

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO II

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS
DE POLIETILENO CON HIDROXIAPATITA
COMPATIBILIZADOS CON
POLI(ETILENO-ÁCIDO ACRÍLICO)**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Figuera Aponte, Luis Enrique
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Mayo de 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO II

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIETILENO CON HIDROXIAPATITA COMPATIBILIZADOS CON POLI(ETILENO-ÁCIDO ACRÍLICO)

TUTORAS:

Prof. Carmen Albano. (UCV)

Prof. Rosestela Perera (USB)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Figuera Aponte, Luis Enrique
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

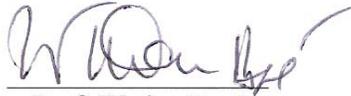
Caracas, Mayo de 2007

Caracas, Mayo de 2007

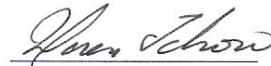
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Luis E. Figuera A., titulado:

“Caracterización de materiales compuestos de polietileno con hidroxapatita compatibilizados con poli(etileno-ácido acrílico)”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Wadou Baré
Jurado



Prof. Miren Ichazo
Jurado



Prof. Carmen Albano
Tutora



Prof. Rosestela Perera
Tutora

14 - Mayo - 2007
Fecha



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

ACTA MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado del Bachiller: **Luis Enrique Figuera Aponte**, CI:16682820, cuyo título es “**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIETILENO CON HIDROXIAPATITA COMPATIBILIZADOS CON POLI(ETILENO-ÁCIDO ACRÍLICO)**” queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible: **Veinte puntos (20)**. Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, así como al aporte realizado a la investigación.

Dado en Caracas, a los catorce días del mes de Mayo del año dos mil siete.

Prof. Miren Ichazo
Jurado Principal

Dr. Wadou Baré
Jurado Principal

Prof. Carmen Albano
Tutor

Prof. Rosestela Perera
Tutor

DEDICATORIA

A mi madre, porque este logro también es tuyo.

A mi tío Enrique, que Dios te tenga en su gloria.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, por su cariño, apoyo incondicional y paciencia que ayudaron a alcanzar esta meta.

A mi padre y el resto de mi familia, por siempre creer en mí.

A la U.C.V., por permitirme obtener mi formación profesional y por numerosas enseñanzas y experiencias para mi desarrollo personal.

A la Prof. Carmen Albano, por su confianza al recibirme como tesista, además de su apoyo y asesoría durante el desarrollo de la investigación.

A la Prof. Rosestela Perera, por su colaboración y asesoría.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), por admitirme en sus instalaciones para la ejecución del presente Trabajo Especial de Grado.

Al Dr. Arquímedes Karam, por recibirme en el Laboratorio de Polímeros del I.V.I.C.

A mis compañeros del Laboratorio de Polímeros, en especial al Ing. Luis Cataño, por su ayuda en el desarrollo del proyecto.

Al Laboratorio de Caracterización de Polímeros de Intevep, particularmente a la Ing. Nohemí Domínguez, por su apoyo para la realización de los ensayos.

A la Prof. Karem Noris y la Lic. Adriana Bello de la U.S.B. por su ayuda y paciencia al orientar a un ingeniero químico por los caminos de la biología.

Al Laboratorio de Polímeros de la U.S.B. por la colaboración en la preparación de las muestras.

A la Prof. Gema González por su cooperación en el acondicionamiento de los materiales y análisis de microscopía.

A todos aquellos que de una manera u otra hicieron posible la realización de este proyecto.

Figuera A., Luis E.

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS
DE POLIETILENO CON HIDROXIAPATITA COMPATIBILIZADOS CON
POLI(ETILENO-ÁCIDO ACRÍLICO)**

Tutores Académicos: Prof. Carmen Albano, Prof. Rosestela Perera

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2007, 114 p.

Palabras Claves: Polietileno, hidroxiapatita, propiedades mecánicas,
compatibilizantes.

Resumen. En el presente trabajo de investigación se evalúan materiales compuestos con potencial aplicación como implantes óseos. Dichos materiales son constituidos por una matriz de polietileno (PEAD) cargado con hidroxiapatita (HA) como fase dispersa, aprovechando por un lado la ductilidad e inocuidad del primero, y por otro la bioactividad y rigidez de la segunda, obteniéndose un material análogo al hueso. A esta mezcla binaria se le incluyeron diferentes agentes compatibilizantes de copolímeros etileno-ácido acrílico, con 5, 10, 15 y 20% en peso de unidades ácido (AA), con el fin de mejorar la interacción entre fases y con ello las propiedades de las mezclas

En la metodología experimental se sintetizó la HA vía precipitación, y fue caracterizada por diferentes técnicas, que permitieron verificar la obtención de la sal deseada, así como la formación de aglomerados de partículas nanométricas. Luego, la HA fue mezclada, en proporciones de 10, 20 y 30% en peso, con los copolímeros (al 2, 5, 7 y 10% en peso de inclusión) y el PEAD, en fundido por medio de un mezclador interno. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por medio de ensayos de tracción, índice de fluidez, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de transmisión.

Con la adición de la HA ocurrió un incremento en la rigidez y disminución en la ductilidad de los materiales; también aumentó la estabilidad térmica de los compuestos, pero conllevó a menores índices de fluidez por la inclusión de un material cerámico más estable pero rígido que interfiere con la movilidad en fundido de las macromoléculas de la matriz. Por otro lado, la inclusión de los compatibilizantes resultó en incrementos en la rigidez y estabilidad térmica, principalmente para los menores contenidos de copolímeros en los materiales; ya que, las mayores proporciones pueden resultar excesivas, al actuar por un lado como iniciadores de descomposición, y por otro, en perjuicio de las propiedades mecánicas, facilitando la movilidad de las macromoléculas de polímero, lo cual se pudo evidenciar por ensayos de fluidez. En cuanto al contenido de AA en los copolímeros, las mayores proporciones mostraron mejores resultados tanto mecánicos como morfológicos, lo cual se atribuye a mejores interacciones matriz/carga.

Adicionalmente, se realizaron pruebas de cultivo celular *in vitro*, las cuales evidenciaron la no toxicidad de los materiales, la acción bioactiva de la HA y la influencia de los grupos polares de los copolímeros, que promovieron el reconocimiento y supervivencia celular en la superficie de los biomateriales, lo cual es de sumo interés para la aplicación final de los mismos.

Finalmente, para continuar la búsqueda de mejores interacciones entre fases se recomienda la evaluación de pretratamientos a la HA en solución con compatibilizantes y bases orgánicas, previo al mezclado con la matriz; debido a que, un estudio preliminar realizado presentó resultados positivos en cuanto a las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos.

SUMARIO

En el presente trabajo de investigación se evalúan materiales compuestos con potencial aplicación como implantes óseos. Dichos materiales son constituidos por una matriz de polietileno (PEAD) cargado con hidroxiapatita (HA) como fase dispersa, aprovechando por un lado la ductilidad mecánica e inocuidad biológica del primero, y por otro la bioactividad y rigidez de la segunda, obteniéndose un material análogo al hueso, pero con el inconveniente de la incompatibilidad de una matriz apolar con una fase dispersa polar; por lo cual, a esta mezcla binaria se le incluyeron diferentes agentes compatibilizantes de copolímeros etileno-ácido acrílico, con 5, 10, 15 y 20% en peso de unidades ácido (AA), con el fin de mejorar la interacción entre fases y con ello las propiedades de las mezclas.

En la metodología experimental se sintetizó la HA vía precipitación, y fue caracterizada por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, y microscopia electrónica de barrido, que permitieron verificar la obtención de la sal deseada así como la formación de aglomerados de partículas nanométricas. Luego, la HA fue mezclada, en proporciones de 10, 20 y 30% en peso, con los compatibilizantes (al 2, 5, 7 y 10% en peso de inclusión cada uno) y el PEAD, en estado fundido por medio de un mezclador interno. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por medio de ensayos de tracción, índice de fluidez, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de transmisión.

La adición de la HA originó un incremento en la rigidez, y una disminución en la ductilidad de los materiales, mostrando para un contenido de 30% la pérdida del fenómeno de fluencia, pero sin efecto significativo en la cristalinidad evaluada por calorimetría. La carga también aumentó la estabilidad térmica de los compuestos, pero conllevó a la obtención de menores índices de fluidez por la inclusión de un material cerámico más estable, pero que interfiere con la movilidad en fundido de las macromoléculas de la matriz.

Por otro lado, la inclusión de los compatibilizantes resultó en incrementos en la rigidez y la estabilidad térmica, principalmente para los materiales con menores contenidos de copolímeros (2%), debido a mejores interacciones interfaciales, pero las mayores proporciones pueden resultar excesivas, al actuar por un lado como iniciadores de descomposición, debido a la presencia de grupos polares que propicien la degradación, y por otro disminuyendo la rigidez al facilitar el deslizamiento y la movilidad de las macromoléculas de matriz.

El aumento inducido en la movilidad por los copolímeros se pudo evidenciar por ensayos de índice de fluidez, que llevan a suponer el efecto de menores pesos moleculares de los P(E-AA) en comparación con la matriz. En cuanto a la cristalinidad, se presentó una disminución con la inclusión de copolímeros, al interferir éstos, de menor capacidad de cristalización, con el ordenamiento de las cadenas poliméricas del material.

En cuanto al contenido de AA en los copolímeros, las mayores proporciones (20%) originaron mejores propiedades mecánicas, con incrementos consistentes en el módulo de Young, y ligero incremento en la resistencia a la tracción. También dicha proporción de grupos polares condujo a una mejor morfología, con partículas nanométricas dispersas, lo cual se atribuye a mejores interacciones matriz/carga, pero con disminución en la estabilidad térmica, al actuar los centros polares como núcleos de inicio de descomposición.

Cabe destacar que las mezclas con mayores contenidos de HA fueron las que presentaron el más claro efecto de compatibilización por la inclusión de los copolímeros, lo cual se atribuye a la disminución de aglomerados, favoreciéndose una mejor transferencia de esfuerzos en la tracción del material.

Adicionalmente, se realizaron pruebas de cultivo celular *in vitro*, las cuales evidenciaron la no toxicidad de los materiales, la acción bioactiva de la HA y la influencia de los grupos carboxílicos de los copolímeros, que promovieron el reconocimiento y supervivencia celular en la superficie de los biomateriales, lo cual es de sumo interés para la aplicación final de los mismos.

Finalmente, para continuar la búsqueda de mejores interacciones entre fases se recomienda la evaluación de pretratamientos a la HA en solución con compatibilizantes y bases orgánicas, previo al mezclado con la matriz; debido a que, un estudio preliminar realizado presentó resultados positivos en cuanto a las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3.	OBJETIVOS.....	5
3.1.	General.....	5
3.2.	Específicos	5
4.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1.	Biomateriales	6
4.1.1.	Implantes óseos	8
4.1.2.	Hidroxiapatita	9
4.2.	Tejido óseo.....	11
4.2.1.	Desarrollo y reparación ósea	13
4.3.	Polímeros	15
4.3.1.	Clasificación	16
4.3.2.	Polietileno.....	17
4.3.2.1.	Polietileno de alta densidad.....	18
4.3.3.	Aditivos para polímeros.....	19
4.3.4.	Aplicaciones biomédicas	20
4.3.5.	Propiedades Mecánicas.....	22
4.3.6.	Propiedades Térmicas.....	24
4.3.6.1.	Calorimetría diferencial de barrido	27
4.3.6.2.	Análisis termogravimétrico	28
4.3.7.	Morfología.....	28
4.3.8.	Reología.....	29
4.4.	Materiales compuestos.....	30
4.4.1.	Polímeros reforzados	30
4.4.2.	Carga	31
4.4.3.	Efectos de la adición de carga	32
4.4.4.	Aglomeraciones	33
4.4.5.	Tratamiento superficial.....	34
4.4.5.1.	Agentes acoplantes.....	35
4.4.5.2.	Compatibilizantes.....	35
5.	ANTECEDENTES	37
6.	METODOLOGÍA.....	45
6.1.	Materiales	45

6.2.	Equipos	46
6.3.	Procedimiento experimental	46
6.3.1.	Síntesis de Hidroxiapatita	46
6.3.2.	Preparación de los materiales compuestos.....	48
6.3.3.	Ensayo mecánico	49
6.3.3.1.	Preparación de las probetas	49
6.3.3.2.	Ensayo de tracción	50
6.3.4.	Ensayos térmicos	51
6.3.4.1.	Calorimetría diferencial de barrido	51
6.3.4.2.	Análisis termogravimétrico	52
6.3.5.	Índice de Flujo.....	53
6.3.6.	Microscopía electrónica de transmisión	54
6.3.7.	Matriz de trabajo y nomenclatura	55
6.3.8.	Ensayos biológicos	55
6.3.9.	Pretratamientos para la HA.....	57
7.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	60
7.1.	Caracterización de la HA.....	60
7.2.	Análisis de ensayo de tracción	62
7.2.1.	Efecto de la adición de HA sobre la matriz de PEAD	63
7.2.2.	Efecto de la incorporación de los copolímeros a las mezclas	67
7.3.	Análisis de índices de fluidez.....	76
7.4.	Análisis calorimétrico	78
7.5.	Análisis termogravimétrico.....	80
7.6.	Análisis morfológico.....	84
7.7.	Análisis de espectros infrarrojos	87
7.8.	Ensayos biológicos	91
7.8.1.	Adhesión celular a corto plazo	91
7.8.2.	Adhesión celular a largo plazo	93
7.9.	Pretratamientos de la HA	95
8.	CONCLUSIONES.....	101
9.	RECOMENDACIONES.....	103
10.	BIBLIOGRAFÍA	104
11.	ANEXOS	109

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Biomateriales según reacción frente al tejido vivo.....	6
Tabla 2. Aplicaciones de los biomateriales	8
Tabla 3. Propiedades mecánicas de biomateriales para implantes óseos	9
Tabla 4. Propiedades de HA grado médico	10
Tabla 5. Propiedades físicas de los agentes compatibilizantes.....	45
Tabla 6. Matriz de trabajo para los materiales	55
Tabla 7. Propiedades de fluencia de mezclas con HA pretratada.....	99
Tabla 8. Modulo y propiedades de rotura de materiales sin copolímeros	110
Tabla 9. Propiedades de fluencia en tracción de materiales compuestos	110
Tabla 10. Módulo y propiedades de rotura de materiales con copolímeros	111
Tabla 11. Índice de fluidez de materiales compuestos	112
Tabla 12. Resultados de DSC de materiales compuestos	113
Tabla 13. Resultados de TGA de materiales compuestos	114
Tabla 14. Propiedades térmicas de los copolímeros etileno-ácido acrílico	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento de hueso descalcificado.....	12
Figura 2. Proceso de formación de hueso a partir de los osteoblastos.....	14
Figura 3. Polímeros según la estructura de cadena.....	16
Figura 4. Disposición de monómeros en copolímeros	17
Figura 5. Estructura de la molécula de polietileno de alta densidad.....	18
Figura 6. Polímeros en aplicaciones médicas y farmacológicas.....	21
Figura 7. Curva esfuerzo-deformación.....	23
Figura 8. Efectos de las condiciones de ensayo en la curva esfuerzo-deformación	24
Figura 9. Estructuras de polímero según cristalinidad	25
Figura 10. Termograma de DSC de polímero semicristalino.....	27
Figura 11. Estructura química del ácido acrílico.....	36
Figura 12. Distribución de grupos funcionales en diferentes compatibilizantes	41
Figura 13. Estructura química general del compatibilizante	46
Figura 14. Haake Rheomix 600.....	49
Figura 15. Prensa hidráulica Carver Modelo C.....	50
Figura 16. Máquina de Ensayos Universales, Instron, modelo 4204	51
Figura 17. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822° Mettler Toledo	52
Figura 18. Equipo TGA/SDTA 851° Mettler Toledo	53
Figura 19. Equipo Ray–Ran Advanced Melt Flow System para MFI.....	54
Figura 20. Mecanismo propuesto de reacción entre P(E-AA) y trietilamina	58
Figura 21. Mecanismo propuesto de reacción entre AA y trietilamina	59
Figura 22. Espectro IR de la HA sintetizada por precipitación	60
Figura 23. Difractograma para la HA con un ángulo de difracción de 2θ	61
Figura 24. Distribución del tamaño de partícula de la HA.....	61
Figura 25. Microscopía Electrónica de Barrido de partículas de HA.....	62
Figura 26. Módulo de Young para materiales sin copolímeros.....	63
Figura 27. Resistencia a la tracción para materiales sin copolímeros	64
Figura 28. Comportamiento de curva esfuerzo deformación con adición de HA	65
Figura 29. Deformación a la rotura para materiales sin copolímeros.....	66
Figura 30. Propiedades de fluencia para materiales sin copolímeros.....	66
Figura 31. Módulo de Young para materiales con copolímeros.....	68
Figura 32. Resistencia a la tracción para materiales con copolímeros	71
Figura 33. Deformación a la rotura para materiales con copolímeros.....	73

Figura 34. Esfuerzo a la fluencia para materiales con copolímeros	74
Figura 35. Deformación a la fluencia para materiales con copolímeros	75
Figura 36. Índice de Fluidez de los materiales compuestos	76
Figura 37. Calor de fusión para copolímeros P(E-AA).....	78
Figura 38. Cristalinidad para los materiales compuestos	79
Figura 39. Estabilidad térmica de los materiales compuestos	82
Figura 40. Micrografías de materiales sin copolímeros	85
Figura 41. Micrografías de materiales con copolímeros de 5 y 10% de AA.....	85
Figura 42. Micrografías de materiales con copolímeros de 15 y 20% de AA.....	86
Figura 43. Detalle de Micrografía de material 2(20)/30.....	87
Figura 44. Espectro IR de PEAD	88
Figura 45. Espectro IR de copolímero de 5%AA.....	88
Figura 46. Espectro IR para material de 30% HA sin copolímero	89
Figura 47. Espectro IR para material 2(5)/30.....	89
Figura 48. Espectro IR para material 2(20)/30.....	90
Figura 49. Espectro IR para material 2(20)/10.....	91
Figura 50. Adhesión celular a corto plazo para 4 horas	92
Figura 51. Adhesión celular a corto plazo para 16 horas	93
Figura 52. Adhesión celular a largo plazo para 8 días.....	94
Figura 53. Módulo de Young para mezclas con HA pretratada	97
Figura 54. Propiedades a la rotura de mezclas con HA pretratada.....	97
Figura 55. Mecanismo de quelación del ácido cítrico a átomo de calcio	98
Figura 56. Módulo de Young para mezclas PEAD/copolímero	109
Figura 57. Propiedades de rotura de mezclas PEAD/copolímero.....	109
Figura 58. Propiedades de fluencia de mezclas PEAD/copolímero	109

1. INTRODUCCIÓN

Debido al creciente interés en la búsqueda de nuevos materiales que permitan la sustitución ósea efectiva cumpliendo, tanto con compatibilidad con el sistema biológico, como la función de soporte deseada, sin riesgo de desgaste a corto plazo o inestabilidad mecánica, se plantea la investigación de materiales compuestos de polietileno con hidroxiapatita, agregando un compatibilizante que permita una mejor interacción de fases y con ello favoreciendo las propiedades del material.

Los materiales de polietileno con hidroxiapatita se han empleado para aplicaciones que requieren resistencia a bajos niveles de tensión, como en el oído interno y cuenca ocular, pero con la inclusión de agentes de tratamiento interfacial se espera ampliar el rango de aplicación del biomaterial y mejorar sus propiedades, acercándolas a las del hueso.

Por su parte, el polietileno, que sirve como fase continua, es un material dúctil, con rigidez y resistencia a ser reforzadas por la carga, además de ser casi inerte en su aplicación intracorpórea. Mientras que la hidroxiapatita es una biocerámica, que cumple con la función de reforzante de la matriz polimérica, al ser más rígida y que empleada a escala nanométrica, permite una transferencia de esfuerzos más eficiente y mejores propiedades mecánicas, además brinda biocompatibilidad al material, ya que resulta casi idéntica al fosfato de calcio presente en los huesos.

Los copolímeros de poli (etileno - ácido acrílico) empleados como compatibilizantes se adicionan en diferentes proporciones para comprobar el efecto de esta variable. La naturaleza apolar de los grupos etilenos resulta compatible con la matriz, mientras que el ácido acrílico, interactúa con la hidroxiapatita, de carácter polar. Por esto último también interesa evaluar el efecto de diferentes grados de contenido polar, es decir de ácido, dentro del compatibilizante.

El estudio se realizó a través de la síntesis de partículas de hidroxiapatita de tamaño nanométrico, y su posterior mezclado con el polietileno y compatibilizante con determinadas proporciones en un mezclador interno. Luego se procede a la caracterización de los materiales obtenidos, por medio de ensayos de tracción, térmicos, morfológicos y reológicos, que permiten evaluar el efecto de la inclusión del compatibilizante así como de su contenido polar en las propiedades mecánicas, dispersión de la carga y estabilidad de los materiales compuestos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales compuestos a base de polímeros con nanopartículas representan una nueva clase de materiales, los cuales constituyen uno de los principales objetivos de interés en los últimos años, tanto a nivel científico como tecnológico (aplicaciones prácticas).

Por otro lado, la hidroxiapatita (HA) es un material biológicamente activo, pero frágil, el cual se ha usado en numerosas aplicaciones en el área médica, por ejemplo, en implantes de ortopedia, etc.

Adicionalmente, debido a las propiedades de la HA, uno de los sistemas compuestos más prometedores es el representado por el híbrido de una base polimérica (orgánica) y la HA (cerámica) como carga, debido a sus posibles aplicaciones en el ámbito de la biomedicina. Por ejemplo, la utilización de HA como material reforzante en una matriz de polietileno de alta densidad, sirve para restaurar fracturas de la cuenca ocular y en prótesis de sustitución ossicular. Esto, aunado al control del tamaño de partícula de la HA, hace posible producir un material compuesto polímero-HA que pueda ofrecer una serie de propiedades mecánicas, transparencia, estabilidad térmica, resistencia, etc., que lo hagan aplicable en este campo.

En Venezuela los trabajos sobre materiales de polímeros con hidroxiapatita son escasos (por no decir que no se han estudiados), hecho que resulta de gran interés a nivel de investigación científico-tecnológica.

Actualmente, el creciente desarrollo ha generado la necesidad de crear nuevos materiales con características específicas para que sean competitivos en el mercado de la medicina, por lo que es de importancia obtener un producto con una buena dispersión de la HA en la matriz, así como una buena interacción polímero-carga, ya

que de esta forma se podrían obtener propiedades finales adecuadas para su posible aplicación en el área de medicina. En la literatura consultada no se ha indicado la utilización de compatibilizantes a base de copolímeros de etileno-ácido acrílico. Por lo tanto, el presente trabajo pretende utilizar este compatibilizantes con el fin de mejorar la interfase polímero-carga y la dispersión de la HA en la matriz polimérica, para lograr un efecto positivo sobre el comportamiento final de estos materiales.

3. OBJETIVOS

3.1. General

Estudiar la influencia de compatibilizantes a base de copolímeros poli (etileno-ácido acrílico) con diferentes contenidos de unidades ácido, sobre el comportamiento final de las mezclas de PEAD con diferentes concentraciones de HA.

3.2. Específicos

1. Sintetizar la hidroxiapatita por el método de precipitación.
2. Preparar materiales compuestos de polietileno, con diferentes contenidos de hidroxiapatita y compatibilizante en un mezclador interno.
3. Caracterizar el PEAD solo y los materiales compuestos con y sin compatibilizantes a través de estudios mecánicos, térmicos, reológicos y morfológicos.
4. Analizar el efecto de la inclusión de los agentes compatibilizantes y del contenido polar de los mismos en los materiales.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para una mejor comprensión de la investigación realizada, se presenta a continuación una revisión teórico-conceptual, sobre las bases en que se fundamenta este trabajo.

4.1. Biomateriales

Son aquellos materiales diseñados para actuar interfacialmente con sistemas biológicos, con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo [Gil et al. (2003)]. Para su aplicación un biomaterial debe presentar biocompatibilidad, propiedad relacionada con la tolerancia biológica local de un determinado material, manifestada por la ausencia de respuesta inflamatoria aguda o crónica, o por su incorporación durante un periodo de tiempo tras su implantación [Gil et al. (2003)].

Los biomateriales presentan distintas respuestas al entrar en contacto con tejido vivo, estas reacciones se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Biomateriales según reacción frente al tejido vivo [González y Guerra-López (1992)].

Tipo de material	Forma de influencia	Reacción del tejido	Ejemplos
Biotolerados	Los iones o monómeros pasan a la solución, provocando efectos en la diferenciación y proliferación celular	Reacción a distancia	<ul style="list-style-type: none"> •Acero inoxidable •Polimetilmetacrilato •Polietileno •Aleaciones de cobalto
Bioinertes	No hay influencia del material	Contacto íntimo tejido-implante	<ul style="list-style-type: none"> •Cerámicas de Al_2O_3 •Carbón •Titanio
Bioactivos	Formación de enlaces interfaciales	Enlace químico tejido-implante	<ul style="list-style-type: none"> •Sales de fosfatos cálcicos •Vidrios biológicos

El éxito de un biomaterial o de un implante depende de tres factores principales: las propiedades del implante, las condiciones de salud del receptor, y la habilidad del cirujano que realiza el implante. Además se tiene que un biomaterial debe cumplir con los siguientes requisitos [Alcocer (2004)]:

- Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante su presencia.
- No ser tóxico, ni carcinógeno.
- Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo) e inerte.
- Tener una resistencia mecánica adecuada.
- Tener densidad y peso adecuados.
- Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados.
- Ser de relativo bajo costo, reproducible y fácil de fabricar y procesar para su producción en gran escala.
- Resistencia a las condiciones de esterilización, la cual se realiza por rayos gamma.

La selección de los materiales y la biocompatibilidad son los dos puntos más importantes que deben ser considerados para el desarrollo de dispositivos que serán utilizados como implantes biomédicos. La biocompatibilidad funcional es un estado que considera la relación riesgo-beneficio, con respecto a la seguridad del material, las pruebas de adhesión o inserción en los tejidos blandos y la longevidad de la interfase huésped-implante óptima [Parra (2002)].

Para el tratamiento de diversas afecciones en diferentes partes del organismo se emplean varios tipos de materiales, en la **Tabla 2** se muestran algunos de ellos.

Tabla 2. Aplicaciones de los biomateriales [Klee y Höcker (1999)]

Tipo de material	Material	Aplicación
Metales y aleaciones	Acero	Corrección de fracturas Reemplazo óseo/articular
	Titanio	Reemplazo dental Marcapasos
	Aleaciones de oro	Implantes dentales
	Plata	Antibacterial
Cerámicas y vidrios	Fosfato de calcio	Regeneración ósea
	Vidrio bioactivo	Reemplazo óseo
Polímeros	Polietileno	Reemplazo articular
	Polipropileno	Material de suturas
	Politetrafluoroetileno	Injertos vasculares
	Poliéster	Injertos vasculares Sistemas reabsorbibles
	Poliuretanos	Dispositivos de contacto con la sangre
	Poli (cloruro de vinilo)	Tubos y bolsas
	Poli(metacrilato de metilo)	Lentes intraoculares
	Poliacrilato	Implantes dentales
	Silicon	Reemplazo de tejido blando Oftalmología
	Hidrogeles	Oftalmología

4.1.1. Implantes óseos

Una aplicación de los biomateriales es la sustitución ósea frente a diferentes lesiones y defectos. Dependiendo del tipo de material, tipo de hueso, condiciones físicas del paciente y exigencias se pueden tener distintos tiempos de duración, por ejemplo en las prótesis de cadera se han reportado tiempos de 20 años en personas mayores, y de

12 en personas jóvenes, y menores duraciones en deportistas y personas con grandes exigencias [Benavides (2000)].

El sustituto ideal debe propiciar ser biocompatible, bioabsorbible, de fácil utilización clínica y de adecuada relación costo beneficio [Gil et al. (2003)]. De igual forma debe cumplir con ciertas condiciones, como lo son, ser capaz de soportar la carga a la cual este sometido en el organismo, debe ser osteoactivo, es decir debe estimular la formación de hueso nuevo, no debe causar respuesta indeseable como molestas o dolor, y no debe reabsorberse antes de la formación de hueso, ya que puede provocar formación de espacios vacíos y tensiones. [González y Guerra-López (1992)]

En la **Tabla 3** se presenta una comparación entre algunas propiedades de materiales usados en la actualidad como implantes óseos, con las del hueso cortical.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de biomateriales para implantes óseos [Bonfield (1988)]

Material	Módulo de Young (GN/m²)	Resistencia a la rotura (MN/m²)	Resistencia al impacto (J/m²)
Alúmina	365	6-55	~40
Aleaciones Cr-Co	230	900-1540	~50.000
Ti-6Al-4V (%peso)	106	900	~50.000
Cemento óseo de PMMA	3,5	70	~400
PEAD	1	30	~8.000
Hueso cortical	7-30	50-150	~600-5000

4.1.2. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HA) es el principal componente mineral del hueso, con una composición nominal de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ y una relación molar de Ca/P de 1,67. Presenta una gran biocompatibilidad, sin toxicidad ni efecto inflamatorio *in vivo* y en

su uso en reparación de defectos o lesiones óseas, presenta la formación de enlaces internos con el hueso nuevo formado.

