

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

Study of the effect of different nanofillers on the thermal and mechanical behavior of a bone cement

Paz Jiménez E ¹, Abenojar Buendía J ², Cledera Castro MM ¹, Ballesteros Iglesias Y ¹, Forriol F ³, del Real Romero JC ¹

¹ Instituto de Investigación Tecnológica/Dpto. Ingeniería Mecánica, Universidad Pontificia Comillas, Madrid, España. ²Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid. ³Facultad de Medicina, Universidad San Pablo CEU, Madrid, España.

Esta investigación ha sido financiada por FUNDACIÓN MAPFRE

Resumen

Objetivo: Estudiar el efecto de la adición de diferentes nanocargas en la resistencia mecánica y en el proceso de curado de un cemento óseo.

Material y método: Se preparó un cemento óseo de formulación similar a los cementos comerciales, al que se añadieron nanotubos de carbono (MWCNT), un modificador de la tenacidad basado en copolímeros en bloque (Nanostrength®). Para evaluar el efecto sobre el cemento base, se utilizaron diferentes cantidades de carga, en un rango de entre 0,1 y 1% p/p (MWCNT) y entre 1 y 10% p/p (Nanostrength®). Se efectuaron ensayos de flexión, compresión y fractura para determinar las propiedades mecánicas y las propiedades térmicas.

Resultados: Encontramos una disminución en la temperatura máxima alcanzada durante el curado del cemento con la adición de los MWCNT, sin verse afectadas sus propiedades mecánicas. En el caso del Nanostrength®, los resultados obtenidos no presentaron mejoras significativas en sus propiedades mecánicas, fundamentalmente la tenacidad, pero sí un ligero aumento en su temperatura de curado y una disminución en el tiempo de fijación.

Conclusión: La adición de diferentes porcentajes de nanotubos de carbono a la formulación base de un cemento óseo mejora sus propiedades térmicas sin reducir las propiedades mecánicas. El Nanostrength®, por el contrario, no mejoró el comportamiento térmico ni mecánico del cemento óseo.

Palabras clave:

Cemento óseo, necrosis térmica, propiedades mecánicas, tenacidad a la fractura, nanotubos de carbono.

Abstract

Objective: To study the effect of the addition of different nanofillers on the mechanical properties and in the curing process of the bone cement.

Methods: A bone cement of similar formulation to commercial cements was prepared in the laboratory. Two nanofillers were used: carbon nanotubes (MWCNT) and a toughness modifier based on block copolymers (Nanostrength®). To evaluate the effect on the cement, weight loadings ranging from 0,1 to 1 wt% (MWCNT) from 1 to 10 wt% (Nanostrength®) were used. Bending, compressive and fracture test were achieved to determine their mechanical properties. In addition, thermal properties were studied.

Results: The results show a significant decrease in the maximum curing temperature of the cement with the addition of MWCNT, without being affected its mechanical properties. In the case of Nanostrength®, significant improvements were not found in their mechanical properties, mainly tenacity, but a slight increase in temperature and a decrease of curing time of fixation were observed.

Conclusions: The addition of carbon nanotubes to the basic formulation of a bone cement enhances the thermal properties without a reduction of the mechanical properties. Nanostrength® does not seem to improve the thermal and mechanical behavior of the bone cement.

Key-words:

Bone cement, thermal necrosis, fracture toughness, mechanical properties, carbon nanotubes.

Correspondencia

JC del Real Romero
ETSI-ICAI. Universidad Pontificia de Comillas. Alberto Aguilera, 23. 28015 Madrid, España.
e-mail: delreal@upcomillas.es

Introducción

El creciente interés en modificar la composición de los cementos óseos mediante la incorporación de diferentes tipos de aditivos pretende una nueva generación de cementos que disminuya el riesgo de la intervención y el fallo del implante. Con ello se aspira a mejorar la calidad de vida del paciente, la duración y aceptación de las prótesis y el ahorro de los costes sanitarios [1-3]. Los principales problemas achacados a los cementos óseos acrílicos en cirugía y que pueden afectar al éxito de la intervención son la compatibilidad mecánica, la osteolisis, la necrosis térmica, la baja tenacidad, el aflojamiento de la prótesis y las infecciones protésicas [4][5].

Las propiedades mecánicas del cemento óseo es uno de los factores que garantizan la estabilidad mecánica y la duración de una prótesis; el manto de cemento se ocupa de la fijación y unión de la prótesis al hueso, así como de transmitir las cargas entre el hueso y el implante.

