

Arkadiusz Szarek

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Obróbki Plastycznej, Inżynierii Jakości i Bioinżynierii
al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa, Poland
Corresponding author. E-mail: szarek@iop.pcz.czyst.pl

Otrzymano (Received) 06.02.2008

ANALIZA PROCESU POLIMERYZACJI KOMPOZYTOWEGO CEMENTU AKRYLOWEGO Z RÓŻNYM UDZIAŁEM POLIMERU I MONOMERU

Jednym z przykładów kompozytowego materiału znajdującego szerokie zastosowanie w medycynie, głównie w ortopedii, jest modyfikowany polimetakrylan metylu (PMMA). Cement chirurgiczny składa się z polimeru estru metylowego i kwasu akrylowego, a po zmieszaniu z ciekłym monomerem ulega dalszej polimeryzacji, tworząc twardą masę. Makroskopowo spolimeryzowana masa złożona jest z agregatów polimeru o wymiarach 10+18 mikrometrów łączonych mostkami spolimeryzowanego monomeru. Podczas polimeryzacji materiał taki jest plastyczny, daje się dowolnie kształtować i penetruje nawet w głąb drobnej struktury beczkowej kości. Polimer zestala się w czasie poniżej 10 minut od początku mieszania (proszek + płyn), odpowiednim do zamocowania endoprotezy. Jego wytrzymałość na ściskanie wynosi 60+100 MPa i jest wystarczająca przy obciążeniu kończyny po wszczepieniu endoprotezy. Jest jednak bardzo kruchy. Jego odporność na pęknięcie wyrażona jako współczynnik K_{Ic} wynosi $1,2 \pm 0,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Przy polimeryzacji w 4-6 minucie od momentu jej rozpoczęcia następuje znaczny wzrost temperatury od 55+80°C, a nawet 125°C w zależności od temperatury otoczenia i rodzaju cementu. Aby ją obniżyć, stosuje się niekiedy regulację uziarnienia i dodatki (krystaliczny polietylen, TiO_2 , Al_2O_3). W pracy podjęto próbę określenia różnic w przebiegu procesu polimeryzacji modyfikowanego PMMA przy różnym udziale procentowym polimeru i monomeru. Materiał badawczy stanowiły komercyjne cementy kostne (PMMA: CEMEX RX - produkcja TECRES SPA oraz SIMPLEX P - produkcja HOWMEDICA LIMERICK), modyfikowane Al_2O_3 . Jako wzorcowy przebieg polimeryzacji przyjęto proces, w którym procentowy udział polimeru i monomeru został zachowany zgodnie z wytycznymi producenta (dla cementu CEMEX RX 40 gram polimeru oraz 13,3 gram monomeru; dla cementu SIMPLEX P 40 gram polimeru i 20 ml monomeru). Do analizy zmiany procesu zmniejszono udział poszczególnych składników co 5% i określano czas oraz temperaturę polimeryzacji. Dodatkowej analizie poddano spolimeryzowaną masę cementową, na podstawie której określono jednorodność badanej struktury.

