

Jerzy Włodarski¹

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Obróbki Plastycznej, Inżynierii Jakości i Bioinżynierii
al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

Janusz Szyrowski²

Wojewódzki Szpital Specjalistyczny w Częstochowie, ul. Białska 104/118, 42-200 Częstochowa

Wojciech Więckowski³, Arkadiusz Szarek⁴

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Instytut Obróbki Plastycznej, Inżynierii Jakości i Bioinżynierii
al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

WPŁYW WYPEŁNIACZY NA WŁASNOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE KOMPOZYTOWYCH CEMENTÓW KOSTNYCH

Zastosowanie PMMA (polimetakrylanu metylu) w alloplastyce stawu biodrowego datuje się na początek lat 60., kiedy to Charnley zakotwiczył w kości udowej endoprotezę stawu biodrowego. Cement chirurgiczny, będący kompozytem polimerowym, po związaniu stanowi element spajający protezę z kością, dlatego wymaga się od niego dużej biogodności i biotolerancji. Badania kliniczne wykazują wiele zastrzeżeń dotyczących cementów kostnych, począwszy od dużej temperatury wydzielanej podczas polimeryzacji (w 4-6 minucie od momentu jej rozpoczęcia następuje znaczny wzrost temperatury od 55-80°C, a nawet do 125°C), przez własności wytrzymałościowe i zmęczeniowe, kończąc na dużej degradacji cementu i emisji cząstek do organizmu. Badania prowadzone na całym świecie mają na celu polepszenie własności cementów kostnych.

Obecnie wykorzystuje się wiele rodzajów cementów, stosowanych jako kompozyty czyste (bez domieszek) lub z domieszkami innych substancji. Stosowanie wypełniaczy ma istotne znaczenie na własności wytrzymałościowe PMMA. Specyfika środowiska pracy wymusza na polimetakrylanie metylu konieczność przenoszenia bardzo złożonych obciążeń wynikających z motoryki człowieka. Środowisko pracy cementu jest bardzo agresywne, co znacznie zwiększa szybkość starzenia i powoduje większe wyluszczenie się cementu, przez co osłabia się układ kość-cement-implant. Zjawisko takie może doprowadzić do obluźniania się endoprotezy i do konieczności wykonania zabiegu reimplantacji. Kolejnym negatywnym skutkiem starzenia i wykruszania się cementu jest zjawisko emisji cząsteczek cementu do organizmu. Cząsteczki te, przemieszczając się wewnątrz organizmu, osadzają się w różnych organach, np. wątrobie, nerkach itp., powodując powstanie patologii.

Badania prowadzone w Instytucie Obróbki Plastycznej, Inżynierii Jakości i Bioinżynierii pozwalają na określenie wpływu wypełniaczy na własności wytrzymałościowe cementów kostnych, zmniejszenia temp. polimeryzacji i zmniejszenia szybkości procesów starzenia cementów akrylowych. Do badań przyjęty został cement SIMPLEX irlandzkiej firmy HOWMEDICA LIMERICK, w skład opakowania wchodzi proszek polimerowy oraz płyn monomerowy. Cały zestaw opakowany jest sterylne. Zastosowano trzy rodzaje wypełniaczy (materiały kościostateczne o nazwie BIO-OSS, miazgę kostną bydłącą oraz Al₂O₃). Różnice w wytrzymałości mechanicznej oraz w strukturze cementu kostnego mają znaczący wpływ na żywotność i własności wytrzymałościowe wybranego cementu kostnego.

Słowa kluczowe: kompozyt, właściwości mechaniczne, cemeny kostne

FILLERS INFLUENCE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE BONE CEMENTS

The first use of PMMA (methyl polymethacrylate) in a hip joint alloplasty was at the early 60's when Charnley anchored the hip joint endoprosthesis inside the femur. Surgical cement, being the polymer composite, sets creating the element bonding prosthesis with a bone, and thus, it is required to be highly biocompatible and biotolerant. Clinical research indicates many reservations regarding bone cements, starting from the relatively high temperature during polymerization (after 4-6 minutes of polymerization the temperature grows up to 55-80°C or even up to 125) through mechanical and fatigue properties and ending with high degradation and particle emission to the organism. The tests carried out all over the world are aimed towards the improvement of the bone cements properties.

