión axial es el primer requerimiento que deben cumplir los cementos óseos acrílicos, lo cual se fundamenta en que es el principal esfuerzo que afecta al tejido óseo al realizar ejercicios tales como caminar o correr.

### Módulo de Young o de elasticidad (E)

El módulo de elasticidad se puede interpretar como la resistencia de los materiales a ser deformados cuando se le aplica una fuerza determinada.<sup>5</sup>

El estudio realizado permitió obtener valores del módulo de elasticidad que oscilaron entre 0,7 y 1,9 GPa. Se pudo observar con claridad (Fig. 4) que a medida que se incorpora AcV disminuye el módulo de elasticidad.

Al analizar los resultados se puede plantear que aquellas formulaciones con mayor resistencia a la compresión son las que poseen módulos de elasticidad superiores, lo cual presupone una mayor rigidez, comportamiento que puede ser explicado por los argumentos expuestos en el análisis de los resultados correspondientes a la medición de la resistencia a la compresión, ya que cuanto mayor es el módulo de elasticidad, más resistencia a la deformación ofrece el material ensayado, dependiendo de esto su rigidez respectiva.

### Ensayos de bioactividad

Según la experiencia acumulada, los cementos óseos acrílicos convencionales están descritos como no bioactivos, pues su matriz polimérica es muy hidrofóbica y no permite el contacto directo carga - disolución, causa fundamental por la cual no favorecen la adhesión de la capa de neoformación ósea sobre su superficie. Por esta razón, se decidió estudiar las dos formulaciones extremas (C1 y C3), las cuales contenían un 10 y 90 % de AcV, que como se planteó anteriormente debía contribuir a mejorar las propiedades hidrofílicas del cemento.

En la micrografía de la formulación C3 (Fig. 5A), la cual presentó la más baja resistencia a la compresión (por lo tanto menos elegible para ser empleada como cemento según lo normado),<sup>16</sup> se observó en la muestra sin sumergir en el FBS (muestra control) un agregado de partículas muy bien diferenciadas unas de otras en la superficie. A los 15 d del ensayo (Fig. 5B), se apreció

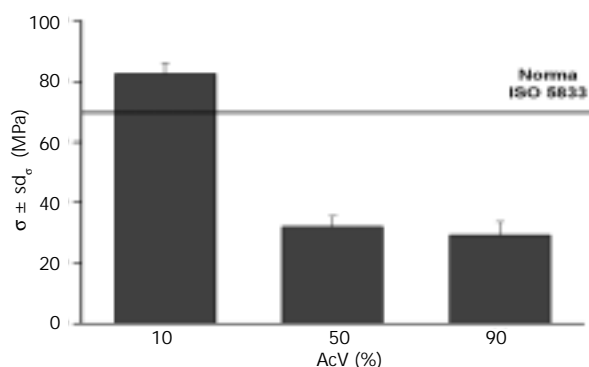


Fig. 3. Resultados de la resistencia a compresión axial de los *composites* en estudio.

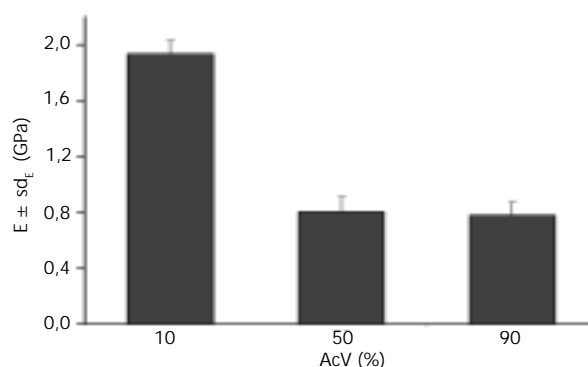


Fig. 4. Resultados del módulo de elasticidad de los *composites* en estudio.

una pérdida de las fronteras entre las partículas (fronteras entre las zonas claras y oscuras) y a los 30 d de inmersión en FBS, se observó de forma notable la modificación de la apariencia superficial debido a la nucleación y crecimiento de cristales, con morfología similar a las apatitas. También se reveló claramente la formación de “colonias” de estructuras apatíticas sobre dichos sitios en forma de rosetas, muy parecidas a las reportadas para materiales de matrices poliméricas biodegradables con cargas similares (Fig. 5D).<sup>6</sup>

Al realizar el análisis elemental a una de las estructuras apatíticas encontradas en la muestra a los 30 d de inmersión en FBS (Fig. 5D), se comprobó que estaba constituida fundamentalmente por iones calcio y fósforo, lo que corroboró el carácter bioactivo de la mencionada formulación. El resto de las señales que se observaron en el espectro EDX (Fig. 5E) correspondieron a los componentes de la disolución de FBS.

