

APROBACIÓN DEL JURADO

Caracas, Abril 2005.

Los miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de la Escuela de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Br. Johann José Puerta Márquez, titulado:

**“Estudio de mezclas de PEAD en polvo con HA, con y sin agentes de acoplamiento ,
preparadas en un mezclador interno”**

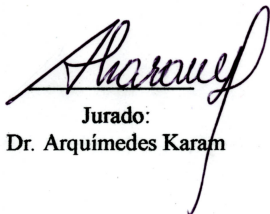
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Tutor académico:
Dra. Carmen Albano



Tutor industrial:
Prof. Rosestela Perera



Jurado:
Dr. Arquímedes Karam



Jurado:
Prof. Jeanette González

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO II

ESTUDIO DE MEZCLAS DE PEAD EN POLVO CON HA, CON Y SIN AGENTES DE ACOPLAMIENTO, PREPARADAS EN UN MEZCLADOR INTERNO

Presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Johann José
Puerta Márquez para optar por el título de ingeniero químico.

Caracas, Abril de 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO II

ESTUDIO DE MEZCLAS DE PEAD EN POLVO CON HA, CON Y SIN AGENTES DE ACOPLAMIENTO, PREPARADAS EN UN MEZCLADOR INTERNO

Tutor académico: Dra. Carmen Albano.

Tutor industrial: Prof. Rosestela Perera.

Presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Johann José
Puerta Márquez para optar por el título de ingeniero químico.

Caracas, Abril de 2005

DEDICATORIA

A mis Padres...

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por formarme como profesional y como persona.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas por aceptarme como estudiante tesista de pre-grado y realizar mi trabajo especial de grado.

A la Dr. Carmen Albano por darme la oportunidad de realizar mi trabajo especial de grado bajo su tutela, apoyarme en todo momento....*Gracias profe...*

A la Prof. Rosestela Perera por aceptarme bajo su tutela para realizar mi trabajo especial de grado y por siempre brindarme su apoyo...*Gracias profe...*

Al Dr. Arquímedes Karam por dejarme realizar mi tesis en el Laboratorio de Polímeros del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

A la Dr. Gema Gonzalez, Lizbeth, Maria Elena y los señores Rafael y Javier en Ingeniería III.

Al Laboratorio “E” de polímeros de la Universidad Simón Bolívar.

A mis Padres y hermanos Julio y Jan por siempre estar a mi lado, apoyarme y ayudarme en todo.

A Nohemy por supervisar y ayudarme a realizar mi trabajo y por brindarme su amistad incondicional, conocimientos, consejos y buenos momentos.... *Gracias por todo Nohe...*

A Yanixia por ayudarme y supervisarme durante mi tesis y por darme su amistad y apoyo...ah si y por ser buena compañera de viajes....en Cancún ;)...*Gracias Yani.*

A Luis por ser mi amigo, ayudarme en cualquier momento y por los buenos jammings..... *Gracias amigo.*

A Adriana por ser mi amiga incondicional y ayudarme durante todo este tiempo y estar a mi lado....*Gracias Adri.*

A Maria Virginia por apoyarme y ayudarme y por tantas cosas.....*Gracias Mari V...*

A Enic por estar loca y ser mi amiga y animarme siempre.....*Gracias Enicsita.*

A Noelani por aceptar mi amistad y darme la tuya a cambio....*Gracias Noe...*

A mis compañeros de trabajo que compartieron este tiempo conmigo: Gracias Oscar, Edgar, Ramón, Emilio, Zaiber, Edgardo y Lisette.

A mis amigos ucevistas: Charles, Adrián, Diego Demente, Rafael Sánchez, Hussein y Jorge... por los buenos momentos...

Y por último a mis mejores amigos Raúl, Gigo, Carlos, Alain, César y Johnny por ser mis mejores amigos.

Puerta M., Johann J.

**ESTUDIO DE MEZCLAS DE PEAD EN POLVO CON HA CON Y SIN AGENTES
DE ACOPLAMIENTO, PREPARADAS EN UN MEZCLADOR INTERNO**

Tutor académico: Dra. Carmen Albano. **Tutor industrial:** Prof. Rosestela Perera.