Nowadays many kinds of cements are used either as pure polymer or with admixtures of different substances. Application of fillers is of a great significance to the mechanical properties of the PMMA. Specificity of the working conditions forces the necessity of transition of extremely complex loading resulting from human motor activity. Working environment of the cement is highly aggressive dramatically increasing the ageing rate and causes higher enucleating of the cement, weakening the bone-cement-implant system. This phenomenon can lead to endoprosthesis loosening and to the necessity of re-implantation procedure. Another negative effect of the cement ageing and spalling is the phenomenon of cement particles emission into the organism. These particles, moving inside the organism, settle inside different organs i.e. liver, kidneys etc. causing pathologies.

Microstructure of the SIMPLEX P cement is shown in Figure 1, structure changes influenced by different additives can be observed in Figures 2 and 3.

The research performed at the Institute of Metal Working, Quality Engineering and Bioengineering permits to determine the influence of the fillers on mechanical properties of bone cements, decrease in polymerization temperature and decrease the ageing process rate of the acryl cements. The results of compression test of SIMPLEX P with 5% of different fillers is presented in Figure 4. The sample chart of the compression test of SIMPLEX P with 5% of BIO-OSS additive is given in Figure 5. Irish HOWMEDICA LIMERICK SIMPLEX P cement was taken to the tests. The package includes polymer powder and monomer liquid is sterile. Three kinds of fillers were taken into tests: bone-substitutive material

¹ dr hab. inż., prof. PCz., ² dr med., ³ dr inż., ⁴ mgr inż.

BIO-OSS, bovine bone pulp and Al_2O_3 . Differences in mechanical properties and in structure of bone cement are of significant influence on life and mechanical properties of the bone cement.

Key words: composite, mechanical properties, bone cements

WSTĘP

Podstawowym spoiwem wiążącym endoprotezę z kością jest cement kostny. Od lat 60. zaczęto rozpowszechniać kotwiczenie endoprotez za pomocą żywicy metakrylanu metylu [1]. Od tego czasu prowadzone są intensywne badania doskonalące alloplastykę cementową. Właściwości, jakie wykazuje cement chirurgiczny wraz z upływem czasu w warunkach zmiennych obciążeń, mają istotny wpływ na trwałość i biofunkcjonalność sztucznego stawu biodrowego [2]. Cement chirurgiczny składa się z drobin polimeru estru metylowego i kwasu akrylowego i po zmieszaniu z ciekłym monomerem ulega dalszej polimeryzacji, tworząc twardą masę. Makroskopowo taka bryła jest złożona z agregatów kulek polimeru o wymiarach 10÷18 mikrometrów łączonych mostkami spolimeryzowanego monomeru. Podczas polimeryzacji jest on plastyczny, daje się dowolnie kształtować i penetruje nawet w głąb drobnej struktury beczkowej kości [3]. Cement kostny używany podczas zabiegów alloplastyki może być stosowany jako substancja o składzie chemicznym zaprojektowanym przez producenta lub domieszkowany z innymi substancjami. Skład chemiczny jest ściśle określony i przez dodanie odpowiednich wypełniaczy może być tylko nieznacznie modyfikowany, w taki sposób, aby nie zaburzyć warunków polimeryzacji i własności wytrzymałościowych. Poza wymienionymi składnikami cement zawiera nadtlenek benzylowy jako inicjator polimeryzacji, diamentylo-para-toluidynę jako krystalizator reakcji i hydrochion jako inhibitor spontanicznej polimeryzacji monomeru oraz różne inne substancje: siarczan baru, nieprzepuszczalny dla promieni X, pozwalający na późniejszą ocenę RTG, często także antybiotyki, np. gentamycynę [4, 5].