Słowa kluczowe: kompozyt, modyfikowany PMMA, polimeryzacja

ANALYSIS OF ACRYLIC CEMENTS POLYMERIZATION PROCESS WITH DIFFERENT CONCENTRATION OF POLYMERS AND MONOMERS

One of the examples of the composite material which is widely used in medicine, mainly in orthopaedics, is modified polymethyl methacrylate (PMMA). Surgical cement is composed of methyl ester polymer and acrylic acid and, after mixing with liquid monomer undergoes further polymerization, resulting in a hardened mass. In a macroscopic scale such a solid is composed of aggregates in the form of polymer spheres of 10+18 micrometers connected with the polymerized monomer bridges. During polymerization this material is so plastic that it can be freely formed and penetrates inside a tiny trabecular structure of bone. Technological aspect of application of PMMA seems to be favourable. Polymer is solidified within less than 10 minutes from the initiation of mixing (powder + liquid), which is sufficient to fix the prosthesis. Its compressive strength amounts to 60+100 MPa and it is sufficient for limb load after implanting prosthesis. It is very brittle, however. Its crack resistance is expressed as a K_{Ic} coefficient and it amounts to $1.2 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. After polymerization, 4-6 minutes from the moment of its initiation, a considerable rise in temperature from 55+80°C, and even 125°C, depending on the environment temperature and a type of cement. In order to reduce it a 'freezing of polymerization' is sometimes applied, regulation of grain and additions (crystalline polyethylene, TiO_2 , Al_2O_3). Many authors deal with PMMA, describing in their works a process of polymerization, however, it is difficult to find complex information concerning phenomena which occur during polymerization of modified PMMA with different concentration of polymers and monomers. This issue is very important both due to the course of polymerization and quality, strength and homogeneity of the structure of the obtained material. During the work an attempt was made to determine differences in the course of polymerization of PMMA with various percentage concentration of polymers and monomers. As an investigation material a commercial bone cements (PMMA) CEMEX RX - by TECRES SPA and SIMPLEX P - by HOWMEDICA LIMERICK was used modified Al_2O_3 . As a pattern of polymerization a process was assumed where percentage concentration of both polymers and monomers was kept following the manufacturers recommendations (TECRES SPA; 40 g powder and 13.3 g liquid, Howmedica Limerick; 40 g powder and 20 ml liquid). In order to analyse changes in the process, a concentration of each component was decreased by 5% while the time and temperature of polymerization was determined. Final product was additionally analysed; this means polymerized cement mass on the basis of which homogeneity of the investigated structure was determined.

Keywords: composite, modified PMMA, polymerization

WSTĘP

Podczas wszczepiania protez cementowych do kości używa się cementu kostnego (PMMA), który po związaniu stanowi element spajający protezę z kością [1]. W celu uzyskania jednolitej masy cementowej stosuje się wirowanie cementu. Wirowanie odbywa się przy 4000 obr/min przez 30 s. Zabieg ten pozwala na usunięcie z cementu gazu. Po wirowaniu występują jedynie przestrzenie o przekroju poniżej 200 mikrometrów. Odporność na odkształcenie wzrasta o 54%, a na zmęczenie nawet do 136%. Spolimeryzowana masa PMMA pozbawiona jest porowatych przestrzeni, które umożliwiłyby jej przerost kością. Próby modyfikacji polimetaakrylanu metylu [4-7] w celu obniżenia temperatury polimeryzacji oraz uzyskania porowatej powierzchni płaszcza cementowego znane są od dawna [8-10], a ich zastosowanie staje się coraz powszechniejsze. Głównymi wadami PMMA stosowanego w ortopedii są przede wszystkim duża toksyczność monomeru (MMA) oraz, szczególnie w przypadku cementów starszej generacji, wysoka temperatura polimeryzacji, sięgająca niejednokrotnie nawet powyżej 100°C. Te niekorzystne czynniki powodują, iż nieustannie prowadzone są badania mające na celu zmniejszenie toksyczności monomeru oraz obniżenie temperatury polimeryzacji.