Existe un conflicto entre la rigidez del cemento y del hueso adyacente [6]. El módulo de Young del hueso es 10 veces mayor que el del cemento y el del metal de la prótesis cerca de 100 veces más, por lo que para asegurar que el hueso no se dañe el cemento debe actuar como una interfaz que absorba las deformaciones que se producen entre el cemento y el implante.

Otra propiedad de los cementos óseos es su comportamiento térmico. La polimerización del PMMA y, con ello, el curado del cemento constituyen una reacción exotérmica. La temperatura máxima que se puede alcanzar durante la polimerización se encuentra entre 70°C y 120°C [7]. No obstante, la temperatura que se alcanza en la interfaz del cemento óseo depende además de otros factores haciendo que esta sea ligeramente inferior. La desnaturalización del colágeno se produce con exposiciones prolongadas a 56°C, por lo que las altas temperaturas alcanzadas durante el curado del cemento pueden causar daño térmico al hueso y producir la necrosis térmica, pudiendo dar lugar a un fallo prematuro del implante [8]. Se ha demostrado [9] que una reducción en la exotermia de curado, además de evitar el daño producido por la necrosis térmica, disminuye las tensiones residuales en el cemento, que pueden provocar un fallo prematuro del mismo cuando se somete a cargas mecánicas. Diversos estudios [10][11] han modificado la composición de los cementos con nanotubos de carbono y obtenido reducciones significativas en la temperatura máxima alcanzada durante el curado y modificaciones importantes en algunas de sus características, tales como la resistencia mecánica o el comportamiento a fatiga.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la elevada fragilidad del PMMA debido a la presencia de pequeños

poros y microgrietas en el manto del cemento, lo cual le hace más susceptible a la aparición de grietas por fenómenos de fatiga [12][13]. Para ello, se ha propuesto modificar la composición del cemento óseo aumentando su tenacidad; por ejemplo, mediante la incorporación de nanotubos de TiO₂-SrO [3], consiguiendo mejoras de un 20% en la tenacidad a la fractura del material y de un 40% en la resistencia a flexión.

En este trabajo se pretende mejorar las características del cemento para intentar solventar algunos de los problemas que reducen la probabilidad de éxito tras la cirugía, intentando disminuir la temperatura máxima alcanzada durante el curado y un aumento de la tenacidad del material mediante la adición de diferentes tipos de nanocargas.

Material y método

Para la realización de los ensayos se elaboró, en el laboratorio, un cemento óseo acrílico basado en la formulación de los principales cementos comerciales y en formulaciones utilizadas por otros autores [14].

Se añadieron dos tipos de aditivos, en diferentes porcentajes en peso respecto de la cantidad total de polvo del cemento, ambos adicionados sobre la parte líquida, el metacrilato de metilo (MMA), y se dispersaron mediante sonicación.

Los aditivos utilizados fueron nanotubos de carbono multicapa (MWCNT), Nanocyl®-7000 series (Nanocyl, Bélgica), y dos tipos diferentes de un modificador de la tenacidad, Nanostrength® (NS) (Arkema, Francia); un copolímero en bloque acrílico simétrico constituido por un bloque central de poli(butilacrilato) y dos bloques laterales de polimetacrilato de metilo (PMMA-bloc-PbuA-bloc-PMMA). Se realizaron pruebas con dos tipos diferentes: con Nanostrength M52 (NS-M52), el copolímero sin funcionalizar, y con Nanostrength M52N (NS-M52N), el copolímero funcionalizado (Tabla 1).

Para analizar la resistencia del cemento se realizaron ensayos de flexión en tres puntos, según la norma de materiales poliméricos UNE-EN ISO 178 [15], y ensayos de compresión, según la norma de cementos óseos ISO 5833 [16].

Tabla 1. Resumen de los grupos de trabajo objeto de estudio

| | Porcentajes (%p/p) |
|---------|--------------------|
| Blanco | 0 (cemento base) |
| MWCT | 0,1 - 0,5 - 1 |
| NS-M52 | 1 - 5 - 7 - 10 |
| NS-M52N | 1 - 5 - 7 - 10 |

Las probetas necesarias para su realización se prepararon utilizando moldes de silicona y de teflón con las dimensiones requeridas en cada caso. Para cada tipo de carga y cada porcentaje se ensayaron tres lotes de cinco probetas, sumando un total de 15 probetas por condición.