Metakrylan metylu dostarczony przez producenta składa się z proszku polimerowego i monomeru w postaci płynnej. Właściwości chemiczne płynnego monomeru charakteryzują się dużą toksycznością, dlatego też obecnie dąży się do zmniejszenia udziału procentowego monomeru.

WPŁYW CEMENTU KOSTNEGO NA ORGANIZM LUDZKI

Sam zabieg cementowania endoprotezy wewnątrz kości ma wiele pozytywnych aspektów. Jednak zarówno duża toksyczność monomeru, jak i znaczne ciepło wydobywające się podczas procesu krzepnięcia PMMA mają

niekorzystny wpływ zarówno na tkankę kostną, jak i na cały organizm. Zwracano uwagę, że przy polimeryzacji w 4÷6 minucie od momentu jej rozpoczęcia następuje znaczny wzrost temperatury od 55÷80°C, a nawet do 125°C w zależności od temperatury otoczenia i rodzaju cementu. Aby ją obniżyć, stosuje się niekiedy „zamrożenie zaczętej polimeryzacji”, regulację uziarnienia i dodatki (krystaliczny polietylen, TiO_2) [2, 6]. Zjawisko to ma o tyle istotne znaczenie, że już temp. 41°C niszczy białko i składniki organiczne, z których składa się ludzka kość, co w późniejszym etapie może prowadzić do płaszczynowej martwicy kości. Zjawisko takie zachodzi jednak sporadycznie, dlatego nie jest głównym problemem przy wykorzystaniu cementu kostnego do zabiegów alloplastyki stawu biodrowego. Znacznie większy problem stanowi duża toksyczność płynnego monomeru MMA, którego kontakt z tkankami powoduje zauważalne zmiany. Stężenia MMA znajdowane we krwi zwierząt po doświadczalnej implantacji cementu były najwyższe w 1÷3 min przed szczytem temperatury i wynosiły w żyłę około 3,5 mg% [7]. Stężenia znajdowane w żyłę próżnej u pacjentów podczas rutynowych protezoplastyk wynosiły 1,3 mg% [5].

We krwi żyłnej obwodowej i tętniczej stężenia były o wiele mniejsze, bowiem za oczyszczenie organizmu z MMA odpowiadają płuca. W płucach też, ale i w wątrobie czy nerkach znajdowano morfologiczne wykładniki toksyczności monomeru pod postacią ognisk martwicy, krwotoków i obrzęków. Zmiany te jednak występowały dopiero przy stężeniach powyżej 50 mg%, a śmierć zwierząt przy 120 mg%. Podane stężenia przekraczają znacznie te, które występują przy protezoplastykach [5, 7]. Skutkiem tego może dojść do powstania patologii niektórych narządów wewnętrznych człowieka.

Najbardziej narażone na uszkodzenie są płuca, w których to zmniejsza się ilość przyswajanego tlenu i występuje wzrost prężności CO_2 we krwi, co powoduje kwasicę oddechową. Kolejnym organem wewnętrznym, zmuszonym do oczyszczenia ustroju, są nerki, które poprzez pochłanianie substancji toksycznych są narażone na wystąpienie ostrej toksycznej niewydolności nerek [8].

Patologie powstałe wskutek wprowadzenia do organizmu PMMA są sporadyczne, jednak sam fakt możliwości wystąpienia takich zjawisk zmusza producentów

do niustannych modyfikacji cementów kostnych w celu obniżenia temperatury polimeryzacji i wyeliminowania bądź maksymalnego obniżenia stężenia toksycznego MMA.

METODYKA BADAŃ

Badania wytrzymałościowe prowadzone były na ściskanie. Do próby ściskania użyte zostały dwa rodzaje próbek o kształcie walca. Średnica próbek ustalona została na $d_1 = 6$ mm i $d_2 = 8$ mm. Wysokość próbki określona została wg normy ISO 5833 i wynosiła $h = 2d$ mm. Badania prowadzone były na hydrauliczno-mechanicznej prasie, dla której prędkość zgniotu była stała i wynosiła $V = 1$ mm/s.