**Tesis. Caracas, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería,
Escuela de Química, 2005.**

Palabras claves: polietileno, hidroxiapatita, implante, reomix.

RESUMEN. En este trabajo se elaboraron compuestos de polietileno de alta densidad con hidroxiapatita (PEAD/HA) por medio de mezclado interno evaluando la influencia de la velocidad y temperatura de mezclado, y la presencia de tres distintos agentes de acoplamiento sobre las propiedades de los compuestos para ser utilizados como implantes óseos. En primer lugar fueron optimizadas las condiciones de mezclado variando la frecuencia de giro de los rotores y la temperatura de mezclado encontrando que a bajas temperaturas y altas velocidades de mezclado se dispersa mejor la carga según la caracterización mecánica, térmica, morfológica, reológica y termodegradativa a la cual fueron sometidos los compuestos. Las condiciones óptimas de mezclado fueron a una velocidad de mezclado de 90 rpm y una temperatura de mezclado de 160°C. Luego de optimizadas las condiciones de mezclado se elaboraron compuestos variando el contenido de carga en 10, 20 ,30 partes por cien (ppc) de HA y fueron caracterizadas mediante ensayos reológicos, mecánicos, térmicos y termodegradativos. Los resultados evidencian un comportamiento adecuado para el compuesto con 20 ppc de carga, por lo que es seleccionado como contenido de carga óptimo. Posteriormente se estudió la influencia de tres distintos agentes de acoplamiento un zirconato (NZ12) y dos titanatos (Lica 01 y Lica 12). Los agentes de acoplamiento fueron empleados a concentraciones de 0,3; 0,5; 0,7; y 1,0% en peso con respecto al contenido de carga. Los compuestos fueron evaluados por ensayos reológicos, mecánicos, térmicos, termodegradativos y morfológicos. La caracterización de los compuestos muestra que con el NZ 12 se obtuvo una variación considerable en el comportamiento mecánico de los compuestos a concentraciones menores de 0,5% como consecuencia de una mejor dispersión de la carga en la matriz polimérica.

SUMARIO

El trabajo presentado a continuación tiene como objetivo estudiar la influencia de diversos parámetros en la elaboración de mezclas de polietileno de alta densidad (PEAD) en polvo cargado con hidroxiapatita (HA) preparadas en un mezclador interno. Entre los parámetros estudiados se encuentran la temperatura y la velocidad de mezclado así como la inclusión de distintos agentes de acoplamiento. En primera instancia se elaboraron compuestos con un contenido de carga de 30 partes por cien (ppc) a una temperatura de 170°C y a velocidades de 60, 70, 80 y 90 rpm. Por medio de ensayos mecánicos y el estudio morfológico se demostró que a mayores velocidades de mezclado se obtiene una mejor dispersión de la carga reflejada en un ligero aumento del módulo de Young. Sin embargo, los aglomerados de HA seguían siendo visibles a simple vista en el material, por lo cual se decidió disminuir en diez grados la temperatura de mezclado y trabajar a la mayor velocidad. Los resultados obtenidos demostraron una mejora notable en la dispersión de la carga apreciable en los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y en el aumento de propiedades como la deformación y el esfuerzo a la ruptura con la disminución de la temperatura de mezclado. Posteriormente se prepararon mezclas PEAD/HA con contenidos de carga de 10, 20 y 30 ppc a las condiciones óptimas de mezclado y fueron caracterizadas mediante ensayos térmicos mecánicos y reológicos con el fin de obtener el porcentaje de carga mas adecuado. A medida que se aumentó el contenido de HA incrementaron el módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura y disminuyó la deformación a la ruptura, pudiéndose observar un incremento en la rigidez y una transición de dúctil a frágil de las mezclas. Las propiedades térmicas no variaron de manera significativa con el incremento de la carga, más si se pudo apreciar un aumento de la estabilidad térmica reflejado en un aumento de la energía de activación. Se seleccionó como contenido de carga óptimo 20 ppc debido a que los compuestos preparados a esa proporción mostraron mejor comportamiento. Luego de seleccionar el contenido óptimo de carga se estudio la influencia de los agentes de acoplamiento zirconatos (NZ12) y titanatos (Lica 01 y Lica 12) sobre las propiedades