En las primeras horas luego de la implantación, ocurre una ligera fase inflamatoria, en la cual varias células invaden el sitio quirúrgico y atacan los residuos celulares inactivos y la superficie de la hidroxiapatita, obteniéndose una capa química que no resulta diferenciable de la hidroxiapatita biológica. La HA no presenta reabsorción significativa, y la velocidad de biodegradación es función proporcional de la microporosidad y muestra capacidad osteoconductor.

Comúnmente se emplea en sustitución ósea, en forma de partículas, pero presenta el inconveniente de la fijación en el sitio del implante y posible migración de las partículas, creando inestabilidad en la pieza [González y Guerra-López (1992)]. La **Tabla 4** muestra las principales características de la hidroxiapatita grado médico [Willmann (1996)]

Tabla 4. Propiedades de HA grado médico

Propiedad	Valor típico	Observaciones
Densidad	3,16 g / mL	Valor teórico
Resistencia a la Compresión	100-200 MPa	Depende de la porosidad de HA
Resistencia a la flexión	< 100 MPa	Ídem.
Tenacidad de fractura	< 1 MPa	Similar al vidrio plano
Módulo de Young	100 GPa máx.	Depende de la porosidad
Dureza	500 HV	Similar al vidrio plano
Coefficiente de expansión térmica	11x106 K ⁻¹	-
Punto de fusión	1650°C	Por la descomposición
Resistencia a la corrosión	Bioactivo Osteoconductor	Interacción en el ambiente del cuerpo
Color	Varios (blanco, azulado)	Depende de la materia prima y del proceso

Entre los métodos de síntesis de hidroxiapatita se pueden distinguir principalmente, el método seco, el cual presenta la ventaja de lograr una composición estequiométrica (Ca/P= 1,67). El método húmedo, el cual puede emplear la precipitación de

soluciones acuosas mezcladas o la hidrólisis de fosfatos de calcio, presenta la ventaja de producir hidroxiapatita de gran área superficial y un fino tamaño de partícula. Y además, está el proceso hidrotérmico en el cual mediante la aplicación de presiones y temperaturas mayores a ambiente, se puede obtener un producto con distintas relaciones Ca/P [Liu et al. (1997)]

4.2. Tejido óseo

El hueso es un tipo especial de tejido conjuntivo que sirve de soporte a los tejidos blandos del organismo. Posibilita la acción mecánica de los músculos, protege los órganos vitales y alberga la medula ósea. Además, sirve de reservorio de calcio, fósforo y otros iones [Serrano (1998)].

En cuanto a su estructura se puede decir que está formado por largas cadenas de proteínas, como matriz orgánica, reforzadas por un depósito mineral de sales inorgánicas en forma de varillas nanométricas. El componente inorgánico del hueso representa aproximadamente 70% de su peso seco constituido por sales de calcio, fundamentalmente de fosfato de calcio, que son bioactivas y osteoinductivas [González y Guerra-López (1992)]. De éstas, la hidroxiapatita, es la mayor constituyente de la fase inorgánica. Las proporciones de calcio y fósforo varían según las condiciones de nutrición entre 1,3 a 2,0 [Guyton (1997)].

La fase orgánica está constituida principalmente por colágeno tipo I (85-90%) y una pequeña proporción de otras proteínas (10-15%) [Serrano (1998)]. Las fibras de colágeno le proporcionan, al hueso, flexibilidad y resistencia a la tensión, mientras que las sales minerales le confieren dureza, rigidez y resistencia a la compresión [Serrano (1998)]. El balance de compuestos inorgánicos y orgánicos varía según el tipo de hueso, edad del individuo, nutrición, entre otras [González y Guerra-López (1992)].

La estructura de la matriz calcificada es muy similar a la del concreto reforzado, presentando las fibrillas colágenas una analogía con las varillas de hierro, y las sales de calcio con el cemento [Ham y Cormack (1983)]. Por su parte, la matriz ósea que no se halla mineralizada constituye menos del 1% en volumen del total y se denomina osteoide. Un hueso descalcificado resulta muy flexible como se observa en la **Figura 1**.



Figura 1. Comportamiento de hueso descalcificado [Ham y Cormack (1983)]

La respuesta de tejido óseo frente a las fuerzas que se aplican sobre su superficie dependerá del tipo de fuerza, del tipo de hueso, así como de la densidad, arquitectura y composición del tejido óseo.

Las propiedades fisico-mecánicas del hueso también dependen de la distribución molecular, micro y macroestructural de sus componentes, formando una estructura multifásica con considerable anisotropía, es decir sensibilidad a la dirección en que evalúen las propiedades [González y Guerra-López (1992)]. Según la estructura macroscópica del hueso se pueden distinguir entre el compacto y el esponjoso.

El hueso compacto, también llamado cortical, posee una estructura dura, y es denso, representando parte estructural del fémur, tibia, etc. Se localiza en porciones externas de todos los huesos y ramificaciones de los huesos largos. Este hueso provee rigidez y soporte, y forma una capa exterior sólida sobre los huesos, lo cual evita que sean fácilmente rotos o astillados [Archila et al. (2005)]. Los huesos largos, formados fundamentalmente por tejido óseo cortical, son elásticos y poco plásticos, produciéndose las fracturas con variaciones del 2% en su longitud [Serrano (1998)].

Por otro lado, el hueso esponjoso o trabecular es menos denso que el cortical y su estructura es en forma de redes similares a una esponja, de lo cual obtiene su nombre. Se localiza en el interior de los huesos del cráneo, vértebras, esternón y pelvis y también al final de los huesos largos. Estos huesos, al ser menos densos que los formados por tejido óseo cortical, son menos elásticos y más plásticos, por lo que pueden presentar deformaciones mayores, ocurriendo las fracturas cuando existen variaciones del 7% de su longitud [Serrano (1998)].

4.2.1. Desarrollo y reparación ósea

Al ocurrir una fractura o aplicar un injerto ocurren en el hueso varios mecanismos que se describen a continuación [González y Guerra-López (1992)]:

- Osteogénesis: transferencia de células osteogénicas hacia la región afectada.
- Osteoinducción: comienzo de producción de nuevo hueso.
- Osteoconducción: sustitución progresiva y crecimiento de hueso nuevo.

La formación de hueso se inicia por la proliferación de células osteoprogenitoras u osteogénicas en la zona afectada, las cuales en principio cubren y revisten todas las superficies óseas normales. Estas pasan a diferenciarse en otras células llamadas osteoblastos, las cuales se encargan de secretar la sustancia intercelular o matriz orgánica, en forma de moléculas de colágeno (entre otras proteínas) las cuales polimerizan y forman fibras que constituyen el hueso inicial o desmineralizado (osteóide); luego en esta matriz orgánica se depositan minúsculos cristales minerales en forma de platos de 40nm de largo [Guyton (1997)].

Después que los osteoblastos se ven rodeados por materia ósea y quedan atrapados en la matriz orgánica la cual mineraliza y se transforman en osteocitos, los cuales están en contacto entre sí por medio de sus prolongaciones, tal como se muestra en la **Figura 2**, formando finalmente tejido óseo maduro.

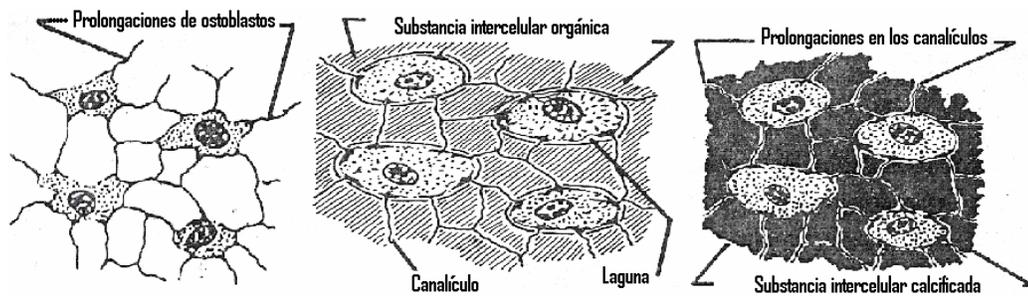


Figura 2. Proceso de formación de hueso a partir de los osteoblastos [Ham, Cormack (1983)]

A un nivel macroscópico, cuando ocurre una fractura su reparación se lleva a cabo por el crecimiento de tejido nuevo, que se desarrolla a nivel del foco de zona afectada y a su alrededor. Este tejido, que luego formará un puente entre los fragmentos, recibe el nombre de callo óseo.

El cartílago que se forma en un callo sólo tiene existencia temporal, y acaba siendo sustituido por hueso al ser calcificado progresivamente. En el caso de aplicación de un implante, éste es rodeado por células formadoras de hueso que se encargan de depositar nuevo tejido óseo a su alrededor luego de lo cual, dependiendo de su naturaleza degradable o no, finalmente el implante es resorbido completamente y sustituido o al menos aceptado en el organismo, sin reacción adversa.

4.3. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas constituidas por la repetición de unidades químicas simples, llamadas monómeros, las cuales están enlazadas covalentemente.

Presentan características y comportamientos únicos, atribuibles a su estructura, diferentes a la de materiales metálicos y cerámicos. En general los polímeros presentan las siguientes propiedades y cualidades:

- Poseen densidades relativamente bajas, lo cual da como resultado productos livianos.
- La flexibilidad y longitud de sus cadenas moleculares les proporcionan gran resistencia a impactos y esfuerzos.
- Son resistentes a la corrosión y a los agentes químicos.
- Son resistentes a la intemperie y a la acción microbiológica.
- Por lo general son impermeables al oxígeno y a la humedad.
- Actúan como aislante eléctrico y térmico.
- Son reciclables y reutilizables.
- Proporcionan productos con buena apariencia física.
- Su apariencia y propiedades se modifican fácilmente.
- Son económicos.

Uno de los factores que afectan las propiedades es el grado de polimerización, que se refiere al número de veces que se repite el monómero en la macromolécula, teniéndose a muy bajos grados líquidos viscosos como aceites y ceras, y a medida que éste aumenta se tendrán sólidos con temperaturas de fusión cada vez mayores.

4.3.1. Clasificación

Debido a lo singular de su estructura y múltiples características, pueden ser clasificados de muchas maneras, entre las cuales se tienen las siguientes:

➤ **Según su origen:** se tienen los naturales, producidos por organismos vivos, entre los cuales tenemos desde el algodón, la lana, el caucho natural, hasta tejidos vivos, proteínas y el ADN. También se hallan los sintéticos, producidos por el hombre para fines específicos como el polietileno (bolsas y envases) polipropileno, policloruro de vinilo (PVC), entre muchos otros.

➤ **Según la estructura:** la distribución de las cadenas en la macromolécula permite clasificarlos en lineales, en forma de cadenas simples, ramificados, con cadenas secundarias originándose de la principal, y los reticulados, originados cuando las cadenas se unen en puntos de entrecruzamiento creando redes tridimensionales [Billmeyer (1975)]. Una comparación entre las estructuras ramificada y reticulada se muestra en la **Figura 3**.

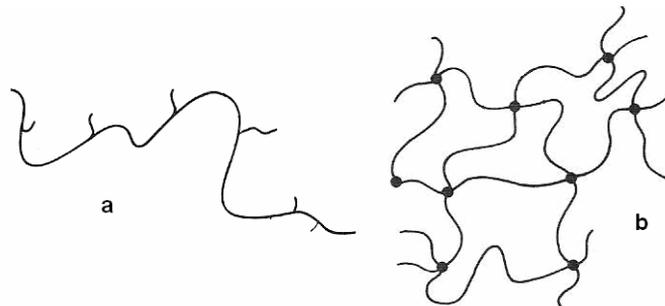


Figura 3. Polímeros según la estructura de cadena a.) Ramificado b) Reticulado

➤ **Según los componentes de cadena:** de acuerdo a los monómeros constituyentes, es posible distinguir los homopolímeros, conformados por un solo tipo de unidad repetitiva y los copolímeros formados por más de un tipo de monómero. Estos últimos combinan las características de sus constituyentes en función de la cantidad

de cada monómero, así como su distribución; una comparación de sus diferentes tipos se muestra en la **Figura 4**.

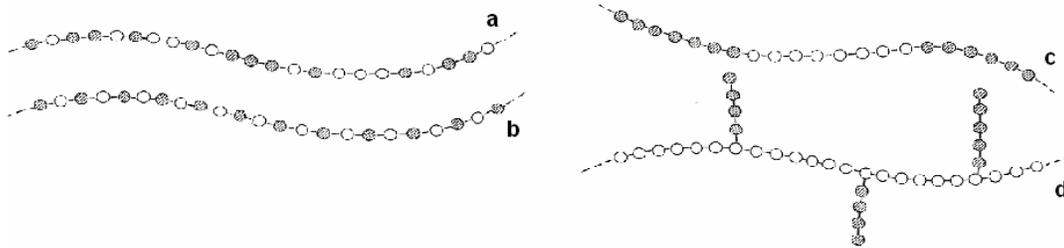


Figura 4. Disposición de monómeros en copolímeros a.) Aleatorio b.) Alternado c.) En bloque d.) De injerto

- **Según el comportamiento al calor:** se distinguen los termoplásticos, los cuales se comportan como líquido viscoso al calentarse, y los termoestables que tienden a solidificarse en lugar de fluir.
- **Según la reacción de polimerización:** se hallan los de adición, formados por reacciones en cadena en las que se adicionan moléculas insaturadas a la cadena en crecimiento, y los de condensación, originados por la reacción por pasos entre dos grupos polifuncionales, con la eliminación de moléculas pequeñas [McCrum (1988)].

4.3.2. Polietileno

El polietileno es el polímero hidrocarbonado más simple, y de gran uso en productos de consumo masivo. Es un polímero termoplástico sintetizado por adición de unidades de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) por lo cual se denomina poliolefina, al ser producto de un monómero insaturado.

Las macromoléculas de polietileno presentan una estructura de largas cadenas de átomos de carbono con dos de hidrógeno enlazadas continuamente (**Figura 5**), con

grupos terminales $-CH_3$ en muy bajas concentraciones y que no tienen efecto importante en las propiedades.

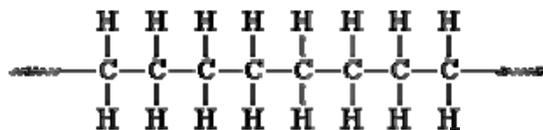


Figura 5. Estructura de la molécula de polietileno de alta densidad

Este polímero, por su carácter apolar, presenta fuerzas de intermoleculares secundarias de Van der Waals, con una intensidad que se relaciona con la estructura y ordenamiento de las cadenas.

Hay dos factores de importante efecto que influyen las propiedades mecánicas del polietileno, como son la longitud de cadenas, relacionado con el grado de polimerización, y la estructura de las moléculas, afectada por ramificaciones y entrecruzamientos en las cadenas principales. En general se puede clasificar de la siguiente manera:

- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con un peso molecular en el orden de millones.
- Polietileno de alta densidad (PEAD), con alta linealidad y cristalinidad
- Polietileno lineal de baja densidad (PELBD), con ramificaciones hasta cierto punto controladas, a través de copolimerización de α -olefinas.
- Polietileno de baja densidad (PEBD), de cadena ramificada y con grandes regiones amorfas.

4.3.2.1. Polietileno de alta densidad

Definido por una densidad en el rango de 0,95-0,97 g/mL, con alta linealidad (menos de una ramificación por cada 200 carbonos en la cadena principal), lo cual se asocia a

la típica alta cristalinidad (sobre 90%), y mejor empaquetamiento de cadenas. Posee un punto de fusión sobre los 127°C.

Presenta propiedades mecánicas y térmicas superiores al PEBD, relacionadas con su mayor ordenamiento y entre sus aplicaciones se incluyen las botellas, envases y juguetes plásticos [Billmeyer (1975)].

4.3.3. Aditivos para polímeros

Los aditivos se definen como cualquier sustancia que mejora las propiedades físicas químicas o mecánicas de un polímero, y pueden ser moléculas orgánicas de compatibilidad parcial con el polímero, o partículas sólidas de relleno.

Estos se pueden clasificar según los fines específicos con respecto al material, siendo los principales:

➤ Aditivos que concurren en el proceso

Son aditivos que mejoran el procesamiento de los polímeros y con ello la calidad del producto final, afectando factores como la degradación térmica, viscosidad del fundido y conducta friccional del fundido. Entre éstos se hallan los estabilizadores del proceso, lubricantes, etc.

➤ Aditivos que modifican las propiedades mecánicas

Son aquellos que permiten el cambio de la resistencia, ductilidad y la flexibilidad de las cadenas, modificando el contorno de las moléculas de polímero. Su efecto depende de la compatibilidad del aditivo y la matriz. Entre éstos se hallan los plastificantes y reforzantes.

➤ **Aditivos modificadores de propiedades ópticas**

Los cuales afectan la coloración, transmisión de luz, brillo y opacidad. Entre estos se hallan tintes colorantes y agentes nucleantes.

➤ **Aditivos antienviejimiento**

Son aquellos que previenen el efecto degradativo ocasionado por la radiación atmosférica, temperatura, oxígeno, agua, microorganismos, etc. Entre estos se encuentran los antioxidantes, estabilizadores ultravioleta, y fungicidas.

➤ **Otros**

Además de los antes mencionados se hallan otros como los agentes fumantes y pirorretardantes.

4.3.4. Aplicaciones biomédicas

Los polímeros tienen aplicaciones biomédicas con uso extra e intracorpóreo como sustitutos o soportes de diferentes tejidos del cuerpo, así como también suturas y liberadores de fármacos. Estos materiales de grado médico se caracterizan por altos niveles de asepsia, resistencia química, y radiológica, algunas propiedades no alcanzadas por otros. Según su aplicación se pueden distinguir entre los estables, semiestables y biodegradables.

En polímeros estables, que se refiere a su inercia en el tejido vivo, esta propiedad se aprovecha para obtener materiales con buenas propiedades fisicomecánicas, y química que garanticen larga duración aun en medios agresivos, sin ser degradados. En general son de origen sintético

Los semiestables permiten cumplir con alguna función determinada temporalmente para luego biodegradarse o absorberse en el organismo. Por ejemplo, como implantes pueden servir como soporte a la zona afectada mientras esta sana y va sustituyéndolo paulatinamente, y se transfiere la carga de la función, al tejido nuevo. Pueden ser de origen natural o sintético.

Los biodegradables, en su mayoría de origen natural se absorben completamente en el organismo, y son de utilidad como suturas absorbibles y liberadores de fármacos, entre otros [Benavides (2000)]. En la **Figura 6** se muestra la proporción de diferentes polímeros en el campo de aplicaciones biomédicas.

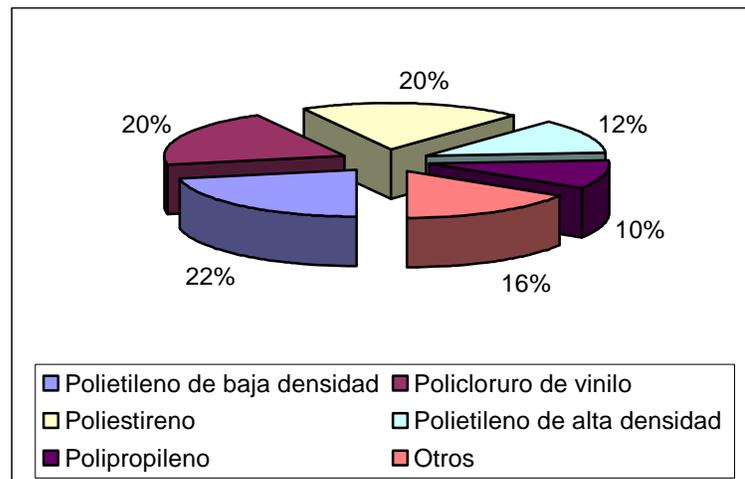


Figura 6. Polímeros en aplicaciones médicas y farmacológicas [Abraham et al. (1998)]

Se puede apreciar que este campo es dominado principalmente por las poliolefinas, de particular interés en la presente investigación.

4.3.5. Propiedades Mecánicas [Shackelford (1998)]

En función de los requerimientos dados para materiales poliméricos, resulta de gran importancia la evaluación de propiedades mecánicas, que puedan definir las posibles aplicaciones.

En particular, el ensayo de tracción, permite obtener una descripción básica de un material en respecto a características como resistencia y la deformación bajo cierto esfuerzo aplicado. En este ensayo se registra la carga necesaria para producir determinado alargamiento a medida que una probeta del material es traccionada a velocidad constante.

El esfuerzo es la relación entre la carga aplicada y la sección transversal original de prueba, y viene dado por la siguiente ecuación.

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

P = Carga aplicada (kN)

A₀ = Área transversal inicial con esfuerzo cero (mm)

σ = Esfuerzo o tensión (MPa)

Por otro lado, la deformación se define como la proporción relativa de elongación frente a la carga con respecto a la longitud original de la probeta de muestra. Viene dada por la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

ε = Elongación o deformación

l = Longitud correspondiente a una carga determinada (mm)

l₀ = Longitud original (mm)

Del ensayo se obtiene la siguiente representación gráfica (**Figura 7**) llamada curva esfuerzo-deformación.

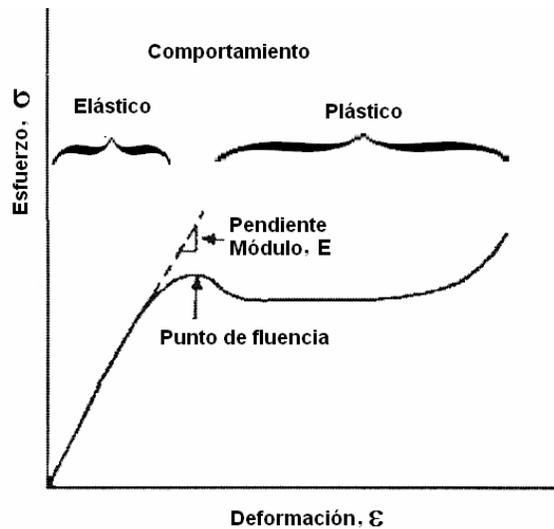


Figura 7. Curva esfuerzo-deformación

De ésta curva se distingue una zona elástica, donde ocurre una deformación provisional, que se recupera completamente luego de retirada la carga, en esta zona la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado según la ley de Hooke, donde la constante de proporcionalidad se denomina Modulo de Young o Modulo tensil y se define según la siguiente expresión:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

E = Modulo de Young (MPa)

Este módulo presenta información práctica, como la rigidez o resistencia a la deformación elástica. El punto de cambio de comportamiento de elástico a plástico se denomina límite elástico, y en este se identifica el esfuerzo de cedencia o fluencia a partir del cual se tiene una deformación aun mayor con una menor carga aplicada.

También en el ensayo se puede presentar una zona plástica, de deformación permanente, que no se recupera al retirar la carga, y resulta no lineal en la curva esfuerzo deformación. En esta zona parte de la energía aplicada es disipada, en forma

de calor, y la capacidad de deformación que presenta el material antes de romperse relaciona con la ductilidad.

En un material polimérico el comportamiento de la curva esfuerzo-deformación es dependiente de varios factores como la naturaleza del mismo y las condiciones de ensayo, como la temperatura y velocidad de deformación, pudiendo presentarse desde un comportamiento frágil puramente elástico, hasta un comportamiento dúctil con gran deformación irreversible. Estos efectos se muestran en la **Figura 8**.

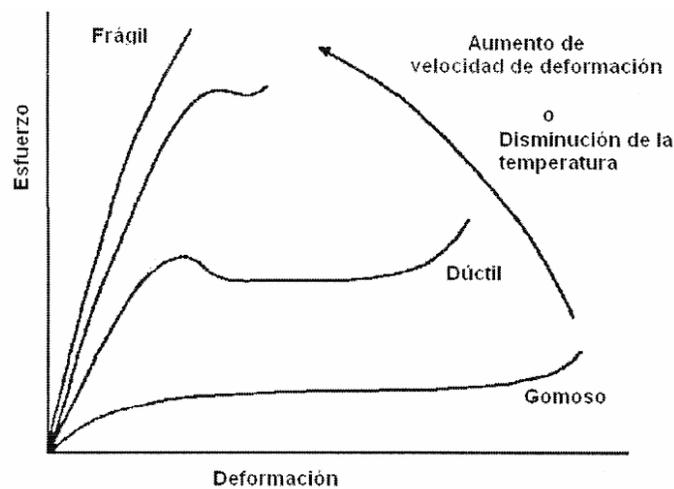


Figura 8. Efectos de las condiciones de ensayo en la curva esfuerzo-deformación [Abraham y Cuadrado (2004)]

4.3.6. Propiedades Térmicas [Shackelford (1998)]

La aplicabilidad de los polímeros también se ve definida por su resistencia y comportamiento frente a la temperatura, pudiéndose obtener mediante análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido, por ejemplo, parámetros de interés práctico, como lo son la cristalinidad, las temperaturas de cristalización, fusión y degradación.

En cuanto a la cristalinidad, se puede decir que las cadenas poliméricas pueden organizarse de diferentes formas en la materia sólida, en regiones desordenadas, llamada amorfa, y en regiones ordenadas llamadas cristalinas. Los cristales están separados unos de otros por zonas amorfas e invariablemente un polímero cristalino es parcialmente amorfo [Billmeyer (1975)], esto se muestra en la **Figura 9**.

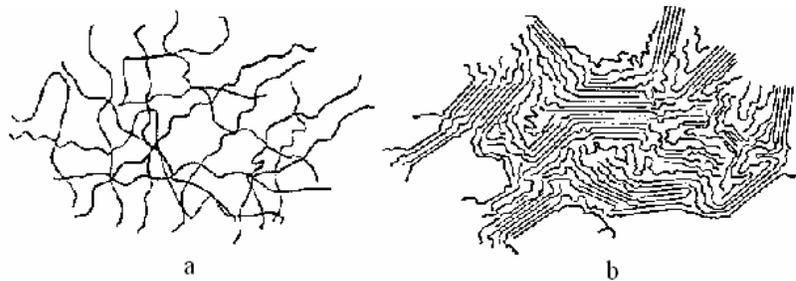


Figura 9. Estructuras de polímero según cristalinidad a.) Amorfo b.) Cristalino

La fracción cristalina puede ser determinada mediante la relación entre alguna propiedad característica de la muestra con dicha propiedad correspondiente a la del polímero en estado completamente cristalino. Esta relación se puede hacer por ejemplo con los volúmenes o los calores específicos de transición; a continuación se presenta ésta definición.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

% X_c = Cristalinidad (%)

ΔH_f = Calor de fusión de la muestra ensayada (J/g)

ΔH_f^* = Calor de fusión de muestra 100% cristalina (J/g)

Algunas características importantes atribuibles a la cristalinidad son las siguientes [Shackelford (1998)]:

- Ligero aumento de densidad: ya que el mejor ordenamiento favorece un mejor empaquetamiento y una reducción del volumen ocupado
- Disminución de transparencia: ya que los cristales se orientan en diferentes direcciones, con índices de refracción diferentes a los de las zonas amorfas.

- Resistencia química a solventes: dado por el hecho de que los disolventes que pueden penetrar en las zonas amorfas no tienen acceso en las cristalinas, por el mejor empaquetamiento de estas
- Temperatura de fusión definida: lo cual se explica por el hecho de que las redes cristalinas poseen distancias uniformes entre cadenas que requieren una misma energía para su disgregación.
- Reforzamiento de las propiedades mecánicas, debido a las mayores fuerzas intermoleculares presentes.

La cristalinidad se ve influenciada por intensidad de la atracción de cadenas por enlaces secundarios y por la simetría de la cadena, ya que los grupos funcionales voluminosos dificultan la ordenación.

El proceso de cristalización también se ve afectado por las condiciones térmicas del procesado, ya que se requiere tanto el tiempo como la temperatura adecuada que permita el ordenamiento de las cadenas amorfas.

Por otra parte, el fenómeno de fusión ocurre tras la disgregación de las zonas cristalinas, cuando la energía de agitación térmica sobrepasa la energía de las fuerzas intermoleculares secundarias, adquiriendo las moléculas una mayor movilidad. Se puede decir que ocurre una transición de un comportamiento de estado sólido a líquido. Para altos contenidos de zonas amorfas las diferentes energías necesarias para vencer las atracciones secundarias de cadenas resultan menores que para altos contenidos cristalinos.