MATERIAŁ I METODY

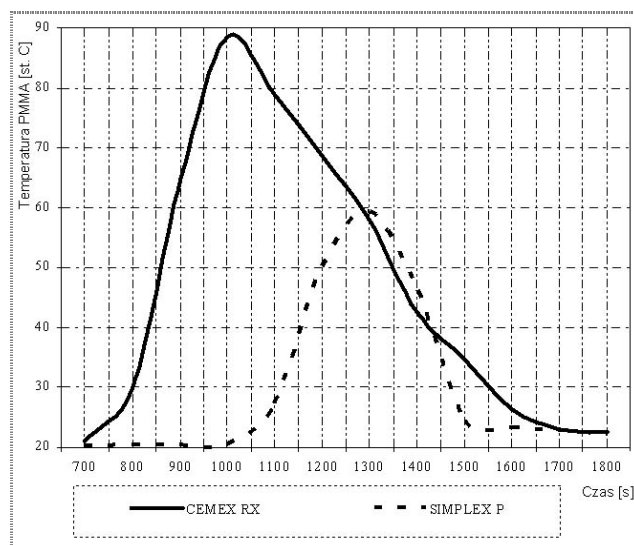
Jako materiał badawczy wykorzystano komercyjne, modyfikowane Al_2O_3 cementy kostne (PMMA) [11, 12]: CEMEX RX - produkcja TECRES SPA oraz SIMPLEX P - produkcja HOWMEDICA LIMERICK. Czas rozpoczęcia procesu polimeryzacji mierzony był od chwili połączenia polimeru z płynnym monomerem. W celu określenia temperatury polimeryzacji cement wprowadzono do kości wołowej, wewnątrz próbki umieszczono sondę pomiarową termometru z dokładnością pomiaru 0,1°C.

W badaniach dokonano analizy procesu polimeryzacji kompozytowego cementu akrylowego przy różnym udziale polimeru i monomeru. Jako wzorcowy przebieg polimeryzacji przyjęto proces, w którym procentowy udział polimeru i monomeru został zachowany zgodnie z wytycznymi producenta (dla cementu CEMEX RX - 40 gram polimeru oraz 13,3 gram monomeru; dla cementu SIMPLEX P - 40 gram polimeru i 20 ml monomeru), a masa cementowa została zmodyfikowana Al_2O_3 . Głównym celem badań było określenie czasu i temperatury polimeryzacji przy zmianie % udziału polimeru i monomeru oraz ocena jednorodności masy cementowej. Dodatkowym celem badań było także ustalenie, czy w przypadku tego rodzaju PMMA możliwa jest kontrola nad stopniem polimeryzacji przez zmianę proporcji polimeru i monomeru.

WYNIKI BADAŃ

Na podstawie badań stwierdzono, iż maksymalna wartość temperatury we wnętrzu masy cementowej powstała wskutek polimeryzacji wynosi dla cementu CEMEX RX - $T_{CEMEX\ RX} = 88,5^\circ C$ i występuje w 1020 s, podczas gdy dla cementu typu SIMPLEX P maksymalna temperatura we wnętrzu masy występuje w 1300 s i wynosi $T_{SIMPLEX\ P} = 59,2^\circ C$, co prezentuje rysunek 1.

Należy zauważyć, że utrzymująca się temperatura powyżej 41,5°C może doprowadzić do uszkodzenia struktur komórkowych, zaburzeń aktywności enzymów oraz zaburzeń wielu procesów chemicznych zachodzących w obszarze styku cementu z kością. Połączenie wysokiej temperatury i toksycznego działania monomeru może doprowadzić do powstania płaszczynowej martwicy okolicznych tkanek.



Rys. 1. Przebieg polimeryzacji PMMA

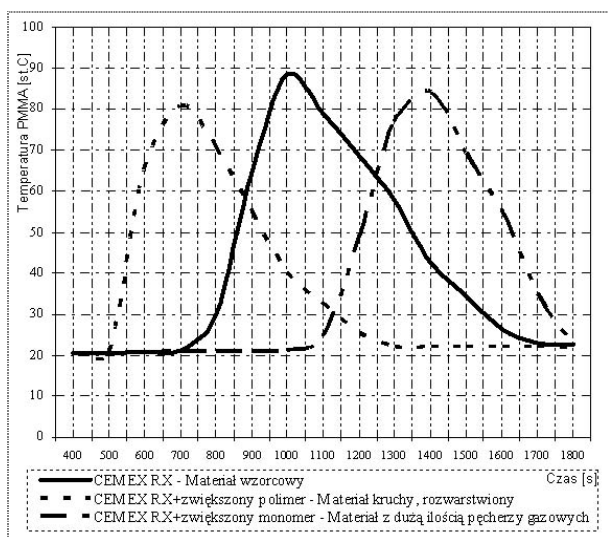
Fig. 1. Determine differences in the course of polymerization of PMMA

Dla PMMA typu CEMEX RX wzrost temperatury podczas polimeryzacji rozpoczyna się w 720 s od połączenia polimeru i monomeru, a kończy w 1020 s, co przedstawia rysunek 2.