de los compuestos. Se prepararon compuestos PEAD/HA con 0,3, 0,5, 0,7 y 1,0% de agente acoplante con respecto al contenido de carga. Sólo se pudo observar una variación en el comportamiento mecánico en las mezclas con 0,3 y 0,5% de NZ12, para los cuales se registró un aumento de la rigidez reflejado en un incremento en las propiedades de módulo de Young y esfuerzo a la ruptura, así como un descenso en la elongación a la ruptura. Las propiedades térmicas no variaron significativamente ni con los distintos agentes de acoplamiento ni con la variación de la concentración. En los ensayos termogravimétricos, se evidenció una pérdida en la estabilidad para los compuestos acoplados con NZ 12, mientras que para las mezclas preparadas con los agentes Lica 01 y Lica 12 se obtuvo un incremento. A pesar de este hecho se seleccionó el NZ 12 como el mejor agente de acoplamiento a usar en compuestos PEAD/HA debido a la mejoría registrada en la caracterización mecánica de los materiales y las concentraciones 0,3 y 0,5% como las mas adecuadas a ser usadas para tal fin. Por análisis de TEM se confirmó una mejor dispersión de la carga para los compuestos acoplados con 0,3 y 0,5%. Posteriormente se realizó un estudio de geometría capilar, el cual demuestra que la procesabilidad del material no se ve afectada por la presencia de los agentes de acoplamiento.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	General	3
2.2	Específicos	3
3	MARCO TEÓRICO	4
3.1	Polímeros:	4
3.1.1	Estructura y propiedades de los polímeros:	5
3.1.2	Polietileno:	6
3.2	Aditivos para plásticos:	7
3.2.1	Aditivos para el procesado:	7
3.2.2	Aditivos antienviejecimiento:	7
3.2.3	Aditivos modificadores de propiedades mecánicas:	8
3.2.4	Aditivos promotores de adherencia:	9
3.3	Hueso	15
3.4	Injertos	15
3.5	Biomaterial	16
3.5.1	Biocompatibilidad:	20
3.5.2	Biofuncionalidad:	20
3.6	Implantes:	20

3.7 Hidroxiapatita (HA):	21
3.7.1 Síntesis de la hidroxiapatita:	22
3.8 Caracterización de los polímeros	23
3.8.1 Propiedades mecánicas	23
Resistencia	24
3.8.2 Elongación	25
Módulo de Young	25
3.8.3 Propiedades térmicas	26
Calorimetría diferencial de barrido (DSC):	27
Análisis termogravimétrico (TGA):	28
3.8.4 Reología:	29
Reometría:	30
Curva reológica:	32
Correcciones a emplear en un reómetro capilar:	33
Corrección de Rabinowitsch:	33
3.8.5 Medición del índice de flujo (IF):	33
3.8.6 Morfología	34
4 ANTECEDENTES	35
5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
5.1 Materiales:	43
5.2 Equipos:	45
5.3 Procedimiento experimental:	46
5.3.1 Síntesis de la hidroxiapatita (HA):	46
5.3.2 Caracterización de la hidroxiapatita (HA)	48
5.3.3 Optimización de condiciones en el mezclador (Rheomix).	48
Preparación de las mezclas	48

