

TENACIDAD DE FRACTURA DE CEMENTOS OSEOS

Vila, M.M., Silvestre, A., Planell, J.A.

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
E.T.S. Ingenieros Industriales de Barcelona. Univ. Politec. de Cataluña
Avda. Diagonal 647, -08028-BARCELONA

Resumen.- La necesidad de mejorar las propiedades mecánicas de los cementos óseos acrílicos utilizados para la fijación de prótesis ortopédicas al hueso es un hecho demostrado clínicamente. En el presente trabajo se estudia el efecto que produce la adición de un copolímero elastomérico a la matriz de un cemento óseo convencional y en especial su influencia sobre la tenacidad a fractura. Se han preparado diversos materiales con diferentes fracciones de volumen de segunda fase. Se ha demostrado que la adición del copolímero elastomérico produce un sustancial aumento de la deformación a rotura en el ensayo de tracción así como una mejora de la tenacidad a fractura. A partir de un 10% de segunda fase la grieta en una probeta C.T. se propaga de forma estable siendo el mecanismo de descohesión de partículas de PMMA y de desgarro dúctil de la matriz el que controla el avance de la misma.

Abstract.- It is well known from clinical experience that there is a need to enhance the mechanical properties of acrylic bone cements used to stabilize orthopaedic prostheses to bone. The effect of adding rubbery copolymer to a conventional bone cement matrix is studied in the present investigation and specially the influence on the fracture toughness. Several materials with different second phase volume fractions have been prepared. It has been shown that fracture toughness as well as strain to fracture in a tensile test increase substantially by increasing the volume fraction of the elastomeric copolymer. The crack propagation in C.T. specimens becomes stable over a 10% second phase volume fraction. The mechanism which controls crack propagation is the decohesion between PMMA particles and the ductile tearing of the matrix.

1. INTRODUCCION

Uno de los métodos empleados en cirugía ortopédica para la fijación de prótesis al hueso consiste en utilizar un cemento óseo. Esta técnica ha gozado de gran aceptación a lo largo de los últimos veinticinco años, estando bien estudiada y descrita (1). Su éxito clínico se debe en parte a que no conlleva grandes problemas en la técnica quirúrgica al tiempo que la recuperación del paciente acostumbra a ser bastante rápida y sin demasiadas complicaciones. Los cementos óseos comunmente utilizados son polímeros acrílicos basados en polimetilmetacrilato (PMMA) y se encuentran bien descritos en la literatura (1,2).

Sin embargo, el método no está exento de problemas. Sin duda el mayor de todos ellos reside en la tasa demasiado elevada de aflojamientos a medio y largo plazo que obligan a efectuar operaciones de recambio de prótesis. Este problema está bien documentado (3-5) y en general parece demostrarse que es el fallo mecánico del cemento óseo, el principal responsable del fallo aunque

la técnica del cirujano puede tener también una influencia decisiva (6). Aunque en general, el fallo del cemento óseo se inicia en las intercaras prótesis-cemento ó cemento-hueso, parece indudable que la mejora de las características mecánicas del mismo y en especial de su tenacidad a fractura ayudaría a impedir su rotura y en concreto el aflojamiento de la prótesis.

Las técnicas empleadas hasta la fecha para mejorar las propiedades mecánicas del material han consistido fundamentalmente en reforzar el cemento óseo mediante fibras de carbono (7-9) ó mediante partículas de hidroxapatita (10). En ambos casos se consigue un aumento considerable del módulo elástico aunque no de la tenacidad a fractura. Más aún, parece que el hecho de reforzar con fibras afecta negativamente a la distribución de cargas desde la prótesis al hueso (8). El éxito reciente, alcanzado al mejorar sensiblemente la tenacidad a fractura del PMMA industrial mediante partículas elastoméricas (11-14), ha llevado a pensar que este mismo principio podría ser aplicado al caso de los cementos óseos acrí-

licos. De hecho ha aparecido ya en la literatura el primer trabajo en esta dirección (15), aunque el material empleado en este caso aprovecha el material empleado industrialmente y se aleja en cierto modo de los métodos que se utilizan en el quirófano.

El presente trabajo pretende estudiar el aumento de tenacidad que puede alcanzarse al modificar un cemento óseo convencional mediante partículas elastoméricas, en orden a evaluar sus posibilidades como nuevo biomaterial para la fijación de implantes quirúrgicos al hueso.

2. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL

El cemento óseo Rostal utilizado en el presente trabajo ha sido gentilmente cedido por Industrias Quirúrgicas de Levante S.A. Las partículas utilizadas para el refuerzo fueron adquiridas comercialmente y consisten en un copolímero termoplástico basado en butadieno junto con radicales acrílico y estirénico.

La técnica de preparación ha pretendido respetar y seguir el método que se lleva a cabo en el quirófano con los cementos óseos convencionales. Dicho método consiste en mezclar los 40 grs. del contenido de una bolsa estéril formado fundamentalmente de PMMA en polvo con los 20 ml del contenido de una ampolla consistente básicamente en monómero metilmetacrilato. Esta mezcla se bate lentamente hasta obtener una masa pastosa que puede inyectarse en la cavidad ósea. La reacción de polimerización produce el fraguado del cemento acompañado de una fuerte exotermia del orden de unos 90°C. La relación de peso de polvo en gramos a volumen de monómero en ml debe ser de 2:1 puesto que se alcanza así la mínima liberación de monómero al tejido circundante durante el fraguado (2). Así, en el presente trabajo se ha incrementado siempre el volumen de monómero en una cantidad equivalente a la mitad del peso de partículas elastoméricas añadidas al material de partida. Las partículas del copolímero se han disuelto en el monómero de metilmetacrilato antes de proceder a la mezcla de éste con el polvo de PMMA, dado el superior tamaño de las primeras en relación a las segundas. Se han elaborado cementos modificados que contienen 0,5,10,15,20 y 25% de segunda fase en volumen. No se ha preparado material con contenido igual ó superior al 30% de segunda fase por el difícil proceso de mezcla que ello entraña ya que tales contenidos comienzan a dificultar la obtención de una mezcla homogénea.

Con la mezcla en estado pastoso se moldearon probetas para ensayos de tracción y de compresión así como de tipo C.T. para medir la tenacidad a fractura del material. Las probetas en el interior de los moldes de acero inoxidable estuvieron sujetas a una tensión compresiva durante el fraguado tal como indica la norma ASTM F451-76 para las probetas de compresión.

Todos los ensayos se realizaron en una máquina Instron electromecánica. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1mm/min, utilizándose un extensómetro para medir la deformación de las probetas. Los ensayos de compresión se realizaron a una velocidad de avance del cabezal de

5mm/min.

Las probetas C.T. se mecanizaron a partir de las planchas moldeadas hasta obtener las dimensiones mostradas en la Fig. 1.

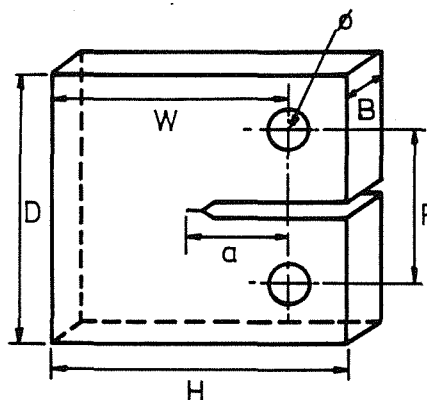


Fig. 1. Dimensiones de las probetas C.T. B=6mm, W=23mm, a=11.35mm, P=16.66mm, H=28.75mm, D=27.6mm, Ø=5.75mm.

En la punta de la entalla mecanizada se produjo una grieta aguda mediante un bisturí, siguiendo el procedimiento utilizado en este tipo de materiales (15,16). El espesor B de la probeta se escogió de tal manera que corresponde al doble del mínimo necesario para obtener condiciones de deformación plana en la punta de la grieta de un cemento óseo convencional. Aunque la adición de una segunda fase elastomérica podría llevar a perder dichas condiciones de deformación plana en algunos de los nuevos materiales, se desechó la idea de moldear probetas más gruesas debido a la exotermia de polimerización y a la dificultad que presenta el trabajado del material en estado pastoso para obtener secciones gruesas.