Para el estudio de la tenacidad del material se efectuaron ensayos de fractura, determinando la tenacidad a la fractura (K_{IC}) mediante la norma ASTM D5045-99, empleando el método SENB (Single Edge Notched Bend) [17]. Las probetas utilizadas tenían las siguientes dimensiones, siguiendo las condiciones impuestas en la norma: longitud, L, 61,6 mm; altura, w, 14 mm, y anchura, B, 7 mm. La cantidad de probetas ensayadas y su preparación fue idéntica a la descrita para los ensayos de flexión y compresión.

Se estudiaron las curvas de curado (evolución de la temperatura con el tiempo) de cada uno de los grupos de trabajo siguiendo el procedimiento descrito en la norma ISO 5833.

Tras el ensayo se determinó la temperatura máxima alcanzada durante el curado (T_{max}) y el tiempo de fijación (t_{set}). El tiempo de fijación se consideró el momento en el que ha reaccionado entre el 90% y el 100% del cemento y en el cual comenzaba a endurecer [9], existiendo por lo tanto una relación directa con el tiempo de manejo del mismo.

El tiempo de fijación se estimó como el tiempo al que tenía lugar la temperatura de fijación (T_{set}) que venía definida por la siguiente expresión:

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

Resultados

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos de tensión de rotura a flexión media, para cada uno de los grupos de trabajo de cemento cargado con MWCNT, así como la desviación típica de los valores obtenidos. No encontramos variaciones significativas en la resistencia a flexión del cemento al añadir los MWCNT. No obstante, sin ignorar la dispersión de resultados obtenida, se apreció un ligero incremento para cantidades de 0,1%, obteniendo mejoras en la tensión de rotura de alrededor un 6% respecto al cemento base. Los resultados del módulo de elasticidad a flexión mostraron un ligero incremento del mismo al adicionar los MWCNT. El grupo control presentó un módulo de 2718 ± 231 MPa, obteniéndose un incremento sobre el mismo del 33% para el 0,1%, del 27% para el 0,5% y del 28% para el 1%. La variación de los resultados fue mayor en los grupos que contenían MWCNT que en el cemento sin modificar (grupo control), lo que podría ser debido a una mala dispersión de los nanotubos en la matriz del cemento.

Los resultados de los ensayos de compresión se muestran en la Figura 2. Los valores medios de tensión de rotura a compresión no mostraron diferencias si se tiene en cuenta el solapamiento que se produjo entre las desviaciones típicas de los distintos grupos. Cabría destacar una ligera mejora para el grupo con un 0,5% de MWCNT, incrementando su resistencia cerca de un 10% respecto al grupo control.

Los resultados de la tenacidad, obtenidos con los ensayos de fractura, no mostraron variaciones significativas al adicionar los MWCNT. Al igual que ocurría con el caso de la resistencia a flexión y a compresión, se produjo un ligero incremento en el valor de la tenacidad para los grupos con 0,1% y 0,5%.

El grupo control presentó una tenacidad de $1,256 \pm 0,028$ MPa·m^{1/2}, consiguiéndose un aumento de la misma del 4% y 7% para los grupos con un 0,1% y un 0,5% de carga respectivamente.

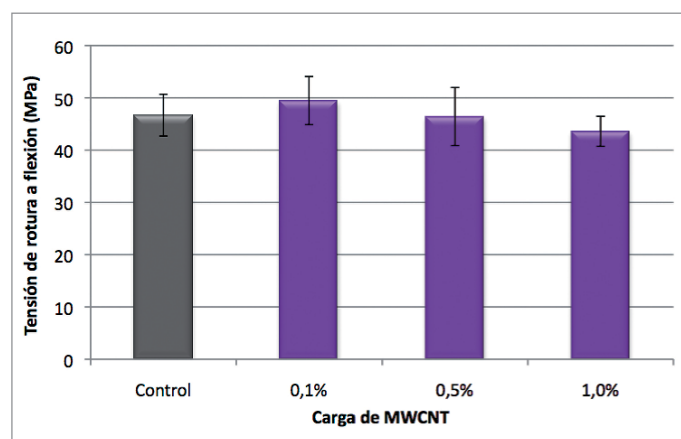


Fig. 1. Resistencia a la flexión del cemento óseo cargado con diferentes cantidades de MWCNT

