

OCENA SKŁONNOŚCI DO STARZENIA POLIMEROWEGO CEMENTU KOSTNEGO

EWA KOLCZYK^{1*}, ALICJA BALIN¹, DAMIAN KUSZ², KRZYSZTOF SOBCZYK³

¹ POLITECHNIKA ŚLĄSKA,

KATEDRA TECHNOLOGII MATERIAŁÓW

² ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,

KATEDRA I KLINIKA ORTOPEDII I TRAUMATOLOGII NARZĄDU RUCHU,

³ SZPITAL MIEJSKI W SIEMIANOWICACH ŚLĄSKICH

*E-MAIL: EWA.KOLCZYK@POLSL.PL

Streszczenie

W pracy badano wpływ starzenia na właściwości polimerowego cementu kostnego. Proces starzenia cementu kostnego realizowano poprzez zastosowanie naświetlania promieniami rentgenowskimi oraz moczenia w roztworze Ringera. Przeprowadzono badania statycznego ściskania i zginania zgodnie z wymogami normy ISO 5833 oraz badania zmęczeniowe niskocyklowe. Na podstawie badań zmęczeniowych opracowano krzywe cyklicznego pełzania i charakterystykę dynamicznego modułu sprężystości. Po starzeniu cementu kostnego stwierdzono spadek wytrzymałości na zginanie odpowiednio po naświetlaniu promieniami rtg i moczeniu w roztworze Ringera o 23% i o 32% a modułu sprężystości na zginanie o 20% i o 21%. Wytrzymałość na ściskanie cementu kostnego po promieniowaniu rtg spadła o 4% a po moczeniu w roztworze Ringera wzrosła o 9%. Moduł sprężystości wzrósł o 7% po starzeniu w środowisku wodnym a po promieniowaniu rtg pozostał bez zmian. Zaobserwowano również wpływ starzenia na właściwości lepkosprężyste cementu kostnego po promieniowaniu rtg. Stwierdzono wzrost dynamicznego modułu sprężystości cementu kostnego oraz uzyskanie mniejszych odkształceń podczas pełzania.

Słowa kluczowe: cement kostny, starzenie, promieniowanie rtg, roztwór Ringera, zmęczenie niskocyklowe, właściwości lepkosprężyste

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 4-9]

Wprowadzenie

Jednym z wielu stosowanych w medycynie biomateriałów jest cement polimerowy na osnowie PMMA. Materiał ten znalazł szczególne zastosowanie w ortopedii, a dokładnie w endoprotezoplastyce stawów: biodrowego i kolanowego. Służy on bowiem do stabilnego mocowania endoprotezy w kości [1,2]. Pełni on również funkcję materiału pośredniego, który przenosi obciążenia z implantu na kość [3,4].

Cement chirurgiczny to samopolimeryzująca masa akrylowa, składająca się z komponentu proszkowego (głównym składnikiem jest polimer PMMA) i komponentu ciekłego (głównym składnikiem jest monomer MMA), które po wymieszaniu tworzą lepką masę. Pozwala to na formowanie i umieszczenie cementu wewnątrz kanału kości [3].

Cementom akrylowym stosowanym w ortopedii stawiane są liczne wymagania, takie jak: odpowiednia sprężystość, wysoka wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na pękanie, zdolność do tłumienia drgań, odporność na ścieranie i biotolerancja. Liczne wady w postaci: wysokiej kruchości, małej wytrzymałości zmęczeniowej, toksyczności, wysokiej temperatury polimeryzacji, skurczu 1-5%, porowatości 1-10%

EVALUATION OF SUSCEPTIBILITY TO AGEING OF THE POLYMER SURGICAL CEMENT

EWA KOLCZYK^{1*}, ALICJA BALIN¹, DAMIAN KUSZ², KRZYSZTOF SOBCZYK³

¹ SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,

DEPARTMENT OF MATERIALS TECHNOLOGY

² MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA,

DEPARTMENT OF ORTHOPEDICS AND TRAUMATOLOGY MOVEMENT

³ MUNICIPAL HOSPITAL IN SIEMIANOWICE SLASKIE

*E-MAIL: EWA.KOLCZYK@POLSL.PL

Abstract

The paper describes the research into the influence of ageing on the properties of the polymer surgical cement. The process of ageing of the surgical cement was performed using X-ray radiation and soaking in Ringer's solution. The studies of static compression and bending in compliance with ISO 5833 requirements and low-cycle fatigue tests were carried out. Based on the fatigue tests performed, the curves of cyclic creep were obtained and characteristics of dynamic elasticity modulus developed. After ageing of the surgical cement, a decrease of bending strength was identified after X-ray radiation and soaking in Ringer's solution, by 23% and 32% respectively, while the modulus of bending elasticity by 20% and 21%. Compression strength of surgical cement after X-ray radiation decreased by 4%, and increased by 9% after soaking in Ringer's solution. The modulus of compression elasticity increased by 7% after ageing in a wet environment, while after X-ray radiation it remained almost unchanged. Also, the influence of ageing on viscoelastic properties of surgical cement after X-ray radiation was observed. A decrease in the dynamic elasticity modulus of surgical cement was identified, while the deformations obtained during creep were smaller.