El factor de intensidad de tensiones utilizado (15,17) se calculó a partir de:

$$K_I = \frac{P Y}{B W^{3/2}} \quad (1)$$

donde P es la carga a la cual se empieza a propagar la grieta, B es el espesor de la probeta, W es la anchura de la misma e Y es un factor geométrico dado por:

$$Y = 29.6 \left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} - 185.5 \left(\frac{a}{W}\right)^{3/2} + 655.7 \left(\frac{a}{W}\right)^{5/2} - 1017 \left(\frac{a}{W}\right)^{7/2} + 638.9 \left(\frac{a}{W}\right)^{9/2} \quad (2)$$

Para la determinación de K_{Ic} en cada material se siguió el procedimiento establecido en la norma ASTM E399-83. Se calculó además la relación de resistencia R_{sc} para probetas C.T. tal como indica dicha norma, de acuerdo con la expresión:

$$R_{sc} = \frac{2 P_{max} (2W+a)}{B (W-a)^2 \sigma_y} \quad (3)$$

donde P_{max} es la fuerza máxima obtenida en el ensayo y σ_y es el límite elástico a tracción.

Se midió además la velocidad de propagación de la grieta mediante un catetómetro. Aunque el método es aproximado, la obtención de un valor de velo-

TABLA I. Propiedades Mecánicas de los cementos óseos

MATERIAL	E_t (GPa)	σ_e (MPa)	σ_t (MPa)	ϵ (%)	E_c (GPa)	σ_c (MPa)
0%	2.64 (0.09)	43.8 (2.2)	43.8 (2.2)	1.9 (0.5)	3.56 (0.44)	87.9 (7.2)
5%	2.48 (0.06)	39.0 (3.7)	42.0 (1.2)	2.1 (0.6)	3.48 (0.68)	82.2 (5.2)
10%	2.31 (0.05)	32.9 (1.9)	38.8 (5.1)	2.8 (0.8)	3.61 (0.61)	78.3 (3.9)
15%	1.78 (0.10)	27.8 (0.2)	34.2 (2.2)	2.9 (0.2)	2.78 (0.34)	76.3 (4.8)
20%	1.26 (0.04)	25.8 (2.4)	28.8 (3.4)	3.6 (0.8)	2.57 (0.45)	49.9 (4.7)
25%	1.27 (0.10)	25.6 (0.5)	28.4 (0.6)	3.7 (0.3)	2.19 (0.50)	41.8 (2.7)

idad media aporta información relevante respecto del proceso de fractura del material.

Finalmente, las superficies de fractura de las probetas C.T. se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido.

3. RESULTADOS

3.1 Ensayos de tracción y de compresión

En la Tabla I se exponen los resultados obtenidos de los ensayos de tracción y de compresión para las diferentes fracciones de volumen de segunda fase elastomérica. El 0% corresponde al cemento Rostal convencional. Para cada fracción de volumen se dan los valores obtenidos para el módulo elástico a tracción E_t , el límite elástico σ_e , la resistencia a tracción σ_t , la deformación a rotura ϵ , el módulo elástico a compresión E_c y la resistencia a compresión σ_c . Entre paréntesis se da la desviación estándar de cada valor.

Cabe señalar que, como era de esperar, la adición de una segunda fase elastomérica produce una disminución del módulo elástico, del límite elástico y de la resistencia, mientras que aumenta la elongación a rotura. La Fig. 2 pone de manifiesto la variación del módulo elástico a tracción, observándose un acusado descenso del mismo por encima del 10% de segunda fase. La Fig. 3 muestra la disminución de la resistencia a tracción y el aumento de la deformación a rotura. En este caso la variación parece ser más lineal. Cabe destacar aquí la pobre ductilidad del material que con un 25% de segunda fase no supera el 4% de deformación a rotura a pesar del aumento que ello supone en casi un 100% respecto de la correspondiente al cemento óseo convencional.

Puede notarse que tanto el módulo como la resistencia a compresión son sensiblemente superiores a los obtenidos a tracción. Este hecho está bien documentado en el caso de los cementos óseos convencionales (18) y en general en los polímeros (19). Puesto que no existen otras referencias

relativas a cementos óseos con la matriz reforzada con una segunda fase elastomérica como la em-

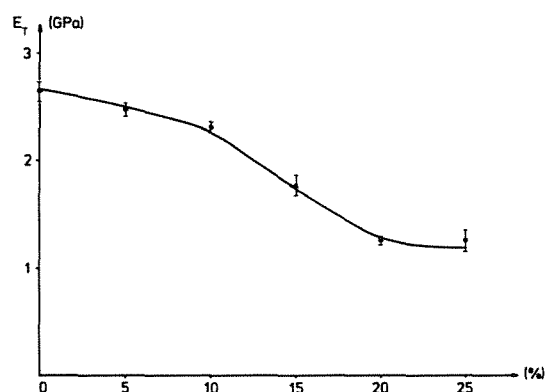


Fig. 2. Efecto de la adición del copolímero elastomérico sobre el módulo elástico a tracción.