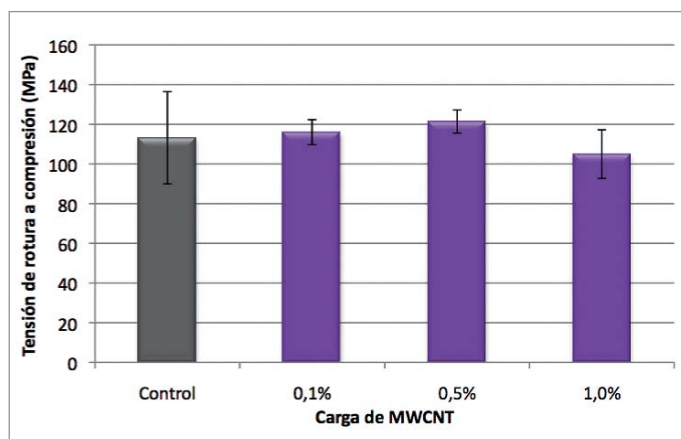


Fig. 2. Resistencia a la compresión del cemento óseo cargado con diferentes cantidades de MWCNT

En las curvas de curado se determinaron la temperatura máxima (T_{max}) durante el proceso de curado y el tiempo de fijación (t_{set}). Los resultados mostraron una clara influencia en la T_{max} y en el t_{set} con la adición de nanotubos (Figura 3) (Figura 4), presentando una relación directa entre la cantidad de MWCNT que contenía el cemento y la disminución de la T_{max} . A su vez, había una relación directa entre dicha disminución de temperatura y un aumento considerable en el t_{set} .

El grupo control presentó una temperatura máxima de curado de $67,2 \pm 3,4$ °C y un tiempo de fijación de 12 minutos. Al adicionarle un 0,1%, el comportamiento del cemento era muy similar al del grupo control. Para cantidades del 0,5% la temperatura se redujo un 30% y el tiempo de fijación aumentó un 45% (17 minutos). En el caso del 1% de carga la T_{max} disminuyó a la mitad, pero en contrapartida el t_{set} fue casi tres veces el obtenido para el cemento base.

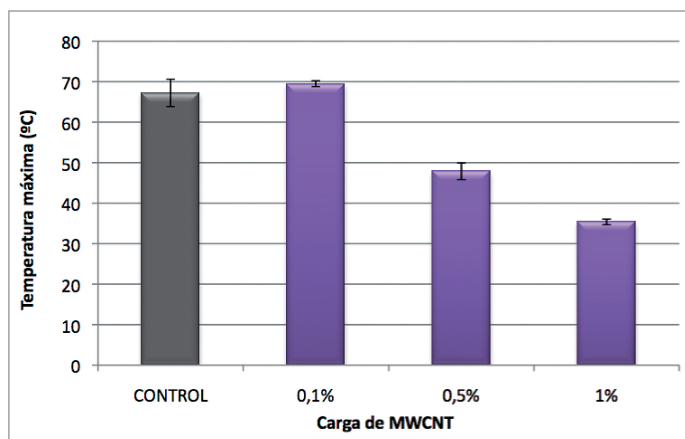


Fig. 3. Temperaturas máximas alcanzadas durante el curado del cemento óseo para los diferentes grupos de trabajo