Keywords: surgical cement, ageing, X-ray radiation, Ringer's solution, low-cycle fatigue, viscoelastic properties

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 4-9]

Introduction

Polymer cement on the PMMA matrix belongs to a number of biomaterials applied in medicine. The material has found numerous applications particularly in orthopedics, specifically in plastic endoprosthesis treatment of hip and knee joint. It serves to obtain a stable fixation of an endoprosthesis in the bone [1,2]. It serves also the function of an intermediate material transferring load from the implant onto the bone [3,4]. Surgical cement is a self-polymerizing acrylic mass which consists of a powder component (PMMA polymer is its main component) and liquid component (MMA monomer is its main component), which form viscous mass after mixing. That enables forming and putting cement inside the bone canal [3].

Acrylic cements applied in orthopedics are confronted with numerous requirements, such as: suitable elasticity, high fatigue strength, resistance to cracking, ability of vibration damping, abrasive resistance and biotolerance. A number of drawbacks, such as: high brittleness, low fatigue strength, toxicity, high polymerization temperature,

powodują obłuzowania protezy i pojawienie się produktów zużycia wywołujących lokalne zapalenie i osteolizę [2-4].

Cement kostny znajdujący się w organizmie pacjenta w wyniku długotrwałego działania wielu czynników podlega procesowi starzenia prowadzącego do pogorszenia jego właściwości użytkowych. W wyniku procesu starzenia w cemencie kostnym zachodzą nieodwracalne zmiany strukturalne, takie jak sieciowanie, utlenianie, zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego czy zmiana składu chemicznego [5].

W pracy podjęto próbę oceny skłonności do starzenia cementu kostnego poprzez zbadanie jego charakterystyk mechanicznych w warunkach oddziaływania obciążeń statycznych i dynamicznych. Starzenie cementu kostnego Biomet Plus realizowano poprzez moczenie próbek w roztworze Ringera o temperaturze 37°C oraz naświetlanie promieniami rtg. Oceniono w ten sposób, jakie zmiany mechaniczne zachodzą w cemencie kostnym znajdującym się w organizmie pacjenta podczas jego aktywności ruchowej, jak również na skutek wielokrotnego prześwietlania sztucznego stawu.

Materiał i metodyka badań

Badania w pracy przeprowadzono na cemencie kostnym o nazwie fabrycznej Biomet Plus, stosowanym w praktyce klinicznej do kotwiczenia endoprotez stawu biodrowego. Z cementu tego przygotowano próbki do badania podstawowych właściwości mechanicznych oraz do badań zmęczeniowych niskocyklowych. Próbki do badań zmęczeniowych wykonano metodą próżniowego mieszania, próbki do statycznego zginania metodą ręcznego mieszania, a próbki do statycznego ściskania wycięto z głów próbek zmęczeniowych.

Wszystkie próbki podzielono na trzy grupy. Pierwszą grupę próbek moczone w roztworze Ringera o temperaturze 37°C przez okres 5 tygodni. Drugą grupę próbek naświetlono promieniami rtg w warunkach odpowiadających prześwietlaniu pacjentów. Próbki z tej grupy poddano jednocześnie ekspozycji na promieniowanie rtg 5-krotnie w odstępach jednodniowych (łącznie 20 ekspozycji na każdą próbkę) z odległości 1 m. Zastosowano dawki: 10 razy 75kV/25mAs oraz 10 razy 77kV/32mAs. Są to średnie warunki ustawiane do wykonywania zdjęć rtg stawu biodrowego po protezoplastyce całkowitej. Ekspozycja wykonywana była na próbki, pomiędzy którymi a lampą rtg umieszczona była warstwa wody o grubości 3 cm w woreczku foliowym, imitująca pochłanianie promieni rtg przez tkanki człowieka. Trzecią grupę próbek pozostawiono w stanie wyjściowym, nie poddając procesowi starzenia. Badania podstawowych właściwości mechanicznych przeprowadzono zgodnie z normą ISO 5833.

Statyczną próbę ściskania przeprowadzono na próbkach w kształcie walca o wymiarach 12x6 mm. Próbę ściskania przeprowadzono z prędkością obciążania 10 mm/min na maszynie Instron 4469. Na podstawie wyników badań wyznaczono wytrzymałość na ściskanie R_c cementu kostnego oraz moduł sprężystości E_c przy ściskaniu. Próbę trójpunktowego zginania przeprowadzono na próbkach o wymiarze 3,3x10x50 mm z prędkością obciążenia 5mm/min, przy rozstawie podpór 40 mm na maszynie Instron 4469. Na podstawie wyników badań wyznaczono wytrzymałość na zginanie R_g oraz moduł sprężystości E_g przy zginaniu cementu kostnego.