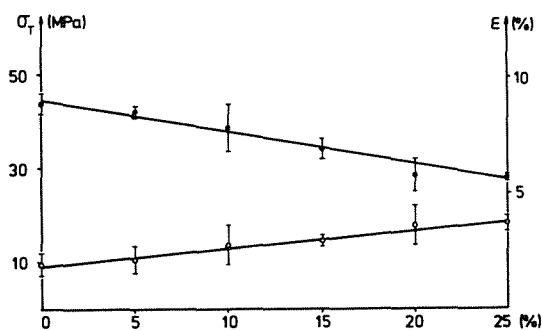


Fig. 3. Efecto de la adición de copolímero elastomérico sobre la resistencia a tracción, σ_t (•) y sobre la deformación a rotura ϵ (◊).

pleada aquí, no es posible realizar comparaciones. Sin embargo, en el caso del cemento convencional, los resultados son muy parecidos a los que se en-

cuentran en la literatura (18).

3.2 Tenacidad a fractura y fractografía

Al realizar los ensayos con las probetas C.T. mostradas en la Fig. 1, se hizo patente que para los materiales con contenidos de segunda fase iguales ó superiores al 10% se producía propagación estable de la grieta. Este proceso iba acompañado de un emblanquecimiento general en la región próxima a la punta de la misma. Este cambio de color puede explicarse mediante los procesos de crazing y de shear yielding responsables del comportamiento dúctil en los polímeros. La observación a simple vista de las superficies de fractura, así como la medición de la velocidad de propagación de la grieta, demostraron que para los materiales con un 5% y con un 10% de segunda fase, la etapa inicial de propagación era estable, pasando a ser catastrófica de forma inmediata en el primer caso (menos de 1 mm), y al cabo de cierto tiempo (3 mm) en el segundo. Para cantidades superiores la propagación era estable hasta la rotura final de la probeta.

Todo ello se traducía de forma clara en la curva de carga-alargamiento que se obtenía de la máquina de ensayos. Al pretender aplicar la norma, ASTM E 399-83 para el cálculo de K_{IC} , se comprobó que las curvas obtenidas eran de tipo I y que la relación entre la carga máxima y la carga obtenida al trazar una secante de pendiente un 5% inferior a la región lineal de la curva era superior a 1.10 para los materiales conteniendo una proporción igual ó superior al 10% de segunda fase. En consecuencia, se pasó a calcular R_{SC} , la relación de resistencia, tal como indica la norma. Asimismo se ha calculado $K_{I_{max}}$ que es sin duda un valor superior al K_{IC} del material en cuestión. La Tabla II ofrece un resumen de los resultados obtenidos. En ella se expresan, para cada fracción de volumen de segunda fase los valores medidos de la tenacidad a fractura K_{IC} , el factor de intensidad de tensiones máximo, $K_{I_{max}}$, la

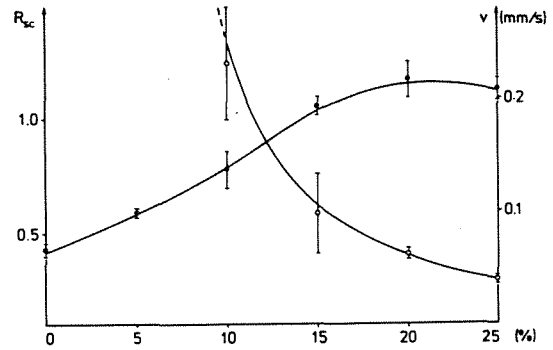


Fig. 4. Efecto de la adición de copolímero elastomérico sobre la relación de resistencia R_{SC} (●) y sobre la velocidad media de propagación de la grieta v (○).

relación de resistencia R_{SC} y la velocidad media de propagación de la grieta. Entre paréntesis se expresa la desviación estándar de cada determinación.

Como puede observarse, K_{IC} sólo se ha podido determinar correctamente para el cemento óseo convencional y para el modificado con un 5% de segunda fase. Cabe destacar el aumento de $K_{I_{max}}$ y de R_{SC} con el contenido de segunda fase hasta alcanzar el 20% para descender de nuevo al llegar al 25%. Este es un hecho conocido en numerosos composites para los cuales, por encima de un determinado valor de segunda fase la tenacidad disminuye. Finalmente, la velocidad media de propagación de la grieta, no se ha podido determinar ni para el cemento convencional ni para el que contiene un 5% de copolímero con radical elastomérico. En estos materiales, la propagación era inestable prácticamente desde el principio. Para el material con un 10% de segunda fase la propagación, a lo largo de los 3 mm iniciales, era estable para pasar a ser catastrófica a continuación.