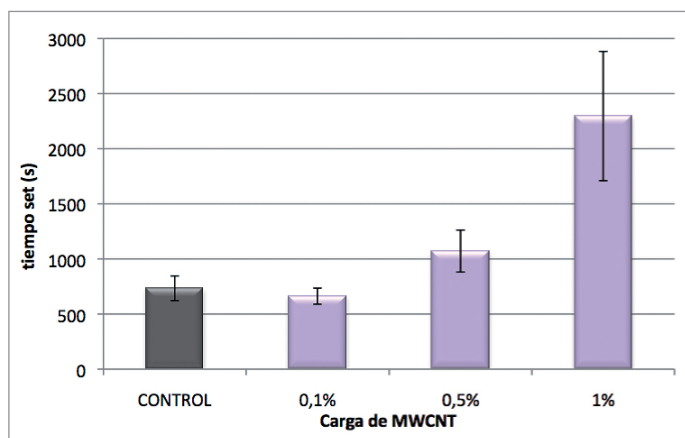


Fig. 4. . Temperatura set de cada uno de los grupos de trabajo

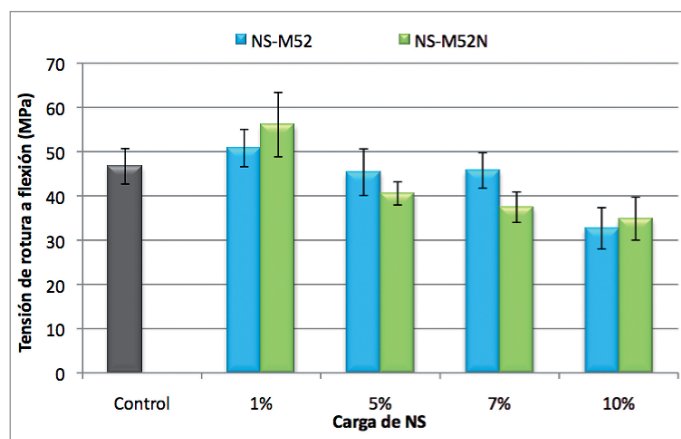


Fig. 5. Resistencia a flexión del cemento con diferentes cantidades de NS-M52 y NS-M52N

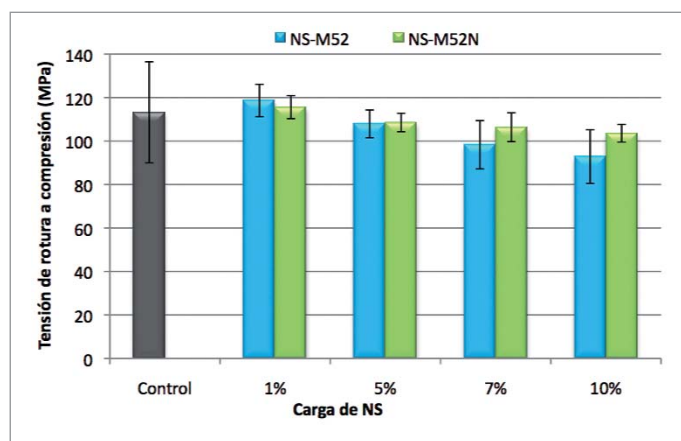


Fig. 6. Resistencia a compresión del cemento cargado con diferentes cantidades de NS-M52 y NS-M52N

Nanostrength

En la Figura 5 se representan los valores medios de la resistencia a flexión y las desviaciones de los mismos para los dos tipos de Nanostrength® (NS) estudiados (NS-M52 y NS-M52N) en función de la cantidad adicionada al cemento base.

Ambos tipos de NS mostraron un comportamiento similar; con adiciones del 1% se produjo una ligera mejora con respecto al grupo control, incrementándose su resistencia en un 9% para el NS-M52 y un 22% para el NS-M52N. Para cargas mayores se apreció una tendencia a disminuir la tensión de rotura con el aumento de la carga, especialmente para el grupo con un 10% de carga donde la resistencia fue inferior a la del cemento base.

La tendencia observada en la resistencia a compresión (Figura 6) era similar a la obtenida en los ensayos de flexión, aunque el error en los resultados obtenidos en el gru-

po control estaba en torno al 20%, lo que complicó determinar modificaciones significativas en la resistencia al comparar el resto de los grupos con el cemento base. De la misma forma, se observó que la variación en los resultados era mucho menor al añadir el NS.

Teniendo esto en cuenta, y a pesar de no existir diferencias significativas para ninguno de los dos tipos de NS, apreciamos una tendencia a mejorar para el 1% (entre un 2,5% y un 5%). Para cargas mayores la tensión disminuyó al aumentar la cantidad de NS.

Los resultados de la tenacidad a la fractura no mostraron variaciones con respecto al grupo control, a excepción del grupo con mayor carga (10%), donde se apreció un efecto negativo, disminuyendo considerablemente la tenacidad del material ($1,256 \pm 0,028 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ el grupo control, $1,298 \pm 0,113 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ el cemento con un 1% de M52, $0,952 \pm 0,107 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ con un 10% de M52). Por el contrario, la

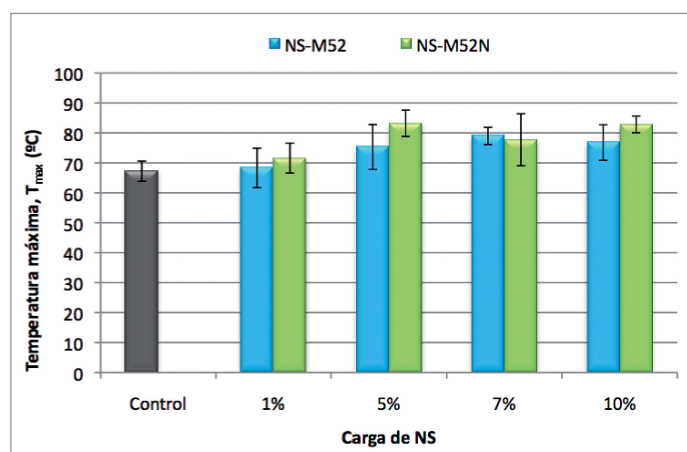


Fig. 7. Temperatura máxima de curado del cemento óseo con diferentes cargas de M52 y M52N