A una temperatura mayor a la de fusión, se llega a un punto en que la energía es suficiente para promover la descomposición del polímero en la cual se rompen los enlaces primarios o covalentes, degradando el polímero de manera irreversible y generando principalmente productos volátiles de bajo peso molecular. Los enlaces primarios no se regeneran a diferencia de los secundarios, con una disminución de la temperatura.

4.3.6.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (Diferencial Scanning Calorimetry o DSC), es un análisis térmico, en el cual un circuito mide y controla la temperatura de dos celdas, uno de la muestra a analizar y una de referencia. El circuito compara la temperatura de cada uno y proporciona una potencia a los calentadores de cada celda, con el propósito de mantener las temperaturas iguales. Cuando la muestra sufre una transición térmica, la potencia suministrada es ajustada y registrada en función de la temperatura en un termograma (Figura 10).

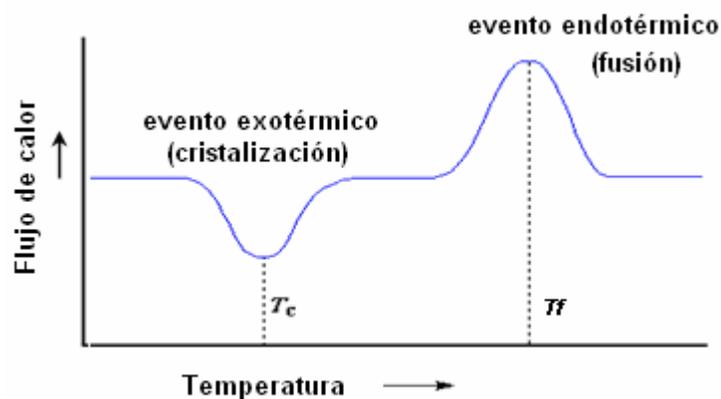


Figura 10. Termograma de DSC de polímero semicristalino [Abraham y Cuadrado (2004)]

El área bajo la curva resulta una medición directa del calor de transición cuando ésta es de primer orden, como la cristalización y fusión [Billmeyer (1975)].

Este análisis permite determinar, para un polímero, las temperaturas de cristalización (T_c) y fusión (T_f), como punto en el que la mayor parte del material sufre la transición. También se puede determinar el grado de cristalinidad del polímero en función de la cantidad de calor absorbido [University of Southern Mississippi (2005)].

4.3.6.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Thermo Gravimetric Analysis o TGA) se realiza registrando la masa de material presente en una muestra, con una balanza sensible, frente a un proceso de aumento de temperatura a una velocidad de calentamiento constante, ocurriendo la descomposición del material en compuestos volátiles, con la correspondiente pérdida de masa, a medida que transcurre el análisis [Billmeyer (1975)]. Las representaciones gráficas de masa en función de temperatura asemejan la forma de una S inversa.

El TGA permite establecer la estabilidad térmica, los parámetros cinéticos de la reacción de descomposición, como la energía de activación y se determina la degradación total o parcial. Además se puede determinar la composición de polímeros cargados, donde la matriz polimérica tiende a descomponerse, mientras la carga resulta más estable y queda como masa remanente en el análisis sin alteraciones.

4.3.7. Morfología

El análisis morfológico permite estudiar la distribución espacial de las fases presentes en un polímero. En un material compuesto permite apreciar la distribución, dispersión y compatibilidad de fases, donde se tiene por ejemplo una matriz polimérica como fase continua y una carga como fase dispersa.

La morfología de un material compuesto es afectada por la naturaleza de sus componentes, la interacción entre estos, las condiciones del procesamiento y la acción de agentes de tratamiento interfacial.

Estas propiedades pueden ser estudiadas por Microscopía Electrónica (ME), la cual posee una mayor resolución que la microscopía óptica. Puede ser de Transmisión

(MET), en la cual se emite un haz de electrones que atraviesa finas películas de muestra formando la imagen, lográndose una muy alta resolución que permite estudiar la ultra estructura, También puede ser de Barrido (MEB), en la cual se genera una imagen tridimensional por los electrones reflejados por la muestra luego de aplicar un haz, permitiendo estudiar la morfología de superficie, pero con menor resolución que la de transmisión.

Este análisis microscópico se relaciona con el comportamiento macroscópico, en el sentido que, para un polímero reforzado, una distribución más eficiente de una carga reforzante en la matriz, permite una mejor transferencia de esfuerzos y mayor resistencia, con un mejor desempeño mecánico del material.

4.3.8. Reología

La reología es la ciencia de la deformación y flujo de materia bajo la aplicación de una determinada fuerza, resultando de interés para el procesamiento y comportamiento viscoelástico de los polímeros [Shames (1995)].

Para la evaluación de la procesabilidad de un material polimérico, se tiene el ensayo de índice de flujo o Melt Flow Index (MFI), el cual registra el flujo en gramos de un polímero que pasa en 10 minutos a través de un capilar de dimensiones específicas bajo condiciones controladas de presión y temperatura.

El MFI es un indicativo del peso molecular promedio y tiene una dependencia inversa con la viscosidad de fundido. También resulta útil en anticipar y controlar el comportamiento durante el procesado.

Factores que afectan las propiedades de flujo de un polímero son la distribución de pesos moleculares, estructura, presencia de comónómeros y cargas, además del grado de ramificación.

4.4. Materiales compuestos

Los materiales compuestos son aquellos constituidos por mezclas de los otros tipos de materiales (metales, cerámicos, polímeros), en los cuales sus constituyentes conservan sus propiedades químicas. Con estos materiales se logra aprovechar las propiedades de ambos materiales de manera de obtener uno con propiedades ajustadas a una determinada necesidad.

Estos están formados por una fase discontinua o refuerzo, ya que de ésta dependen las propiedades mecánicas principalmente, y de una fase continua o matriz responsable de la resistencia térmica y ambiental, englobando al refuerzo.

La disposición o posible orientación del refuerzo influye en gran medida en las propiedades finales del material, ya que dada cierta orientación el material se puede comportar de distintas maneras en sus propiedades según la dirección en que se aplica el esfuerzo, lo cual se denomina anisotropía, a diferencia de la isotropía en que no ocurre esta diferencia.

4.4.1. Polímeros reforzados

En los materiales poliméricos se emplea el reforzamiento para disminuir el encogimiento durante el moldeo, disminuir la flamabilidad y mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del material compuesto final [Rothon (1999)].

Los polímeros reforzados tienen gran variedad de aplicaciones, entre las cuales se incluyen la rama automotriz en componentes exteriores e interiores; en la industria, en bombas válvulas de control y de gases, anillos de empaques entre otros; en herramientas manuales; en artículos del hogar, mobiliario, además de artículos deportivos, entre muchos otros [Titow y Lanham (1975)].

4.4.2. Carga

Las cargas son aditivos particulados que se agregan a una matriz polimérica formando materiales compuestos. Pueden ser distinguidas según varias características tales como el tamaño, la forma y la función deseada.

En principio el uso de carga en matrices poliméricas se promovió por motivos económicos, para reducir el costo de los productos de bases poliméricas, pero con la optimización de procesos de producción, entre otros factores, el uso de cargas cobró mayor importancia como reforzamiento mecánico.

Las características de los polímeros cargados son determinadas por las propiedades de los componentes, composición, estructura e interacciones [Pukanszky y Fekete (1999)]. En éstos se presentan interacciones partícula/partícula y partícula/matriz, debidas a fuerzas primarias o secundarias.

Las fuerzas primarias corresponden a enlaces químicos con grandes energías asociadas como los enlaces iónicos (600-1200kJ/mol), o covalentes (60-80kJ/mol). Los enlaces secundarios se refieren a fuerzas intermoleculares sin enlace químico como las interacciones de Van der Waals, con energías entre 20-40kJ/mol, mientras los puentes de hidrógeno representan una transición entre ambos tipos de interacciones. Durante el proceso de mezclado las fuerzas antes mencionadas llevan a la adsorción de las cadenas poliméricas en los sitios activos de la superficie de la

carga. Esto resulta en la formación de una capa con propiedades diferentes a las de ambos materiales [Pukanszky y Fekete (1999)].

La morfología de las partículas de carga es compleja y se presenta una distribución de tamaños y formas [Rothon (1999)]. Una consecuencia importante del tamaño y forma de partícula es la habilidad de la carga de llenar espacio, determinando la fracción de carga que es posible adicionar antes de que las interacciones partícula/partícula se vuelvan dominantes. Una gran capacidad de empaquetamiento de las partículas es requerida cuando se requiere un alto contenido de carga sin perder demasiado las propiedades de la matriz [Titow y Lanham (1975)].

Algunas cargas particuladas de gran uso comercial son la fibra de vidrio y la de carbón, talco, carbonato de calcio (CaCO_3), arcilla, aserrín, entre otros [Titow y Lanham (1975)].

4.4.3. Efectos de la adición de carga

En el proceso de cristalización la presencia de partículas dispersas de carga pueden actuar como centros nucleantes, a partir de los cuales se inicie la cristalización. Este efecto se evidencia en la temperatura de cristalización la cual se incrementa significativamente con la presencia de carga. Una mejora en la eficiencia de la nucleación incrementa la rigidez y disminuye la resistencia al impacto [Pukanszky y Fekete (1999)].

Por otra parte las propiedades de flujo son afectadas por el tamaño de partícula, estructura y química de la superficie. La viscosidad aumenta generalmente con el aumento en el contenido de carga así como con la disminución en el tamaño de partícula.

La presencia de carga también puede incrementar la rigidez, resistencia tensil, mientras la ductilidad y la resistencia al impacto disminuyen, particularmente con la disminución del tamaño de partícula [Pukanszky y Fekete (1999)]. Además se reducen los efectos del tiempo bajo el esfuerzo, y el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas de los materiales [Titow y Lanham (1975)].

El contenido de carga, en un alto grado, puede afectar el modo de falla de dúctil a frágil del material, reduciendo la resistencia al impacto y a la fatiga. Esta reducción puede ser contrarrestada si la magnitud de las fuerzas de adhesión interfacial son óptimas, permitiendo la absorción de energía de impacto, por el desprendimiento de la unión entre fases, si se forma una interfaz suficientemente fuerte pero no demasiado rígida. A bajos niveles de contenido de carga el comportamiento dúctil dominado por la matriz puede ser mejorado con tratamiento superficial [Titow y Lanham (1975)].

Las partículas grandes y cavidades adyacentes a éstas, o aglomeraciones de partículas pequeñas presentes en la matriz pueden actuar como puntos de concentración de esfuerzos y de falla, reduciendo drásticamente la resistencia tensil y al impacto [Hornsby (1999)].

4.4.4. Aglomeraciones

Debido a la importante acción de las fuerzas atractivas entre partículas de carga, las mismas tienden a unirse a diferentes niveles, desde los cristales como formas primarias y básicas, hasta aglomerados, que representan estructuras mucho más grandes, pero con energías de unión menores, pasando por los llamados agregados con fuerzas de intensidad intermedias.

La magnitud de las aglomeraciones entre partículas depende de fuerzas de superficie, entre las que se tienen las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals entre otras, además la probabilidad de agregación aumenta con la disminución del tamaño de partícula, por el aumento del área superficial específica [Hornsby (1999)].

Durante el mezclado con el polímero, puede ocurrir una dispersión de las partículas, que se relaciona con el rompimiento de los aglomerados y la separación de los fragmentos resultantes, por la penetración del polímero entre los espacios vacíos de los aglomerados, hasta un punto en que no ocurre una reaglomeración [Hornsby (1999)]. Pero también, un procesamiento intensivo, puede romper cadenas poliméricas afectando negativamente las propiedades finales, por lo cual se requieren condiciones óptimas.

En la preparación de materiales compuestos las aglomeraciones resultan perjudiciales, ya que para un mejor aprovechamiento de las propiedades de los materiales constituyentes se requiere una dispersión uniforme de la carga. Por ende se requiere el uso de agentes que favorezcan las interacciones partícula / matriz sobre las de partícula / partícula.

4.4.5. Tratamiento superficial

Al emplear cargas como reforzamiento para matrices poliméricas, usualmente se tiene el problema de la interacción entre una matriz polimérica apolar, con cargas inorgánicas polares, requiriéndose, para lograr un reforzamiento efectivo, una dispersión homogénea en la fase continua, de la manera que se logra por ejemplo en las mezclas aceite/agua con el uso de un agente surfactante.

En general para mejorar la adhesión interfacial entre poliolefinas y carga es posible alguno de los siguientes tratamientos [Guo et al. (2000)]:

- Modificación de la superficie de la carga por el tratamiento con agentes acoplantes y polimerización superficial para mejorar la interacción con la matriz.
- Incrementar la polaridad de la matriz por oxidación parcial, rayos gamma, rayos de electrones, microondas, y radiación UV o la funcionalización de grupos polares para mejorar la permeabilidad de la matriz.
- Introducción de un tercer componente con propiedades bifuncionales capaces de interactuar tanto con la matriz como la carga.

El tratamiento superficial puede exhibir un efecto lubricante o plastificante por un lado, o por otro lado con un aumento en la interacción interfacial puede llevar a un aumento de viscosidad [Hornsby (1999)]. Además puede afectar significativamente la estabilidad térmica del material compuesto [Rothon (1999)].

4.4.5.1. Agentes acoplantes

Son productos químicos reactivos por un lado con la carga y por la otra con la matriz polimérica, favoreciendo la formación de una interfase y mejorando la dispersión.

Entre los principales tenemos a los zirconatos, silanos y titanatos. Los silanos han sido probados con éxito como reactivos hacia las cargas con contenido de grupos reactivos hidróxidos (-OH), pero es necesario tomar en cuenta que el tratamiento es más difícil en matrices poliolefinicas, termoplásticos que raramente contienen grupos reactivos, que puedan fomentar la formación de enlaces con el agente acoplante [Pukanszky y Fekete (1999)].

4.4.5.2. Compatibilizantes

Este tipo de tratamiento implica el uso de polímeros funcionalizados o copolímeros que permitan la introducción parcial de polaridad en una matriz apolar, como

típicamente son las poliolefinas, de manera de favorecer la interacción matriz / carga. Preferentemente se emplea el mismo polímero de la matriz, para obtener una mayor compatibilidad.

El compatibilizante se adhiere a la superficie de la carga por interacciones de Van der Waals, puentes de hidrógeno y e incluso por enlaces covalentes con los grupos polares presentes.

Por otro lado se tiene que la cadena polimérica o grupos apolares de ésta, resultan compatibles con la matriz apolar, al ocurrir una interdifusión, creándose una interfase efectiva, presentándose interacciones de Van der Waals. Pequeñas cantidades de compatibilizante suele ser efectiva para la transferencia de esfuerzo y la mejora suele ser proporcional al peso molecular del compatibilizante [Pukanszky y Fekete (1999)].

Debido a la polaridad y en algunos casos reactividad, se emplean el anhídrido maléico y ácido acrílico (**Figura 11**) como centros polares. Este tratamiento se aplica usualmente en materiales poliolefínicos, donde otros fallan.

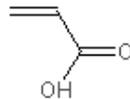


Figura 11. Estructura química del ácido acrílico

La síntesis de compatibilizantes puede ser llevada a cabo por distintos métodos, tales como la funcionalización de la cadena polimérica, por la formación de centros reactivos en la cadena polimérica a través de radiación, o tratamiento con peróxidos. También se puede realizar con la formación de copolímeros, por la polimerización en presencia de ambos monómeros de interés, en proporciones determinadas. Este tipo de tratamiento también es efectivo en la compatibilización de mezclas de polímeros inmiscibles.

5. ANTECEDENTES

En la búsqueda de materiales óptimos para la sustitución ósea se han empleado varias alternativas, entre las cuales están los metales, pero por su alta resistencia, pueden llevar a desgaste del hueso circundante y aflojamiento [Huiskes et al. (1992)]. También se han empleado las cerámicas, pero estas tienden a ser frágiles. Por esto, se ha creado la necesidad de nuevos materiales con propiedades mecánicas adecuadas, biocompatibles, y con estabilidad intracorpórea, que permitan su aplicación exitosa como implante óseo.

Los biomateriales son desarrollados bajo el concepto de biomímica, según el cual el mejor material sustituto es el más parecido al original. Conociendo la estructura del hueso, basado en un material compuesto de cristales nanométricos de HA con fibras de colágeno, se han desarrollado materiales de biocerámica, tal como la HA particulada, sobre matrices poliméricas.

El colágeno mismo, hallado en hueso descalcificado, ha sido usado como matriz para la creación de biomateriales para implantes óseos, pero posee un bajo módulo tensil y solo se ha logrado una baja deposición de HA, por lo que no se han obtenido propiedades favorables para la sustitución ósea [Clarke et al. (1993)].

De los materiales poliméricos sintéticos, el PEAD ha sido empleado en cirugía desde la década de 1950 [Zaikov et al. (1999)], reportándose una leve respuesta inflamatoria al implante, baja toxicidad y degradación en moléculas de bajo peso molecular. No se recomienda para la sustitución de tejido blando, pero resulta razonable para sustitución ósea.

Por otro lado, entre los materiales cerámicos, la HA ha sido reportada por Willman (1996), como un material bioactivo, con propiedades osteoconductoras, pero cuyas

aplicaciones se han visto limitadas, debido a sus pobres propiedades mecánicas, pero como recubrimiento de implantes metálicos, promueve el crecimiento óseo alrededor de estos, previniendo la encapsulación por tejido fibroso.

En base a la biomímica y propiedades individuales de los materiales, se ha desarrollado un material denominado HAPEXTM, de hidroxiapatita particulada, como carga sobre una matriz de PEAD [Bonfield et al. (1984)], con el fin tanto de reforzar la matriz polimérica, como de brindarle bioactividad. Tal material ha sido caracterizado ampliamente y empleado en cirugía desde 1980.

Este material ha sido llevado a aplicaciones médicas, en sustituciones maxilofaciales, para reconstrucción de la cuenca ocular, y en reemplazo de hueso de oído medio. Pero la naturaleza apolar de la matriz y polar de la carga hace que por el proceso de mezclado solo se obtenga un enlace mecánico entre fases y en ocasiones no muy eficiente dispersión de la fase discontinua.

En aplicaciones in vivo, en fémur de conejos, Bonfield et al. (1986) han reportado la formación de una capa fibrosa, la cual es sustituida paulatinamente por hueso nuevo, hasta entrar en contacto directo con el implante. En pacientes humanos se reporta que las aplicaciones en la cavidad orbital del ojo no presentaron efectos adversos y se logro una estabilidad total del implante.

Otros estudios in vivo sugieren que, además del desarrollo óseo, de manera adyacente al implante de HA/PE ocurre crecimiento celular sobre el material, con morfología osteoblástica normal y en proceso de división. Adicionalmente, se reporta que el aumento en el contenido de HA promueve la respuesta celular, proporcionando un buen anclaje y superficie favorable para adhesión celular [Di Silvio et al. (2002)].

El uso de HA particulada, en una matriz polimérica, le brinda a ésta una mayor bioactividad, promoviendo el crecimiento y aposición de nuevo hueso sobre el implante en lugar de la encapsulación fibrosa ocasionada con otros materiales.

En cuanto a las propiedades mecánicas, estudios previos [Wang et al. (1994)] reportan que el aumento del contenido de HA incrementa el módulo y resistencia tensil, pero con una disminución en la elongación a la ruptura. La resistencia tensil presenta un valor máximo para un 40% en volumen de HA, luego del cual disminuye. Se reporta además que ocurre una transición del comportamiento, de dúctil a frágil en un 30% vol. de HA.

Las partículas pequeñas de HA ofrecen un mejor reforzamiento, el cual es afectado por la forma y eficiencia de dispersión de partículas, brindando éstas una mayor área superficial y mejor empaquetamiento en la matriz [Nazhat et al. (2000)].

Wang et al. (1998) también reportan que los menores tamaños de partícula de HA en PEAD resultan en mayores módulos torsionales y tensiles, una mejor transferencia del esfuerzo; pero como solo se tiene una interacción mecánica entre las fases, el reforzamiento de propiedades queda limitada, recomendándose un tratamiento químico superficial.

El HAPEX original, con un enlace mecánico de la HA y la matriz, funciona de manera eficiente para aplicaciones que solo requieren resistencia a bajos niveles de esfuerzo, pero para otras de mayor exigencia se hace necesario evaluar distintos factores, como tratamientos químicos y condiciones especiales de procesamiento, de modo de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos [Bonfield et al. (1998)].

Un trabajo realizado por Wang et al.(1997) con materiales de HA/PE tratados tanto con agente acoplante tipo silano y con acido acrílico, evidencia el incremento en el

modulo y resistencia tensil, además de la elongación a la ruptura, mejorando además la ductilidad en materiales con 40% vol. de HA, los cuales en presencia de los tratamientos presentaron fluencia a diferencia de los no tratados. Estos efectos se atribuyen a la forma del tratamiento, ya que con matrices no reactivas como el PE, no se esperarían mejoras sustanciales con el solo tratamiento con silanos, pero la adición de ácido acrílico introduce a la matriz cierta polaridad, con los grupos carboxilos, con posibilidad de formar puentes de hidrogeno y hasta enlaces covalentes con la HA e incluso facilitando la acción del agente acoplante tipo silano.

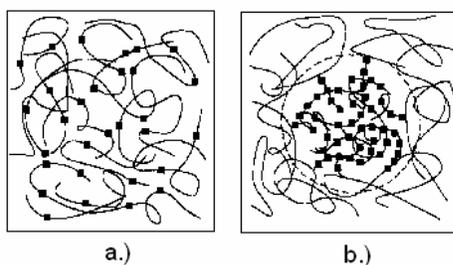
Diferentes autores [Deb et al. (1996); y Wang, Bonfield (2001)] también han estudiado el efecto del tratamiento superficial en mezclas HA/PE, como son el tratamiento con agente acoplante tipo silano y funcionalización del polietileno con ácido acrílico, obteniendo que con el uso simultaneo de ambos se tienen mayores beneficios, incrementando la resistencia y módulo tensil así como la elongación a la ruptura, particularmente en materiales con 20% vol. de HA sobre los de 40%.

En cuanto a tratamientos superficiales, Scaffaro, et al. (2003) han reportado, en mezclas de polimeros inmiscibles como poliamida (PA) 6 con PEBD, el uso de compatibilizantes, como el PE-AA, hasta 2 partes por 100 de matriz con un grado de funcionalización hasta del 6%, demostrando el efecto positivo de la compatibilización sobre las propiedades mecánicas, pruebas de impacto, y la dispersión e interacción observada por estudio morfológico.

El PE funcionalizado con ácido acrílico también ha sido empleado por Qiu et al. (1999) en sistemas de PELBD y poliamida 10/10, lográndose una morfología que muestra una mejor dispersión, con una buena adhesión en la interfase, a diferencia de sistemas no compatibilizados.

El efecto de estructura de dos compatibilizantes, ha sido analizado para un sistema inmiscible de poliestireno/poli(estireno-glicidil metacrilato) al evaluar la distribución

de las unidades entre un poli(etileno-ácido acrílico) al azar con 3% peso de ácido acrílico (PE-r-AA); y un poli(propileno-ácido acrílico) de injerto con 8% peso de ácido acrílico (PP-g-AA). En este estudio se demuestra que el PE-r-AA actúa como un compatibilizante efectivo, logrando una mejor dispersión de fases, a diferencia del PP-g-AA. Esto se atribuye a una distribución no homogénea de las unidades polares en el PP-g-AA, además de la formación de homopolímero de ácido acrílico, con la aparición de una fase polar diferente dentro del mismo compatibilizante, a diferencia del PE-r-AA donde esto no ocurre [Kim et al. (1997)]. En la **Figura 12** se muestra la distribución propuesta de unidades polares en cada compatibilizante.



**Figura 12. Distribución de grupos funcionales en diferentes compatibilizantes a.) PE-r-AA
b.)PE-g-AA [Kim et al. (1997)]**

El efecto de compatibilizantes, sobre las interacciones matriz/carga, ha sido estudiado por Hedenberg y Gatenholm (1995), en el sistema de PEBD y poliestireno de alto impacto (HIPS) con fibras celulósicas, compatibilizados con copolímero estireno-etileno/butileno-estireno injertado con anhídrido maléico (MAH-SEBS). Con una funcionalización de SEBS del 2% en peso, se añadió a la mezcla en 0 y 5%, en peso, al sistema. Dada la reactividad del anhídrido hacia los grupos hidroxilos de la carga, es posible la formación tanto de puentes de hidrógeno, como de enlaces covalentes, que favorecen una mayor interacción entre fases y mejoran las propiedades mecánicas, tales como la resistencia tensil y al impacto, además del módulo de tensil.

También con cargas orgánicas, se ha evaluado [Ismail et al. (2001)] el sistema de ceniza de cáscara de arroz como carga en una matriz de caucho natural con PELBD, con y sin compatibilizante de poli(propileno-etileno-acido acrílico) (PPE-AA),

consiguiéndose que, para un mismo contenido de carga, la presencia de PPE-AA incrementa la resistencia y modulo tensil, la dureza y la elongación a la ruptura.

Con el fin de compatibilizar mezclas de PEAD con ceniza de cáscara de arroz, se han evaluado compatibilizantes basados en copolímeros de polietileno con acrilatos y anhídrido maléico, resultando en una mejora significativa en las resistencias tensil y a la flexión, dependiendo del grado de adición y la estructura del compatibilizante, determinándose que en compatibilizantes con mayores ramificaciones se crea una interfase menos flexible y con una transferencia de esfuerzo menos efectiva [Panthapulakkal et al. (2005)].

Mohd Ishak et al. (1998), han reportado el estudio de materiales de PEAD con residuos de aceite de palma, tratados por un lado con agentes acoplantes tipo silanos, y por otro con diferentes compatibilizantes, como el poli(propileno-etileno-acido acrílico) (PPE-g-AA) y el poli(propileno-acido acrílico) (PP-g-AA), obteniendo un efecto positivo sobre el modulo tensil, en particular con el PPE-g-AA, lo cual se atribuye a la presencia de grupos etilenos que tendrían mayor compatibilidad, que los grupos propilenos, con la matriz de polietileno. Se sugiere que existe una interacción de las zonas poliolefínicas con la matriz, mientras que los grupos ácidos carboxílicos tenderían a formar puentes de hidrogeno con la carga celulósica, así como posibles enlaces covalentes, por medio de una hipotética reacción de esterificación. Además, un estudio morfológico permite apreciar una mejor dispersión con el tratamiento aplicado.

El uso de copolímero de PE-AA, como compatibilizante, es reportado por Guo et al. (2000) en sistemas de PEAD con diferentes cargas inorgánicas, como CaCO_3 e ilita, entre otros, obteniéndose que la resistencia a la fluencia, resistencia y modulo tensil se incrementan con el contenido de compatibilizante, hallándose en cada caso un optimo de adición. Además morfológicamente se llega a una mejor dispersión y adhesión superficial de las partículas de carga a la matriz con el compatibilizante,

debido por un lado a la compatibilidad de los segmentos de etileno con la matriz así como los grupos polares con la carga.

La radiación, ha sido aplicada para funcionalizar PEAD con grupos polares, formados por la presencia de aire, y éste se ha empleado como compatibilizante en un sistema de CaCO_3 con PEAD, presentando un incremento en el esfuerzo de fluencia proporcional a la adición de compatibilizante, mientras la resistencia al impacto mostró un máximo en 3% de compatibilizante. Esto se atribuye a la formación de enlaces químicos entre los centros polares del compatibilizante y el CaCO_3 durante el mezclado de los materiales [Lei y Zhou (2000)].

Un polietileno funcionalizado con ácido acrílico se ha empleado en un sistema de PELBD altamente cargado con hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), obteniéndose una más eficiente adhesión interfacial entre la carga y la matriz, resultando en mejores propiedades mecánicas del material compuesto. Se mejora la resistencia tensil, y la elongación a la ruptura así como la resistencia al impacto, incrementándose con el grado de funcionalización del compatibilizante, hasta un 3,2% peso, todo resultado de una mejor interacción entre fases [Wang et al. (2002)].

Con respecto a la HA, Liou et al. (2005) ha probado la compatibilidad de ésta con el poli-(ácido acrílico), centro polar de muchos compatibilizantes, al ser empleado este último en la síntesis de la biocerámica, como dispersante para la formación de los cristales. Estos se obtienen con una mayor uniformidad de distribución, previniendo la formación de aglomeraciones, con una controlada relación de forma de agujas a esferas, y con menores tamaños de partícula, de interés para obtener mejores propiedades mecánicas en materiales poliméricos en que se emplea esta carga.