TABLA II. Tenacidad a fractura, K_{IC} , Factor de intensidad de tensiones máximo, $K_{I_{max}}$, Relación de resistencia, R_{SC} y velocidad media de propagación de la grieta v , para los distintos cementos óseos.

MATERIAL	K_{IC} (MPam ^{3/2})	$K_{I_{max}}$ (MPam ^{3/2})	R_{SC}	v (mm s ⁻¹)
0%	1.39 (0.13)	1.39 (0.13)	0.43 (0.03)	-
5%	1.70 (0.06)	1.70 (0.06)	0.59 (0.02)	-
10%	-	1.89 (0.21)	0.78 (0.08)	0.230 (0.050)
15%	-	2.17 (0.07)	1.06 (0.04)	0.097 (0.035)
20%	-	2.24 (0.15)	1.18 (0.08)	0.062 (0.005)
25%	-	2.15 (0.09)	1.14 (0.05)	0.039 (0.004)

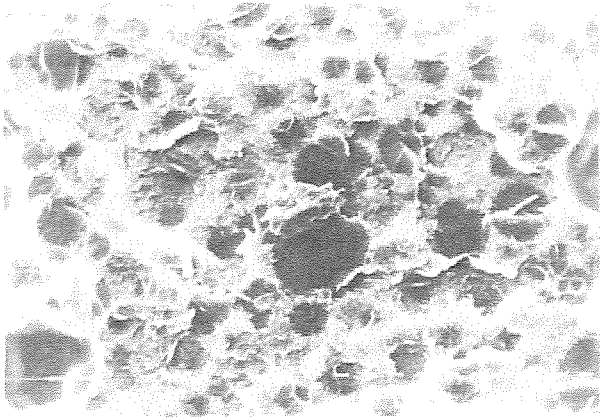


FIG. 5. Micrografía de la superficie de fractura del cemento óseo convencional. Corresponde a la propagación inestable de la grieta que ha avanzado de izquierda a derecha. Cada trazo blanco representa $10 \mu\text{m}$.

Para el resto de materiales la propagación fué estable todo el tiempo, lo que permitió medir una velocidad media. Se observa que dicha velocidad disminuye de forma progresiva. La Fig. 4 pone de manifiesto el comportamiento de R_{SC} y de v con la fracción de volumen de copolímero elastomérico.

El estudio fractográfico llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido puso de relieve un mecanismo diferente en el caso de propagación catastrófica de la grieta en relación a la propagación estable. Las Figs. 5 y 6 muestran el aspecto de la superficie de fractura cerca de la entalla inicial. Se observa un avance relativamente plano. La grieta en su progresión ha cortado las partículas de PMMA del polvo inicial constitutivo del cemento óseo. No se observa descohesión entre partículas y matriz. La Fig. 6 muestra un detalle de dos partículas seccionadas por la grieta. La matriz de monómero polimerizado no se presenta severamente deformada.

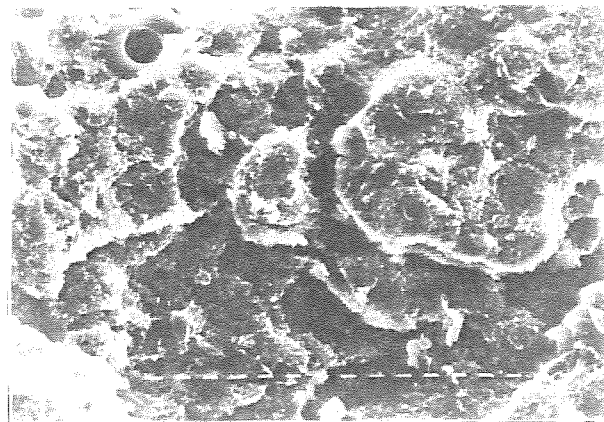


FIG. 7. Micrografía de la superficie de fractura del cemento que contiene un 5% de segunda fase. Corresponde a la región inicial de propagación estable. La grieta ha avanzado de arriba a abajo. Cada trazo blanco representa $10 \mu\text{m}$.