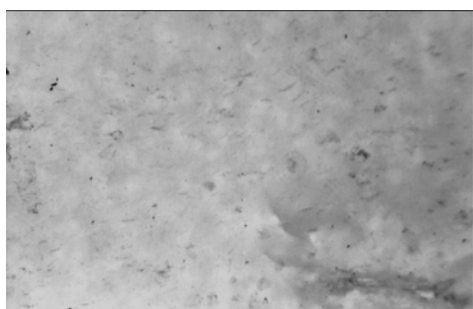
Przygotowanie próbek odbyło się zgodnie z zaleceniami producenta cementu. Warunki przygotowania, polimeryzacji oraz przechowywania próbek były identyczne. Próbki do badań wykonano z czystego cementu oraz z cementu domieszkowanego z wypełniaczami. Jako substancje wypełniające przyjęte zostały następujące substraty:

- trójtlenek glinu (Al_2O_3) o granulacji $10 \div 20$ μm ,
- miazga kostna bydlęca o granulacji $10 \div 30$ μm ,
- BIO-OSS (materiały kościozastępcze) o granulacji od $0,25$ do 1 mm,
- BIO-OSS o granulacji od 1 do 2 mm.

WYNIKI BADAŃ

Badania wstępne pozwoliły na określenie własności wytrzymałościowych dla czystego cementu SIMPLEX P (bez domieszek). Wytrzymałość na ściskanie dla tego rodzaju PMMA wynosi $R_c = 86$ MPa.

Struktura cementu SIMPLEX P obserwowana pod mikroskopem miała charakter spójny i jednolity (rys. 1).



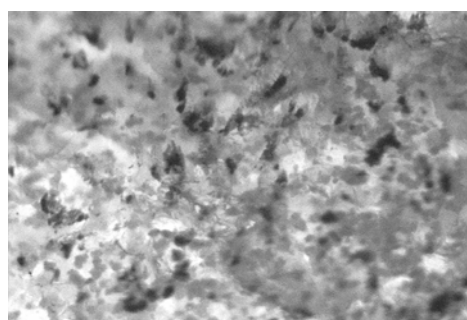
Rys. 1. Struktura cementu kostnego SIMPLEX P bez domieszek, pow. 125x

Fig. 1. Structure of the bone cement SIMPLEX P without any additives, magn. 125x

Dalsze badania prowadzone były dla próbek z domieszką wypełniaczy. Do czystego cementu dodano odpowiednio 1, 3, 5, 8% poszczególnych domieszek i przeprowadzona została próba wytrzymałościowa.

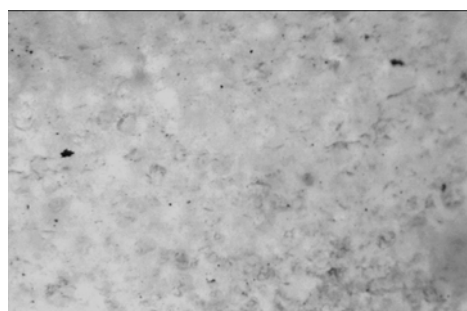
Przy badaniach cementu kostnego z 1-procentowym dodatkiem wypełniacza spadek wytrzymałości na ściskanie był nieznaczny i średnio dla wszystkich rodzajów domieszek zmniejszył się o około $0,5$ MPa. Zwiększenie ilości domieszkowanych substancji powodowało zmniejszenie wytrzymałości PMMA. W przypadku domieszki 3% spadek wytrzymałości wahał się w granicach od 1 do 2 MPa. Znaczne różnice wytrzymałościowe można było zaobserwować dopiero przy zwiększeniu ilości wypełniacza do 5%.