Zwiększenie o 15% udziału polimeru powoduje znaczne przyspieszenie procesu polimeryzacji, który rozpoczyna się w 500 s po złączeniu składników. Temperatura podczas tego procesu jest niższa o 10%, a czas potrzebny do zastygnięcia masy kompozytowej wynosi nieznacznie ponad 700 s. Zupełnie inaczej wygląda przebieg procesu w przypadku zwiększenia % udziału monomeru. Dla cementu CEMEX RX przy zwiększeniu monomeru o 20% następuje znaczne wydłużenie procesu, który rozpoczyna się 1100 s i trwa aż do 1450 s, kiedy to temperatura PMMA wynosi CEMEX RX - $T_{CEMEX\ RX + 20\% \text{ MONOMER}} = 84,1^\circ C$.

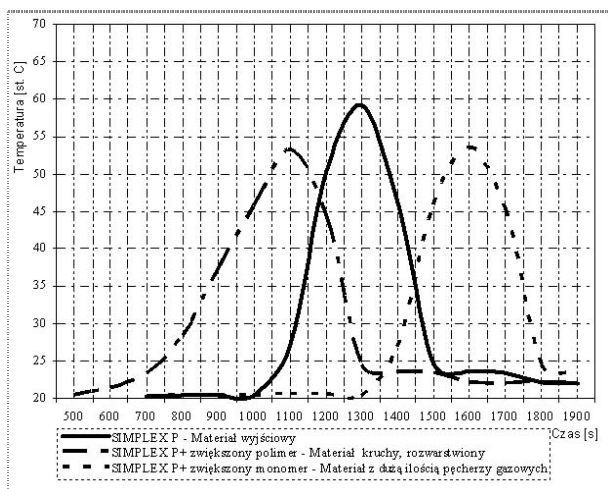
Przebieg procesu polimeryzacji cementu akrylowego typu SIMPLEX P przedstawiono na rysunku 3. W przy-

padku tego rodzaju PMMA temperatura wnętrza masy cementowej od momentu połączenia składników aż do 980 s jest niemal stała i kształtuje się na poziomie 20°C. Zwiększenie udziału polimeru o 15% powoduje przyspieszenie rozpoczęcia procesu polimeryzacji, który to proces rozpoczyna się w 650 s, a temperatura we wnętrzu masy PMMA wynosi $T_{\text{SIMPLEX P} + 15\% \text{ POLIMER}} = 53,5^\circ\text{C}$. Zwiększeniu % udziału monomeru o 20% powoduje wydłużenie polimeryzacji. W takim przypadku temperatura we wnętrzu PMMA od chwili połączenia składników aż do 1350 s kształtuje się na stałym poziomie, dopiero po upływie tego czasu zaobserwowano rozgrzewanie się masy cementowej. Maksymalną temperaturę dla PMMA wynoszącą $T_{\text{SIMPLEX P} + 20\% \text{ MONOMER}} = 52,7^\circ\text{C}$ zarejestrowano w 1610 s od chwili połączenia polimeru i monomeru.