Caracterización de las mezclas.	50
5.3.4 Preparación de hidroxiapatita (HA) con agente de acoplamiento (AA).	50
5.3.5 Preparación de la mezclas de PEAD/HA en el Rheomix.	51
Caracterización de las mezclas:	52
Ensayos mecánicos.	52
Ensayos térmicos	54
Ensayos reológicos	56
6 RESULTADOS Y DISCUSIONES	60
6.1 Caracterización de la HA	60
6.2 Optimización de las condiciones de mezclado	63
6.2.1 Efecto de la velocidad de mezclado	64
6.2.2 Efecto de la temperatura	70
6.3 Determinación del porcentaje óptimo de carga	77
6.3.1 Efecto de la proporción de la carga añadida a la matriz polimérica.	77
6.4 Influencia de los agentes de acoplamiento en las propiedades de los compuestos PEAD/HA20 ppc.	84
7 CONCLUSIONES	98
7.1 Optimización de las condiciones de mezclado	98
7.1.1 Efecto de la velocidad de mezclado	98
7.1.2 Efecto de la temperatura de mezclado	99
7.2 Determinación del porcentaje óptimo de mezclado	99
7.3 Influencia de los agentes de acoplamiento en las propiedades de los compuestos PEAD/HA20 ppc	101

8	RECOMENDACIONES	102
9	BIBLIOGRAFÍA	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del polietileno de alta densidad	6
Figura 2. Reacción de un AA tipo titanato con la superficie de un sustrato inorgánico	13
Figura 3 Curva de esfuerzo-deformación para los plásticos flexibles.	25
Figura 4. Curvas de esfuerzo-deformación para varios tipos de polímeros.	26
Figura 5. Ensayo de DSC para un polietileno de alta densidad	28
Figura 6. Análisis termogravimétrico de un polietileno de alta densidad	29
Figura 7. Haake Rheomix 600. Lab E . USB.	50
Figura 8. Rotavapor Heindolph.....	51
Figura 9. Carver Modelo C.	53
Figura 10. Máquina de ensayos universales Lloyd instruments EZ 20	54
Figura 11. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822° Mettler Toledo. Laboratorio de Polímeros. IVIC.	55
Figura 12. Equipo TGA/SDTA 851° Mettler Toledo. Laboratorio de Polímeros. IVIC.	56
Figura 13. Equipo Ray-Ran Advanced Melt Flow System.....	57
Figura 14. Reómetro capilar Göttfert Reograph 2000.	59
Figura 15. Espectro IR de la HA sintetizada por precipitación.....	61
Figura 16. Difractograma para la HA con un ángulo de difracción de 2θ	62
Figura 17 Distribución del tamaño de partícula.....	62
Figura 18. SEM de partículas de HA	63

Figura 19. Módulo de Young de los compuestos de PEAD con 30ppc de HA a distintas frecuencias de giro de los rotores en el mezclado.	65
Figura 20. Esfuerzo a la ruptura para los compuestos PEAD con 30ppc de HA a distintas frecuencias de giro de los rotores en el mezclado.	66
Figura 21. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170 °C y 70 rpm.	67
Figura 22. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170 °C y 90 rpm.	68
Figura 23. Deformación a la ruptura de los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas Fg.	69
Figura 24. Módulo de Young para los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas temperaturas de mezclado.	71
Figura 25. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170C y 90rpm.	72
Figura 26 Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170 °C y 90 rpm (aumento).	73
Figura 27. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 160 °C y 90 rpm.	73
Figura 28. Esfuerzo a la ruptura para los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas temperaturas de mezclado.	74
Figura 29. Deformación a la ruptura para los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas temperaturas de mezclado.	75

Figura 30. Variación del módulo de Young de los compuestos PEAD/HA con el contenido de carga.	78
Figura 31. Variación del esfuerzo a la ruptura para los compuestos PEAD/HA con el contenido de carga.	79
Figura 32. Variación de la deformación a la ruptura de los compuestos PEAD/HA con el contenido de carga.....	80
Figura 33. Exotermas de cristalización para los compuestos PEAD/HA	81
Figura 34. Endotermas de cristalización de PEAD/HA.....	82
Figura 35. Valores de IF de los compuestos acoplados.	85
Figura 36. Módulo de Young de los compuestos acoplados.....	86
Figura 37. Esfuerzo a la ruptura de los compuestos acoplados.....	86
Figura 38. Deformación a la ruptura de los compuestos acoplados.....	87
Figura 39. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20 ppc.....	91
Figura 40. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20 ppc acoplados con NZ12 a una concentración de 0,3%.	92
Figura 41 Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20ppc acoplados con NZ12 a una concentración de 0,5%.	93
Figura 42. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20ppc acoplados con NZ12 a una concentración de 0,7%.	94
Figura 43. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20ppc acoplados con Lica01 a una concentración de 0,5%.....	94
Figura 44. Curvas reológicas de los compuestos con y sin carga.	96
Figura 45. Curvas reológicas de los compuestos acoplados con distintos AA.	97