En un estudio previo [Ramírez (2004)], con mezclas de polipropileno con HA, se pudo comprobar que la inclusión de carga produce una disminución en la tensión y deformación a la ruptura y en la tenacidad, debido a una pobre dispersión de la carga

en la matriz polimérica. Mientras que la inclusión del agente acoplante Lica 12 no presento un efecto significativo en los materiales compuestos.

Puerta (2005) ha evaluado mezclas PEAD/HA, hallando unas condiciones de mezclado optimas para el uso de un mezclador interno, de 160°C y 90 rpm, con el propósito de lograr una mejor dispersión de fases. De igual manera se apreciaron, varios efectos de la inclusión de HA en el PEAD, tales como disminución de la ductilidad, aumento en el índice de flujo, modulo de Young, y esfuerzo a la ruptura, además de una mayor estabilidad térmica de los materiales. De manera general no se apreciaron cambios sustanciales en las propiedades de los materiales compuestos con el uso de agentes de acoplamiento tipo titanatos y zirconato.

Finalmente, en el presente trabajo se propone la investigación del efecto del tratamiento con agentes compatibilizantes, de copolímeros PE-AA al azar, sobre materiales compuestos de PEAD/HA, en distintas proporciones de adición de compatibilizante y de inserción de acido acrílico en éste, con el fin de mejorar la interacción entre fases, promoviendo la dispersión de la HA en la matriz polimérica, así como la transferencia de esfuerzos y mejorando las propiedades mecánicas de los materiales, que serán preparados en un mezclador interno bajo condiciones optimizadas.

6. METODOLOGÍA

Con el fin de lograr los objetivos planteados para el desarrollo del proyecto se seguirá la metodología a continuación planteada, y además se listan los materiales y equipos empleados.

6.1. Materiales

- Polietileno de alta densidad PE-8407.
- Agua destilada
- Agua desionizada
- Fosfato dibásico de amonio ((NH₄)₂HPO₄), 98,5%, suministrado por Fisher Scientific.
- Hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) 96,89%, suministrado por Mallinckordt Chemical Works
- Copolímeros de etileno y ácido acrílico (5, 10, 15 y 20 % en peso de unidades ácido), suministrados por Aldrich.

En la **Tabla 5** se presentan las propiedades de los copolímeros que se emplearon como agentes compatibilizantes, según información del proveedor.

Tabla 5. Propiedades físicas de los copolímeros etileno-ácido acrílico (Aldrich)

Propiedad	% de ácido acrílico			
	5%	10%	15%	20%
Viscosidad Brookfield (cPs)	575.000 @145°C	650.000 @140°C	600.000 @140°C	-
Densidad (g/mL)	0,96	0,96	0,96	0,96
Punto de fusión (°C)	99-101	99-101	99-101	99-101

En la **Figura 13** se muestra la estructura química general de los copolímeros.

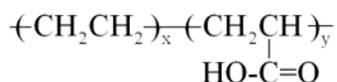


Figura 13. Estructura química general del compatibilizante

6.2. Equipos

- Balanza analítica, AND. Modelo GR-202
- Centrífuga DYNAC B-D con capacidad para 4 tubos de 50ml cada uno.
- Tamiz (MESH 150, 99 micrones), Tyler Industries Product.
- Tamizador portátil Modelo RX-24, Tyler Industries Product.
- Prensa hidráulica Carver Modelo C
- Troqueladora Wallace.
- Analizador termogravimétrico, Mettler Toledo, TGA/SDTA 851°.
- Calorímetro diferencial de barrido, Mettler Toledo, DSC 822°.
- Microscopio electrónico de transmisión, Philips , CM-10
- Máquina de ensayos Universales Instron 4204.
- Rheomix Haake modelo 600.
- Máquina para medición del MFI, Ray-Ran Advanced Melt Flow System

6.3. Procedimiento experimental

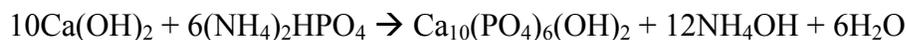
A continuación se presentan los procedimientos seguidos para el desarrollo experimental de la investigación.

6.3.1. Síntesis de Hidroxiapatita

Se empleó el método por precipitación para síntesis de hidroxiapatita, ya que resulta sencillo y se realiza en condiciones de operación ambientales; además que permite

obtener tamaños de partícula que resultan los más adecuados tanto para el reforzamiento de la matriz polimérica, como para la aplicación como biomaterial.

La reacción correspondiente a este método, a partir de hidróxido de calcio y fosfato dibásico de amonio, es el siguiente:



El procedimiento para obtener 10g de hidroxiapatita, a partir de los reactivos planteados es el siguiente:

- Se pesaron 7,31g de hidróxido de calcio y 7,89g de fosfato de amonio dibásico, en relación estequiométrica.
- Se preparó una suspensión de hidróxido de calcio y una de fosfato de amonio dibásico en solución acuosa de agua desionizada, homogeneizando con agitación.
- Se mezclaron ambas soluciones y se mantuvieron en agitación por un período de 15 a 30 minutos.
- Se transvasó la mezcla a un recipiente plástico, donde se dejó precipitar por 72 horas.
- La hidroxiapatita precipitada fue lavada con agua desionizada hasta neutralizar su pH siguiendo el procedimiento descrito a continuación:
 - a) Homogeneizar la mezcla agitando el recipiente.
 - b) Distribuir de manera equitativa la mezcla en los tubos de centrifuga.
 - c) Centrifugar de 4 a 8 minutos a 1500 rpm.
 - d) Remover los tubos del equipo y eliminar el agua de los mismos.
 - e) Agregar agua desionizada y agitar.
 - f) Repetir los pasos d-e hasta llegar a pH neutro.

- Se secó la hidroxiapatita en la estufa a una temperatura de 80°C durante 48 horas, aproximadamente.
- El sólido se pulverizó en un mortero.
- El polvo obtenido fue tamizado con un tamiz MESH 150.
- Se re-pulverizaron los residuos y volvieron a tamizar.

6.3.2. Preparación de los materiales compuestos

Se prepararon mezclas PEAD/HA con porcentajes de carga de 10, 20 y 30% y distintos contenidos de compatibilizante, en un mezclador interno o Rheomix (**Figura 14**), ubicado en el laboratorio E de la USB, siguiendo el procedimiento explicado a continuación:

- Se pesaron las cantidades de PEAD en polvo, compatibilizante y HA necesarios para obtener 45g de mezcla total con diferentes % en peso de carga y compatibilizante.
- El Rheomix se puso en funcionamiento y se fijó la temperatura de operación del equipo en 160°C para los tres termopares.
- Una vez estabilizada la temperatura se fijó una velocidad de 50rpm (velocidad de pre-mezclado).
- Se introdujo lentamente el PEAD por la tolva de alimentación.
- Luego de 1 minuto se incorporó lentamente el agente compatibilizante, para el mezclado con el PEAD.
- Después de 2 minutos se incorporó lentamente la carga, para luego elevar la velocidad de mezclado a 90 rpm.
- Se continuó el mezclado a estas condiciones por 5min.
- Una vez terminado el tiempo de mezclado se disminuyó la velocidad a cero y se apagaron los rotores.

- Se retiró la mezcla obtenida.
- Posteriormente, se limpió el equipo con espátulas y cepillos metálicos.



Figura 14. Haake Rheomix 600

6.3.3. Ensayo mecánico

Para la caracterización de propiedades mecánicas de los materiales se realizó el ensayo de tracción, para el cual se debió procesar el material obtenido del mezclado para obtener probetas.

6.3.3.1. Preparación de las probetas

Para este paso se elaboraron láminas por compresión, de 1mm de espesor en una prensa hidráulica Carver (**Figura 15**) ubicada en el Laboratorio de Polímeros del IVIC, por medio del siguiente procedimiento:

- Se encendió el equipo de control de temperatura y se ajustó a 190°C
- La muestra fue colocada en las láminas de moldeo.
- Se ubicó la lámina en la prensa hidráulica.
- Se dejó la prensa sin presión por 1min.

- La presión se aumentó a 6000 lbf/área de prensa por 1min cerrando la prensa y luego fue liberada por 15s.
- Se aumentó la presión a 10000 lbf/área de prensa por 1min y luego fue liberada por 15s.
- Se aumentó la presión a 15000 lbf/área de prensa por 1,5 min.
- Se disminuyó la temperatura del equipo abriendo la llave del agua de enfriamiento y colocando el regulador de temperatura en 25°C
- Se disminuyó la presión a 0 lbf/ área de prensa.
- Las láminas de moldeo fueron retiradas y se apagó el equipo.
- Se realizó el troquelado de las láminas para obtener las probetas siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM D-638.



Figura 15. Prensa hidráulica Carver Modelo C

6.3.3.2. Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron en la máquina de ensayos Universales Instron 4204 (Figura 16), localizada en el laboratorio de caracterización de PDVSA–INTEVEP, según el procedimiento recomendado en la norma ASTM D-638.

- De cada probeta se midió el ancho y el espesor del cuello en tres zonas del mismo, tomando el promedio.
- Se colocó cada probeta entre las mordazas del equipo.

- Se cargaron las dimensiones de la probeta en el procesador.
- El equipo se encargó de estirar cada probeta hasta la ruptura de la misma a velocidad constante de 50 mm/min.
- Los resultados de esfuerzo y deformación a la fluencia, módulo de Young, esfuerzo y deformación a la ruptura fueron reportados por el software del equipo.



Figura 16. Máquina de Ensayos Universales, Instron, modelo 4204

6.3.4. Ensayos térmicos

Los ensayos térmicos se realizaron en el laboratorio de Polímeros ubicado en el Centro de Química del I.V.I.C.

6.3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta prueba fue realizada en el equipo DSC 822^e (Figura 17), por medio del siguiente procedimiento:

- Se pesaron entre 7 y 10mg de muestra.
- Se colocó la muestra en una capsula de aluminio perforada, y ésta a su vez en el equipo.

- Se realizó un primer calentamiento desde 25°C a 170°C, a razón de 20°C/min.
- Se mantuvo la temperatura de 170°C por 3min.
- Se enfrió hasta 25°C a una velocidad de 10°C/min.
- Se calentó nuevamente hasta 170°C a una velocidad de 10°C/min.
- Se realizó la compilación de datos del termograma del segundo calentamiento.

Del análisis de los datos, se obtuvo la temperatura de cristalización, fusión y calor de fusión correspondiente a cada muestra.



Figura 17. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822^e Mettler Toledo

6.3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o TGA se realizó en un TGA/SDTA 851^e (Figura 18), del siguiente modo:

- Se pesaron aproximadamente 8mg de muestra.
- La muestra fue colocada en una capsula de alúmina perforada.
- Se introdujo la cápsula en el equipo.
- Se realizó un calentamiento de la muestra desde 25 hasta 700°C a una razón de 10°C/min.

- Los resultados o termogramas obtenidos fueron registrados por el procesador.

Estos datos fueron empleados luego para determinar la temperatura de inicio de descomposición y la energía de activación.



Figura 18. Equipo TGA/SDTA 851° Mettler Toledo

6.3.5. Índice de Flujo (MFI)

Este ensayo se realizó en el equipo Ray – Ran Advanced Melt Flow System (**Figura 19**), ubicado en el laboratorio de caracterización de polímeros de PDVSA-INTEVEP. El procedimiento seguido, según la norma ASTM D-1238, es a continuación mostrado:

- Se precalentó el equipo a una temperatura de 190°C.
- Se realizó una limpieza del equipo de restos de muestra de cualquier ensayo previo.
- Se pesaron 4 g de cada muestra.
- Luego de lograr la estabilización de la temperatura, se introdujo la muestra en la parte superior del equipo.
- Se colocó el pistón con el peso 2,16 Kg y el seguro.
- Se precalentó por 6 minutos.

- Finalmente se liberó el seguro y se realizaron las mediciones.

La computadora del equipo efectuó 20 mediciones en un rango de 5mm y reportó el promedio una vez terminado el ensayo.



Figura 19. Equipo Ray-Ran Advanced Melt Flow System para MFI

6.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El estudio morfológico de las muestras se realizó en el Centro de Ingeniería III del IVIC, empleando un microscopio electrónico de transmisión, marca Philips, modelo CM10-(80kV).

Las muestras se cortaron en secciones delgadas, para luego ser observadas con el microscopio electrónico y los hallazgos fueron reportados en fotografías en blanco y negro.

6.3.7. Matriz de trabajo y nomenclatura

El estudio se realizó sobre la matriz de trabajo mostrada en la **Tabla 6**, tomando en cuenta las diferentes variables, siendo las mismas expresadas en % en peso.

Tabla 6. Matriz de trabajo para los materiales

Variable	Proporción			
X	0	10	20	30
A	2	5	7	10
B	5	10	15	20

Donde:

X= % de HA en las mezclas

A= % de compatibilizante en los materiales compuestos

B= % de ácido acrílico (AA) en cada compatibilizante

Durante el trabajo se empleó la siguiente nomenclatura para la identificación de los materiales en función de la combinación de variables que representan:

- Las mezclas no compatibilizadas, constituidas sólo por PEAD y HA, se designan por X-HA.
- Los materiales compuestos con copolímeros se denominan A(B)/X.

Es decir, según la nomenclatura descrita, la mezcla con 10% de HA, 2% de compatibilizante en la mezcla y 5% de ácido acrílico en el copolímero se denomina 2(5)/10.

6.3.8. Ensayos biológicos

Para la presente investigación acerca de materiales con potencial aplicación como implantes óseos, resulta de particular interés la evaluación del comportamiento celular en presencia de los materiales preparados, lo cual permite sacar conclusiones sobre su posible reacción en un medio biológico, que es el correspondiente a su aplicación final.

Se cultivaron células preosteoblásticas, obtenidas de la calvaria de ratas de 3-4 días de nacidas, siguiendo el protocolo descrito por Noris et al.(2003), en placas de 96 pozos de poliestireno, sembrando sobre todas las muestras (previamente esterilizadas a por radiación Gamma a una dosis de 25 kGy) una suspensión con 40.000 células por pozo y se incubaron a 37°C. Se empleó un medio de cultivo celular o MEM (Modified Eagle Medium), de pH 7,5 complementado con 10% de Suero Fetal Bovino (SFB) y antibióticos (100 U/ml penicilina y 100 mg/mL estreptomicina).

a. Adhesión Celular a Corto Plazo

La adhesión a corto plazo permite evaluar la afinidad de las células con cada tipo de material, es decir, la capacidad de las mismas de reconocer la superficie de los materiales compuestos, así como la posible toxicidad de los mismos.

Para determinar la adhesión de las células tipo osteoblásticas sobre los materiales en estudio se distribuyeron muestras en una placa de lectura de fluorescencia de 96 pozos y se realizaron tres réplicas de cada tipo de muestra.

El número de células adheridas para diferentes periodos de tiempo se determinó empleando el kit comercial, CyQuant (Invitrogen), por medio de un colorante fluorescente, cuya acción es proporcional al contenido de celular en la muestra, al ser reactivo al ADN presente en las células. Para la medición con el CyQuant se siguió el procedimiento presentado a continuación:

- Se removió el medio de cultivo.
- Las células se congelaron a -70°C.
- Luego se descongelaron y se les adicionó el CyQuant buffer con detergente y colorante.
- La fluorescencia fue medida directamente en un fluorímetro con filtros de 485nm de excitación y 535nm de emisión

La medición se realizó luego de los tiempos de incubación de las muestras, que fueron 4 y 16 horas.

b. Adhesión Celular a largo plazo

Se evaluó la adhesión a largo plazo en medio celular por un plazo de ocho días, proporcionando información de la supervivencia y proliferación celular sobre los materiales, que resulta de interés considerando su aplicación. El sembrado se realizó de manera similar que para la adhesión a corto plazo, pero en placas pretratadas para cultivo celular de 96 pozos con tres réplicas por muestra y además se realizaron, como controles, cultivos sin los materiales compuestos.

La incubación en este caso se realizó por el periodo mencionado, con cambios en el medio de cultivo cada 3-4 días, y la medición se realizó con el kit CyQuant empleando el mismo procedimiento descrito anteriormente.

6.3.9. Pretratamientos para la HA

Adicionalmente a la evaluación de las mezclas planteadas en la matriz de trabajo para la investigación, se realizaron dos pretratamientos diferentes a la HA en solución, previos al correspondiente mezclado según los procedimientos antes descritos.

a. Pretratamiento con P(E-AA)

En primer lugar, se procesó la HA con uno de los copolímeros P(E-AA) en solución, buscando obtener una interacción más íntima, que la promovida para estos dos componentes en medio de fundido en el mezclador interno.

En este procedimiento se disolvió el copolímero en un solvente orgánico (decalina), y se le agregó una base también orgánica (triethylamina), que pudiera permitir la

formación grupos carboxilatos cargados electronegativamente, con mayor capacidad de interactuar y adherirse a la superficie de la HA. El mecanismo propuesto de reacción se muestra a continuación.

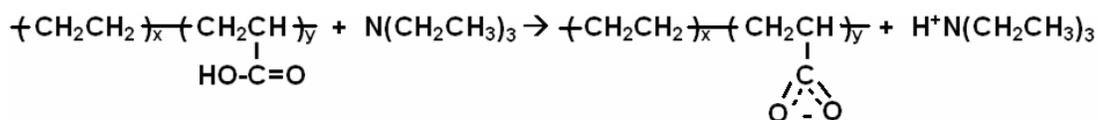


Figura 20. Mecanismo propuesto de reacción entre P(E-AA) y trietilamina

Para la preparación de la HA antes del mezclado, se procedió según se muestra a continuación:

- Se agregaron 200 mL de decalina, a un beaker y se sometió a agitación y calentamiento hasta 130°C.
- Se agregó lentamente 1g de copolímero.
- Se permitió la disolución por un periodo de 20 min.
- Se disminuyó la temperatura a 80°C, manteniendo el copolímero disuelto.
- Se agregó lentamente 1 mL de trietilamina, y se dejó por un lapso de 10min.
- Se incorporaron lentamente 15 g de HA y se mantuvo la agitación por 20min.
- Se agregaron 300 mL de etanol, y se disminuyó la temperatura hasta 25°C.
- Se filtró la mezcla en un embudo büchner, y se lavó con etanol.
- El material filtrado se introdujo en una estufa a 80 °C en vacío, durante 24 horas para eliminar el solvente.
- El material obtenido fue empleado para la mezcla con el PEAD en mezclador interno, según los procedimientos previamente mostrados para el procesamiento.

b. Pretratamiento con AA

El segundo pretratamiento realizado a la HA se llevó a cabo con AA, también en un medio de solución, en el que pudieran adherirse las moléculas del ácido con mayor facilidad a la superficie de la HA, incrementando la disponibilidad de grupos polares alrededor de las partículas de carga y favoreciendo la acción del copolímero. Además

el AA que posee un extremo apolar que pudiera favorecer la interacción directa con el PEAD.

En este caso también se recurrió a la trietilamina, como base orgánica, para potenciar la acción del AA sobre la carga, con el siguiente esquema de reacción propuesto.

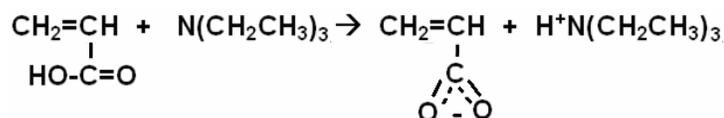


Figura 21. Mecanismo propuesto de reacción entre AA y trietilamina

Se siguió el procedimiento mostrado a continuación:

- Se agregaron 200 mL de decalina, a un beaker y se sometió a agitación y calentamiento hasta 80°C.
- Se agregó lentamente 1mL de trietilamina y 0,5mL de AA, dejando por un periodo 10 min.
- Se incorporaron lentamente, 15 g de HA y permitiendo el mezclado por 20min.
- Se agregaron 300 mL de etanol, y se disminuyó la temperatura hasta 25°C.
- Se filtró la mezcla en un embudo büchner, y se lavo con etanol.
- El material filtrado se introdujo en una estufa a 80 °C en vacío, durante 24 horas para eliminar el solvente.
- El material obtenido fue empleado para la mezcla con el PEAD y copolímero en el mezclador interno, para obtener una proporción HA/copolímero deseada, según los procedimientos previamente mostrados para el procesamiento.

Se emplearon condiciones y solventes similares al pretratamiento anterior para lograr hacer un análisis y comparación efectiva sobre los mismos.

7. ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de la HA y de las mezclas PEAD/HA con y sin copolímeros, con sus respectivos análisis de la influencia de distintas variables.

7.1. Caracterización de la HA

En la **Figura 22** se presenta el espectro IR de la HA sintetizada, donde se puede apreciar una banda ancha a 3440 cm^{-1} que se asocia a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo. Además, se logran observar las bandas del grupo fosfato en 1036 cm^{-1} de estiramiento y en $603\text{-}565\text{ cm}^{-1}$ de deformación. Este espectro es similar al reportado por Yarosh et. al (2001) y por Wang (2006).

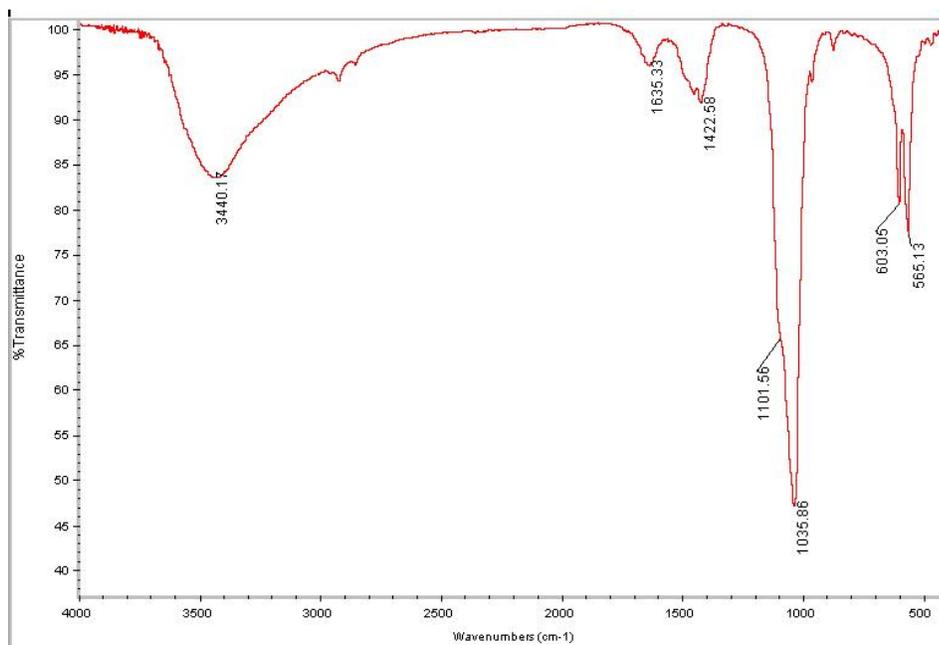


Figura 22. Espectro IR de la HA sintetizada por precipitación

También se presenta en la **Figura 23** el difractograma de rayos X de la HA para un ángulo de difracción de 2θ , que resulta similar al obtenido por Panda et al. (2001) y por Wang (2006). Las diferencias entre los espectros de los autores mencionados, con

el correspondiente a la HA sintetizada vía precipitación en la presente investigación radica en que el último presenta bandas más anchas y picos menos definidos con mayor cantidad de ruido. Esto se atribuye al tamaño nanométrico de la HA obtenida [Liu et al (1997)], que resulta de especial interés para los objetivos del presente proyecto.

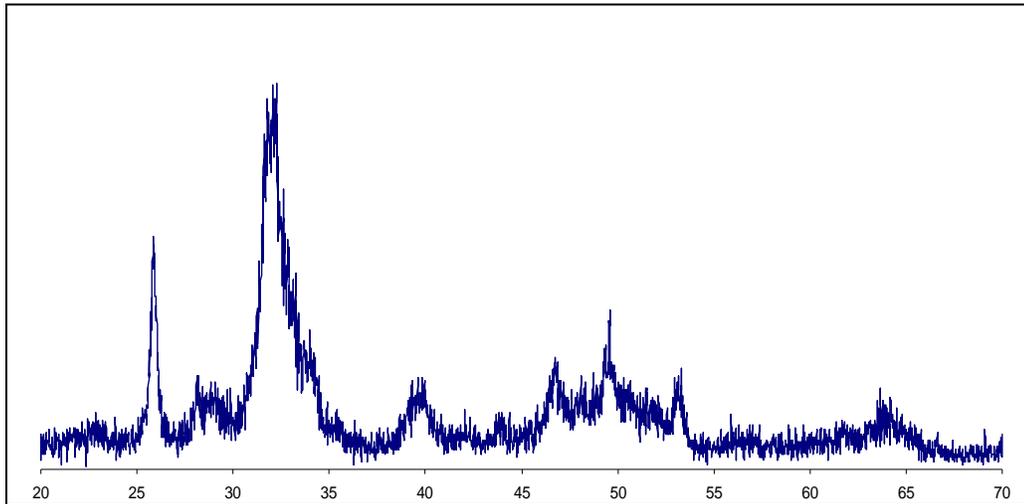


Figura 23. Diffractograma para la HA con un ángulo de difracción de 2θ .

En la Figura 24 se muestra la distribución de tamaño de partícula de la HA obtenida. Se puede apreciar claramente que la mayor parte de las partículas se distribuyen entre 0,4 y 100 μm . Además los resultados indican que el tamaño promedio de partícula es de 6,9 μm . Este reporte de escala micrométrica se atribuye a la formación de aglomerados de partículas nanométricas.

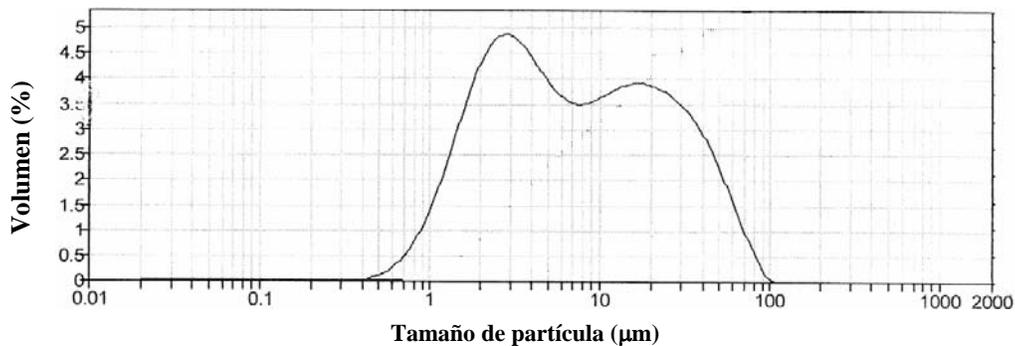


Figura 24. Distribución del tamaño de partícula de la HA

Una caracterización más detallada de esos aglomerados se presenta en la **Figura 25**, que muestra una micrografía, obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM), de uno de ellos. Se aprecian partículas de tamaño nanométrico unidas en aglomerados micrométricos, confirmando de esta manera los resultados de la difracción de rayos x y el estudio de la distribución de tamaño de partícula.

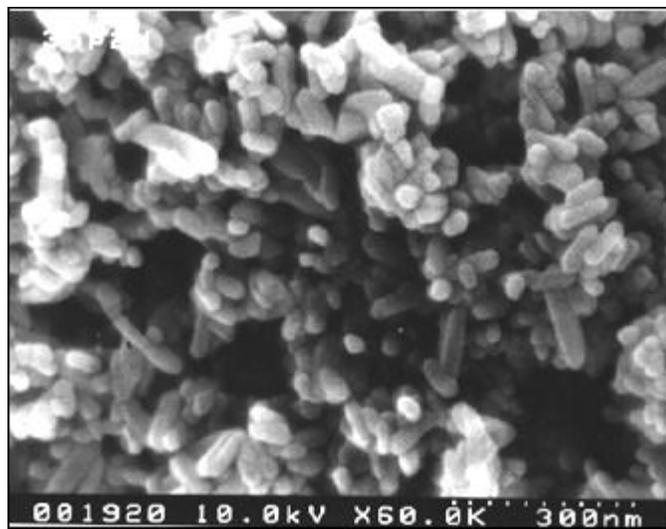


Figura 25. Microscopía Electrónica de Barrido de partículas de HA

7.2. Análisis de ensayo de tracción

Las propiedades mecánicas resultan fundamentales para definir la aplicación de un material, o compuesto de matriz polimérica. Tal es el caso de las mezclas de PEAD/HA en estudio en la presente investigación, que deben poseer propiedades que logren cumplir con los requerimientos de esfuerzo y carga respectivos para estimar su aplicabilidad como posibles implantes óseos.

A continuación se presenta el efecto, tanto de la HA como de los compatibilizantes empleados, en las propiedades mecánicas de tracción de los materiales evaluados.