Przeprowadzono także badania zmęczeniowe niskocyklowe cementu kostnego Biomet Plus, gdyż zniszczenie cementu kostnego odbywa się podczas ruchu człowieka pod wpływem cyklicznego działania zmian obciążeń o dużych wartościach. Można zatem określić zjawisko zmęczenia

shrinkage of 1-5%, 1-10% porosity, result in loosening of prostheses and production of remains, causing local inflammations and osteolysis [2-4].

Surgical cement in a patient's organism is subject to ageing, as a result of a long-term operation of a number of factors which lead to deterioration of its operational properties. Ageing results in irreversible structural changes in the surgical cement, such as cross-linking, oxidation, decrease of molecular weight and change in its chemical composition [5].

This paper attempts to evaluate the susceptibility of the surgical cement to ageing by the study of its mechanical characteristics, in the conditions of static and dynamic load. Ageing of the Biomet Plus surgical cement was performed by soaking the samples in Ringer's solution, at a temperature of 37°C and X-ray radiation. The evaluation enabled identifying the kind of mechanical changes proceeding in the bone cement in a patient's organism during motor activity, and also as a result of multiple X-rays of the artificial joint.

Material and research methodology

The material for the research was surgical cement of the manufacturer's name Biomet Plus, used in clinical practice to fix hip joint endoprostheses. Samples of the surgical cement were used in the study of basic mechanical properties and low-cycle fatigue tests. Samples for fatigue tests were fabricated by means of vacuum mixing, those for static bending by manual stirring, and samples for static compression tests were cut off from the heads of fatigue samples.

All samples were divided into three groups. The first group were soaked in Ringer's solution, at a temperature of 37°C, over a period of 5 weeks. The second group of samples were exposed to X-ray radiation in conditions corresponding to patients' X-rays. Those samples were also exposed to X-ray five times, at 1-day intervals (a total of 20 exposures for each sample) from a distance of 1 m. The following doses were applied: 10 times 75kV/25mAs and 10 times 77kV/32mAs. These are average conditions prescribed to perform X-ray images of hip joint after a total plastic endoprosthesis treatment. Between the samples under exposure, there was a 3 cm layer of water, put in a plastic bag to imitate the absorption of X rays by the human tissues. The third group of samples was preserved in their initial state, without being exposed to ageing. Studies of the basic mechanical properties were performed in compliance with ISO 5833.

The cylinder-shape samples of 12x6 mm dimensions were subjected to static compression test. The compression test with load velocity of 10 mm/min was performed using Instron 4469 device. The results obtained enabled determining compression strength R_c of surgical cement and elasticity modulus E_c during compression. A three-point bending test was performed on samples of 3.3x10x50 mm dimensions, with load velocity of 5mm/min, with 40 mm spacing of supports, using Instron 4469. Based on the results, bending strength R_g and elasticity modulus E_g during compression of surgical cement were obtained.

Also low-cycle fatigue tests of surgical cement Biomet Plus were carried out, since failure of the surgical cement takes place during motor activities of the human organism, as the effect of cyclic changes of high values of load. The fatigue of surgical cement can be therefore described as the fatigue within the range of a small number of cycles. The fatigue tests were conducted on a servo-hydraulic machine, MTS-810, with the regulation of deformation. An extension meter with a measurement base of 25 mm was used. The machine is equipped with a digital control system, TestSTAR II.

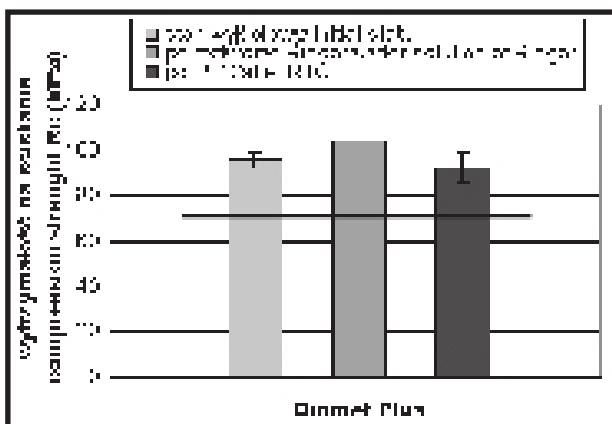
cementu kostnego jako zmęczenie w zakresie małej liczby cykli. Badania zmęczeniowe przeprowadzono na maszynie serwohydraulicznej MTS-810 przy sterowaniu odkształceniem. Wykorzystano ekstensometr o bazie pomiarowej 25 mm. Maszyna wyposażona jest w system cyfrowego sterowania Test STAR II. W celu zapewnienia dokładnego zbierania wartości siły i odkształcenia badania realizowane były przy wykorzystaniu programu TestWARE SX. Zmiany obciążenia zamodelowano cyklem trójkątnym o częstotliwości 0,25 Hz. Cykliczne obciążanie próbek realizowano w zakresie działania naprężeń rozciągających o wartościach zmieniających się od zera do 17 MPa. Do badań zastosowano próbki o przekroju kołowym i średnicy 10 mm.