Rys. 2. Przebieg procesu polimeryzacji cementu CEMEX RX przy różnym udziale polimeru i monomeru

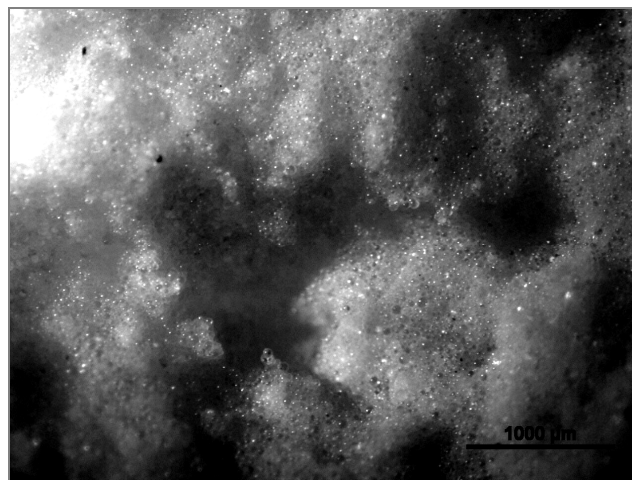
Fig. 2. Determine differences in the course of polymerization of CEMEX RX with various percentage concentration of polymers and monomers



Rys. 3. Przebieg procesu polimeryzacji cementu SIMPLEX P przy różnym udziale polimeru i monomeru

Fig. 3. Determine differences in the course of polymerization of SIMPLEX P with various percentage concentration of polymers and monomers

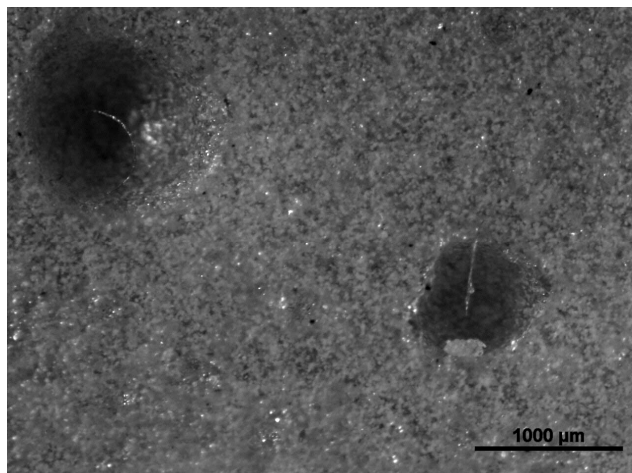
Analizując jednorodność masy cementowej powstałej na skutek zwiększenia udziału polimeru w stosunku do monomeru zaobserwowano rozwarstwienie masy cementowej. Przy zwiększeniu ilości polimeru o 5% w obszarze płaszcza cementowego powstają mikroszczeliny. Wraz ze zwiększaniem udziału polimeru materiał staje się coraz bardziej kruchy i mniej spójny, co przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Rozwarstwiona struktura cementu kostnego

Fig. 4. Stratified investigated structure

Zwiększenie udziału monomeru powoduje powstanie związków lotnych i zagazowanie masy cementowej. W powstałej masie cementowej przy udziale procentowym monomeru podwyższonym o 20% widoczne są liczne pęcherze gazowe rozproszone w całym obszarze płaszcza PMMA (rys. 5). Pęcherzyki mają kształt kulisty lub wielościenny, a ich średnica sięga w niektórych przypadkach nawet 1000 μm. Obecność pęcherzy gazowych i jam skurczowych znacznie obniża zarówno właściwości wytrzymałościowe, jak i plastyczne spolimerizowanej masy PMMA.