Figura 46. Curvas reológicas para los compuestos con y sin carga.	98
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los materiales de implante óseo, según el tipo de reacción que tiene lugar con el tejido circundante. [González, R. (1992)].....	17
Tabla 2. Comparación de algunas propiedades mecánicas entre materiales usados en implantes y el hueso cortical.	18
Tabla 3. Biomateriales y sus aplicaciones.....	19
Tabla 4. Propiedades de la HA de grado médico [William (1996)].....	22
Tabla 5. Propiedades físicas de los agentes de acoplamiento.	44
Tabla 6. Estructura química de los agentes de acoplamiento.....	45
Tabla 7. Índice de flujo para mezclas PEAD con 30ppc de HA a 170C y a distintas velocidades de mezclado.....	64
Tabla 8. Propiedades térmicas y termogravimétricas de mezclas PEAD/HA30ppc a 170°C y distintas Fg.....	69
Tabla 9. Índice de flujo de las mezclas PEAD/HA30ppc a 90 rpm y a distintas temperaturas de mezclado.	70
Tabla 10. Propiedades térmicas y termogravimétricas de mezclas PEAD/HA30ppc preparadas a 90 rpm y a distintas Tmz.....	75
Tabla 11. Variación del IF de mezclas PEAD/HA con el contenido de concentraciones de carga.....	77
Tabla 12. Propiedades térmicas de mezclas PEAD/HA.....	80
Tabla 13. Propiedades termogravimétricas de mezclas PEAD/HA.....	82
Tabla 14. Propiedades térmicas de las mezclas acopladas.....	88

Tabla 15. Propiedades termogravimétricas de mezclas PEAD/HA	89
Tabla 16. Valores de n y K de los compuestos con y sin carga	95
Tabla 17. Valores de n y K de los compuestos PEAD/HA acopladas con distintos AA.	96
Tabla 18. Valores de n y K de los compuestos de mezclas PEAD/HA con y sin carga	97

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales que pueden ser encontrados en la naturaleza son producto de millones de años de continua evolución. La complejidad de estos materiales presenta un desafío técnico enorme para aquéllos que traten de replicar su comportamiento único. El tejido óseo humano es ejemplo de estos materiales. Los huesos, al igual que otros tejidos orgánicos, debido a situaciones traumáticas o enfermedades eventualmente necesitan reemplazos temporales o permanentes, lo cual representa un reto para las ciencias y la tecnología. [Sousa (2003)].

Estudios multidisciplinarios se han realizado con varios tipos de materiales para tratar de encontrar un reemplazo idóneo para el tejido óseo humano. Entre los materiales estudiados se encuentran principalmente metales, aleaciones, vidrios cerámicas y polímeros, siendo estos últimos los más usados. El polipropileno y el polietileno están entre los polímeros que más han sido empleados para aplicaciones biomédicas. Investigaciones anteriores han demostrado que estos materiales son inertes en el cuerpo y no producen respuesta inflamatoria alguna [Zaikov (1999)]. Sin embargo, un solo material es incapaz de cumplir todos los requerimientos mecánicos físicos y biológicos necesarios para ser usados como implantes óseos. Es por ello que se planteó el uso de cargas minerales para elaborar compuestos que cumplan con las características mecánicas necesarias para ser usados como reemplazo para los huesos humanos y además ser compatibles con el organismo.

El empleo de cargas minerales en polímeros ha sido de gran importancia desde el comienzo de la comercialización de estos materiales y han hecho una importante contribución al crecimiento de aplicaciones de polímeros termoplásticos. En un principio, el uso de cargas en plásticos se veía como una manera de reducir los costos de producción del material. Pero con el pasar el tiempo, el costo relativo de los polímeros disminuyó drásticamente, por lo que este hecho perdió importancia y se

empezó a enfocar más el uso de las cargas minerales para proporcionarle especificidad al material elaborado.