Na podstawie uzyskanych wyników badań zmęczeniowych – wykresów zależności naprężenia od odkształcenia w postaci pętli histerezy, wyznaczono dla każdej pętli metodą siecznej dynamiczny moduł sprężystości E_d . Odczytane wartości dynamicznego modułu sprężystości posłużyły w dalszej kolejności do wyznaczenia jego przebiegu w funkcji liczby cykli zarejestrowanej do zniszczenia próbek. Na podstawie wykresów pętli histerezy opracowano także wykresy krzywych cyklicznego pełzania. Wykonano je poprzez odczyt odkształceń granicznych dla każdej pętli, wiążąc je zależnością w czasie. Dla tak uzyskanych krzywych pełzania wyznaczono z prostoliniowej części wykresu, czyli dla ustalonego etapu pełzania prędkość pełzania. Liniową zależność pomiędzy odkształceniem przy pełzaniu a czasem oszacowano metodą regresji.

Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki z prób statycznego ściskania i zginania próbek cementu pokazano na RYSUNKACH 1-4. Poziomą linią oznaczono zakres, powyżej którego powinna mieścić się dana wartość określonej właściwości mechanicznej zgodnie z normą ISO 5833. Według normy ISO 5833 wytrzymałość na zginanie powinna wynosić więcej niż 50 MPa. Moduł sprężystości na zginanie powinien być większy od 1800 MPa, a wytrzymałość na ściskanie większa od 70 MPa [6]. Na podstawie uzyskanych wyników badań widać, że wartości badanych właściwości mechanicznych mieszczą się w standardach określonych przez normę ISO 5833.

Na podstawie wykresu (RYS. 1) można stwierdzić, że cement Biomet Plus po starzeniu w środowisku roztworu Ringera ma wytrzymałość na ściskanie większą o 9% niż w stanie wyjściowym (wzrost z $R_c=95,87$ MPa do $R_c=104,05$ MPa). Natomiast po promieniowaniu rtg wytrzymałość



RYS. 1. Wytrzymałość na ściskanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.

FIG. 1. Compression strength of the Biomet Plus cement in its initial state and after ageing.

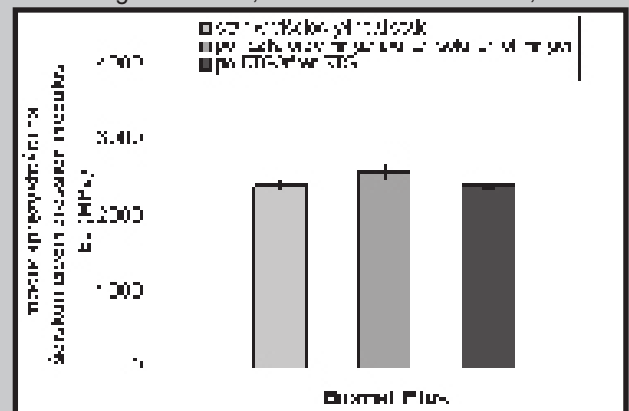
In order to ensure precise measurement of all values of force and deformation, the tests were carried out using the TestWARE SX software. A change of load was modelled with a triangular cycle of 0.25 Hz frequency. The cyclic load of the samples was carried out in the range of tensile stresses of values varying from 0 to 17 MPa. Samples with a circular section were used in the study, 10 mm in diameter.

Based on the results of fatigue tests obtained, that is, diagrams illustrating dependence of stress on deformation in a form of hysteresis loop, the dynamic elasticity modulus E_d was determined for each loop, using secant method. The values identified of the dynamic elasticity modulus were used further on to determine its course, as a function of the number of cycles recorded, used for destruction of samples. Based on the diagrams of hysteresis loop, also the curves of cyclic creep were elaborated. They were obtained by the reading of threshold deformations for each loop, connecting them with time dependency. For the creep curves obtained, the creep rate was determined based on the rectilinear part of the diagram, that is, the creep rate for the prescribed stage of creep. The linear dependency between creep deformation and time was estimated using the regression method.

Results and discussion

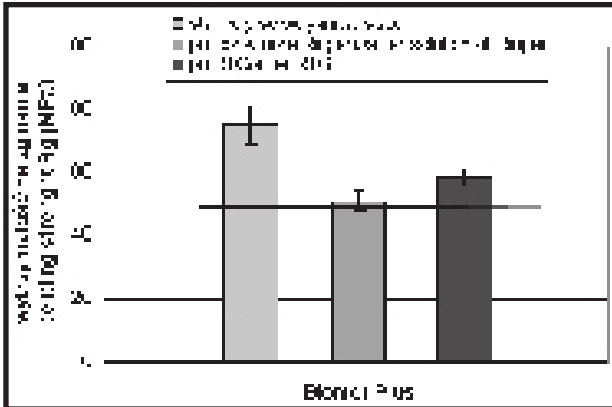
The results obtained from static compression tests and bending of the cement are shown in FIGURES 1-4. The horizontal line illustrates the range above which a given value of a particular mechanical property should fall within in compliance with ISO 5833. According to ISO 5833, bending strength should exceed 50 MPa. The modulus of bending elasticity should be higher than 1800 MPa, while compression strength should exceed 70 MPa [6]. The research results revealed that the values of mechanical properties investigated are within the standards specified by ISO 5833.