Struktura badanego PMMA z domieszkami widoczna pod mikroskopem charakteryzowała się równomiernym rozmieszczeniem domieszek. Na rysunkach 2 i 3 widać cement SIMPLEX P z 5% domieszkami (rys. 2 - miazgi kostnej, rys. 3 - BIO-OSS o granulacji $0,25 \div 1$ mm).



Rys. 2. SIMPLEX P z 5% domieszką miazgi kostnej, pow. 65x

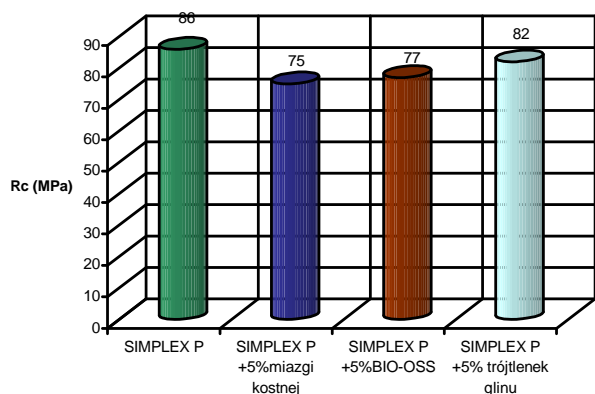
Fig. 2. SIMPLEX P with 5% bovine bone pulp additive, magn. 65x



Rys. 3. SIMPLEX P z 5% domieszką BIO-OSS, pow. 65x

Fig. 3. SIMPLEX P with 5% BIO-OSS additive, magn. 65x

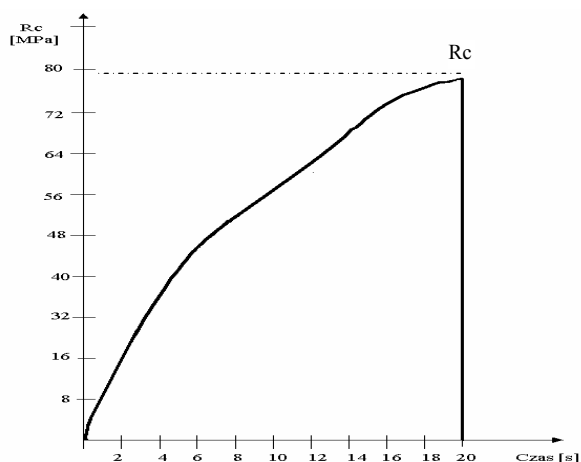
Wartości wytrzymałościowe dla PMMA z 5% udziałem wypełniaczy w porównaniu z cementem bez domieszek przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Wytrzymałość cementu kostnego SIMPLEX P z 5% domieszką wypełniaczy

Fig. 4. Strength of the SIMPLEX P bone cement with 5% fillers

Podczas prowadzenia próby zaobserwowano, że wprowadzenie wypełniaczy w ilości 5% nie ma większego wpływu na przebieg próby. Próbki z 5% domieszką nie kruszą się i nie wykazują objawów pęknięcia. W celu przedstawienia przebiegu próby ściskania na rysunku 5 pokazano przebieg ściskania cementu.

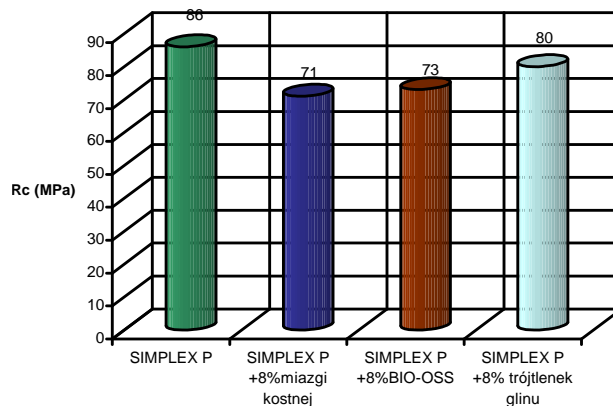


Rys. 5. Przebieg próby ściskania cementu SIMPLEX P z 5% domieszką BIO-OSS

Fig. 5. Compression test of the SIMPLEX P cement with 5% BIO-OSS additive

Wprowadzenie domieszek w ilości 8% spowodowało dodatkowe zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie i wydłużyło czas polimeryzacji. Szczególnie w przypadku domieszkowania kości wołowej widoczne było wydłużenie czasu „krzepnięcia” PMMA, który dla 5% domieszki wydłużył się o około 50%.