La hidroxiapatita (HA) es una cerámica que ha sido usada con anterioridad como recubrimiento en implantes óseos debido a su biocompatibilidad y similitud con la parte mineral de huesos humanos, razón por la cual ha sido propuesto su uso como carga en polímeros. Debido a la naturaleza química diferente de ambos compuestos es necesario el uso de agentes de acoplamiento para mejorar la adhesión de la carga cerámica a la matriz polimérica.

En el presente trabajo se elaboró un material en base a polietileno de alta densidad (PEAD) e hidroxiapatita (HA), que cumpla con las características necesarias para poder ser empleado como biomaterial para implantes, por lo cual fue estudiada la influencia de diversos parámetros como las condiciones de operación del equipo en el proceso de mezclado y el efecto de distintos agentes de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas del material final.

2 OBJETIVOS

A continuación son presentados los objetivos generales y específicos alcanzados con la realización de este trabajo especial de grado.

2.1 General

- Estudiar la influencia de variables como temperatura y velocidad de los rotores de un mezclador interno sobre el comportamiento final de mezclas de PEAD con diferentes concentraciones de hidroxiapatita (HA), en presencia o no de agentes de acoplamiento.

2.2 Específicos

- Sintetizar HA por el método de precipitación.
- Optimizar el proceso de mezclado de PEAD con HA utilizando un mezclador interno a distintas temperaturas y velocidades de mezclado.
- Preparar mezclas PEAD/HA a condiciones óptimas de mezclado a distintas concentraciones de HA.
- Caracterizar el polímero y las mezclas de PEAD/HA mediante ensayos mecánicos, térmicos y reológicos.
- Determinar el porcentaje de carga óptimo de HA.
- Analizar el efecto de diversos agentes de acoplamiento en las interacciones interfaciales entre el polímero y la carga.

3 MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan las bases teóricas necesarias para un mejor entendimiento del trabajo realizado.

3.1 Polímeros:

Un polímero es una macromolécula constituida por la repetición de muchas unidades pequeñas llamadas **monómeros**. La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina **unidad repetitiva** y la reacción que ocurre para que se lleve a cabo la unión de los monómeros y de esa manera formar el polímero, se llama **reacción de polimerización**. [Billmeyer (1980)]

Existen diversas formas de clasificar a los polímeros entre las cuales se encuentran las siguientes:

- Según su composición:
 - Homopolímeros: formados por una sola unidad repetitiva.
 - Copolímeros: formados por más de una unidad repetitiva.
- Según la naturaleza del monómero:
 - Olefinas
 - Vinilos
 - Ésteres
 - Amidas
 - Uretanos
 - y otros.
- Según su estructura:
 - Lineales
 - Ramificados

-Entrecruzados

- Según su comportamiento al calor:
 - Termoplásticos: son aquéllos que tras fundirse por efecto del calor recuperan sus propiedades luego de enfriarse.
 - Termoestables: son aquéllos que luego de ser sometidos a calentamiento forman entrecruzamientos y se vuelven insolubles e infusibles.
- Según la reacción de polimerización:
 - Polimerización por adición: Se genera un radical a partir de un monómero y éste se une a otro de manera repetitiva.
 - Polimerización por condensación: los monómeros reactivos tienen un grupo funcional en cada extremo y la unión entre ellos requiere de la pérdida de una molécula pequeña que normalmente es la del agua.[Morrison (1990)].

3.1.1 Estructura y propiedades de los polímeros:

Las propiedades de los polímeros se encuentran íntimamente relacionadas con su estructura. Influirán sobre ellas, no sólo el tipo de átomos y la disposición de ellos en la macromolécula, sino las fuerzas intermoleculares que pueden estar presentes en el material. Un polímero muy regular o lineal, que se pueda ordenar en una red cristalina será cristalino y por lo general, más denso, fuerte y rígido que un polímero ramificado que no tenga cualidades de empaquetamiento. En todo polímero se presentan zonas cristalinas y zonas amorfas. El porcentaje de cristalinidad dependerá de cual zona predomine sobre la otra.