Un comportamiento diferente mostró la formulación C1, la cual presentó las mejores propiedades mecánicas. A los 15 d del estudio, no se observaron grandes cambios con respecto a la muestra control (Figuras 6A y B) aunque debe señalarse que a los 30 d de inmersión en FBS (Fig. 6C), comienzan a desaparecer las fronteras entre el material polimérico y el relleno inorgánico, por lo que pudiera plantearse que la bioactividad es más pronunciada a medida que aumenta el tiempo de inmersión en el FBS.

El análisis microestructural de los sitios mineralizados (zonas blancas) de la muestra C1 después de 30 d de inmersión en FBS (Fig. 6 D), evidenció la presencia de iones calcio y fósforo, pero en menor grado que en la formulación C3, ya que en el espectro de EDX los picos relacionados con dichos iones son cualitativamente menos intensos (en las mismas condiciones de análisis). Lo que corrobora que la formulación C1 es menos bioactiva que C3.

Las micrografías de las formulaciones controles C1 y C3 (Figuras 5A y 6A) revelaron el comportamiento mecánico explicado en el acápite anterior, pues los cemen-

tos con un 90 % de AcV, manifiestan fallas estructurales evidentes en su composición lo que facilita la fácil ruptura del material una vez sometido este, a una determinada fuerza de compresión. Por los resultados se aprecia que el aumento de la bioactividad disminuye la resistencia, por lo que es necesario llegar a una solución de compromiso entre estas dos propiedades.

## CONCLUSIONES

Se prepararon y caracterizaron mediante FTIR y RMN tres formulaciones de cementos óseos acrílicos modificados con HA y diferentes proporciones de AcV. Se comprobó que en la fase orgánica de los cementos se obtiene una mezcla de PMMA, POVIAC y un copolímero de MMA y AcV. Se confirmó además, que la incorporación de éste último en las formulaciones acrílicas no produce reacción entre la matriz polimérica y el relleno cerámico. La formulación C1 presentó la mayor resistencia a la compresión axial (82 MPa), cuya magnitud supera incluso el valor normado. Dicha formulación también posee el mayor módulo de elasticidad, lo cual presupone una mayor rigidez. Se demostró el carácter bioactivo *in vitro* de la formulación con un 90 % de AcV en su composición. Teniendo en cuenta los resultados, se puede afirmar que estos nuevos cementos modificados constituyen una opción promisoriosa para su uso futuro en la implantología ósea.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Oscar Ledea por toda la ayuda técnica y por los conocimientos brindados en la interpretación de los espectros RMN; al Dr. Hermán Vélez por la colaboración brindada en su obtención y a Lic. Enma Reyes Sánchez del Laboratorio Central de Criminalística por haber facilitado incondicionalmente la realización de las micrografías electrónicas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. López M. Cementos óseos acrílicos modificados con hidroxiapatita. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 37, 77-85, 2006.
2. Morejón L., Delgado J.A., Mendizábal E., Davivenko N., Quiroz A., Pau M., Gil J. y Antón J. Cementos óseos acrílicos