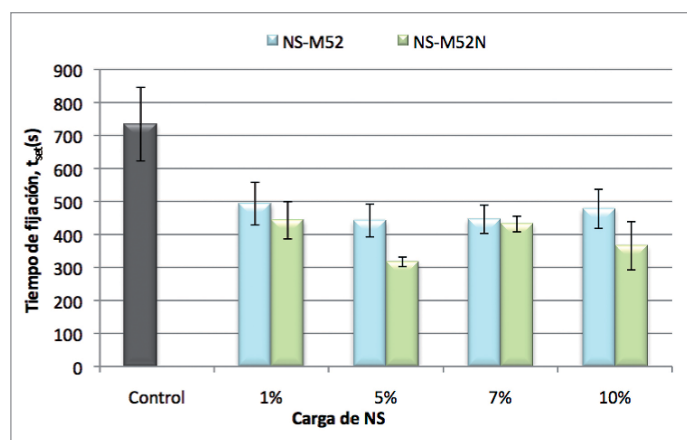


Fig. 8. Tiempo de fijación del cemento óseo con diferentes cargas de NS-M52 y NS-M52N

adición de Nanostrength al cemento aumentó su temperatura máxima de curado (Figura 7), especialmente para concentraciones mayores del 5%, incrementándose entre un 12% y un 24%.

En relación al tiempo de fijación se comprobó una disminución significativa en el t_{set} del cemento (Figura 8), obteniéndose disminuciones de entre un 34% y un 57%. No parece encontrarse una relación entre dicha disminución del t_{set} y la cantidad de NS adicionada al cemento.

Discusión

Los resultados obtenidos muestran que la adición de MWCNT a la formulación base de un cemento óseo, en las cantidades estudiadas, produce una disminución significativa en su temperatura máxima de curado. Las elevadas temperaturas alcanzadas al polimerizar el cemento en las formulaciones comercializadas conllevan graves problemas de necrosis térmica, comprometiendo el éxito de la intervención y los costes sanitarios.

Pero esta disminución en la temperatura de curado también va acompañada de un aumento en el tiempo en el que se produce el fraguado del cemento, incrementando proporcionalmente a la carga de MWCNT y siendo proporcional a la disminución de temperatura. Un tiempo de curado excesivamente largo puede resultar problemático, ya que cuanto más tarda en endurecer el cemento es más difícil asegurar que la prótesis metálica no se movilice, lo cual afectaría a la capa de cemento. Por ello es necesario buscar una situación de compromiso entre la cantidad de nanotubos y la modificación de la temperatura máxima de curado y el tiempo de fijación.

Este comportamiento ha sido comprobado por otros autores. Ormsby *et al.* [14] observaron que la adición de MWCNT influye en la disipación del calor producido durante la polimerización del cemento y que dicha disipación es mayor cuanto mayor es la cantidad añadida. De esta forma, los MWCNT actúan como un pozo térmico debido a su elevada conductividad térmica ayudando a la disipación del calor producido. Dunne *et al.* [18] proponen, aunque no lo comprueban con resultados experimentales, que por lo tanto la adición de MWCNT debería conllevar un aumento de la conductividad térmica del cemento, además de alterar de alguna forma la cinética de la reacción de polimerización justificando con ello el incremento en los tiempos de curado al aumentar la carga de nanotubos. Resultados similares en cuanto a la modificación en la exotermia de la reacción de polimerización fueron obtenidos también por otros autores al añadirle al cemento fibras de carbono [19] u otro tipo de aditivos basados en el carbono. Gonçalves *et*