Based on the diagram (FIG. 1), it can be stated that compression strength of the Biomet Plus cement after ageing in Ringer's solution is higher than 9% relative to its initial state (an increase from $R_c=95,87$ MPa to $R_c=104,05$ MPa). However, after X-ray radiation, its compression strength decreases by 4% (from $R_c=95,87$ MPa to $R_c=92,35$ MPa), which proves the material's higher brittleness than after soaking in Ringer's solution and in its initial state. Probably, the monomer released from the material under the influence of X-ray radiation evaporated, causing brittleness of the surgical cement, while a wet environment, such as

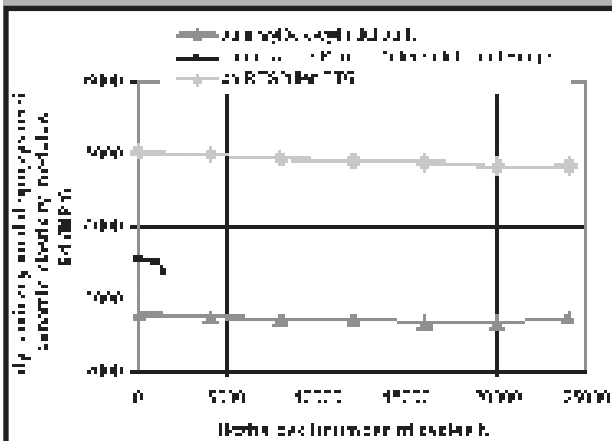


RYS. 2. Moduł sprężystości na ściskanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.

FIG. 2. Modulus of compression elasticity of surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.



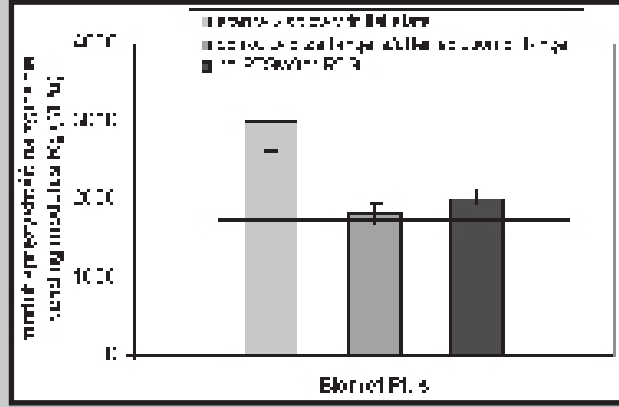
RYS.3. Wytrzymałość na zginanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.
FIG. 3. Bending strength of surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.



RYS. 5. Dynamiczny moduł sprężystości w funkcji liczby cykli dla cementu Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.
FIG. 5. Dynamic elasticity modulus as a function of number of cycles for the Biomet Plus surgical cement in its initial state and after ageing.

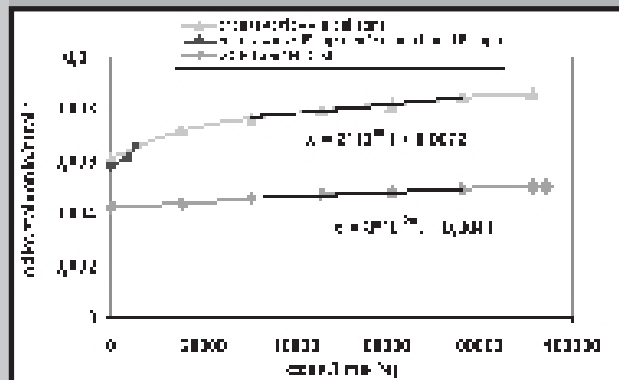
ta uległa obniżeniu o 4% (z $R_c=95,87$ MPa do $R_c=92,35$ MPa), co świadczy o tym, iż materiał był bardziej kruchy, niż po moczeniu w roztworze Ringera i w stanie wyjściowym. Prawdopodobnie monomer, który wydzieliał się w materiale pod wpływem działania promieniowania uległ odparowaniu powodując, iż cement kostny stał się kruchy. Natomiast środowisko wodne (roztwór Ringera) wywołało efekt uplastycznienia. Wang [7] stwierdził, że większa ilość monomeru wydzielła się w przypadku próbek przechowywanych w środowisku wodnym. Wiąże się to albo z procesem jego wyplukiwania albo z zachodzeniem dalszego procesu polimeryzacji. Wzrost wytrzymałości na ściskanie cementu kostnego po starzeniu w środowisku wodnym, jakim była woda potwierdził Wang [7] stwierdzając, iż wzrost wytrzymałości R_c spowodowany był uwalnianiem monomeru działającego jak plastyfikator. Moduł sprężystości na ściskanie (RYS. 2) dla cementu Biomet Plus nieznacznie, bo o 7% wzrósł po moczeniu w roztworze Ringera (z $E_c=2399,2$ MPa do $E_c=2573,5$ MPa), natomiast po promieniowaniu rtg pozostał prawie bez zmian (wzrost o 0,08% z $E_c=2399,2$ MPa do $E_c=2401,5$ MPa). Wynika z tego, że wpływ tych środowisk starzących na moduł sprężystości na ściskanie jest znikomy.