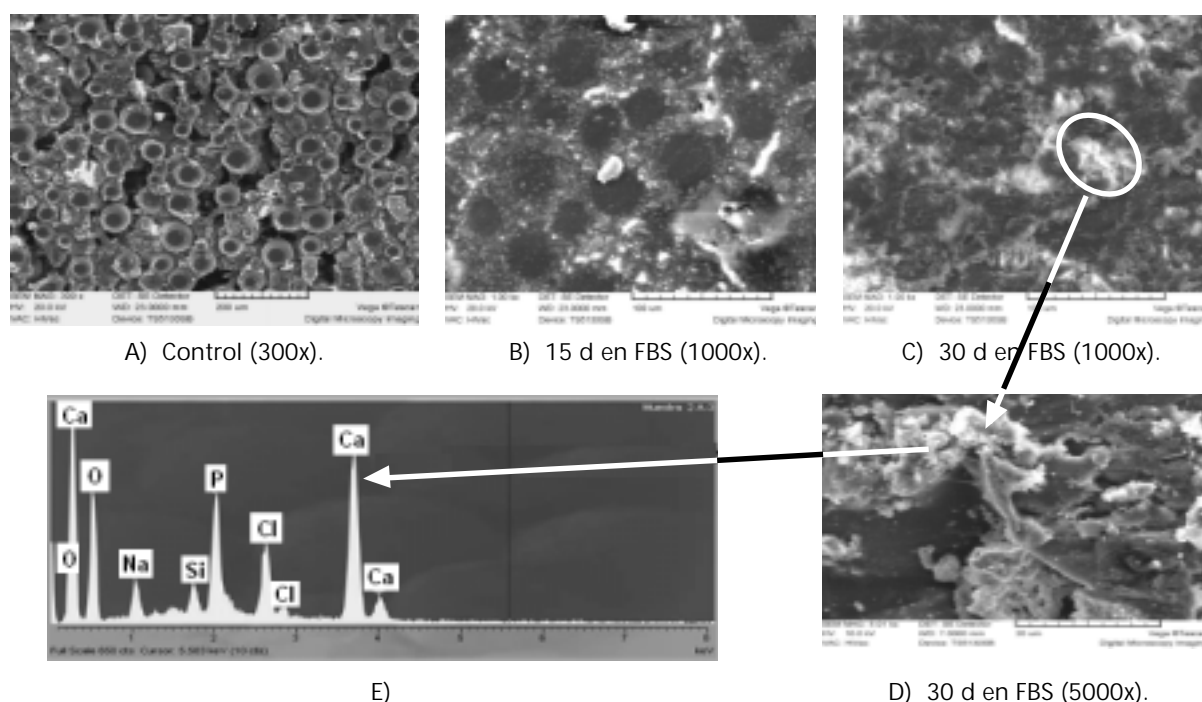
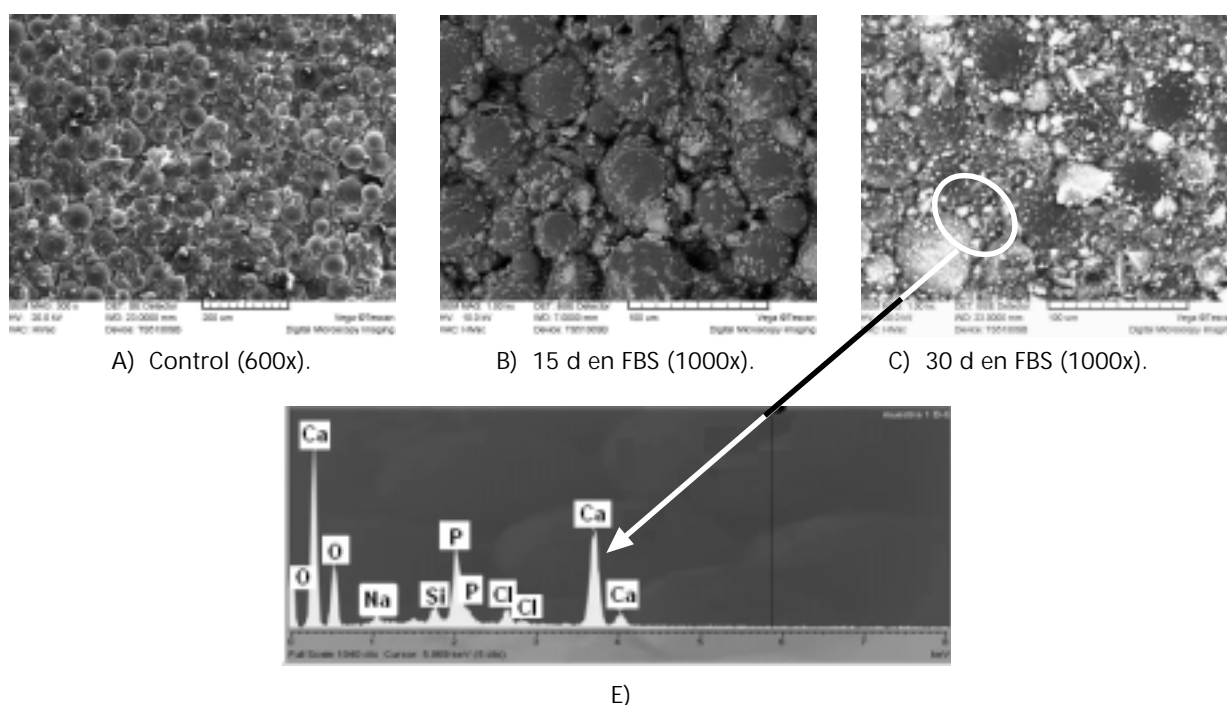


Fig. 5. Micrografías de la muestra C3 (A, B, C y D). Análisis Elemental de la zona señalada (E).