Wytrzymałość SIMPLEX P z wprowadzonym 8% wypełniaczem przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Wytrzymałość cementu kostnego SIMPLEX P z 8% domieszką wypełniaczy

Fig. 6. Strength of the SIMPLEX P bone cement with 8% fillers

WNIOSKI

Wprowadzenie wypełniaczy do cementu kostnego SIMPLEX P ma znaczący wpływ zarówno na przebieg polimeryzacji, jak i na własności wytrzymałościowe. Wraz ze zwiększeniem ilości domieszek zmniejsza się wytrzymałość PMMA na ściskanie oraz wydłuża się proces polimeryzacji. Zjawiska te są najmniej dostrzegalne w przypadku wprowadzenia jako wypełniacza Al_2O_3 i w przypadku tego rodzaju wypełniacza czas polimeryzacji zwiększa się nieznacznie. Utrata własności wytrzymałościowych jest jednak zauważalna dla wprowadzonego 8% Al_2O_3 , zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie o około 7%.

Dla substancji kościostatecznej BIO-OSS wprowadzonej jako wypełniacz szybkość polimeryzacji zauważalnie wzrosła. Znaczący jest również spadek wytrzymałości na ściskanie, który przy zastosowaniu 8% domieszki zmniejszył się o 13 MPa, co stanowi 85% wytrzymałości czystego cementu SIMPLEX P. Wytrzymałość tego rodzaju PMMA z domieszkowanym 8% BIO-OSS o granulacji od 0,25 do 1 mm wynosi $R_{C_{BIO-OSS}} = 73$ MPa.

Największe zmiany w przebiegu polimeryzacji oraz wytrzymałości PMMA spowodowało wprowadzenie sproszkowanej kości wołowej w ilości 8%. Spowodowane to mogło być znacznym pochłonięciem monomeru przez ten rodzaj wypełniacza i długim czasem jego wydzielania. Znacząco spadła również wytrzymałość na ściskanie R_c . Dla tego rodzaju substancji domieszkowej wytrzymałość na ściskanie spadła o blisko 18% i wynosiła $R_{c_{kość}} = 86$ MPa.

LITERATURA

- [1] Charnley I., Low friction orthoplasty of the hip, Springer Verlag, Berlin 1979.
- [2] Mazurkiewicz S., Tworzywa sztuczne w medycynie - stan obecny - perspektywy, Polimery 1999, 403-406.

- [3] Włodarski J., Analiza biologiczna i fizykochemiczna zmian zachodzących w obszarze styku „kość-cement-implant” w aseptycznym obluzowaniu endoprotezy cementowej stawu biodrowego, Rozprawa habilitacyjna, Przegląd Wojskowo-Medyczny 1999, 101-113.
- [4] Dane uzyskane na podstawie opisów producentów cementów kostnych.
- [5] Homsy Ch., Prosthetic stabilisation with acrylic polymer, Clin. Orthop. 1972, 83, 317.
- [6] Daniels A.U. i in., Freeze-arrested polymerisation of PMMA bone cement, Biomed. Mat. Res. Symp. Trans. 1978, 2, 120-121.
- [7] McLaughlin R., Blood clearance and acute pulmonary toxicity of MMA in dogs, I. Bone It. Surgery 1973, 55A, 1621.
- [8] Weissmann E., Intravenous methacrylate after THR, I. Bone It. Surgery 1984, 66A, 443.
- [9] Lee H.B., Tumer D.T., Temperature control of bone cement addition of crystalline monomer, I. Biomed. Mat. Res. 1977, 11, 671-676.

Recenzent
Jan Chłopek