Z RYS. 3 widać, że wytrzymałość na zginanie dla cementu Biomet Plus zmalała po promieniowaniu rtg o 23% (z $R_g=75,36$ MPa do $R_g=58,63$ MPa) a po moczeniu w roztworze Ringera o 32% (z $R_g=75,36$ MPa do $R_g=51,16$



RYS. 4. Moduł sprężystości na zginanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.

FIG. 4. Modulus of bending elasticity of surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.



RYS. 6. Krzywe cyklicznego pełzania dla cementu Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.
FIG. 6. Cyclic creep curves for surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.

Ringer's solution, resulted in plasticization. Wang [7] affirmed that a greater amount of monomer is released in the case of samples stored in a wet environment. That is either connected with the process of its rinsing out or with further process of polymerization. An increase of compression strength of the surgical cement after ageing in a wet environment (water) was confirmed by Wang [7] stating that an increase in strength R_c was brought about by the monomer released, having an effect of a plastifier. The modulus of compression elasticity (FIG. 2) for the Biomet Plus cement increased slightly, by 7%, after soaking in Ringer's solution (from $E_c=2399.2$ MPa to $E_c=2573.5$ MPa), whereas after X-ray radiation it remained almost unchanged (an increase by 0.08%, from $E_c=2399.2$ MPa to $E_c=2401.5$ MPa). It results from the above that the influence of the ageing environments on the modulus of compression elasticity is scarce.

FIG. 3. illustrates that after X-ray radiation, bending strength for cement Biomet Plus decreased by 23% (from $R_g=75.36$ MPa to $R_g=58.63$ MPa), while after soaking in Ringer's solution – by 32% (from $R_g=75.36$ MPa to $R_g=51.16$ MPa) relative to the initial state of the material. The value of bending strength of the surgical cement soaked for a week's time at a temperature of 37°C, which decreased by 13%, has been confirmed in Liu's paper [8]. Kudoh [9] has confirmed a decreased bending strength under the influence of proton and radiation. Irrespective of the type of radiation, after the exposure of PMMA cement, disintegration of the polymer chain occurs. The result of the disintegration is a decrease in molecular mass and occurrence of the products of disintegration which include monomer, hydrogen, carbon dioxide,

MPa) w stosunku do materiału w stanie wyjściowym. Spadek wytrzymałości na zginanie o 13% cementu kostnego moczowego przez okres tygodnia w temperaturze 37°C potwierdził w swojej pracy Liu [8]. Spadek wytrzymałości na zginanie pod wpływem działania promieniowania protonowego i γ potwierdził Kudoh [9]. Bez względu na rodzaj działającego promieniowania po naświetlaniu cementu PMMA następuje rozpad łańcucha polimerowego. W wyniku rozpadu łańcucha następuje spadek masy cząsteczkowej oraz powstają produkty rozpadu zawierające monomer, wodór, dwutlenek węgla, metan i propan [10-11]. Moduł sprężystości na zginanie dla cementu Biomet Plus po promieniowaniu rtg zmniejszył się o 33% (z $E_g=3018,65$ MPa do $E_g=2029,16$ MPa) a po moczeniu w roztworze Ringera o 40% (z $E_g=3018,65$ MPa do $E_g=1810,2$ MPa) (RYS. 4). W pracy [12] stwierdzono, iż absorpcja wody powoduje obniżenie modułu sprężystości na zginanie zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze organizmu. Oznacza to, iż po starzeniu nastąpił wzrost plastyczności cementu w wyniku wydzielającego się monomeru. Liu [8] w swojej pracy stwierdził również spadek wartości modułu sprężystości na zginanie o 52% po moczeniu próbek w wodzie o temperaturze 37°C w porównaniu do temperatury pokojowej.