**Fig. 6.** Micrografías de la muestra C1 (A, B, C). Análisis elemental de la zona señalada (D).

- modificados con hidroxiapatita. Parte II. Propiedades mecánicas estáticas y comportamiento bioactivo. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **37**, 155-161, 2006.
3. De la Torre B., Vázquez B., Fernández M., García de Lucas F., Guillén P., De Pedro J. A., López-Bravo A. y San Román J. Estudio experimental de cementos óseos acrílicos de reducida toxicidad para cirugía ortopédica. **Mapfre Medicina**, **13**, 155-164, 2002.
  4. Lazcano M. y Sauri A. Causas y prevención del aflojamiento del cemento en artroplastia total de cadera. **Rev. Mex. Ortop. Traum.**, **12**, 335-340, 1998.
  5. Cuadrado T.R. y Abraham G.A. Propiedades mecánicas de Biomateriales, Cap. 8. Faenza Editrice Ibérica, Italia, 151-171, 2004.
  6. Espigares I., Elvira C., Mano J. F., Vazquez B., San Román J. and Reis R. L. New partially degradable and bioactive acrylic bone cements based on starch blends and ceramic fillers. **Biomaterials**, **23**, 1883-1895, 2002.
  7. Vargas R., Cervantes J.M., Cauich J., Vera R. y Martínez A. Estudio de las propiedades de cementos óseos preparados con metacrilatos funcionalizados e hidroxiapatita. **Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica**, **22**, 54-60, 2001.
  8. Shinoda H. and Matyjaszewski K. Structural control of poly(methyl methacrylate)-*g*-poly(lactic acid) graft copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP). **Macromolecules**, **34**, 6243-6248, 2001.
  9. Morejón L., Mendizábal E., Delgado J.A., Davidenko N. and Manríquez M. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate-styrene) copolymeric beads for bone cements. **Latin American Applied Research**, **35**, 175-182, 2005.
  10. Lucke A., Tebmar J., Schnell E., Schmeer G. and GoK A. Biodegradable poly(D,L-lactic acid)-poly(ethylene glycol)-monomethyl ether diblock copolymers: structures and surface properties relevant to their use as biomaterials. **Biomaterials**, **21**, 2361-2370, 2000.
  11. Fuentes G., González M., Pérez G., J. Delgado A., Peón E., Rojas M. L., Casquero J. y Miranda P. Influence of the composition on setting time and porosity in hydroxyapatite cements with alginate and chitosan. **Latin American Applied Research**, **35**, 289-294, 2005.
  12. John H. Anti-resorptive bone cements and allogeneic, autografic, and xenografic bone grafts. (WO/2000/047214). <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp>. (Consultado: 17 de enero de 2006.)
  13. González R., Melo M.C., Pérez A. y Rodríguez A. Hidroxiapatita Porosa Coralina HAP-200. Principales características Físico-Químicas. **Revista Química Nova**, **16**, 509-512, 1993.
  14. González R. Hidroxiapatita porosa Coralina HAP-200. 15 años de aplicaciones clínicas. **Revista CENIC Ciencias Biológicas**, **36**, No. Especial, 2005.
  15. Rodríguez M., León C.R., Sánchez J. y Blardoni F. Coralina: del fondo del océano a tus manos. **Avances Médicos de Cuba**, **33**, 36-38, 2003.
  16. ISO 5833: Implants for surgery-acrylic resin cement, International Standard Organization. Second edition, 2002.
  17. Kim H. M., Miyazaki T., Kokubo T. and Nakamura T. Revised Simulated Body Fluid. **Key Engineering Material**, **47**, 192-195, 2001.
  18. Hua H. and Dubé M.A. Off-line monitoring of butyl acrylate, methyl methacrylate and vinyl acetate homo- and copolymerizations in toluene using ATR-FTIR spectroscopy. **Polymer**, **42**, 6009-6018, 2001.
  19. Pérez C. y Alonso E. Problemas combinados de Espectroscopia. Universidad de la Habana, Facultad de Química, Ciudad de La Habana, 16-25, 1995.
  20. Arias D. y González R. Biomaterial de implante óseo compuesto de HAP-polivinilacetato. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **35**, 101-103, 2004.
  21. Kawamura T., Toshima N. and Matsuzaki K. Assignment of finely resolved <sup>13</sup>C NMR spectra of poly(methyl methacrylate). **Macromolecular Chemistry and Physics**, **195**, 2677-2681, 1993.
  22. Sankar V., Kumar S. and Panduranga K. Preparation, characterization and fabrication of intraocular lens from photo initiated polymerised poly (methyl methacrylate). **Trends Biomater. Artif. Organs**, **17**, 24-30, 2004.
  23. Sharav Sh. NMR studies of vinyl acetate copolymers. Tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias. Indian Institute of Technology, Delhi, India, June, 1995.
  24. Bugada D.C and Pudín A. Characterization of poly (vinyl alcohol acetate) by <sup>13</sup>C NMR and thermal analysis. **Polymer**, **25**, 1759-1764, 1984.
  25. Mousa W.F., Kobayashi M., Shinzato S., Kamimura M., Neo M., Yoshihara S. and Nakamura T. Biological and mechanical properties of PMMA- based bioactive bone cements. **Biomaterials**, **21**, 2137-2146, 2000.
  26. Serbetçi K., Korkussuz F. and Harsirci N. Mechanical and thermal properties of hydroxyapatite impregnated bone cement. **Turk Journal Med. Sci.**, **30**, 543-549, 2000.