Rys. 5. Pęcherze gazowe wewnątrz PMMA

Fig. 5. Gas blisters inside PMMA

WNIOSKI

Wysoka temperatura polimeryzacji spotykana głównie w cementach starszej generacji ma zasadniczy wpływ na powstanie płaszczyznowej martwicy kości. W połączeniu z dużą toksycznością monomeru może powodować zaburzenie procesów chemicznych zachodzących na powierzchni styku cementu z kością. Zmniejszenie toksyczności monomeru lub zmniejszenie jego udziału w masie cementowej mogłoby korzystnie wpłynąć na regenerację kości w obszarze, gdzie wprowadzono PMMA. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż zaledwie 5% zmiana proporcji polimeru do monomeru ma wpływ zarówno na przebieg polimeryzacji, jak również na jakość masy cementowej. Im większy jest udział polimeru, tym rozpoczęcie procesu następuje wcześniej, a struktura PMMA uzyskana w ten sposób staje się bardziej krucha i rozwarstwiona. Zwiększenie % udziału monomeru powoduje wydłużenie czasu procesu polimeryzacji, a w uzyskanej w ten sposób masie cementowej powstają pęcherze gazowe o średnicy pięciokrotnie większej niż w masie cementowej powstałej z połączenia składników w proporcjach ustalonych przez producenta. Zwiększenie % udziału polimeru o 15% oraz monomeru o 20% powoduje całkowite zaburzenie analizowanego procesu. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż kontrola nad stopniem polimeryzacji przez zmianę proporcji polimeru i monomeru dla tego rodzaju PMMA jest niemożliwa, a zachowanie odpowiedniego udziału obu składników ma decydujący wpływ na przebieg procesu polimeryzacji oraz na jednorodność masy cementowej. Dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na zachowanie odpowiednich proporcji polimeru i monomeru zwłaszcza podczas modyfikacji masy cementowej różnymi wypełniaczami.

LITERATURA

- [1] Będziński R., *Biomechanika inżynierska, Zagadnienia wybrane*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [2] Burke D., Centrifugation as method of improving tensile and fatigue properties of acrylic bone cement, *IBBIS* 1984, 55A, 49.
- [3] Heikkilä J.T., Aho A.J., Kangasniemi I., Yli-Urpo A., Polymethylmethacrylate composites: disturbed bone formation at the surface of bioactive glass and hydroxyapatite, *Biomaterials* 1996, 17, 1755-60.
- [4] Lee H.B., Tumer D.T., Temperature control of bone cement addition of crystalline monomer, *J. Biomed. Mat. Res.*, 11, 1977, 671-676.
- [5] Lubimow W., Cwanek J., Korzyński M., Badanie gładzi cementu oraz powierzchni głów sztucznych stawów biodrowych usuniętych z powodu aseptycznego obluzowania panewki, *Mechanika w Medycynie* 2000, 151-156.
- [6] Weam F.M., Masahiko K., Shuichi S., Masaki K., Masashi N., Satoru Y., Takashi N., Biological and mechanical properties of PMMA-based bioactive bone cements, *Biomaterials* 2000, 21, 2137-2146.
- [7] Dupraz A.M.P., Wijn J.R., Meer Satvd de Groot K., Characterization of silane-treated hydroxyapatite powders for use as filler in biodegradable composites, *J. Biomed. Mater. Res.* 1996, 30, 231-8.
- [8] Khorasani S.N., Deb S., Behiri J.C., Braden M., Boneld W., Modified hydroxyapatite reinforced PEMA bone cement, (w:) T. Yamamuro, T. Kokubo, T. Nakamura, ed. *Bioceramics* 1992, 5, Japan, Kobunshi Kankokai 225-32.
- [9] Mousa W.F., Kobayashi M., Kitamura Y., Zeineldin E.A., Nakamura T., Effect of silane treatment and different resin composition on the biological properties of bioactive bone cement containing A W glass ceramic powder, *J. Biomed. Mater. Res.* 1999, 47, 336-44.
- [10] Kokubo T., Ito S., Shigematsu M., Sakka S., Yamamuro T., Mechanical properties of a new type of apatite-containing glass-ceramic for prosthetic application, *J. Mater. Sci.* 1985, 20, 2001-4.
- [11] Daniels A.U. et al., Freeze - arrested polymerization of PMMA bone cement, *Biomed. Mat. Res. Symp. Trans.*, 2, 1978, 120-121.
- [12] Lee H.B., Tumer D.T., Temperature control of bone cement addition of crystalline monomer, *J. Biomed. Mat. Res.* 1977, 11, 671-676.