7.2.1. Efecto de la adición de HA sobre la matriz de PEAD

El efecto de la incorporación de HA sobre el PEAD, con respecto a la matriz sin carga, es analizado evaluando distintas propiedades al variar el contenido en peso de la carga. En primer lugar, en la **Figura 26**, se muestra la variación del módulo de Young con el contenido de carga.

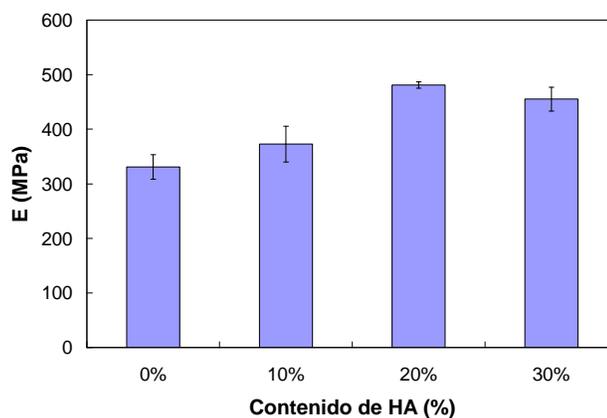


Figura 26. Módulo de Young para materiales sin copolímeros

En general, se observa un aumento en esta propiedad debido a la incorporación de HA, lo cual está relacionado con la rigidez de la carga, que promueve el incremento del módulo, debido a que la mezcla de dos materiales individuales con características diferentes resulta en propiedades intermedias, por ley aditiva de mezclas, o en incluso mejores que las de sus constituyentes, cuando hay un efecto sinérgico. La explicación del incremento de la rigidez reside en la reducción de movilidad de las cadenas poliméricas por la introducción de la HA.

Para el material de 30% de HA ocurre una leve disminución en el módulo que puede atribuirse a una deficiente distribución de la fase dispersa y al posible aumento de las interacciones partícula/partícula, con formación de aglomerados que pueden conllevar a una distribución desfavorable de los esfuerzos en el material.

Por otro lado, la resistencia a la tracción de los materiales compuestos se encuentra reportada en la **Figura 27**.

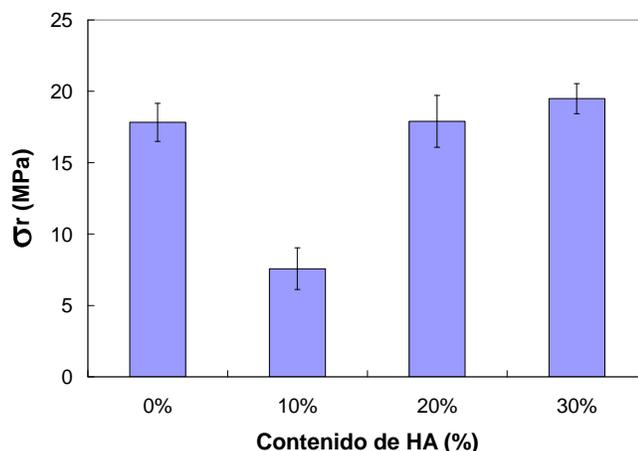


Figura 27. Resistencia a la tracción para materiales sin copolímeros

No se observa variación importante entre el PEAD solo y materiales cargados con 20 y 30% de HA, excepto un ligero incremento con el último, pero se observa una disminución de la resistencia para 10% de HA, similar al reportado por Puerta (2005), quien la atribuyó a errores experimentales; pero la recurrencia de la misma hace sospechar que se está en presencia de un fenómeno físico específico que explique dicha tendencia. Este decremento inicial en la propiedad, podría atribuirse al hecho de que la discontinuidad creada por la fase dispersa puede afectar la resistencia del material, en tanto no se llegue a un punto en que la carga empiece realmente a actuar como un reforzamiento en la matriz.

Lo anterior se puede analizar más fácilmente con la **Figura 28**, en la que se muestra de manera esquemática y comparativa el efecto de la adición de HA en la matriz de PEAD, en las curvas esfuerzo-deformación.

La curva del PEAD (graficada en una escala de deformación diferente para simplificar la comparación) muestra el comportamiento típico para este termoplástico con un pico inicial correspondiente a la fluencia, y luego se presenta un nuevo aumento del esfuerzo producto del ordenamiento de las cadenas poliméricas en la

dirección de la tracción, con un endurecimiento por deformación que actúa como un mecanismo de reforzamiento.

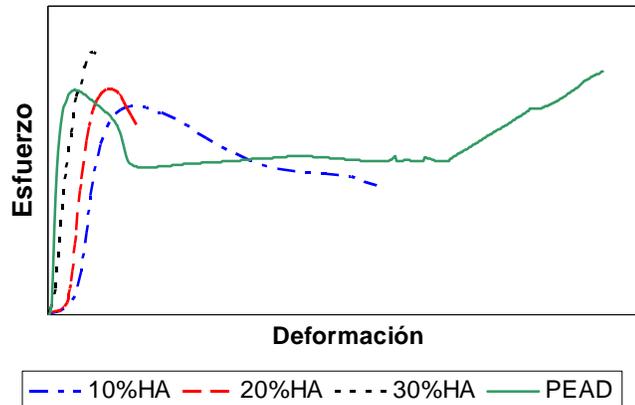


Figura 28. Comportamiento de curva esfuerzo deformación con adición de HA

A medida que se incrementa el contenido de HA la deformación a la rotura disminuye y la falla ocurre luego del pico de la zona elástica, mientras que el segundo incremento del esfuerzo (observado en el PEAD por el endurecimiento por deformación) no ocurre al introducir una fase dispersa rígida, que puede generar centros de concentración de esfuerzo y de falla para el material [Wang (1994)] a menores deformaciones. En este caso la HA actúa, en la zona de comportamiento elástico, como el único mecanismo de reforzamiento, por lo cual los mecanismos de falla que afectan a la resistencia a la tracción presentan diferencias al introducir la carga.

Tal como se mencionó antes, se tiene que al incorporar la HA, más rígida pero a su vez frágil, los materiales pierden ductilidad de manera importante (Figura 29) con respecto al PEAD solo, el cual llega a tener una deformación a la rotura de alrededor del 1000%. Esto se debe a que las partículas de carga crean una discontinuidad en la matriz, que conlleva a la falla de la misma a menores niveles de elongación [Maiti y Mahapatro (1991)], además de la disminución de la proporción del material dúctil de la mezcla.

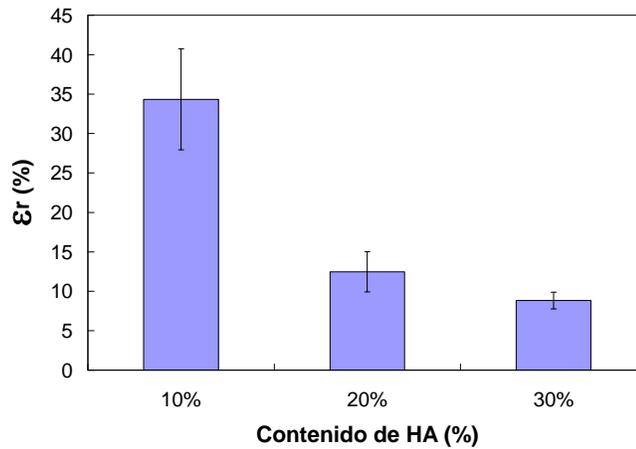


Figura 29. Deformación a la rotura para materiales sin copolímeros

Resultados similares de aumento de rigidez y disminución de la ductilidad de los materiales con la introducción de cargas rígidas a matrices poliméricas también fueron reportadas por Pukanszky y Fekete (1999).

En cuanto al fenómeno de fluencia cabe destacar que solo se observa para 10 y 20% de HA, mientras que para 30% ya no se aprecia, debido a la fragilidad inducida en la mezcla por el mayor contenido de una carga rígida, además de la posible formación de aglomerados de nanopartículas que pueden interferir con la matriz y promover su falla temprana.

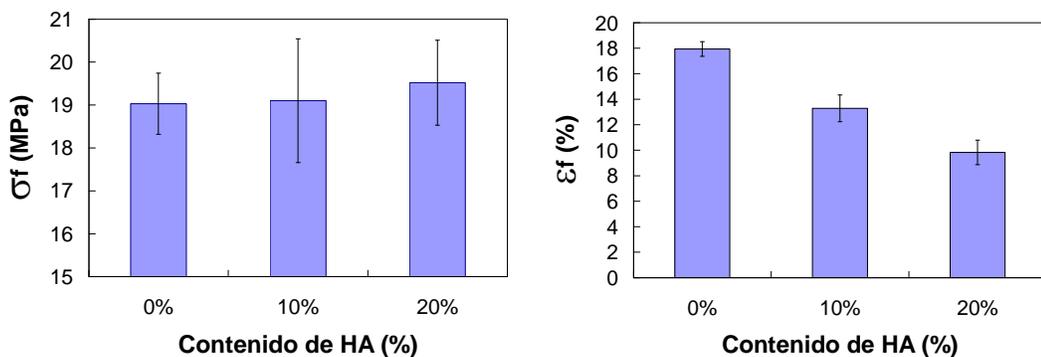


Figura 30. Propiedades de fluencia para materiales sin copolímeros

La deformación a la fluencia presenta, al igual que la de rotura, una tendencia a disminuir con el aumento de la carga, por la fragilidad inducida por la adición de la

misma. Por otro lado el esfuerzo a la fluencia en sus valores promedios, no presenta mayores variaciones, con la inclusión de la HA.

En general la introducción de carga en la matriz aumenta la rigidez del material a expensas de su ductilidad. Resultados similares fueron obtenidos para el sistema PEAD/HA por otros autores como Wang et al. (1994), quienes denotan además que la interacción presente en este material es sólo mecánica y sugieren que para un mejor aprovechamiento de las propiedades se recurra a la introducción de algún tratamiento que pueda promover una mejor distribución y adhesión química de fases, lo cual es analizado en la presente investigación con la incorporación de agentes compatibilizantes.

7.2.2. Efecto de la incorporación de los copolímeros a las mezclas

Para lograr una interacción más íntima entre las fases se emplearon como agentes compatibilizantes cuatro copolímeros etileno-ácido acrílico, con diferentes contenidos de ácido (5, 10, 15, 20% en peso), a través de los cuales se desea promover la interacción de las zonas no polares del copolímero, de unidades etileno, con la matriz apolar, mientras con los grupos carboxilos, correspondientes a las unidades de ácido, la adhesión con la fase dispersa polar.

Éstos agentes fueron incorporados en las mezclas en diferentes proporciones, analizando además el efecto de contenido de HA en la compatibilización. A continuación se analizan las propiedades mecánicas de tracción con respecto al contenido en peso de cada compatibilizante en los materiales.

Módulo de Young

Los resultados del módulo se presentan en función de la cantidad de los copolímeros empleados, comparando además el efecto del contenido de AA en cada uno de ellos.

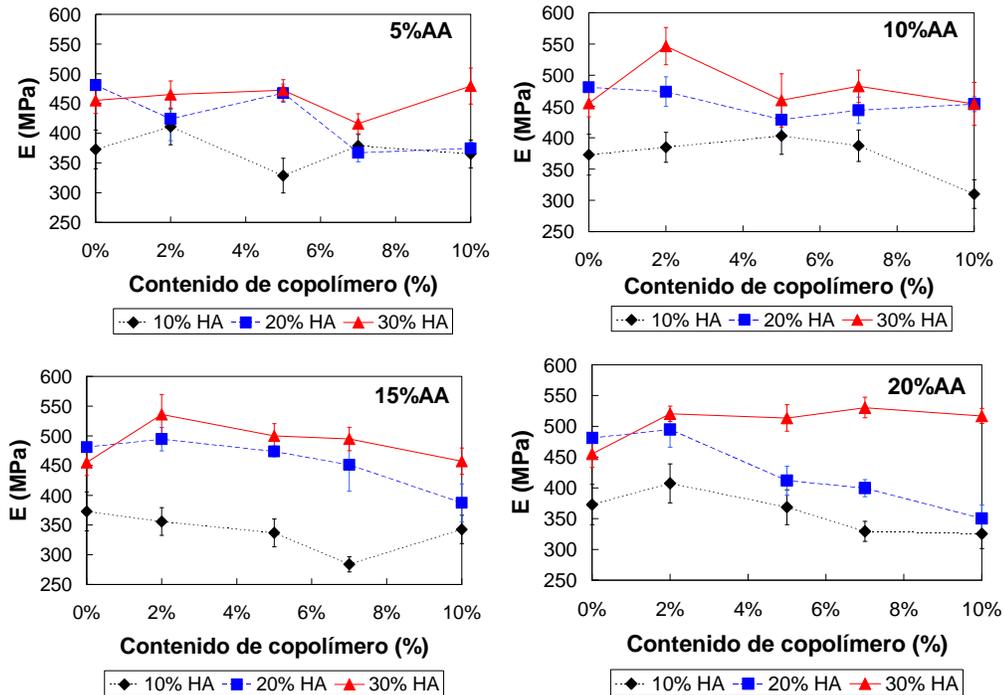


Figura 31. Módulo de Young para materiales con copolímeros

Se aprecia que los módulos de los materiales con 30% HA con P(E-AA) resultan superiores que los demás contenidos de carga, a diferencia de lo observado anteriormente en las tendencias de materiales sin copolímeros (Figura 26), en que el 30% de HA implicaba un modulo menor que para el 20%. Esto se puede relacionar con una disminución de aglomerados debido a la introducción de los copolímeros.

Los resultados del módulo para mezclas con el copolímero de 5% AA muestran que no ocurre una mejoría con la incorporación del mismo, hallándose los valores en una banda que no representa una variación ni clara ni significativa. Más aún se observan incluso disminuciones en la propiedad con el aumento del contenido del copolímero,

debido a una pérdida de propiedades del PEAD por la incorporación del poli(etileno-ácido acrílico).

Con los copolímeros de 10 y 15% de AA, se observa la aparición de puntos máximos de módulo al incorporar los compatibilizantes, particularmente con las menores proporciones, y con los beneficios más claros en los materiales con 30% de HA, respecto a las mezclas sin copolímeros, de hasta un 20% de incremento en la propiedad. Estos resultados están en concordancia con diferentes autores como Ismail et al. (2001) y Guo et al.(2000) quienes, con cargas orgánicas e inorgánicas, respectivamente, han logrado mejorar las propiedades de tracción con la incorporación de compatibilizantes con ácido acrílico, particularmente con pequeñas cantidades de copolímero.

El aumento del porcentaje de P(E-AA) en las mezclas hasta 10% muestra decrementos en esta propiedad, para los copolímeros mencionados (10 y 15% AA), lo cual puede establecer, en estos casos, un límite de adición de agentes compatibilizantes. Esto se puede atribuir a que los copolímeros puedan poseer menores pesos moleculares que la matriz, actuando las cadenas P(E-AA) sobre las de PEAD rodeándolas y probablemente facilitando su movilidad de manera análoga a un agente plastificante, además de una atribuible disminución en la cristalinidad; lo anterior ocurre, en perjuicio de la rigidez al aumentar demasiado el contenido de copolímeros, como lo muestran los resultados de módulo para mezclas PEAD/copolímero sin carga (ANEXOS **Figura 56**).

Por otro lado, se aprecia que el efecto más claro, en las tendencias de módulo, ocurre con el aumento en la proporción de grupos carboxílicos en los copolímeros. La incorporación del copolímero con 20% de AA muestra un efecto significativo para el mayor contenido de carga, es decir 30%, con un incremento sobre el material no tratado, en forma de meseta, a diferencia de un solo valor máximo observado con otros compatibilizantes.

Esto se atribuye a que el mayor contenido de grupos polares en éste copolímero, puede facilitar e incrementar la interacción entre fases, predominando este fenómeno sobre el decremento debido a la posible incorporación excesiva del copolímero en la matriz de PEAD. Para los menores contenidos de carga también se aprecia un efecto positivo con la inclusión de la menor proporción de copolímero.

Lo anterior coincide con los estudios reportados por Wang et al. (2002), quienes empleando $Al(OH)_3$ como carga, también obtuvieron mejores propiedades con mayor incorporación de unidades polares en los agentes compatibilizantes, en dicho caso por funcionalización, debido a que el mayor contenido de grupos polares crea interacciones más intensas entre las fases.

Resulta destacable que la mayor proporción de HA, al conllevar una mayor fragilidad y rigidez, resulta más sensible al efecto compatibilizante, lo que se puede relacionar con una mejor dispersión generada con el tratamiento interfacial, que favorece a la transferencia de esfuerzos en el material al ser traccionado.

Resistencia a la tracción

La resistencia mecánica de los materiales compuestos se analiza en base a la resistencia a la tracción o esfuerzo en el punto de rotura, que se relaciona con la interacción entre las fases y la ocurrencia del desprendimiento entre las mismas que conlleva a la falla del material.

En la **Figura 32** se presenta que, en general, para los compatibilizantes de 5, 10 y 15% de AA, no se aprecian mejoras en esta propiedad, lo que se puede atribuir a que con estos copolímeros no se posee la proporción suficiente de grupos polares para lograr la interacción de fases necesaria para incrementar la resistencia, y en su lugar la sustitución de la matriz principal de PEAD por los copolímeros representa en algunos casos incluso decrementos en esta propiedad.

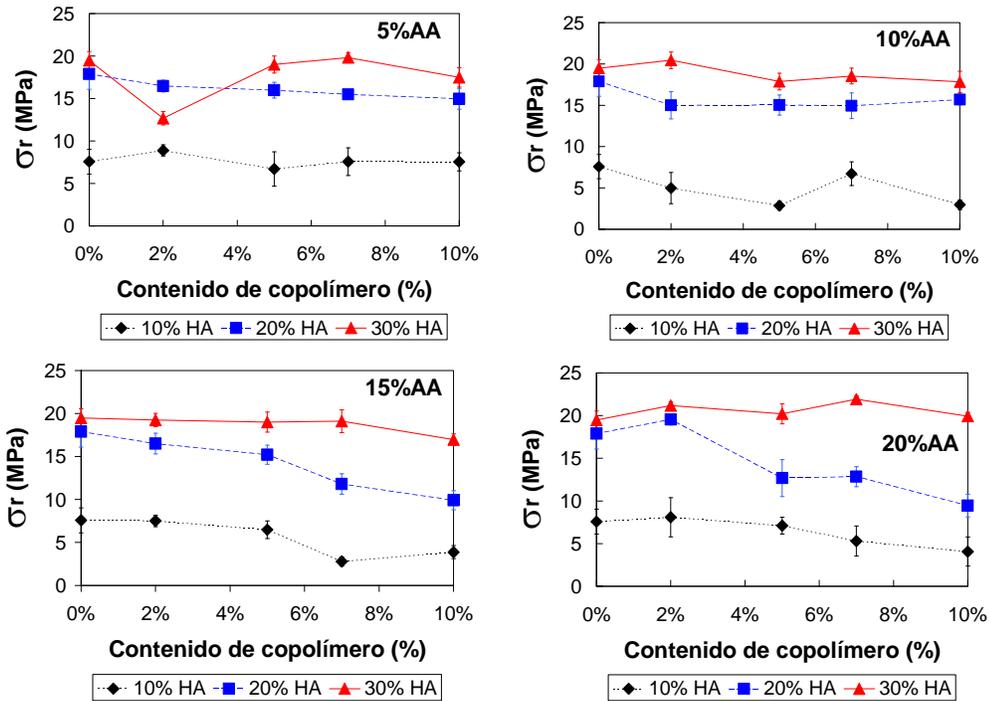


Figura 32. Resistencia a la tracción para materiales con copolímeros

Lo anteriormente planteado también se puede relacionar con que una falta de adhesión entre fases puede resultar en una falla temprana del material [Qing et al. (1997)], de lo que se puede suponer que, al no incrementarse la resistencia de manera, la mejora en la adhesión interfacial no fue relevante, con la adición de los copolímeros mencionados.

Por otro lado el resultado más claro antes observado con la rigidez puede atribuirse a una mejor dispersión promovida por los compatibilizantes, con disminución de la cantidad y tamaño de los aglomerados, que facilitaría la transferencia de esfuerzos entre fases con un aumento del módulo de Young, aún con una poca adhesión interfacial, la cual no resulta tan necesaria para incrementar esta propiedad [Nielsen (1974)].

A diferencia de los anteriores, con el copolímero de 20% de AA, de mayor contenido polar, la resistencia a la tracción presenta un ligero incremento en mezclas de 30% de HA de hasta 13%, respecto al material sin copolímero, lo cual evidencia mejor interacción y adhesión entre fases, y en correspondencia con las mejores tendencias observadas para el módulo con este copolímero.

También al igual que para el módulo de Young, se aprecia en general que los menores contenido de HA, no presentan particular mejora con la incorporación de copolímeros, denotando su menor sensibilidad a la compatibilización.

Deformación a la rotura

La deformación a la rotura ofrece información sobre la ductilidad de los materiales antes de su falla; a continuación se presentan, en la **Figura 33**, los resultados comparando el efecto de las distintas variables. Nótese que los valores de deformación de los materiales con 10% de HA se representaron en el eje secundario a la derecha, pues resultaron mucho mayores que las formulaciones con 20 y 30% de carga.

Para las mezclas de 10% de HA, se observan deformaciones superiores con la incorporación de los copolímeros, pero sin embargo se tienen desviaciones muy grandes, que dificultan el análisis de las tendencias.

Esto se atribuye al hecho de que para este contenido de HA las propiedades resultan mucho más parecidas a las de la matriz PEAD de gran ductilidad, y la deformación en el punto de rotura se relaciona con el mecanismo de orientación de las cadenas de polietileno en la dirección de la tracción, que puede ocurrir de manera aleatoria, pero con un efecto general de incremento de deformación con la incorporación de los copolímeros.

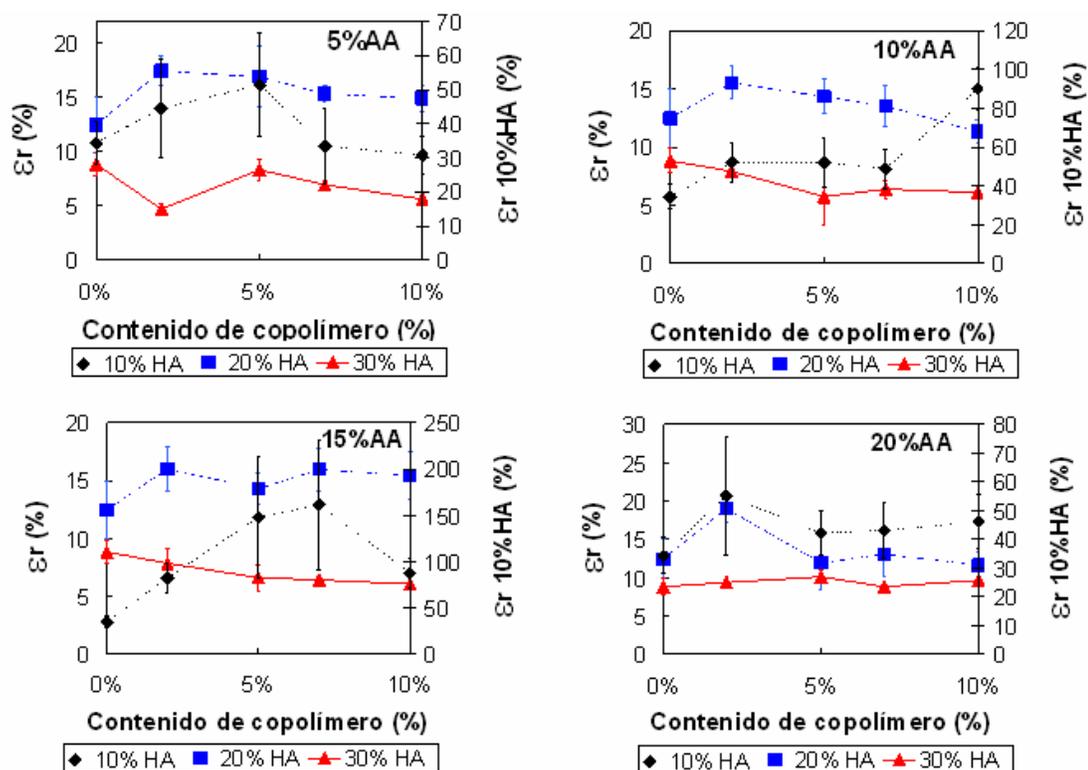


Figura 33. Deformación a la rotura para materiales con copolímeros

Con un 20% de HA también se aprecian incrementos en los valores de deformación a la rotura con la adición de los copolímeros, lo cual se puede relacionar con el efecto análogo a plastificante, antes descrito, por posibles cadenas de menor peso molecular de los copolímeros actuando sobre el PEAD.

Al aumentar el contenido de carga hasta 30% ya no se distingue variación significativa para la deformación con la incorporación de ninguno de los copolímeros, debido a que el comportamiento de los materiales en este punto ya no se halla regido, de forma tan predominante, por el estiramiento y alineación de las moléculas de polímero en la tracción, sino por la interacción con la carga rígida. Esto se evidencia en el hecho de que para este contenido de carga, además, no se apreció el fenómeno de fluencia del material, es decir, el material falló en la zona elástica del gráfico esfuerzo-deformación, sin presentar comportamiento plástico y no ocurrió la formación de cuello en las probetas traccionadas antes de su falla.

Propiedades de fluencia para tracción

Los parámetros de fluencia, como la tensión y deformación, que brindan información sobre las características de cedencia del material antes de pasar de un comportamiento elástico a uno plástico de deformación permanente, estos son comparados de manera similar a propiedades anteriormente mostradas.

El esfuerzo a la fluencia (Figura 34) revela ligeros incrementos, respecto a los materiales sin copolímeros, particularmente para los menores contenidos de copolímeros, lo cual se atribuye al efecto compatibilizante, que al promover mayor interacción entre fases favorece el reforzamiento de la matriz y transferencia de esfuerzos. De manera similar a otras propiedades mecánicas, también se define un límite máximo de adición de compatibilizante debido a la pérdida de rigidez y resistencia con la excesiva inclusión de los copolímeros.

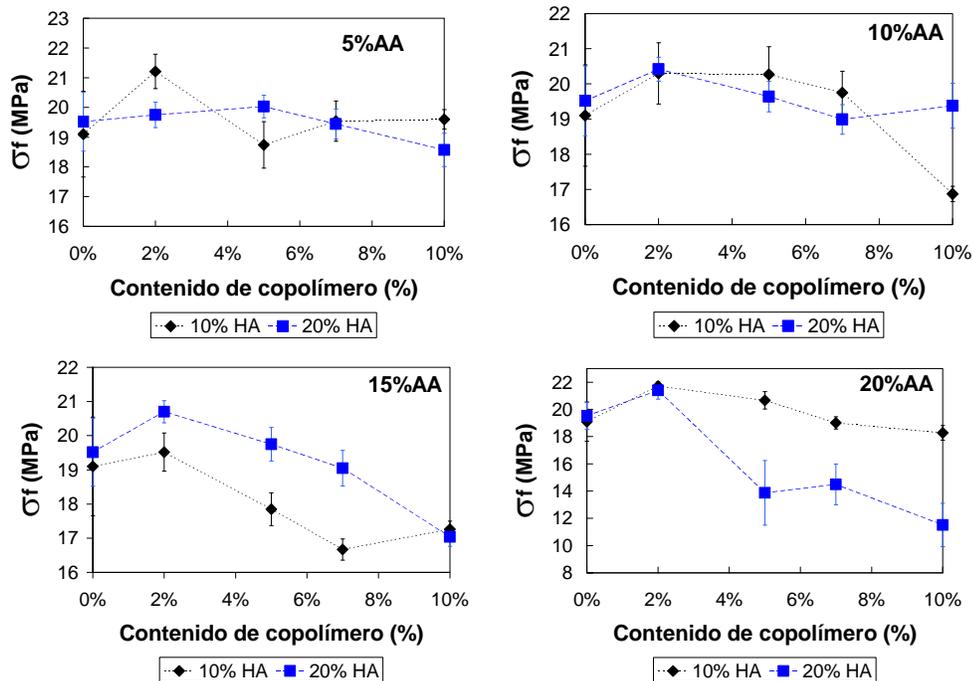


Figura 34. Esfuerzo a la fluencia para materiales con copolímeros

Por otro lado, la deformación a la fluencia (**Figura 35**) muestra un incremento con la adición de los P(E-AA), relacionado con su posible efecto análogo a plastificación, apreciándose en algunos casos, de manera simultánea, un incremento en la deformación con una disminución del esfuerzo correspondiente, en especial para las mayores proporciones de copolímeros y menores de HA.