Na podstawie wykresu przebiegu zmiany dynamicznego modułu sprężystości w funkcji liczby cykli (RYS. 5) dla cementu kostnego Biomet Plus można stwierdzić, iż największą wartość modułu dynamicznego posiadał cement po naświetlaniu promieniowaniem rentgenowskim a najmniejszą w stanie wyjściowym. Zatem promieniowanie rtg ograniczyło odkształcalność tego cementu, jak również spowodowało, iż cement ten stał się kruchy, co potwierdza się na wykresie krzywych pełzania (RYS. 6-7). Z kolei cement kostny po moczeniu w roztworze Ringera wykazuje wyższą wartość dynamicznego modułu sprężystości w porównaniu do cementu w stanie wyjściowym, ale niższą niż po promieniowaniu rtg. W związku z tym widać, że środowisko starzejące, jakim był roztwór Ringera również ograniczyło odkształcalność tego cementu w warunkach obciążeń zmiennych.

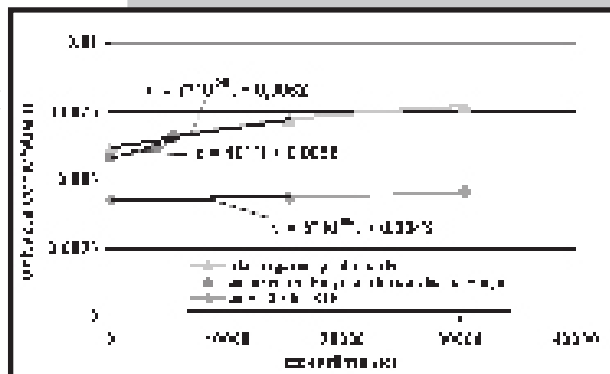
Na RYS. 6 przedstawiono krzywe cyklicznego pełzania cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu w środowisku roztworu Ringera, jak i po naświetlaniu promieniowaniem rtg. Dla krzywej cyklicznego pełzania cementu w stanie wyjściowym oraz po promieniowaniu rtg obliczono szybkość, z jaką badany cement pełzał. Szybkość pełzania wyznaczono dla prostoliniowej części wykresu. Na RYS. 7 przedstawiono te same krzywe cyklicznego pełzania, ale z wyznaczonymi prędkościami pełzania w początkowym etapie. Dzięki temu możliwe było porównanie prędkości pełzania dla wszystkich cementów. Na tej podstawie można stwierdzić, iż w początkowym etapie pełzania cement kostny Biomet Plus pełzał wolniej po naświetlaniu promieniowaniem rtg w stosunku do cementu w stanie wyjściowym. Cement po starzeniu w roztworze Ringera pełzał szybciej. Zatem starzenie cementu kostnego poprzez naświetlanie promieniami rtg ograniczyło zdolność do cyklicznego odkształcania się tego materiału, a tym samym ograniczyło jego właściwości lepkosprężyste. Zgodnie z literaturą [7-8], po starzeniu materiału w środowisku mokrym, wzrastają właściwości lepkosprężyste oraz w temperaturze organizmu obserwuje się wyższą szybkość pełzania cementu kostnego niż w temperaturze pokojowej. Uzyskane zatem w pracy wyniki badań cyklicznego pełzania cementu są zgodne z tendencjami zmian procesu pełzania cementu po starzeniu prezentowanymi w literaturze.

methane and propane [10-11]. The modulus of bending elasticity for the Biomet Plus cement decreased by 33% after X-ray radiation (from $E_g=3018.65$ MPa to $E_g=2029.16$ MPa) and by 40% after soaking in Ringer's solution (from $E_g=3018.65$ MPa to $E_g=1810.2$ MPa) (FIG. 4). It was found in paper [12] that an absorption of a wet environment causes a decrease of the modulus of bending elasticity in both room temperature and temperature of a human organism. It means that the plasticity of cement increased after ageing as a result of the monomer released. Liu [8] also identified a decrease of the modulus of bending elasticity by 52% after soaking the samples in water at a temperature of 37°C, in comparison with room temperature.

On the basis of the diagram illustrating the course of change of the dynamic elasticity modulus as a function of number of cycles (FIG. 5) for the Biomet Plus surgical cement, it can be assumed that the surgical cement after X-ray radiation had the highest value of the dynamic modulus, the lowest being that in its initial state. Therefore, X-ray radiation reduced deformability of the cement and caused its brittleness, which is confirmed in the diagram reflecting creep curves (FIG. 6-7). Surgical cement after soaking in Ringer's solution demonstrates a higher value of the dynamic elasticity modulus when compared to the cement in its initial state, which is lower after X-ray radiation. Therefore, the ageing environment, such as Ringer's solution in the study discussed, also reduced the deformability of the cement in the conditions of variable load.

FIG. 6. presents the curves of cyclic creep for the Biomet Plus surgical cement in its initial state, after ageing in Ringer's solution and after X-ray radiation. For the cyclic creep curve of the cement in its initial state and after X-ray radiation, its creep rate was calculated. The creep rate was determined for the rectilinear part of the diagram. FIG. 7 shows the same curves of cyclic creep, but with the creep rates determined at the initial stage. It was therefore possible to compare the creep rates for all cements. It can be therefore concluded that the creep rate of the Biomet Plus surgical cement was lower than after X-ray radiation relative to the cement in its initial state. After ageing in Ringer's solution, the creep rate of the cement was higher. Therefore, the ageing of surgical cement by means of X-ray radiation reduced its capability of cyclic deformation, and thus limited its viscoelastic properties. As quoted in the literature [7-8], after ageing of the material in a wet environment, its viscoelastic properties enhance, while a higher creep rate of the surgical cement is observed in the temperature of a human organism than in room temperature.