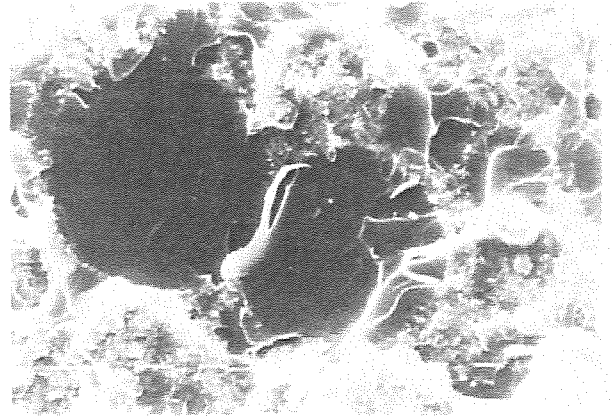


FIG. 6. Detalle de partículas de PMMA partidas de forma frágil en el avance inestable de la grieta que ha tenido lugar de arriba a abajo. Cada trazo blanco representa $10 \mu\text{m}$.

Las Figs. 7 y 8 muestran el aspecto de la superficie de fractura en regiones de propagación estable y de propagación catastrófica respectivamente de una probeta conteniendo el 5% de segunda fase. En la Fig. 7 se observa como la grieta no tiende a avanzar plana y se empiezan a observar descohesiones partícula-matriz. En la Fig. 8 se observa un detalle similar al presentado para las probetas de cemento óseo convencional.

Al aumentar la fracción de volumen de copolímero elastomérico al 10%, la fractura parece ya tener lugar siguiendo la morfología de las partículas de PMMA, tal como muestran las Figs. 9 y 10. Puede observarse como el mecanismo de descohesión entre bolas y matriz empieza a ser dominante y en el detalle de la Fig. 10 se aprecia ya una matriz severamente deformada.

Finalmente, para un 25% de segunda fase se observa claramente como la fractura se ha producido por descohesión entre partículas con rotura por

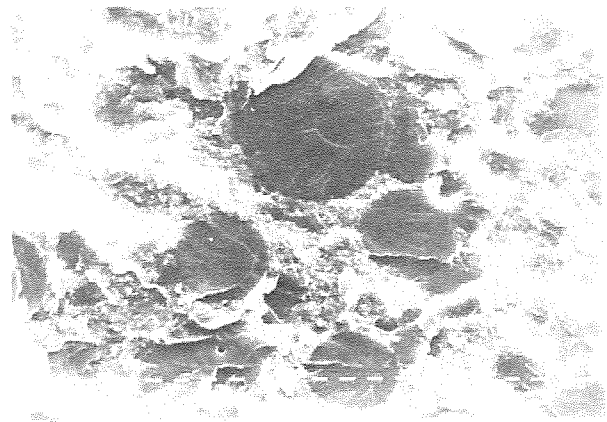


FIG. 8. Detalle de partículas de PMMA seccionadas de forma frágil en la propagación inestable de la grieta para el cemento que contiene un 5% de segunda fase. La grieta ha avanzado de arriba a abajo. Cada trazo blanco representa $10 \mu\text{m}$.

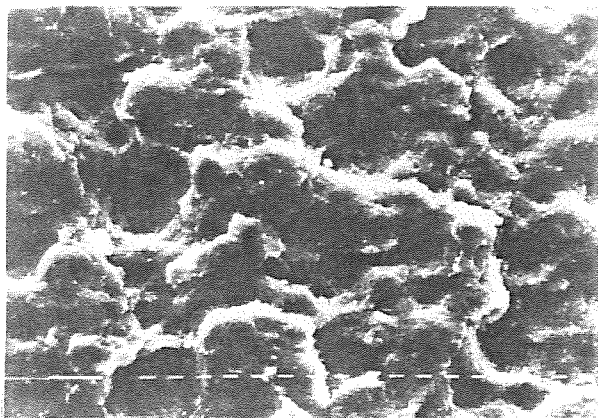


FIG. 9. Micrografía de la superficie de fractura del cemento que contiene un 10% de segunda fase. La propagación estable de la grieta produce descohesiones entre las partículas de PMMA y la matriz. La grieta ha avanzado de arriba a abajo. Cada trazo blanco representa 10 μm .

desgarro de la matriz circundante como muestran las Figs. 11 y 12. En particular en el detalle presentado por esta última se observa muy claramente el efecto producido por la rotura dúctil de la matriz, rica ahora en el copolímero elastomérico. En ambas la grieta se ha propagado de arriba a abajo.