al. [20] adicionaron al cemento óxido de grafeno (GO) viendo como también se veían afectadas sus características térmicas y proponiendo que el GO podía actuar como un bloqueador de radicales libres que interfiere en la polimerización radicalica que tiene lugar durante el curado del cemento. Además, las propiedades mecánicas del cemento no se ven afectadas negativamente por la adición de los MWCNT, incluso consiguiéndose algunas mejoras, aunque no muy significativas, para cargas de entre 0,1% y 0,5%. Otros autores han obtenido un efecto similar en las propiedades mecánicas del cemento al adicionarle los MWCNT [14][21] comprobando que no solo no comprometen las propiedades mecánicas del cemento [12][23], sino que, por el contrario, mejoran algunas características del mismo [23-25]. Dunne *et al.* [18] y Marrs *et al.* [21] atribuyen el efecto negativo que se produce, a veces, sobre las propiedades mecánicas del cemento al aumentar la carga, a la mala dispersión de los MWCNT formando aglomeraciones en la matriz polimérica que dan lugar a puntos de concentración de tensiones que actúan como mecanismo de fallo prematuro del cemento cuando se le somete a esfuerzos.

A la vista de los resultados obtenidos, se podría considerar que la adición de nanotubos en bajas cantidades mejora algunas características del PMMA. En relación con el comportamiento térmico observado, podría considerarse un 0,5% como la cantidad óptima para conseguir un descenso de la temperatura máxima de curado, pero sin alargar en exceso el tiempo de fijación del cemento. En cambio, si se atiende a los resultados mecánicos, se ha comprobado que la mejora se consigue para un 0,1% de MWCNT. Esto haría conveniente la realización de un estudio más detallado entre estos dos porcentajes para encontrar un punto de compromiso donde puedan conseguirse aquellas propiedades que proporcionen mayor éxito tras la intervención quirúrgica sin comprometer la técnica ni las características mecánicas del cemento óseo.

En relación con los resultados obtenidos para los copolímeros en bloque, tanto NS-M52 como NS-M52N, no proporcionan unos resultados en la línea de lo esperado si se compara con el efecto que dicho material tiene en otros materiales poliméricos tales como resinas epoxi, donde la tenacidad a la fractura se incrementa sustancialmente, en algunos casos hasta un 100% [26][27]. No obstante, se han obtenido ligeras mejoras en la resistencia a la flexión y a la compresión para adiciones del 1%, alcanzándose resultados peores al aumentar la cantidad adicionada de los copolímeros en bloque NS-M52 y NS-M52N.

Respecto al calor desprendido durante el proceso de curado, se observa un ligero aumento de la temperatura máxi-

ma al adicionar el Nanostrength. Este efecto es menos significativo en el grupo con un 1% de carga. En cambio, la disminución en el tiempo de fijación se observa de forma significativa para cualquier porcentaje de carga. A la vista del comportamiento observado en los copolímeros en bloque, sería necesario realizar nuevas investigaciones a fin de verificar los resultados.

Los resultados obtenidos podrían abrir una puerta hacia la búsqueda de nuevos aditivos y formulaciones que consigan mejorar las características y propiedades del cemento óseo utilizado en la actualidad. Ello permitirá solventar algunas de las deficiencias y problemas con los que actualmente se encuentra la técnica quirúrgica y, por lo tanto, alargar la vida del implante. ■

Agradecimientos

Agradecimiento a FUNDACIÓN MAPFRE, que ha hecho posible la realización de este trabajo. También queremos agradecer a Loreto Lloréns Navarro y a Fernando Pérez García la ayuda prestada para su desarrollo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Elvira C, Vázquez B, San Román J, Levenfeld B, Ginebra P, Gil X, *et al.* Acrylic bone cements incorporating polymeric active components derived from salicylic acid: curing parameters and properties. *J Mater Sci Mater Med* 1998; 9:679-85.
2. Eichmiller FC, Giuseppetti AA. Reinforcement of a self-setting calcium phosphate cement with different fibres. *J Biomed Mater Res* 2000; 52:107-14.
3. Khaled SMZ, Charpentier PA, Rizkalla AS. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-based experimental bone cements reinforced with TiO₂-SrO nanotubes. *Acta Biomater* 2010; 6:3178-86.
4. Sanz P, Paz E, Del Romero JC, Abenojar J, Vaquero J, Forriol F. Influencia de cefazolina y vancomicina en la resistencia al desgaste del cemento óseo. *Trauma Fund MAPFRE* 2012; 23:59-63.
5. Lewis G. Properties of acrylic bone cement: state of the art review. *J Biomed Mater Res* 1997; 38:155-82.
6. Lee AJC. The time-dependent properties of polymethylmethacrylate bone cements: the interaction of shape of femoral stems, surface finish and bone cement. Learmonth I.D (ed.). *Interfaces in total hip arthroplasty*. London: Springer - Verlag Ltd 2000. P. 11-9.
7. Kühn KD. *Bone Cements: Up-to-date comparison of physical and chemical properties of commercial materials*. Springer-Verlag, New York, 2000.