The results of cyclic creep of the cement obtained in this study are therefore in accordance with the tendencies of changes of the creep process of cement after ageing, presented in the literature.



RYS. 7. Krzywe cyklicznego pełzania dla cementu Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu z wyznaczonymi prędkościami pełzania w początkowym etapie.

FIG. 7. Cyclic creep curves for the Biomet Plus surgical cement in its initial state and after ageing with creep rates determined at the initial stage.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań statycznych stwierdzono, iż wszystkie badane właściwości mechaniczne cementu kostnego Biomet Plus zarówno w stanie wyjściowym jak i po starzeniu mieszczą się w standardach określonych w normie ISO 5833. W wyniku starzenia cementu kostnego w roztworze Ringera i po naświetlaniu promieniowaniem rtg nastąpiło:

- zmniejszenie wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości na zginanie,
- zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po promieniowaniu rtg,
- wzrost wytrzymałości na ściskanie po moczeniu w roztworze Ringera,
- wzrost modułu sprężystości na ściskanie po moczeniu w roztworze Ringera.

Przeprowadzone badania zmęczeniowe niskocyklowe polimerowego cementu kostnego wykazały:

- ograniczenie skłonności cementu do cyklicznego pełzania po promieniowaniu rtg,
- wzrost szybkości cyklicznego pełzania cementu w warunkach podwyższonej temperatury (organizmu) i w środowisku mokrym (roztwór Ringera),
- wzrost dynamicznego modułu sprężystości cementu w wyniku procesów starzenia.

Conclusions

On the basis of the static tests performed it was found that all the investigated mechanical properties of the Biomet Plus surgical cement, both in its initial state and after ageing, are within the standards specified by ISO 5833. Ageing of the surgical cement in Ringer's solution and after X-ray radiation resulted in:

- decreased bending strength and the modulus of bending elasticity,
- decreased compression strength after X-ray radiation,
- increased compression strength after soaking in Ringer's solution,
- increased modulus of compression elasticity after soaking in Ringer's solution.

The low-cycle fatigue tests of the polymer surgical cement revealed:

- reduced susceptibility of the cement to cyclic creep after X-ray radiation,
- increased cyclic creep rate of the cement in the conditions of an increased temperature (of the organism) and in a wet environment (Ringer's solution),
- increased dynamic elasticity modulus of the cement as a result of the processes of ageing.

Piśmiennictwo

- [1] Stolk J., Verdonshot N., Murphy B., Prendergast P., Huiskes R.: Finite element simulation of anisotropic damage accumulation and creep in acrylic bone cement. *Engineering Fracture Mechanics* 2004, 71:513-528.
- [2] Walker G., Daly C., Dunne N., Orr J.: Liquid monomer-powder particle interaction in acrylic bone cement. *Chemical Engineering Journal* 2008, 139: 498-494.
- [3] Graham J., Priutt L., Ries M., Gaundiah M.: Fracture and fatigue properties of acrylic bone cement. *The Journal of Arthroplasty* 2000, 15:1028-1035.
- [4] Dunne N., Orr J., Mushipe M., Eveleigh R.: The relationship between porosity and characteristic of bone cements. *Biomaterials* 2003, 24:239-245.
- [5] Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 2000.
- [6] Norma ISO 5833: Implants for surgery – Acrylic resin cements, 2002.

References

- [7] Wang C., Pilliar R.: Fracture toughness of acrylic bone cements. *Journal of Materials Science* 1989, 24: 3725-3738.
- [8] Liu C., Green M., Watkins N., Baker D., McCaskie A.: Dynamic creep and mechanical characteristics of SmartSet GHV bone cement. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2005, 16: 153-160.
- [9] Kudoh H., Sasuga T., Saguchi T., Katsumura Y.: High energy ion irradiation effects on polymer materials: Proton irradiation effects on PMMA and GFRP. *Polymer* 1996, 37: 4663-4665.
- [10] Hughes K., Ries M., Pruitt L.: Structural degradation of acrylic bone cements due to in vivo and simulated aging. *J. Biomed. Mater. Res.* 2003, 65A: 26-135.
- [11] Tatro S., Baker G., Bisht K., Harmon J.: A MALDI, TGA, TG/MS, and DEA study of the irradiation effects on PMMA. *Polymer* 2003, 44: 167-176.
- [12] Lewis G.: Properties of acrylic bone cements: State of the Art. *Review. J. Biomed. Mater. Res.* 1997, 38: 155-182.