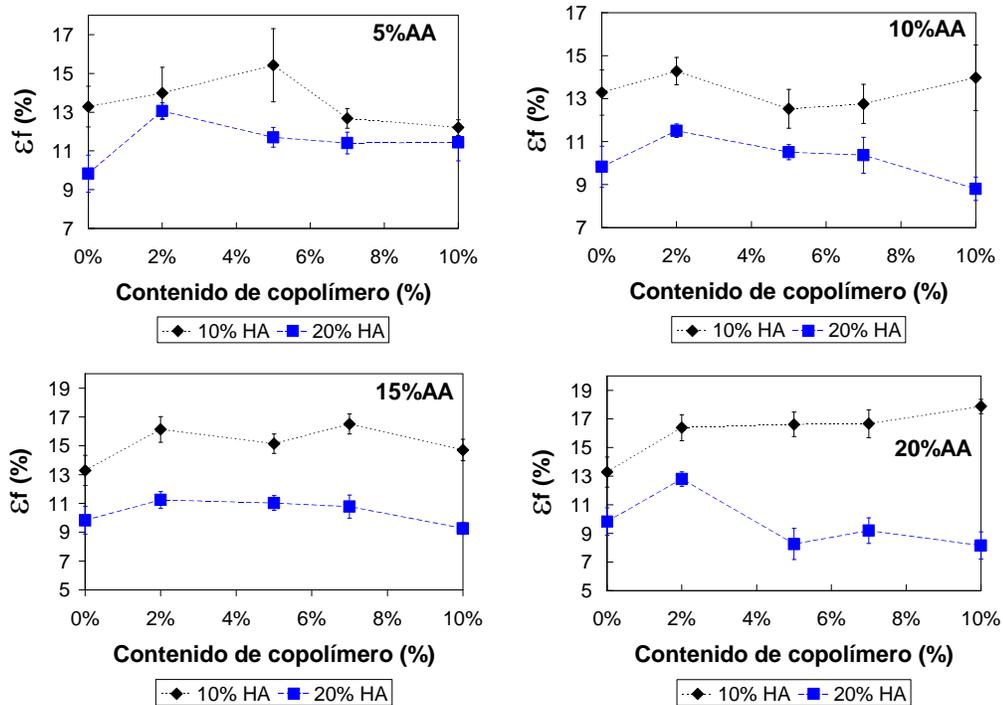


Figura 35. Deformación a la fluencia para materiales con copolímeros

En base a los resultados obtenidos para las diferentes propiedades mecánicas y las respectivas tendencias según cada variable, resultan de interés los materiales con mejores propiedades de resistencia y rigidez como son los de 30% de HA, así como las menores incorporaciones de compatibilizante, que presentan el beneficio deseado sin pérdida de propiedades por excesiva inclusión de copolímero.

7.3. Análisis de índices de fluidez

Para un material moldeable, como los compuestos de matriz polimérica, la procesabilidad depende de la viscosidad aparente y la fluidez del mismo. La introducción de una carga rígida o de un polímero con características diferentes puede afectar la fluidez de una matriz de PEAD.

A continuación, en la **Figura 36**, se presentan los resultados del ensayo de índice de fluidez (MFI) y se evalúa el efecto distintas fracciones de HA, y el contenido de ácido acrílico en los copolímeros, además de la proporción de estos los materiales compuestos.

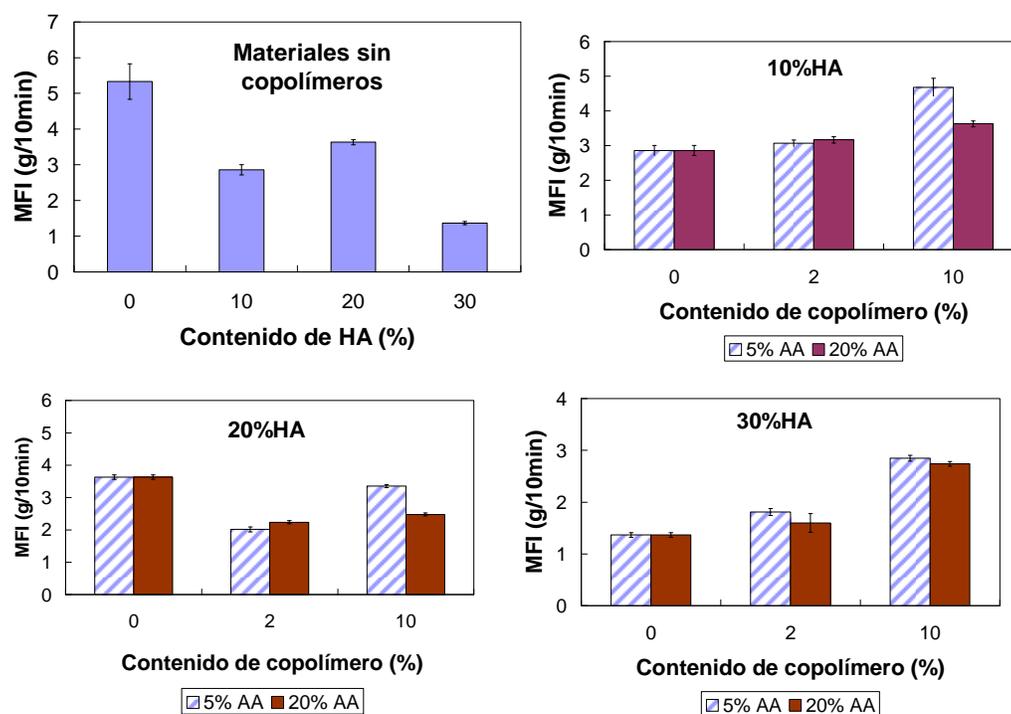


Figura 36. Índice de Fluidez de los materiales compuestos

Bajo las condiciones de ensayo, funde la fase polimérica, pero la fase dispersa por estar constituida por un material cerámico, sumamente estable térmicamente permanece en estado sólido, en forma particulada. Esto se evidencia en los resultados

de fluidez para los materiales sin P(E-AA), ya que a medida que se aumenta el contenido de carga, se tiene mayor proporción de partículas de HA que interfieren con la movilidad de las macromoléculas de la matriz, disminuyendo los valores de MFI.

La fluidez de un polímero puede ser función de varias características, como lo son su estructura y peso molecular. Por esto, cabe destacar que para los copolímeros solos se realizaron ensayos pero fluyeron muy rápidamente con respecto tanto al PEAD como a las mezclas, lo que no permitió obtener un valor de MFI, pero que puede indicar un peso molecular mucho menor [Billmeyer (1975)], lo cual se puede relacionar con las propiedades tanto de fluidez como mecánicas observadas para las mezclas.

En general, los resultados revelan que la incorporación de los copolímeros, en especial en la proporción de 10%, incrementa la fluidez y con ello la procesabilidad de los materiales compuestos, lo cual se atribuye a los posibles menores pesos moleculares de los compatibilizantes, que pueden actuar como lubricantes, favoreciendo la movilidad y fluidez de la fase polimérica.

Esto último se puede corresponder con el efecto observado en las propiedades de tracción, donde se presumió que el exceso en el contenido de copolímero, al disminuir la fricción intermolecular de las cadenas de PEAD, disminuye también la rigidez de los materiales, afectando con ello tanto las propiedades del estado fundido como las del sólido.

Para la mezcla no compatibilizada de 20% de HA, se esperaría un valor de MFI menor comparativamente (~ 2 g/10min), respecto a las tendencias observadas para mezclas con y sin copolímeros, por lo que se atribuye el valor reportado a un posible error experimental durante el ensayo.

7.4. Análisis calorimétrico

El ensayo de calorimetría diferencial de barrido ofrece información con respecto a las propiedades de cristalización y fusión de los materiales, y con ello la posible interacción entre fases; estos resultados y su análisis se presentan a continuación.

En primer lugar se muestran resultados para los copolímeros etileno / ácido acrílico, donde se aprecia que el calor de fusión disminuye al aumentar el contenido de AA, lo cual se debe a que las unidades de ácidos carboxílicos, dispuestas al azar en la matriz representan grupos voluminosos que interfieren con el ordenamiento y cristalinidad en los copolímeros, de manera proporcional a su contenido.

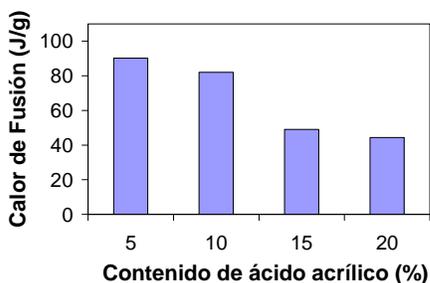


Figura 37. Calor de fusión para copolímeros P(E-AA)

Por otro lado, el cálculo de la fracción cristalina en los materiales, de matriz de PEAD, se realizó por la Ec.4, considerando para un polietileno 100% cristalino, un calor de fusión de 290 J/g reportado por Badr et al. (2000). En el caso de los materiales compuestos se tomó en cuenta, para la masa y el calor específico de fusión, sólo la fracción polimérica cristalizable.

En la **Figura 38** se muestra que la HA no presenta un efecto importante sobre la cristalinidad de la fase polimérica, por lo que no se observa algún destacable efecto nucleante de dicha carga.

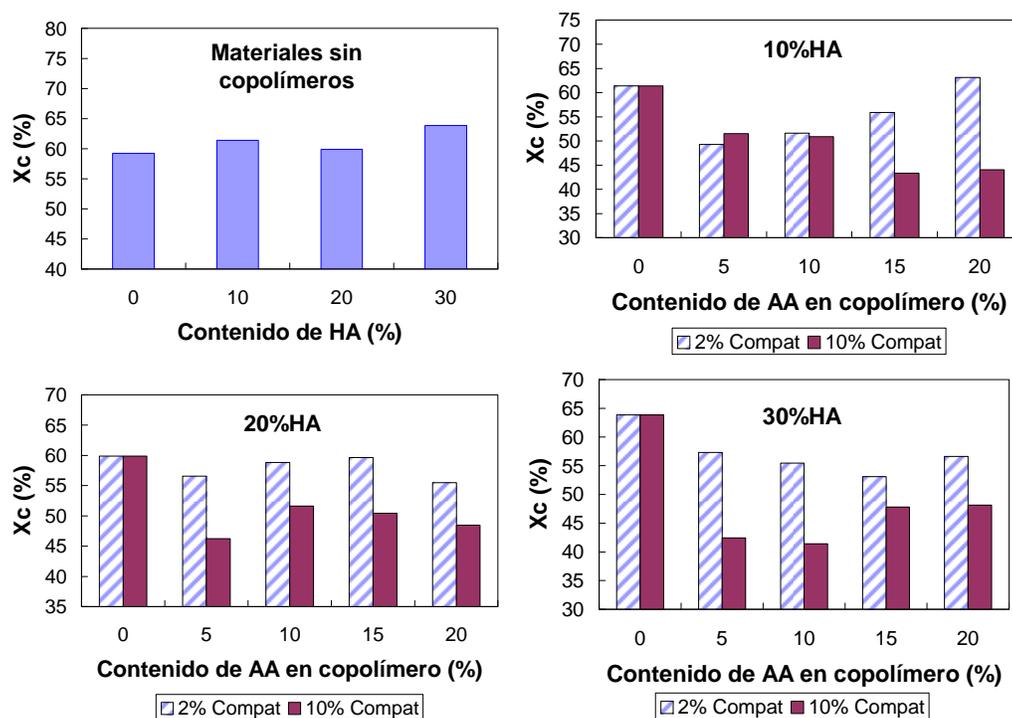


Figura 38. Cristalinidad para los materiales compuestos

Los materiales con copolímeros presentan una disminución en la cristalinidad respecto al material sin copolímero, ya que al incorporarse los grupos ácidos con compatibilizante, de igual manera que para los copolímeros solos (Figura 37), estos grupos voluminosos interfieren con el ordenamiento de las cadenas. En particular, se aprecia que para los mayores contenidos de compatibilizante, es decir 10%, la cristalinidad se hace menor para un mismo contenido de AA; esto se debe a una interrupción de la matriz de PEAD con el copolímero con menor capacidad de cristalización.

Lo anteriormente planteado se puede relacionar los resultados de tracción, en los cuales los mayores contenidos de copolímero conllevan a una pérdida de rigidez de los materiales, la cual puede ser afectada por una disminución de la fracción cristalina que podría, hasta cierto punto, reforzar el comportamiento mecánico.

La variación de la proporción de AA, entre 5 y 20%, en los copolímeros no muestra un efecto significativo sobre la cristalinidad, lo que se atribuye a que el efecto neto, de menor cristalinidad, se debe principalmente a la incorporación de compatibilizante, más que a la naturaleza y composición del mismo.

Las temperaturas de cristalización y fusión para los materiales se mantuvieron alrededor de 111-112°C y 125-126°C respectivamente, sin mostrar modificaciones significativas con respecto a las variables analizadas (ANEXOS **Tabla 12**).

7.5. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico permite estudiar la estabilidad térmica de los materiales de matriz polimérica, lo cual puede ayudar a ajustar y controlar variables de procesamiento para prevenir su deterioro. En esta caracterización térmica se logró estudiar la cinética de la reacción de descomposición de los materiales según la masa transformada o degradada en función de la temperatura aplicada para un calentamiento a velocidad constante de 10°C/min.

A partir de los datos de conversión y temperatura, correspondientes a la reacción de descomposición, se determinó la energía de activación (E_a) de la misma, la cual provee información sobre la facilidad del material compuesto para degradarse y con ello la estabilidad térmica del mismo. El modelo matemático utilizado para el cálculo de la E_a es el modelo integral propuesto por Chen et al.(2004), llamado función E_2 ; el empleo de dicho modelo requiere de la previa estimación del orden de reacción a través del método integral de Coats-Redfern (1964), el cual se presenta a continuación:

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{jv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{jv}R}{\beta_v E_{jv}}\right) - \frac{E_{jv}}{2,3RT_{jv}} \quad \text{Ec. 5}$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

Ec. 6

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

Ec. 7

Donde:

α = grado de conversión de la reacción

n = orden de reacción

T = temperatura de la muestra (K)

$g(\alpha)$ = integral de la función de descomposición escogida

A = factor de frecuencia (1/min)

β = velocidad de calentamiento empleada en el ensayo (K/min)

R = constante real de los gases (8,3145 J/mol.K)

E = energía de activación (J/mol)

Una vez determinado el orden de reacción, se dio paso a la estimación de la E_a empleando el método de la función E_2 a través de las siguientes ecuaciones:

Para $n \neq 1$:

$$\frac{(1 - \alpha_1)^{1-n} - (1 - \alpha_2)^{1-n}}{(1 - \alpha_2)^{1-n} - (1 - \alpha_3)^{1-n}} = \frac{T_2 E_2 (E / RT_2) - T_1 E_2 (E / RT_1)}{T_3 E_2 (E / RT_3) - T_2 E_2 (E / RT_2)}$$

Ec. 8

Para $n = 1$:

$$\frac{\ln[(1 - \alpha_1)/(1 - \alpha_2)]}{\ln[(1 - \alpha_2)/(1 - \alpha_3)]} = \frac{T_2 E_2 (E / RT_2) - T_1 E_2 (E / RT_1)}{T_3 E_2 (E / RT_3) - T_2 E_2 (E / RT_2)}$$

Ec. 9

Luego de obtenidos los valores de E_a , los mismos fueron representados gráficamente y analizados a continuación, para los materiales compuestos, con respecto a diversas variables como el contenido de HA y de compatibilizante, así como de AA en los copolímeros empleados.

En la **Figura 39**, se muestra que la incorporación de carga en la matriz de PEAD tiene el efecto de aumentar a la estabilidad térmica de los materiales no tratados, lo que se atribuye al hecho de que al incorporar un material más estable térmicamente, tal como la HA, la mezcla finalmente adquiere parte de esta propiedad proporcionalmente a la incorporación, al aprovechar de manera aditiva las características de los constituyentes.

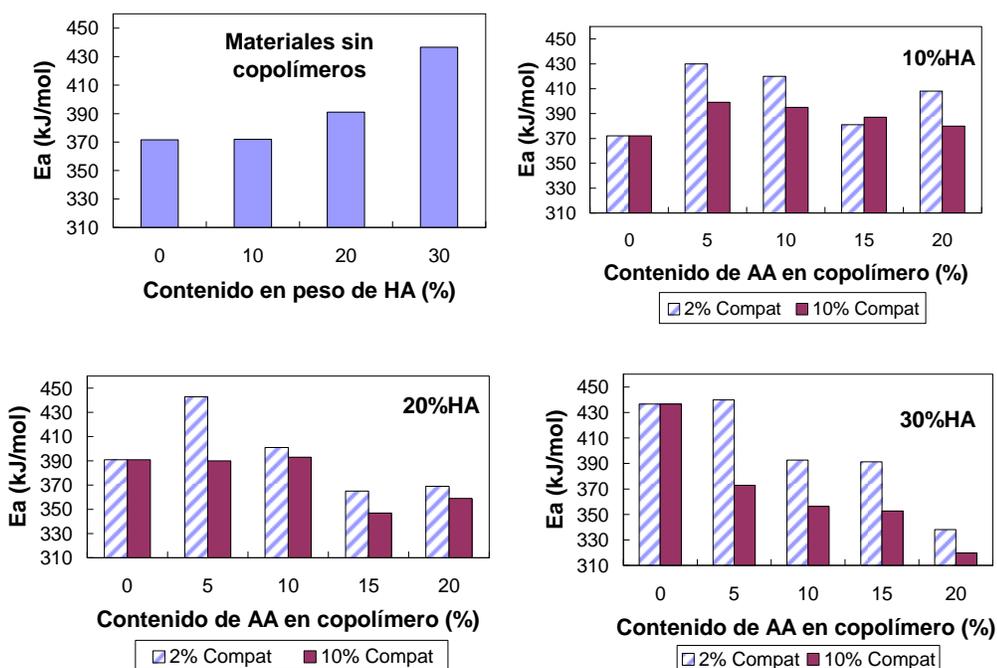


Figura 39. Estabilidad térmica de los materiales compuestos

Para las mezclas con copolímeros y 10% de HA, se aprecia un máximo en la E_a con el menor contenido de AA en el copolímero, por el inicial efecto compatibilizante y más íntima interacción polímero carga, debido a un enlace más fuerte entre fases que previene la inestabilización térmica y descomposición temprana, resultando en un comportamiento similar al reportado por Jana et al. (2003) para un sistema de polímeros inmiscibles que obtuvieron, de igual manera, un máximo en esta propiedad para un 2% de compatibilizante.

Luego, al aumentar el contenido de grupos polares, es decir AA en el copolímero, se promueve también la formación de núcleos de descomposición que disminuyen la estabilidad térmica de los materiales compuestos. Además, se logra apreciar que el mayor contenido de compatibilizante, es decir 10%, implica una menor energía de activación, debido a la incorporación de centros polares susceptibles a la oxidación y degradación, con menores estabilidades térmicas que la matriz principal de PEAD,

como es evidente en los resultados termogravimetría para los copolímeros en que la E_a no supera en ningún caso los 200 kJ/mol (ANEXOS **Tabla 14**).

Para las mezclas de 20% de HA se observa un comportamiento similar a los de 10%, pero al incrementarse el contenido de AA en los copolímeros la estabilidad se hace incluso menor que el material sin compatibilizante, al resultar más evidente el efecto de la incorporación de un polímero menos estable en la matriz, debido a que la fase polimérica degradable se hace menor, en este caso, y la relación copolímero/PEAD aumenta en la mezcla.

Con 30% de HA se aprecia una tendencia, en general, hacia la disminución en la energía de activación,; lo que es atribuible a que la magnitud de la E_a del material sin copolímero resulta mayor que los casos anteriores.

De igual manera que para los materiales compuestos de menor proporción de carga, el aumento del contenido de AA en el copolímero disminuye la estabilidad térmica de las mezclas, y la mayor incorporación de P(E-AA) en la matriz, es decir 10%, también resulta en menores energías de activación. También se presume el efecto, de la disminución en la fase polímero, que se hace más importante en este caso, incrementando la proporción copolímero/PEAD que puede reducir relativamente la estabilidad térmica.

De lo anterior resulta destacable que aquellos materiales de menor contenido de AA en los copolímeros, presentan mayores energías de activación de sus respectivas reacciones de descomposición. También se extrae que los menores contenidos de compatibilizantes resultan de mayor interés en cuanto a la estabilidad térmica de los materiales obtenidos.

Las temperaturas iniciales de descomposición muestran variaciones con tendencias similares a las E_a , con incrementos con el contenido de carga y disminuciones cuando

se tiene un exceso de copolímeros; éstas se mantienen en un rango de valores entre 375 y 427°C, los cuales pueden indicar los límites máximos en las temperaturas de procesamiento (ANEXOS **Tabla 13**).

7.6. Análisis morfológico

La morfología de los materiales compuestos obtenidos fue evaluada por Microscopía Electrónica de Transmisión, la cual permite un análisis a escala nanométrica de la distribución y dispersión de los cristales de HA en la matriz polimérica, para la evaluación de la posible relación de estas características con propiedades macroscópicas como las mecánicas en tracción.

La micrografía del PEAD, en **Figura 40**, permite apreciar la formación de pliegues debidos a la ductilidad del material y la forma de procesamiento, no criogénica, para el ensayo. Esto resulta importante ya que se pueden distinguir las zonas oscuras de los pliegues, que no deben ser interpretadas, en los materiales cargados, como presencia de aglomerados de carga, los cuales también representan zonas oscuras pero con estructuras diferentes.

También en la **Figura 40**, para el material 30-HA, sin P(E-AA) se muestra la presencia de numerosos aglomerados, con partículas poco dispersas, pero distribuidas hasta cierto punto de manera uniforme, lo cual es atribuible a la acción de las fuerzas de cizalla a las cuales es sometido el material durante su mezclado. Esto resulta en una fase dispersa con buena distribución pero deficiente dispersión de las partículas, donde además se distingue la diferencia y división entre fases, lo cual puede revelar la falta de interacción.

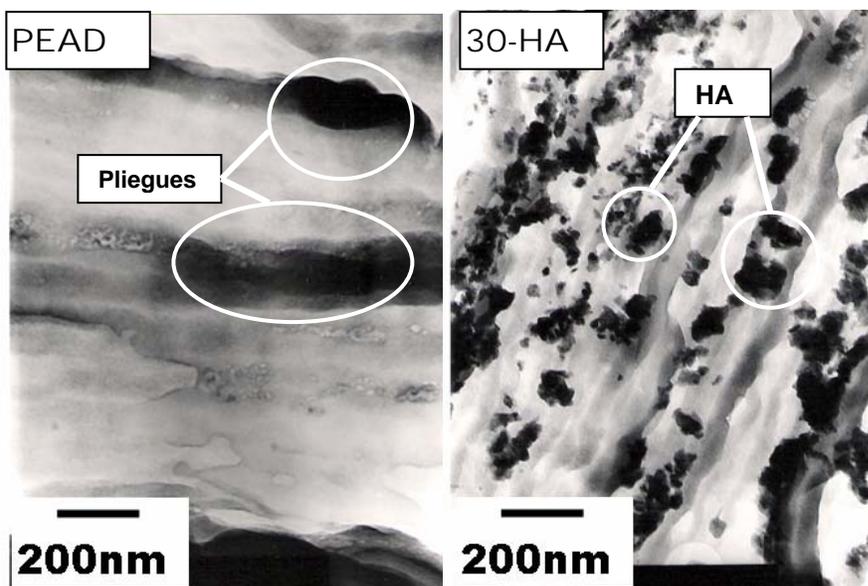


Figura 40. Micrografías de materiales sin copolímeros

Los materiales con copolímeros de interés práctico para este análisis fueron los de la serie de 30% de HA, con 2% de copolímero y se compara el efecto del contenido polar, es decir de AA, en los mismos.

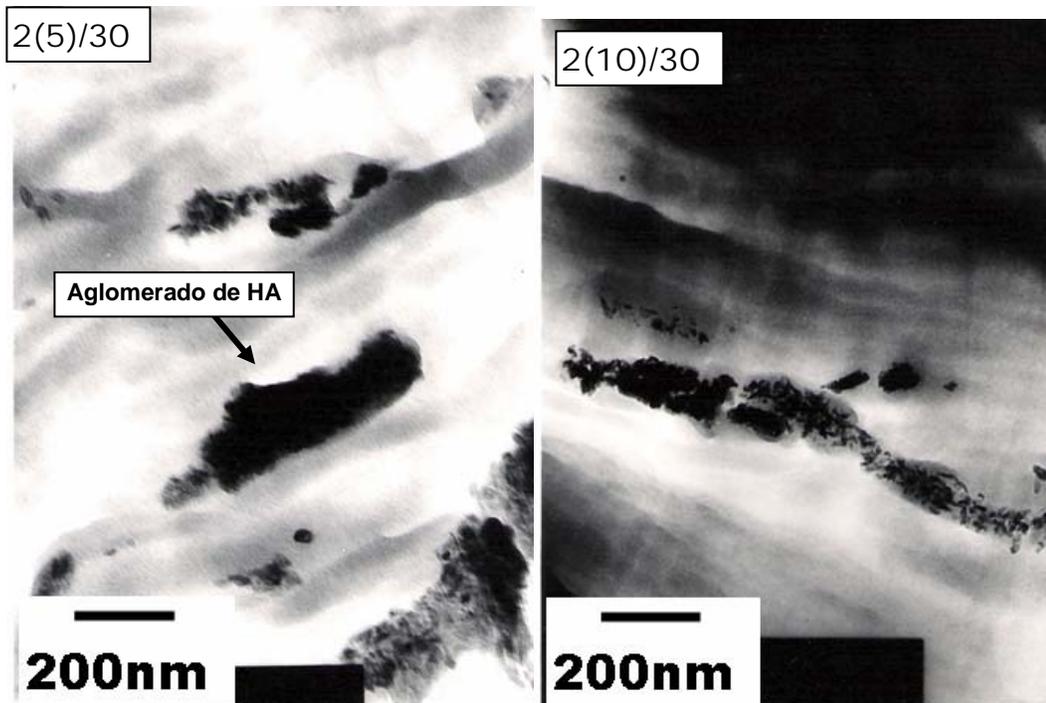


Figura 41. Micrografías de materiales con copolímeros de 5 y 10% de AA

Para la mezcla 2(5)/30, en la **Figura 41**, de menor contenido de AA, es decir 5%, se tienen grandes aglomerados que concentran las partículas de HA con muchas zonas de matriz polimérica sin rastros de fase dispersa.

El hecho de que ocurran estas concentraciones de fase dispersa, incluso más que para el material sin copolímeros, se podría atribuir a que la baja proporción de grupos polares dentro de la fase polimérica pueda estar generando núcleos de concentración de aglomerados polares, y debido a que no hay gran número de estos posibles núcleos, de unidades de AA, se tienen pocos pero grandes aglomerados en lugar de varios de menor tamaño; además, puede verse afectado el ensayo por la técnica de procesamiento.

La muestra con el copolímero de 10% de AA, es decir 2(10)/30, refleja aún la presencia de regiones con concentración de carga, pero se empiezan a distinguir partículas de menor tamaño, mientras que para 15% de AA (**Figura 42**) se denota una dispersión aún mayor de la HA, con partículas menores fácilmente identificables.

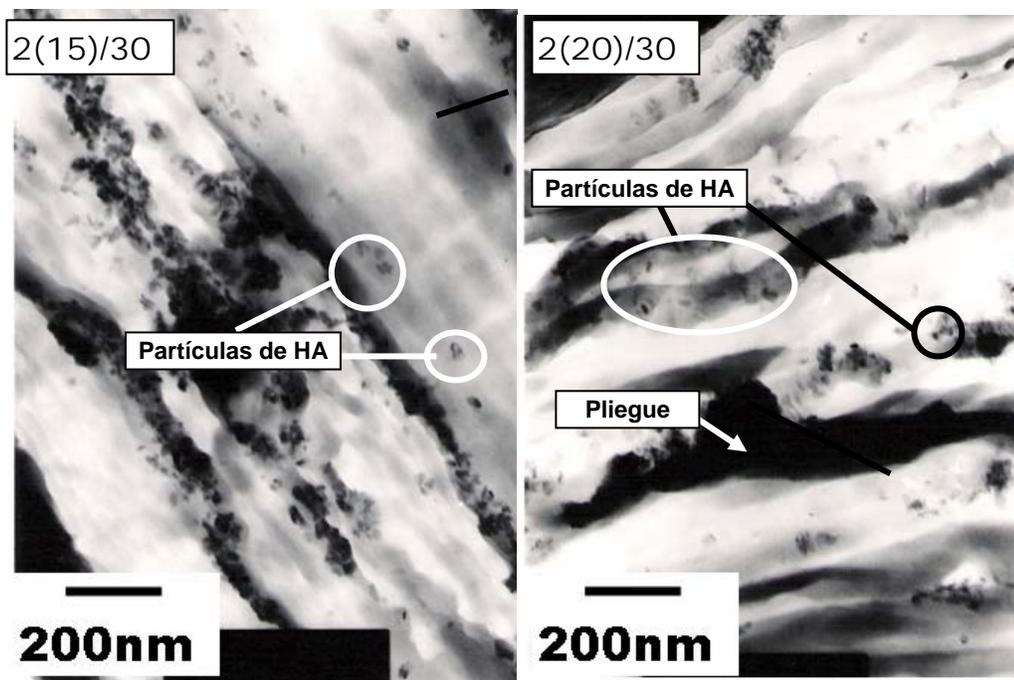


Figura 42. Micrografías de materiales con copolímeros de 15 y 20% de AA

Para el material con el copolímero de 20% de AA, identificado como 2(20)/30, se observan partículas más pequeñas que en los casos anteriores y no se distinguen grandes aglomerados. En la **Figura 43**, para este material se logran distinguir partículas de alrededor de 20nm, de lo que se deducirse que el copolímero de 20% AA favorece la dispersión de la HA.