Cuando se eleva la temperatura del polímero, éste pasa por una temperatura de transición vítrea, que se representa por T_g . Por encima de esta temperatura, un

polímero con un porcentaje alto de cristalinidad se vuelve flexible y moldeable y es catalogado como termoplástico. Si la temperatura del polímero se eleva aún más, se alcanza la temperatura de fusión cristalina, representada por T_m , donde las regiones cristalinas del mismo se funden y las moléculas individuales se deslizan entre sí. [Wade (1993)].

3.1.2 Polietileno:

El polietileno es una macromolécula que resulta de la polimerización del etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) obteniéndose una larga cadena de carbonos unidos cada uno a dos moléculas de hidrógeno.

El polietileno que se produce depende de la reacción de polimerización a la cual se somete su monómero y puede ser clasificado de la siguiente manera:

- Polietileno de baja densidad (PEBD): es de cadena ramificada.
- Polietileno lineal de baja densidad (PELBD)
- Polietileno de alta densidad (PEAD): lineal.
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PUAPM)

El polietileno de alta densidad normalmente es un polímero altamente cristalino. Su porcentaje de cristalinidad está por encima del 90% de. Su temperatura de fusión esta alrededor de los 130°C y su densidad está en el rango de 0,95 y $0,97 \text{ g/cm}^3$. En la Figura 1 se muestra la estructura del polietileno de alta densidad.

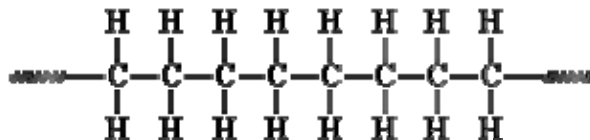


Figura 1. Estructura del polietileno de alta densidad

El polietileno de alta densidad es uno de los plásticos de mayor uso a nivel mundial. Es usado en la fabricación de botellas, juguetes, artículos domésticos, aislantes de cables, revestimientos, tuberías, entre otros. [Billmeyer (1980)]

3.2 Aditivos para plásticos:

3.2.1 Aditivos para el procesado:

- **Estabilizantes:** son usados para prevenir la degradación de los polímeros por efecto de calor y/o oxígeno durante el procesado. Normalmente son incorporados a la mezcla polimérica en proporciones menores al 1%.
- **Lubricantes:** suelen ser compuestos orgánicos de origen natural (ceras, aceites) o de tipo sintético y se utilizan para disminuir la viscosidad del polímero fundido y propiciar su deslizamiento en los equipos de transformación, mejorando así las condiciones de procesado.

3.2.2 Aditivos antienviejecimiento:

- **Antioxidantes:** son compuestos que retardan la oxidación y por lo tanto el envejecimiento del polímero. Generalmente están constituidos por familias de fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas secundarias, fosfitos, entre otros.
- **Estabilizantes UV:** Impiden la fotodegradación que ocurre como consecuencia de la exposición del material a la radiación ultravioleta presente en la luz solar y en cualquier fuente artificial de luz. La adición de estos estabilizantes puede ser realizada en el monómero debido a que

no afecta la polimerización, durante el procesado y mediante el tratamiento superficial de productos terminados. Los estabilizantes UV se pueden agrupar según su estructura química en: carotenos, quinonas, fosfatos orgánicos, fenoles y aminas impedidos, pigmentos y otros.

3.2.3 Aditivos modificadores de propiedades mecánicas:

- **Plastificantes:** Los agentes plastificantes disminuyen la temperatura de fusión y la de transición vítrea y el módulo elástico del polímero, sin afectar su naturaleza química, confiriéndole mejor flexibilidad, extensibilidad y procesabilidad. Entre los principales agentes plastificantes se encuentran: los ésteres ftálicos, ésteres fosfóricos, ésteres de ácido adípico y otros.
- **Cargas:** Se define como un material que es agregado al polímero para modificar su estructura y como consecuencia modificar sus propiedades mecánicas y de esa manera conferirle al plástico una función específica. Las cargas se pueden clasificar según su origen (mineral, sintética, orgánica e inorgánica), forma física (esferas, escamas, fibras, filamentos, irregulares), y su función (reforzante y de relleno). De la calidad de la carga dependerá el mejoramiento de las propiedades mecánicas finales que se buscan al elaborar este tipo de compuestos y ésta a su vez se verá influenciada por diversos factores como lo son: la proporción, el tamaño promedio de partícula, la distribución, la forma y porosidad de las partículas, grado de pureza, entre otros.[Rothon (1999)].