8. DiPisa JA, Sih GS, Berman AT. The temperature problem at the bone-acrylic cement interface of the total hip replacement. *Clin Orthop Rel Res* 1976; 121:95-8.
9. Dunne NJ, Orr JF. Curing characteristics of acrylic bone cement. *J Mater Sci Med* 2002; 13:17-22.
10. Ormsby R, MacNally T, Mitchell CA, Dunne N. Influence of Multiwall Carbon Nanotubes functionality and loading on mechanical properties of PMMA/MWCNT bone cements. *J Mater Sci Mater Med* 2010; 21:2287-92.
11. Marrs BH. Carbon nanotube augmentation of a bone cement polymer [tesis doctoral], University of Kentucky, 2007.
12. Murphy BP, Prendergast PJ. On the magnitude and variability of the fatigue strength of acrylic bone cement. *International J Fatigue* 2000; 22:855-64.
13. Murphy BP, Prendergast PJ. The relationship between stress, porosity, and nonlinear damage accumulation in acrylic bone cement. *J Biomed Mater Res* 2002; 59:646-54.
14. Ormsby R, MacNally T, Mitchell C, Halley P, Martin D, Dunne N, *et al.* Effect of MWCNT addition on the thermal and rheological properties of polymethyl methacrylate bone cement. *Carbon* 2011; 49:2893-904.
15. Norma UNE-EN ISO 178: Plásticos. Determinación de las propiedades a flexión (2003).
16. Norma ISO 5833: Implants for surgery — Acrylic resin cement. (2002).
17. Norma ASTM D5045-99: Standard test methods for plain-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials (1999).
18. Dunne N, Ormsby R. MWCNT used in orthopaedic bone cements. M Naraghi (Ed). *Carbon nanotubes – Growth and applications*. En: Tech 2011. Chapter 14. pp 337-392.
19. Saha S, Pal S. Mechanical characterization of commercially made carbonfibre-reinforced polymethylmethacrylate. *J Biomater Res* 1986; 20:817-26.
20. Gonçalves G, Cruz S, Gracio J, Marques P, Ramírez-Santillán C, Portolés MT, *et al.* New bioactive PMMA-Hydroxyapatite based bone cement reinforced with graphene oxide. *éelgica*.
21. Marrs B, Andrews R, Rantell T, Pienkowski, DA. Augmentation of acrylic bone cement with multiwall carbon nanotubes. *J Biomed Mater Res Part A* 2006; 77-A:269-76.
22. Nien YH, Huang C. The mechanical study of acrylic bone cement reinforced with carbon nanotube. *Mat Sci Engin* 2010; 169:134-7.
23. Ormsby R, MacNally T, Mitchell CA, Dunne N. Incorporation of multiwall carbon nanotubes to acrylic based bone cements: Effects on mechanical and thermal properties. *J Mech Beh Biomater* 2010; 3:136-45.
24. Ormsby R, MacNally T, O'Hare P, Burke G, Mitchell C, Dunne N. Fatigue and biocompatibility properties of a poly(methyl methacrylate) bone cement with multi-walled carbon nanotubes. *Acta Biomater* 2012; 8:1201-12.
25. Marrs B, Andrews R, Pienkowski D. Multiwall carbon nanotubes enhance the fatigue performance of physiologically maintained methyl methacrylate-styrene copolymer. *Carbon* 2007; 45:2098-104.
26. Barsotti R, Fine T, Inoubli R, Gerard P, Schmindt S, Navarro C, *et al.* Nanostrength® block copolymers for epoxy toughening. Meeting of the Thermoset Resin Formulators Association, Chicago, Illinois, September 15, 2008.
27. Chen J, Taylor AC. Mechanical and fracture behavior of triblock copolymer-modified high crosslink density epoxy. 35th Annual Meeting of the Adhesion Society 2012, New Orleans, 26-29 Febrero, 2012.

Conflicto de intereses

Los autores hemos recibido ayuda económica de FUNDACIÓN MAPFRE para la realización de este trabajo. No hemos firmado ningún acuerdo por el que vayamos a recibir beneficios u honorarios por parte de alguna entidad comercial o de FUNDACIÓN MAPFRE.