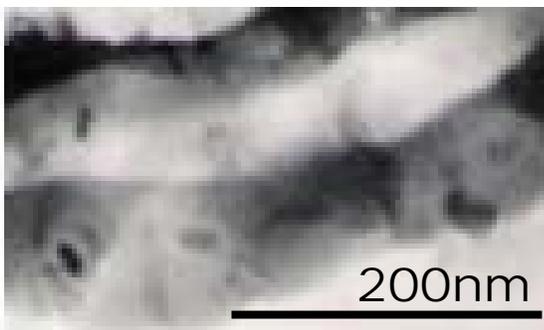


Figura 43. Detalle de Micrografía de material 2(20)/30

El efecto observado en la morfología se puede relacionar con las propiedades mecánicas en el sentido de que, por un lado el copolímero de 5% de AA, que no presentó efecto alguno para el módulo de Young tampoco mostró una morfología favorable. Mientras que el material tratado con copolímero de 20% de AA, en el cual se apreció una mejoría constante en el módulo de Young, fue el que reveló en la microscopía, una buena dispersión con partículas pequeñas sin mayores aglomerados. Este análisis también permite confirmar para todos los casos la identificación de partículas de escala nanométrica de HA en los materiales, tal como era esperado según el método de síntesis y caracterización de la misma.

7.7. Análisis de espectros infrarrojos (IR)

A continuación se presenta la caracterización de algunas mezclas de interés por Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), para comparar y analizar las diferencias y similitudes entre los espectros, de manera de entender con mayor claridad algunos de los resultados de los ensayos anteriores.

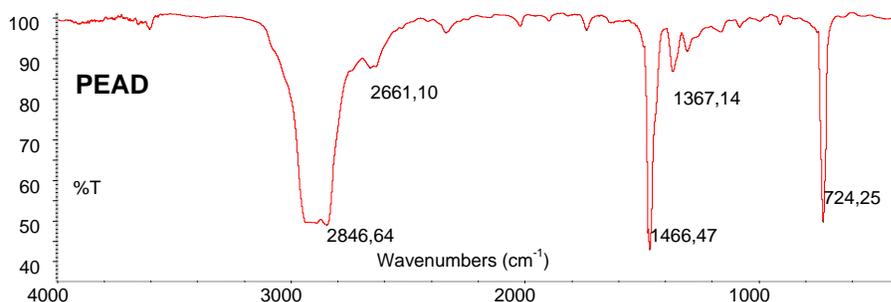


Figura 44. Espectro IR de PEAD

En el espectro del polietileno puro (**Figura 44**), se distinguen las bandas características de estiramiento y deformación de los enlaces CH_2 , en 2846 y 724 cm^{-1} respectivamente, con un pico intenso en 1466 cm^{-1} característica del enlace CH.

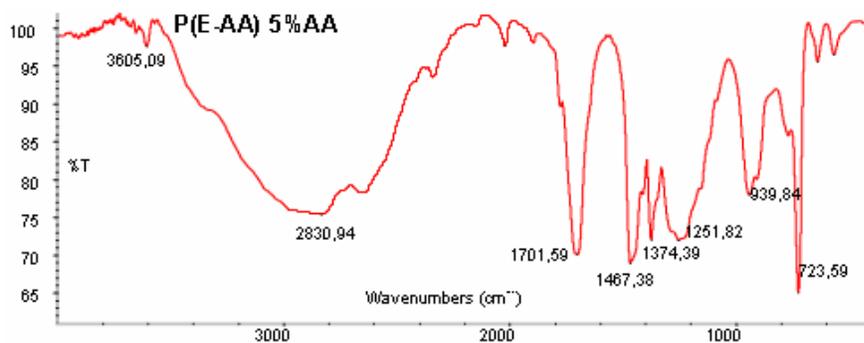


Figura 45. Espectro IR de copolímero de 5%AA

La **Figura 45** muestra para el copolímero P(E-AA), las bandas características de los enlaces CH, alrededor de 2831, 724 y 1467 cm^{-1} similares al PEAD y además se distingue el aporte de unidades ácido acrílico, con hidroxilos en 3640 y 1374 cm^{-1} , además de la banda ancha cercana a 2900 cm^{-1} . También se aprecian picos de los carboxilos $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$, y bandas de estiramiento C-O en $\sim 1252 \text{ cm}^{-1}$, y el doble enlace C=O en $\sim 1702 \text{ cm}^{-1}$, de particular importancia en el análisis posterior.

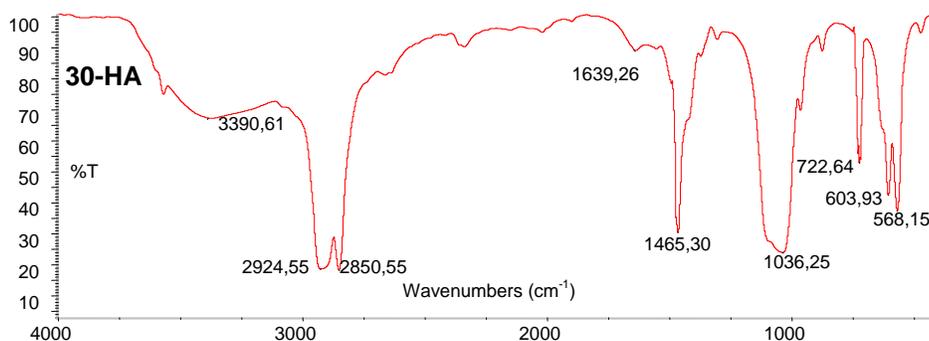


Figura 46. Espectro IR para material de 30% HA sin copolímero

En el espectro de la mezcla no compatibilizada 30-HA (**Figura 46**), se logran distinguir las bandas correspondientes a la HA, con picos alrededor de 3390 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilos, y alrededor de 1030 y 570 cm^{-1} para los fosfatos. Mientras que se observan las bandas alrededor de 1460 y 2900 cm^{-1} para los grupos CH de la matriz de polietileno.

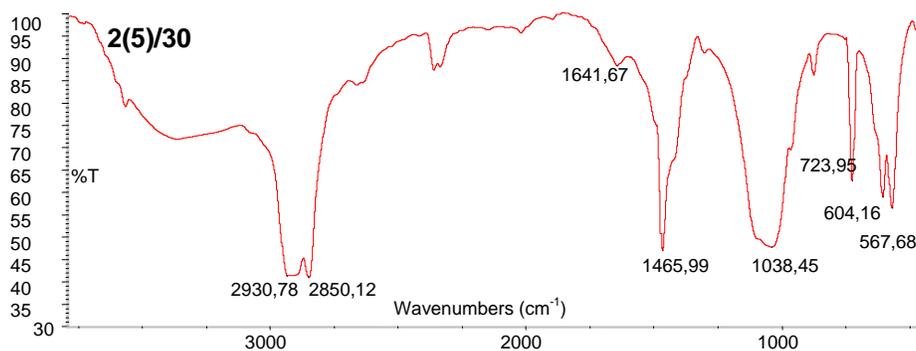


Figura 47. Espectro IR para material 2(5)/30

Para el material compuesto de 30% de HA con el menor contenido de compatibilizante (2%) y de AA (5%) en el mismo, identificado como 2(5)/30 (**Figura 47**), no se aprecian diferencias significativas con respecto al material sin copolímero, lo cual puede deberse a que las bandas de los enlaces C-O presentes en los grupos ácidos carboxílicos del compatibilizante incorporado, se hallan solapadas por los fosfatos de la HA, mientras que la baja proporción de grupos polares no permite distinguir los grupos carbonilos también del compatibilizante.

Con la presencia de mayor contenido de AA (20%) en el copolímero, en el del material de 2(20)/30, se logra distinguir (**Figura 48**) una banda en $\sim 1706 \text{ cm}^{-1}$ que no se aprecia en las mezclas antes analizadas. Esta banda se atribuye a los enlaces C=O de los carboxilos en el compatibilizante, que por hallarse en una mayor proporción en el caso de este copolímero (20%), con respecto al caso anterior, se distingue con mayor facilidad, además de no ser solapados por la HA debido a su ubicación.

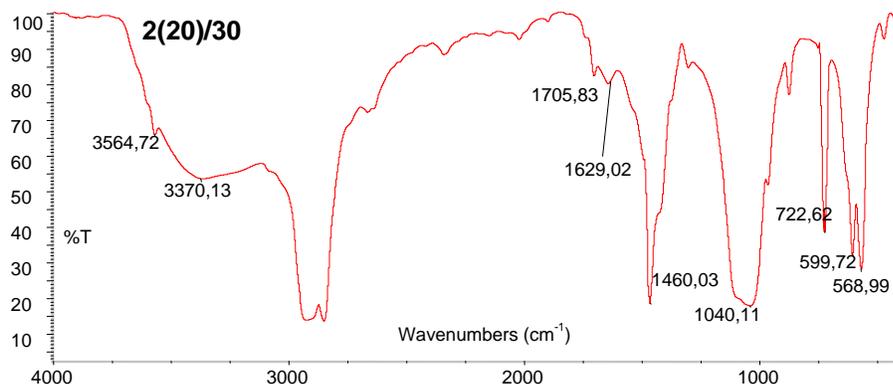


Figura 48. Espectro IR para material 2(20)/30

En general no se logran apreciar picos adicionales a los característicos de los constituyentes de la mezcla, lo cual no permite afirmar, pero tampoco descartar la ocurrencia de una reacción y enlace químico entre las fases de los materiales

Por otro lado, para el material compuesto 2(20)/10 (**Figura 49**), de igual proporción de carboxilos que el anterior, pero menor cantidad de HA, se aprecia también la banda en $\sim 1706 \text{ cm}^{-1}$ de los carbonilos de los grupos ácido.

El menor contenido de HA en esta mezcla, con respecto a los anteriores, se traduce en menores intensidades de bandas correspondientes a la HA, en específico los fosfatos, mientras que para las bandas de hidroxilos alrededor de 3300 y 3500 cm^{-1} se hacen casi indistinguibles.

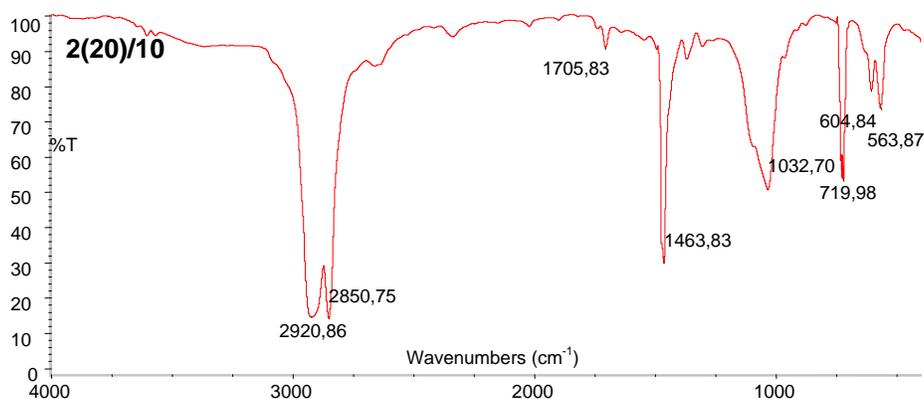


Figura 49. Espectro IR para material 2(20)/10

De los hallazgos anteriores de propiedades mecánicas y de análisis de espectros IR, se puede deducir que las interacciones más favorables entre fases, se deben a la presencia de carboxilos de los compatibilizantes y de los centros polares de la HA en mayores proporciones, los cuales favorecen dispersión de la carga y con ello las propiedades, según se ha mostrado en análisis previos.

7.8. Ensayos biológicos

Se realizaron estudios empleando cultivo celular para los siguientes materiales de interés: el PEAD, las mezclas con 30% HA no compatibilizada (30-HA) y las mezcladas con copolímeros de 5 y 20% de AA al 2% de incorporación, es decir 2(5)/30 y 2(20)/30, los cuales según las diversas caracterizaciones realizadas, resultaron de especial atención, y que llevan a la evaluación del efecto de distintas variables tal como la presencia de HA y compatibilizantes, sobre las reacciones celulares.

7.8.1. Adhesión celular a corto plazo

En primer lugar se analiza la adhesión a corto plazo de 4 y 16 horas, la cual brinda información de cómo la células preosteoblásticas reconocen en primera instancia cada material. Estos ensayos se realizaron en placas de lectura de fluorescencia (técnica a

través de la cual se cuantifican las células) no tratadas para cultivo celular, por lo cual en estos casos no se tiene un control positivo de la adhesión sin material.

Para la adhesión a 4 horas, se observa que no hay presencia ni reconocimiento celular para el PEAD solo, esto dado que la superficie hidrofóbica de este material no resulta atractiva ni afín para las células durante este periodo. Por otro lado, el resto de los materiales presentaron un nivel de adhesión similar (**Figura 50**).

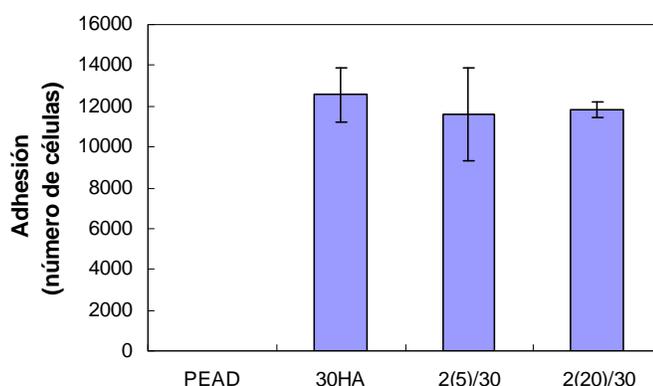


Figura 50. Adhesión celular a corto plazo para 4 horas

De esto se extrae que para el primer reconocimiento celular hacia los materiales, el factor determinante es la presencia de la HA, dado que ésta es una cerámica biocompatible, mientras que el tratamiento con los copolímeros no presenta un efecto importante.

Por otro lado, para el análisis a 16 horas se expresan valores referenciales con respecto al PEAD solo, empleándolo como control (**Figura 51**). Para éste periodo de cultivo, se logra cierto grado de adhesión para el PEAD solo, lo cual se debe a la posible adsorción inespecífica de proteínas, provenientes del SFB del medio, en la superficie del material polimérico, con lo cual este último queda apantallado por las moléculas adsorbidas en la superficie. Con esto la adhesión celular se da por el hecho de que las células reconocen una superficie cubierta de proteínas.

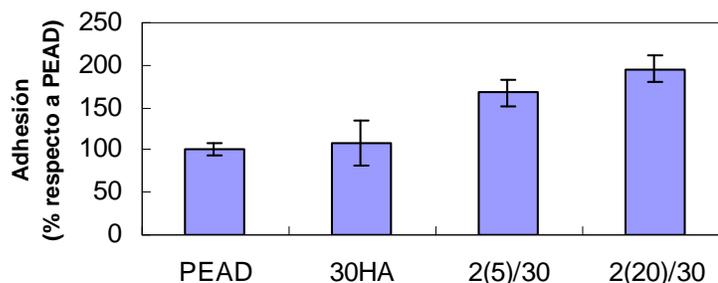


Figura 51. Adhesión celular a corto plazo para 16 horas

El material de 30% HA no tratado, muestra una adhesión similar al PEAD dado el posible efecto de la adsorción de proteínas, mientras que la adhesión se ve más favorecida por la presencia de los poli(etileno-ácido acrílico), de forma proporcional al contenido de grupos carboxilos en el tratamiento.

El efecto mostrado por estos grupos se debe a que introducen cierta hidrofiliidad, de más fácil reconocimiento por las células, en la matriz de polietileno hidrofóbico, el cual por sí mismo no presenta gran afinidad con los preosteoblastos. Este reconocimiento específico a grupos carboxilos se ha relacionado con la presencia de los mismos en medios biológicos, en proteínas como el colágeno, promoviendo estos terminales polares la adhesión celular, como lo reportan Mizuno et al. (1996).

Además, Mizuno et al.(2000) afirman que esta respuesta celular a dichos grupos polares resulta de mayor importancia para células en etapas tempranas de diferenciación, como lo son los preosteoblastos, células osteoprogenitoras empleadas en los presentes ensayos.

7.8.2. Adhesión celular a largo plazo

Para esta evaluación se realizó el cultivo en placas pretratadas para cultivo celular por lo cual se obtuvo un control positivo sin material, que se emplea como referencia para la comparación de la respuesta celular para los diferentes materiales.

Este fenómeno, que se estudia para un periodo de 8 días de cultivo, resulta diferente y más complejo que la adhesión a corto plazo, ya que para el periodo mencionado se puede apreciar tanto la adhesión y reconocimiento de las células al material, como la supervivencia sobre el mismo, posible proliferación y hasta cierto punto diferenciación de los preosteoblastos en su forma más maduras, y más cercanas a las presentes en el hueso.

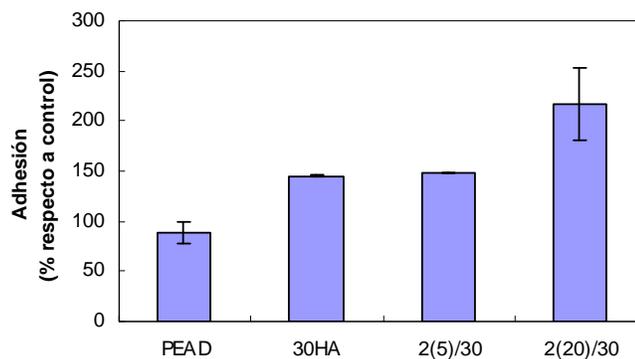


Figura 52. Adhesión celular a largo plazo para 8 días

Los resultados muestran que el menor grado de adhesión a largo plazo lo tiene el PEAD solo, ya que al ser prácticamente inerte no promueve o potencia la afinidad ni desarrollo celular en su superficie, sino que ocurre de manera inespecífica.

Con presencia de 30% de la HA, la cual es un material bioactivo, se favorece los fenómenos de interacción celular con el material. Además en estos resultados, cobran mayor importancia la proporción de grupos carboxilos en los tratamientos utilizados, ya que para la menor proporción, es decir 5% de AA, no resulta distinguible del material sin copolímero, siendo el factor determinante en estos dos casos la presencia de la carga.

Para el tratamiento con el copolímero de 20% de AA al aumentar el contenido polar, en la matriz polimérica, los grupos ácidos actúan como un factor adicional a la HA para favorecer la interacción, reconocimiento y posible desarrollo de las células.

Esto es atribuido a razones antes mencionadas, de afinidad celular no solo a superficies polares sino en específico para los carboxilos de los agentes compatibilizantes empleados en la investigación.

En general, tanto la HA al ser una cerámica bioactiva, como la presencia de grupos carboxilos, debido al tratamiento químico con copolímeros, actúan como promotores de la afinidad con las células osteogénicas, lo cual resulta de sumo interés por el fin último de aplicación de los materiales analizados, ya que los mismos no deben presentar efecto adverso en medio biológico, pero adicionalmente deben favorecer la interacción con el medio, tal que permitan lograr la osteoinducción para la reparación de fallas óseas.

7.9. Pretratamientos de la HA

En función a los resultados obtenidos y sus respectivos análisis se ha logrado determinar que para lograr la mayor compatibilización de fases y con ello las mejores propiedades en los materiales, los factores determinantes son la dispersión de la carga en la matriz y la interacción superficial de los componentes de las mezclas, actuando por un lado la matriz principal de PEAD con los grupos etilenos apolares de los copolímeros incorporados, y por otro los grupos polares de AA con los diferentes centros polares de la HA como son los átomos de calcio y grupos hidroxilos y fosfatos.

Como la interacción apolar (polietileno con grupos etileno del copolímero) se deduce que ocurre por fuerzas intermoleculares de van der Waals, entonces resulta de particular interés lograr en el tratamiento interfacial que permita potenciar las interacciones polares, que puedan formar interacciones electrostáticas y enlaces químicos de los copolímeros con la carga. Por esto, se procesó la HA, previo al mezclado en el rheomix, en solución con un copolímero por un lado, y con AA por el

otro, en ambos casos con trietilamina, que permita potenciar la interacción según los mecanismos propuestos en las **Figuras 20 y 21**.

Para estos casos de estudio se empleó el copolímero que ofreció resultados más favorables, principalmente en las pruebas mecánicas, como lo fue el de 20% de AA, y se realizó el procedimiento en función de obtener una proporción copolímero/HA, similar a la de 2% de copolímero, con 30% de HA, condiciones que evaluadas durante la investigación resultaron de especial interés.

El material con la HA pretratada con el primer método, es decir, en solución con el copolímero P(E-AA) de 20% AA, es identificado como **30HAa**, mientras que el material con la HA pretratada con AA, y posteriormente mezclada con PEAD y copolímero es identificada como **30HA b**.

Las mezclas obtenidas fueron analizadas por ensayos de tracción, los cuales permiten, de manera exploratoria, evaluar la potencialidad de los pretratamientos a la HA como métodos para favorecer las propiedades de los materiales con posible aplicación como implantes óseos.

Los resultados obtenidos de dichos ensayos se muestran a continuación y son comparados con los del: PEAD solo, con el material con 30% de HA sin copolímero (30-HA), y con copolímero de 20% de AA al 2% de inclusión, identificado como 2(20)/30, pero sin el pretratamiento a la HA, de forma de analizar el efecto de cada una de las variables en las propiedades finales.

El módulo de Young (**Figura 53**) presenta un incremento con los pretratamientos respecto, tanto al material sin copolímero ni pretratado (30-HA), como al que se le incluyó copolímero sin el pretratamiento de la HA (2(20)/30). No se aprecian diferencias entre los dos pretratamientos para esta propiedad.

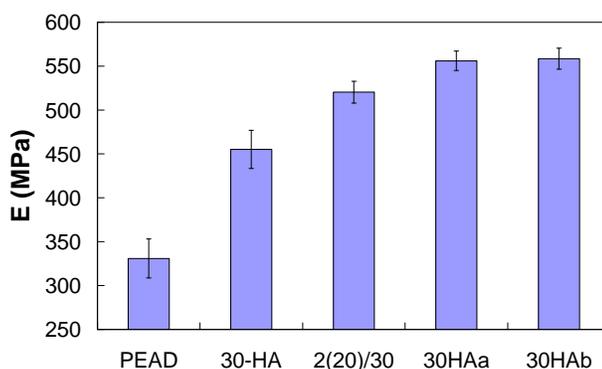


Figura 53. Módulo de Young para mezclas con HA pretratada

Este incremento del módulo de entre 22-23% respecto al material no tratado, 30-HA, se atribuye a que con el tratamiento en solución de la HA, se favorece la interacción tanto del copolímero (30HAa), como del AA (30HAb) con la superficie de las nanopartículas, por un lado por una mayor movilidad de las moléculas para interactuar en medio de solvente, con respecto a un medio de fundido, y por otro por la aplicación de la base orgánica (trietilamina) que favorecería la formación de moléculas cargadas, que se rodearían más fácilmente a la HA polar.

La resistencia a la tracción (**Figura 54**) revela un incremento de un 15%, para la mezcla 30HAa, respecto al material 30-HA, lo que puede indicar una mayor adhesión del compatibilizante a la superficie de las partículas de HA, logrando mejores interacciones entre fases para la mezcla, previniendo la falla del material de manera temprana.

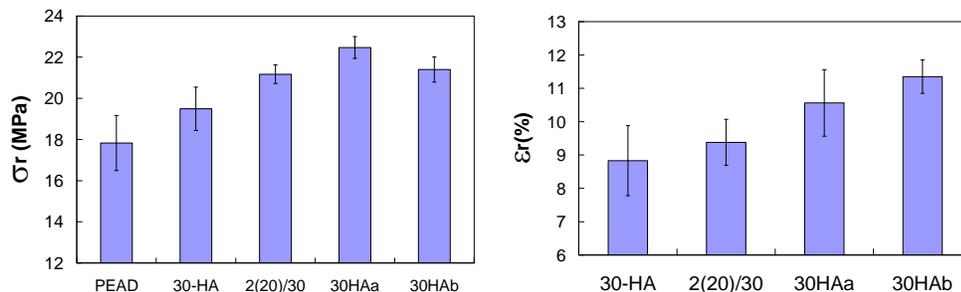


Figura 54. Propiedades a la rotura de mezclas con HA pretratada

Esto puede deberse a que las macromoléculas del copolímero en solución presentan una mayor movilidad y con ello mayor facilidad de acceder a toda la superficie de las nanopartículas suspendidas, además que al ser tratadas con la trietilamina, se potenciaría la capacidad de adhesión por interacción electrostática y probable formación de enlaces químicos.

Lo anterior se presume que tenga relación con un ataque de moléculas cargadas con grupos carboxilatos a los centros polares de la HA como lo son los hidroxilos y fosfatos. Además, es posible que ocurriera un efecto quelante de moléculas de carboxilato sobre los átomos de calcio, lo cual representaría un fenómeno similar al propuesto por Rhee y Tanaka (1998) que, analizando el caso de la deposición de HA en fibras de colágeno con ayuda de ácido cítrico, presumen la quelación de carboxilatos al átomo de calcio, proponiendo el mecanismo que se muestra en la **Figura 55**.

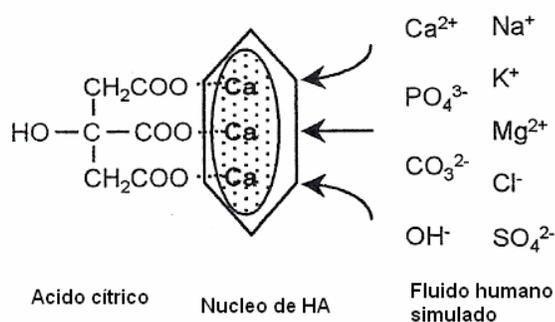


Figura 55. Mecanismo de quelación del ácido cítrico a átomo de calcio [Rhee y Tanaka (1998)]

Esta posible mayor adhesión de moléculas a la superficie de las partículas de HA, al rodearlas, puede disminuir la ocurrencia de las interacciones partícula/partícula y con ello prevenir la formación de aglomerados.

Por otro, lado la resistencia del material 30HAb, no fue significativamente diferente al material sin pretratamiento, es decir 2(20)/30, por lo que el tratamiento adicional no representa una mejora en la propiedad.

En cuanto a la deformación a la rotura se muestra que ambos pretratamientos favorecen a la ductilidad, lo cual se puede relacionar con una mejor dispersión que previene la formación de centros de concentración de esfuerzos, lo que permitiría lograr un mejor aprovechamiento de las propiedades dúctiles de la matriz polimérica. El material 30HAa mostró menor deformación que el otro pretratamiento, lo cual se puede relacionar con la mayor resistencia a la tracción que presentó también 30HAa sobre el 30HAb, que podría indicar la formación de una interfase de adhesión más rígida para el pretratamiento con el copolímero, al verse rodeadas las partículas de HA por macromoléculas, en lugar de moléculas discretas de AA, como en el caso de 30HAb.

Los pretratamientos permitieron además observar fluencia en los materiales (Tabla 7), que aunque con valores muy cercanos a los de rotura, representa un fenómeno no observado en ninguno de las demás mezclas con 30% de HA con presencia copolímeros o no.

Tabla 7. Propiedades de fluencia de mezclas con HA pretratada

Material	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
PEAD	19,03 ± 0,71	17,94 ± 0,58
30-HA	--	--
2(20)/30	--	--
30HAa	23,07 ± 0,35	8,73 ± 0,47
30HAb	21,78 ± 0,64	9,71 ± 0,54

-- No presentó fluencia

Este efecto también se atribuye a la mejor interacción y posible mayor dispersión de la carga en la matriz, que lograría una distribución de esfuerzos mas eficiente durante la tracción, y mayor aprovechamiento de las propiedades individuales de los constituyentes.