4. DISCUSION

Los resultados obtenidos demuestran claramente que la adición de una segunda fase elastomérica disuelta en la matriz del cemento óseo tiene por efecto el disminuir el módulo elástico y la resistencia del material a la vez que aumenta la elongación a rotura. Este es un comportamiento inverso al obtenido reforzando con fibras de carbono (7,9) ó con partículas de hidroxapatita (10) y en la línea de los resultados obtenidos al modificar el cemento con partículas elastoméricas (15). Cabe señalar que hasta el 15% la re-

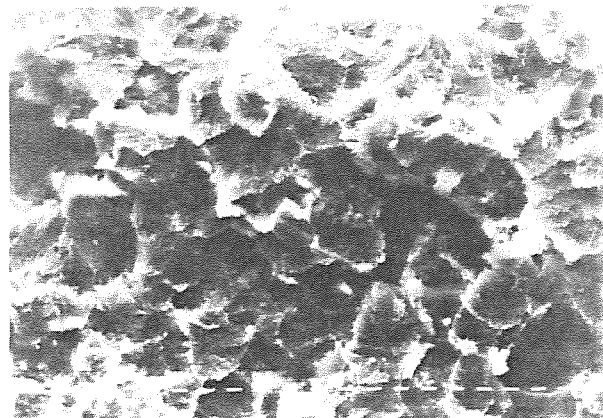


FIG. 11. Micrografía de la superficie de fractura del cemento que contiene un 25% de segunda fase. La propagación estable produce la descohesión de las partículas de PMMA así como el desgarro dúctil de la matriz. La grieta ha avanzado de arriba a abajo. Cada trazo blanco son 10 μm .

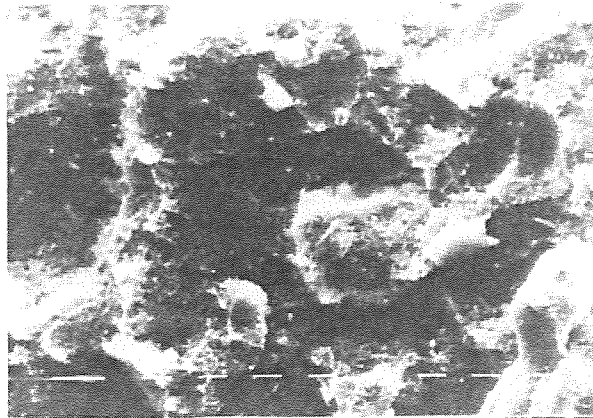


FIG. 10. Detalle de partículas de PMMA descohesionadas en el avance estable de la grieta del cemento con un 10% de segunda fase. La grieta se ha propagado de arriba a abajo. Cada trazo blanco representa 10 μm .

sistencia a compresión se mantiene superior a los 70 MPa. Dado que la norma ASTM F451-76 para cementos óseos acrílicos sólo exige, de entre todas las características mecánicas medidas, una resistencia a compresión mínima de 70 MPa, es lógico pensar que al buscar una aplicación clínica al nuevo material no podrán añadirse contenidos de segunda fase superiores al 15%.

La tenacidad a fractura del cemento óseo convencional coincide con los resultados obtenidos en otros cementos (18,20,21). La adición de segunda fase produce un sensible aumento de la tenacidad, en la misma línea de Murakami et al. (15).

Dicho aumento de tenacidad produce, para las dimensiones de las probetas utilizadas, la propagación estable de la grieta. Dicha propagación estable produce una zona plástica por delante de la misma que puede llegar a ser superior a los 3mm en el material que contiene un 25% de segunda fase. La deformación plástica debe explicarse

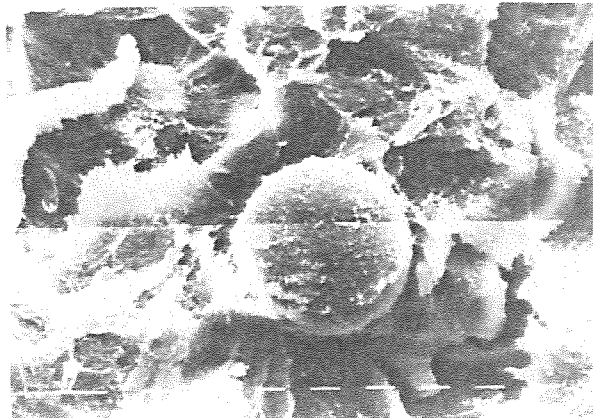


FIG. 12. Detalle de una partícula descohesionada con la matriz circundante severamente desgarrada en el cemento con un 25% de segunda fase. La grieta ha avanzado de arriba a abajo. Cada trazo blanco representa 10 μm .