En general, los pretratamientos de la HA representaron incrementos de las propiedades de tracción de las mezclas, destacando de manera especial el método de tratamiento en solución con el copolímero previo al mezclado (30HAa), que presentó mejoras tanto en rigidez como en la resistencia de los materiales compuestos. Por ello, puede resultar de interés para futuras investigaciones una caracterización y análisis más extenso de estos pretratamientos.

8. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más importantes a las que se han llegado en el presente trabajo:

Sobre ensayo de tracción

- La rigidez de los materiales compuestos se incrementa con el contenido de HA.
- La adición de HA disminuye la ductilidad de las mezclas.
- En general, para 30% de HA no se obtiene fluencia en los materiales.
- Los copolímeros incrementan la deformación a la rotura para los materiales compuestos dúctiles, es decir 10 y 20% de HA.
- En general, las menores proporciones de P(E-AA) en las mezclas muestran mejoras en las propiedades mecánicas, mientras que al ir aumentando se establece un límite por detrimento de las mismas.
- Los mayores contenidos de unidades polares en los copolímeros promueven interacción con la HA, mejorando las propiedades mecánicas en las mezclas.
- Los materiales compuestos de mayor contenido de carga (30%) son los más sensibles al efecto compatibilizante.

Sobre ensayo de índice de fluidez

- La incorporación de HA disminuye la fluidez de los materiales compuestos.
- El índice de fluidez de las mezclas se incrementa con el contenido de copolímeros.

Sobre análisis de calorimetría

- La adición de compatibilizantes a los materiales compuestos disminuye la cristalinidad en los mismos, para igual proporción de ácido acrílico en los copolímeros.

- Los grupos ácido acrílico de los copolímeros interfieren con el ordenamiento de cadenas poliméricas.

Sobre análisis termogravimétrico

- El aumento de contenido de HA en la matriz de PEAD incrementa la estabilidad térmica de los materiales sin copolímeros.
- La adición de copolímeros en menores proporciones puede favorecer la estabilidad térmica de las mezclas.
- Los mayores contenidos de compatibilizante resultan en menores energías de activación de la reacción de descomposición.
- Los grupos polares de ácido acrílico en los copolímeros promueven la formación de núcleos de descomposición en los materiales compuestos.

Sobre análisis morfológico

- La incorporación del copolímero con 20% de AA favorece la dispersión de las partículas de HA en la matriz de PEAD.

Sobre pruebas biológicas

- Los materiales no presentan toxicidad en ensayos *in vitro*.
- La introducción de HA en los materiales favorece el reconocimiento y adhesión celular.
- La presencia de grupos carboxílicos en los materiales promueve un reconocimiento celular específico que favorece la interacción en un medio biológico.

Sobre pretratamientos a la HA

- El pretratamiento con el copolímero de 20% AA y trietilamina en solvente orgánico, incrementó de manera simultánea el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la deformación a la rotura en materiales con 30% de HA.

9. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan una serie de sugerencias que pueden servir de guía y apoyo para el desarrollo de futuras investigaciones:

- Emplear como compatibilizantes copolímeros P(E-AA) con 20% de AA, y en proporciones de adición de 2%.
- Considerar el uso de PEUAPM como matriz para los materiales compuestos con HA, ya que este puede brindar propiedades mecánicas superiores.
- Realizar pruebas morfológicas a los biomateriales compuestos tratados bajo condiciones criogénicas, para prevenir la aparición de pliegues que puedan interferir con el análisis.
- Se recomienda hacer pruebas de mineralización *in vitro* a los materiales, para comprobar la diferenciación celular.
- Analizar del efecto de distintas dosis de irradiación gamma sobre los biomateriales con copolímeros, debido a que para su aplicación final deben ser esterilizados.
- Se sugiere un análisis más extenso de las mezclas con HA pretratada en solución con P(E-AA) y trietilamina, con la optimización de variables de procesamiento y caracterización mecánica, térmica, morfológica y biológica de las mismas.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Abraham G.; Cuadrado T. (2004). Propiedades mecánicas de biomateriales. Biomateriales. Editorial Faenza Editrice Iberica. Capítulo 8.
<http://www3.fi.mdp.edu.ar/biomat/Prop%20Mecanicas%20de%20Biomateriales.pdf>
- Abraham, G., Gonzáles, M., Cuadrado, T. (1998). La ciencia y la ingeniería de los biomateriales, un desafío interdisciplinario. Ciencia hoy, 9 (49).
- Abraham, G.; Cuadrado, T. (2004). Métodos de Caracterización de Biomateriales. Biomateriales. Editorial: Faenza Editrice Iberica. Capítulo 9.
<http://www3.fi.mdp.edu.ar/biomat/Caracterizacion%20Biomateriales.pdf>
- Albano, C.; Perera, R.; González, G.; Karam, A.; Domínguez, N.; Sanchez, Y.; Puerta, J. (2006) Optimal Conditioning for the Preparation of HDPE-HA Composites in an Internal Mixer. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 448, 251-259[853-861].
- Alcocer, P. (2004) Materiales Modernos. Ecuador. www.monografias.com
- Archila, M.; Leiva, C.; Pineda, K.; Montes, M (2005). Histología del tejido óseo. Universidad del Salvador. www.monografias.com
- Badr, Y.; Ali, Z.L.; Zahran, A.H.; Khafagy, R.M.(2000). Characterization of gamma irradiated polyethylene films by DSC and X-ray diffraction techniques. Polymer International 49, 1555.
- Benavides, M. (2000). Aplicaciones de los polímeros en la medicina. Informador Tecnico, 61
<http://www.sena-astin.edu.co/pdf/infotec/central61.pdf>
- Billmeyer F. (1975). Ciencia de los polímeros. 2da. Edición. Barcelona. Editorial Reverté.
- Bonfield, W.; Grynpas M. D.; Bowman, J. A., (1984) U.K. Patent GB2085461B.
- Bonfield, W.; Doyle C.; Tanner, K. E. (1986). Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials, ed. P.Christel, A. Meunier and A. J. C. Lee. Amsterdam. Elsevier Science Publishers BV.
- Bonfield, W. (1988). "Engineering applications of new composites" ed. SA Paipetis. 17-21. Omega Scientific. Oxford.
- Bonfield, W.; Wang, M.; Tanner, K. E (1998). "Interfaces In Analogue Biomaterials". Acta Mater., 46 (7), 2509-2518.
- Cataño, L. (2004) Estudio del Efecto de la Radiación Gamma sobre Compuestos de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) y Residuos Marinos. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Chen, H.; Lai, K.; Lin, Y. (2004) Methods for determining the kinetic parameters from nonisothermal thermogravimetry: a comparison of reliability. Journal of Chemical Engineering of Japan, 37 (9) 1172-1178

- Clarke, K. I.; Graves, S. E.; Wong, A. T. C.; Triffitt, J. T.; Francis, M. J. O.; Czernuszka, J. T. (1993). Investigation into the formation and mechanical properties of a bioactive material based on collagen and calcium phosphate. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4(2), 107-10.
- Coats, A. W.; Redfern, J. P. (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914) 68-69.
- Deb, S.; Wang, M.; Tanner, K. E.; Bonfield, W. (1996). Hydroxyapatite - polyethylene composites : effect of grafting and surface treatment of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7(4), 191-3.
- Di Silvio L; Dalby M J; Bonfield W. (2002). Osteoblast behaviour on HA / PE composite surfaces with different HA volumes. *Biomaterials*, 23(1), 101-7.
- Gil, G.; Garrido, R.; Gil, R.; Melgosa, M. (2003). Materiales para la reparación y sustitución ósea. *MAPFRE Medicina*, 14 (1), 51-65.
- González, R.; Guerra-López, J. (1992). Materiales bioactivos para implantes óseos. *Editorial Cenic*. 16-25
- Guo, Shaoyun; Chen, Xiangrong; Wu, Jianxing; Chen, Guangshun. (2000). A study on reactive enhancement of filler-filled high-density polyethylene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 39(2), 305-315.
- Guyton A.C. “Tratado de Fisiología Médica”, 9na Edición, Interamericana-McGraw Hill, México (1997)
- Guzmán, C.; Manzo, F.(2003). Efecto de la radiación gamma sobre los materiales compuestos de pead con hidroxiapatita. *Universidad Central de Venezuela. Caracas*
- Ham, A.; Cormack, D (1983). *Tratado de Histología*. 8a ed. México, DF. Nueva Editorial Interamericana,
- Hedenberg, P.; Gatenholm, P. (1995). Conversion of plastic / cellulose waste into composites. I. Model of the interphase. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(6), 641-51.
- Hornsby, P. R. (1999). Rheology , compounding and processing of filled thermoplastics. *Advances in Polymer Science*, 139 (Mineral Fillers in Thermoplastics I), 155-217.
- Huiskes, R.; Weinans, H.; van Rietbergen, B. (1992) The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. *Clinical orthopaedics and related research*, (274), 124-34.
- Ismail, H.; Nizam, J. M.; Abdul Khalil, H. P. S. (2001). The effect of a compatibilizer on the mechanical properties and mass swell of white rice husk ash filled natural rubber/linear low density polyethylene blends. *Polymer Testing* , 20(2), 125-133
- Jana, R. N.; Nando, G. (2003) Thermogravimetric Analysis of Blends of Low-Density Polyethylene and Poly(dimethyl siloxane) Rubber: The Effects of Compatibilizers. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 635–642.

- Kim, S.; Kim, J. K.; Park, C. E.. (1997). Effect of molecular architecture of in situ reactive compatibilizer on the morphology and interfacial activity of an immiscible polyolefin/polystyrene blend. *Polymer*, 38 (8), 1809-1815.
- Klee, D.; Höcker, H. (1999). *Polymers for Biomedical Applications: Improvement of the Interface Compatibility*. *Advances in Polymer Science*. No 149.. 1-57
- Lei, J.; Zhou, R. (2000). Mechanical properties and interfacial interaction of CaCO₃ filled HDPE compatibilized with HDPE functionalized by ultraviolet irradiation. *Polymer Engineering and Science*, 40(7), 1529-1533.
- Lian, J.; Gorski, J.; Ott, S. (2004). *Bone Structure and Function*. <http://depts.washington.edu/bonebio/ASBMRed/structure.html>
- Liou, S.; Chen, S.; Liu, D. (2005). Manipulation of nanoneedle and nanosphere apatite /poly(acrylic acid) nanocomposites. *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials*, 73B(1), 117-122.
- Liu, H. S.; Chin, T. S.; Lai, L. S.; Chiu, S. Y.; Chung, K. H.; Chang, C. S.; Lui, M. T. (1997) Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. *Ceramics International*, 23 (1), 19-25.
- Maiti S., Mahapatro P. (1991), "Mechanical properties of i-PP/CaCO₃ composites". *J. Polym. Eng. Sci.*, 42(14), 3101-3110.
- Marco, C. "Mezclas binarias de Polímeros. II. Propiedades térmicas". *Revista de Plásticos Modernos*, 442 (1993).
- McCrum, N. G. (1988). *Principles of polymer engineering*. Gran Bretaña. Oxford Science Publications.
- Mizuno, M. Kitafima T. Tomita, M. Kuboki, Y. (1996). The osteoblastic MC3T3-E1 cells synthesized C-terminal propeptide of type I collagen, which promoted cell-attachment of osteoblasts. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research*, 1310 (10), 97-102.
- Mizuno, M. Fujisawa, R. Kuboki, Y. (2000). Carboxyl-terminal propeptide of type I collagen (c-propeptide) modulates the action of TGF- β on MC3T3-E1 osteoblastic cells. *FEBS Letters*, 479(3), 123-126.
- Mohd Ishak, Z. A.; Aminullah, A.; Ismail, H.; Rozman, H. D. (1998). Effect of silane - based coupling agents and acrylic acid based compatibilizers on mechanical properties of oil palm empty fruit bunch filled high-density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(13), 2189-2203.
- Nazhat, S. N.; Joseph, R.; Wang, M.; Smith, R.; Tanner, K. E.; Bonfield, W. (2000). Dynamic mechanical characterization of hydroxyapatite reinforced polyethylene: effect of particle size. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 11(10), 621-628.

- Nielsen, L. (1974) "Mechanical properties of polymer and composites". Editorial Marcel Dekker. New York.
- Noris, K. Barrios, I. Vasquez, M. Baron, Y. Atias, I. Bermudez, J. Morillo, C. Lira, J. (2003). Caracterización biológica empleando células osteoblásticas de vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{.Na}_2\text{O.CaO.K}_2\text{O.MgO.P}_2\text{O}_5$ modificados con Al_2O_3 y B_2O_3 . Revista Latinoamericana de Metalurgia Materiales. 23 (1), 82-88
- Panda, R; Hsieh, M; Cheng, R; Chin, T. "X-Ray Diffractometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigations of Nanocrystalline Hydroxyapatite Synthesized by a Hydroxy Gel Technique". The Japan Society of Applied Physics. (2001). Vol. 40 No.8. pp 5030-5035.
- Panthapulakkal, S.; Sain, M.; Law, S. (2005). Effect of coupling agents on rice - husk - filled HDPE extruded profiles. Polymer International, 54(1), 137-142.
- Parra C.(2002) Estudio de materiales compuestos polímero-hidroxiapatita para ser utilizados como biomateriales. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Parra, J. (2004). Trasplantes de órganos naturales y artificiales. www.monografias.com
- Puerta M., Johann J. (2005) Estudio de mezclas de PEAD con HA con y sin agentes de acoplamiento, preparadas en un mezclador interno. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Pukanszky, B; Fekete, E. (1999). Adhesion and surface modification. Advances in Polymer Science, 139 (Mineral Fillers in Thermoplastics I), 109-153.
- Qing L., Winjn J., y Clemens A.(1997). "Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles and PEG/PBT copolymer matrix". Journal of biomaterial material research, 40(18),. 524-530.
- Qiu, W.; Mai, K.; Fang, K.; Li, Z.; Zeng, H. (1999). Morphology and thermal behavior of PA1010/LLDPE blends using PE - g - AA as a compatibilizer. Journal of Applied Polymer Science, 71(5), 847-853.
- Ramírez, C.(2004) Evaluación Preliminar Para La Producción De Compuestos A Base De Polipropileno Con Nanopartículas De Hidroxiapatita Para Aplicaciones Biomédicas Tesis de Grado. Universidad De Oriente.
- Rhee, S.; Tanaka, J. (1998). Hydroxyapatite coating on a collagen membrane by a biomimetic method. Journal of the American Ceramic Society. 81(11). 3029-3031.
- Rethon, R.N. (1999). "Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterization". Advances in Polymer Science. Vol. 139. pp 67-107.
- Scaffaro, R.; La Mantia, F. P.; Canfora, L.; Polacco, G.; Filippi, S.; Magagnini, P. (2003). Reactive compatibilization of PA6 / LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline. Polymer, 44(22), 6951-6957.

- Serrano, S. (1998). Estructura y función del hueso normal. Congreso virtual hispanoamericano de anatomía patológica <http://www.conganat.org/iicongreso/conf/018/biblio.htm>
- Shackelford, J. (1998). Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. Madrid. Prentice Hall.
- Shames, I. (1995) Mecánica De Fluidos. 3ra Edición. Colombia. Mcgraw-Hill.
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.; Morrill, T. (1991). Spectrometric identification of organic compounds. 5th Edition. Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
- The University of Southern Mississippi (2005). Differential scanning calorimetry. <http://www.pslc.ws/mactest/dsc.htm>
- Titow, W.; Lanham, B. (1975). Reinforced thermoplastics. Londres. Applied science publishers.
- Wang, M.; Porter, D; Bonfield, W. (1994). Processing, characterization, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites. British Ceramic Transactions, 93 (3), 91-95.
- Wang, M.; Bonfield, W.; Li, M.; Guiu, F. (1997). Interphase in composite materials. Key Engineering Materials, vol 127-131(Pt. 1, Ceramic and Metal Matrix Composites, Pt. 1), 583-590.
- Wang, M.; Joseph, R.; Bonfield, W. (1998). Hydroxyapatite - polyethylene composites for bone substitution : effects of ceramic particle size and morphology. Biomaterials, 19(24), 2357-2366.
- Wang, M.; Bonfield, W. (2001). Chemically coupled hydroxyapatite - polyethylene composites : structure and properties. Biomaterials, 22(11), 1311-1320.
- Wang, G.; Jiang, P.; Zhu, Z.; Yin, J. (2002). Performance evaluation of synthesized acrylic acid grafted polyethylene in aluminum hydroxide highly filled polyethylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 86(10), 2544-2549.
- Wang, Y. Chen, J. Wei, K. Zhang, S. Wang, X. (2006). Surfactant-assisted synthesis of hydroxyapatite particles. Materials Letters. 60, 3227–3231
- Willmann, G. (1996). Medical grade hydroxyapatite : state of the art. British Ceramic Transactions, 95 (5), 212-216.
- Yarosh, E. B; Dmitrevski, A. B; Narzyzhnyi, V. P; Tvestkov, S. K. “Some Characteristics of Synthetic Hydroxyapatite”. Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 74, No 6. pp 1058-1060.
- Zaikov, G. E.; Gumargalieva, K. Z.; Polishchuk, A.; Adamyan A. A. (1999). Biodegradation of polyolefins in biomedical applications. Polym.-Plast. Technol. Eng., 38 (4), 621-646.

11. ANEXOS

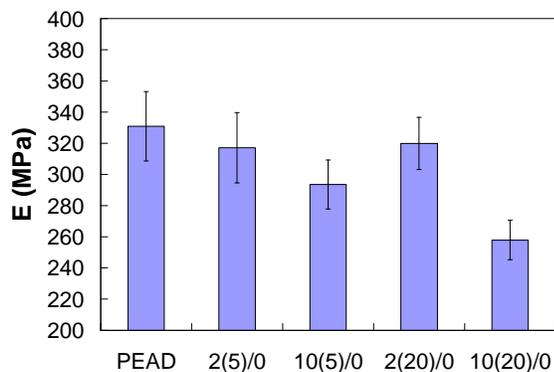


Figura 56. Módulo de Young para mezclas PEAD/copolímero

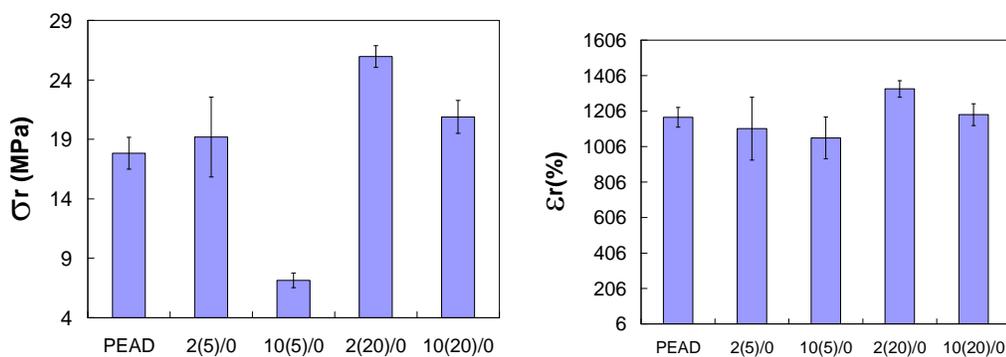


Figura 57. Propiedades de rotura de mezclas PEAD/copolímero

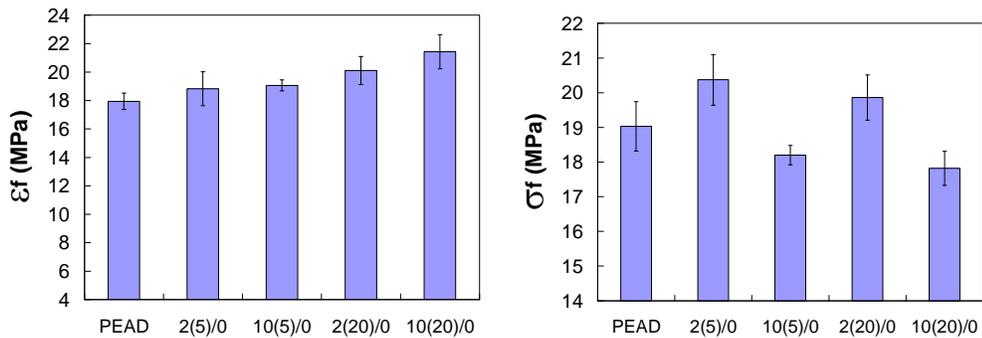


Figura 58. Propiedades de fluencia de mezclas PEAD/copolímero

Tabla 8. Modulo y propiedades de rotura de materiales sin copolímeros

%HA	%AA	% Copolím.	E (MPa)		σ_r (MPa)		ϵ_r (MPa)	
			Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.
0	0	0	330,9	22,2	17,83	1,338	1171	55,9
10			372,9	32,8	7,574	1,457	34,34	6,41
20			480,9	5,8	17,9	1,81	12,46	2,55
30			455,1	21,7	19,49	1,05	8,83	1,052

Tabla 9. Propiedades de fluencia en tracción de materiales compuestos

%AA	%HA	% Copolím.	σ_f (MPa)		ϵ_f (MPa)	
			Prom.	Desv.	Prom.	Desv.
0	0	0	19,03	0,71	17,94	0,58
	10		19,1	1,44	13,29	1,05
	20		19,52	0,99	9,829	0,959
	30		-	-	-	-
5	10	2	21,21	0,58	13,99	1,33
		5	18,74	0,78	15,42	1,89
		7	19,54	0,68	12,68	0,51
		10	19,60	0,33	12,21	0,40
	20	2	19,75	0,43	13,06	0,43
		5	20,03	0,38	11,70	0,51
		7	19,44	0,50	11,41	0,56
		10	18,57	0,56	11,44	0,95
10	10	2	20,30	0,87	14,28	0,64
		5	20,27	0,79	12,53	0,90
		7	19,75	0,61	12,76	0,91
		10	16,87	0,22	13,98	1,53
	20	2	20,42	0,34	11,51	0,31
		5	19,64	0,43	10,51	0,35
		7	18,99	0,42	10,37	0,84
		10	19,38	0,64	8,81	0,55
15	10	2	19,52	0,56	16,14	0,89
		5	17,85	0,48	15,15	0,67
		7	16,67	0,31	16,51	0,69
		10	17,26	0,24	14,71	0,75
	20	2	20,70	0,32	11,24	0,59
		5	19,75	0,49	11,03	0,51
		7	19,05	0,52	10,78	0,80
		10	17,04	0,28	9,27	0,42
20	10	2	21,71	0,19	16,39	0,91
		5	20,66	0,64	16,62	0,86
		7	19,01	0,45	16,66	0,97
		10	18,27	0,54	17,87	0,50
	20	2	21,39	0,64	12,80	0,51
		5	13,87	2,37	8,26	1,09
		7	14,49	1,49	9,19	0,89
		10	11,51	1,59	8,16	0,95

Tabla 10. Módulo y propiedades de rotura de materiales con copolímeros

%HA	%AA	% Copolím	E (MPa)		σ_r (MPa)		ϵ_r (MPa)	
			Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.
10	5	2	410,90	30,10	8,89	0,66	44,51	14,43
		5	328,80	29,10	6,72	2,03	51,41	15,08
		7	378,90	19,10	7,57	1,63	33,44	11,20
		10	365,30	23,60	7,56	1,08	30,88	5,45
20		2	424,30	36,80	16,47	0,69	17,44	1,35
		5	467,50	15,30	15,99	0,92	16,89	2,80
		7	367,20	15,20	15,50	0,54	15,34	0,72
		10	374,80	10,50	14,98	1,22	14,92	1,24
30		2	465,20	22,60	12,69	0,80	4,73	0,48
		5	472,20	17,80	19,01	1,00	8,32	1,00
		7	416,10	17,00	19,83	0,60	6,94	0,31
		10	479,40	30,20	17,50	1,15	5,63	0,32
10	10	2	384,90	23,90	4,98	1,88	52,11	10,40
		5	403,00	29,40	2,85	0,55	52,07	12,51
		7	387,30	25,10	6,71	1,44	48,85	10,21
		10	309,90	22,80	2,96	0,56	89,99	11,23
20		2	473,80	23,80	15,00	1,65	15,52	1,42
		5	429,00	24,10	15,04	1,21	14,33	1,50
		7	444,10	21,10	14,94	1,56	13,52	1,77
		10	453,80	12,00	15,68	0,64	11,32	1,00
30		2	546,6	29,8	20,44	1	7,916	0,528
		5	459,90	42,60	17,88	1,01	5,74	2,46
		7	482,40	25,80	18,55	0,96	6,39	0,77
		10	454,20	34,30	17,83	1,28	6,12	0,35
10	15	2	355,90	23,20	7,52	0,67	82,11	15,80
		5	336,90	23,40	6,48	1,02	147,90	66,30
		7	283,80	12,70	2,79	0,54	161,30	70,80
		10	342,50	23,80	3,87	0,76	87,40	15,80
20		2	494,50	19,70	16,51	1,20	16,01	1,96
		5	473,90	9,10	15,22	1,12	14,30	1,37
		7	451,20	44,40	11,81	1,18	15,96	1,82
		10	387,40	31,80	9,92	1,12	15,44	2,00
30		2	535,90	33,70	19,25	0,77	7,84	1,23
		5	500,00	20,80	19,01	1,17	6,59	1,14
		7	494,70	19,70	19,11	1,31	6,40	0,35
		10	457,30	22,10	16,98	0,66	6,04	0,38
10	20	2	407,30	31,60	8,09	2,30	55,29	20,66
		5	368,60	28,40	7,10	0,99	42,24	7,80
		7	329,30	16,10	5,30	1,76	43,16	9,87
		10	325,30	24,00	4,06	1,71	46,16	9,23
20		2	494,90	28,90	19,54	0,63	19,00	1,83
		5	411,80	23,50	12,68	2,17	11,91	3,47
		7	399,60	13,70	12,85	1,17	13,09	2,99
		10	350,30	21,60	9,46	1,33	11,63	1,77
30		2	520,40	12,40	21,17	0,45	9,38	0,69
		5	513,50	21,50	20,21	1,18	10,12	0,82
		7	530,40	16,70	21,93	0,36	8,82	0,35
		10	516,70	12,30	19,93	0,46	9,66	0,29

Tabla 11. Índice de fluidez de materiales compuestos

% HA	% Copolím.	% AA	MFI (g/10min)	Desv. (g/10min)
0	0	0	5,33	0,50
10			2,86	0,14
20			3,63	0,07
30			1,37	0,04
10	5	2	3,07	0,10
		10	4,68	0,26
	20	2	3,16	0,09
		10	3,63	0,08
20	5	2	2,01	0,08
		10	3,36	0,04
	20	2	2,24	0,05
		10	2,48	0,04
30	5	2	1,81	0,07
		10	2,85	0,05
	20	2	1,60	0,18
		10	2,74	0,04

Tabla 12. Resultados de DSC de materiales compuestos

%HA	%Compat	%AA	Tc (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
0	0	0	112	126	172	59
10			112	126	160	61
20			111	125	139	60
30			112	126	130	64
10	2	5	111	125	129	49
		10	112	125	135	52
		15	112	125	146	56
		20	111	125	165	63
	10	5	112	125	134	51
		10	111	125	133	51
		15	111	125	113	43
		20	111	125	115	44
20	2	5	112	125	131	57
		10	112	125	136	59
		15	112	125	138	60
		20	111	125	129	56
	10	5	112	125	107	46
		10	112	125	120	52
		15	111	125	117	50
		20	111	125	112	48
30	2	5	111	126	116	57
		10	111	126	113	55
		15	112	125	108	53
		20	111	125	115	57
	10	5	111	125	86	42
		10	112	125	84	41
		15	111	125	97	48
		20	111	125	98	48

Tabla 13. Resultados de TGA de materiales compuestos

%HA	% Copolim.	% AA	T _{id} (°C)	E _a (kJ/mol)
0	0	0	391	372
10			403	372
20			410	391
30			427	437
10	2	5	411	430
		10	404	420
		15	388	381
		20	394	408
	10	5	375	399
		10	391	395
		15	394	387
		20	384	380
20	2	5	395	443
		10	413	401
		15	391	365
		20	402	369
	10	5	388	390
		10	405	393
		15	391	347
		20	395	359
30	2	5	410	440
		10	405	393
		15	415	391
		20	392	338
	10	5	407	373
		10	404	356
		15	406	353
		20	377	320

Tabla 14. Propiedades térmicas de los copolímeros etileno-ácido acrílico

Contenido de AA en copolímero (%)	E _a (kJ/mol)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	T _f (°C)
5	145	90	83	101
10	145	82	78	98
15	144	49	54	83
20	173	44	51	77