mediante el mecanismo de crazing así como el comportamiento gomoso de la matriz. El crazing se pone de manifiesto por el cambio de color a blanco que se produce en la grieta. Este mecanismo parece jugar un papel importante en el PMMA reforzado con una segunda fase elastomérica (22) y deberá ser estudiado con mayor profundidad. Por su parte, el mecanismo de descohesión de partículas de PMMA acompañado del desgarro dúctil de la matriz es el responsable de la disminución de la velocidad de propagación de la grieta y del aspecto dúctil de la superficie de fractura. De hecho, el efecto del copolímero elastomérico es el de transformar la matriz rígida inicial de monómero polimerizado en una matriz de comportamiento gomoso.

De entre los diferentes materiales ensayados, probablemente aquellos que contienen un 10% ó un 15% de segunda fase elastomérica son los que parecen ofrecer un mejor potencial como alternativa a los actuales cementos óseos convencionales, dada su mejor tenacidad así como su buen comportamiento mecánico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CAICYT la financiación del presente trabajo a través del proyecto PA 0320/85 así como a Industrias Quirúrgicas de Levante S.A. el haber suministrado el cemento óseo Rostal.

6. REFERENCIAS

- (1) Charnley J. (1970) "Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery", Williams and Wilkins, Baltimore.
- (2) Lautenschlager E.P., Stupp S.I. y Keller J.C. (1984) "Functional Behaviour of Orthopaedic Biomaterials", Vol. II: Applications. Eds. Ducheyne P. y Hastings G.W., CRC Press Boca Raton, Florida.
- (3) Wilson J.N. y Scaler J.T. (1970) Clin. Orthop. Rel. Res. 72, 145.
- (4) Amstutz H.C. (1970) Clin. Orthop. Rel. Res. 72, 123.
- (5) Wilson Jr. P.D. (1987) Clin. Orthop. Rel. Res., 225, 228.
- (6) Eftekhari N.S. (1987) Clin. Orthop. Rel. Res. 225, 207.
- (7) Pilliar R.M., Blackwell R., MacNab I. y Cameron H.V. (1976) J. Biomed. Mater. Res. 10, 893.
- (8) Wright T.M. y Trent P.S. (1979) J. Mater. Sci. 14, 503.
- (9) Robinson R.P., Wright T.M. y Burstein A.H. (1981) J. Biomed. Mater. Res. 15, 203.
- (10) Castaldini A., Cavallini A., Moroni A. y Olmi R. (1984) "Biomaterials and Biomechanics 1983", Eds. Ducheyne P., Van der Perre G. y Aubert A.E., Ebevier Science Pub. Amsterdam, 91.
- (11) Hooley C.J., Moore D.R., Whale M. y Williams M. J. (1981) Plast. Rubber Process. Appl. 1, 345.
- (12) Bucknall C.B., Partridge I.K. y Ward M.V. (1984) J. Mater. Sci. 19, 2064.
- (13) Frank O. y Lehman J. (1986) Colloid. Polym. Sci. 264, 473.
- (14) Shah N. (1988) J. Mater. Sci. 23, 3623.
- (15) Murakami A., Behiri J.C. y Bonfield W. (1988) J. Mater. Sci. 23, 2029.
- (16) Parvin M. y Williams J.G. (1975) Int. J. of Fracture 11, 963.
- (17) Kinloch A.J. y Young R.J. (1983) "Fracture Behaviour of Polymers" Applied Science Pub. London, 103.
- (18) Saha S. y Pal S. (1984) J. Biomed. Mater. Res. 18, 435.
- (19) Ward I.M. (1983) "Mechanical Properties of Solid Polymers" John Wiley, New York.
- (20) Freitag J.A. y Cannon J.L. (1976) J. Biomed. Mater. Res. 10, 805.
- (21) Beaumont P.W.R. y Young R.J. (1975) J. Biomed. Mater. Res. 9, 423.
- (22) Bucknall C.B., Clayton D. y Kearst W.E. (1972) J. Polym. Sci. 7, 1443.