Actualmente el término “carga mineral” también incluye a diversos e importantes materiales sintéticos de origen mineral que son usados como reforzantes en los polímeros. Aplicando este concepto, entre las

principales cargas minerales utilizadas se encuentran: carbonato de calcio, mica, talco, arcilla, fibra de vidrio, entre otros.

3.2.4 Aditivos promotores de adherencia:

Los promotores de adherencia son compuestos que se encargan de reducir la tensión interfacial entre el polímero y la carga. De esa manera se incrementan las fuerzas interfaciales entre ambos materiales y disminuye la diferencia de polaridad entre carga y matriz, lo cual fomenta una mejor adhesión, dispersión y mejora las propiedades de producto final. Estos aditivos están constituidos principalmente por compuestos que contienen fósforo, ácidos, aminas, y agentes de acoplamiento.

➤ Agentes de acoplamiento: [Monte (1995)]

Los agentes de acoplamiento (AA) son compuestos que por un lado son reactivos con la carga y por el otro lado con el polímero. Éstos suelen ser incorporados en los compuestos cargados como agentes modificadores de superficie y pueden ser introducidos durante el procesamiento del polímero.

La unión entre los polímeros y las cargas minerales o inorgánicas dependerá de la presencia de enlaces químicos en la interfase entre la matriz y la carga. Los agentes de acoplamiento son incorporados en la superficie de la carga para mejorar el enlazamiento de ambos componentes.

Los agentes de acoplamiento generalmente tienen las siguientes características:

- Disminuyen la viscosidad del fundido para mejorar las condiciones de procesamiento de los polímeros cargados. Esto dependerá del sistema carga-polímero con el cual se esté trabajando.
- Mejoran la dispersión de la carga en la matriz polimérica disminuyendo la formación de aglomerados.
- Fomentan la adhesión entre las fases presentes en la mezcla.
- Aumentan las fuerzas interfaciales entre la carga y la matriz.
- Disminuyen la absorción de agua para evitar la degradación del material.
- Inhiben la corrosión de los polímeros cargados.
- Disminuyen la capacidad de ignición y la velocidad de combustión de los polímeros.

Estas características mejoran las propiedades mecánicas y reológicas de los compuestos, obteniéndose materiales más resistentes.

Entre los principales agentes de acoplamiento se encuentran los siguientes:

- Titanatos.
- Zirconatos.
- Silanos.

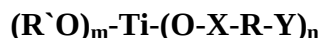
Titanatos:

Los titanatos son compuestos tetrafuncionales derivados del titanio (Ti) que reaccionan con los protones libres de la interfase inorgánica, lo cual produce capas monomoleculares orgánicas sobre la superficie de la carga. La presencia de estas capas en la interfase polímero-carga produce cambios energéticos superficiales en el sustrato y como consecuencia ocasiona que las interacciones químicas entre el polímero y la carga resulten en una reducción de la viscosidad del polímero cargado.

En cargas inorgánicas los titanatos se comportan como agentes hidrofóbicos organofílicos y órgano funcionales. La carga es tratada antes de ser incorporada a un sistema polimérico específico para mejorar la adhesión y dispersión entre ambas fases.

Estos agentes son reactivos con sustratos o cargas como CaCO_3 , BaSO_4 , negro de humo, azodicarbonamidas, nitratos, hidratos, celulósicos, y pigmentos de lacas, pinturas, peróxidos orgánicos, minerales clásicos como óxidos metálicos y polímeros.

La estructura química de los titanatos se puede representar de la siguiente forma:



donde:

(R'O)_m: es el grupo monohidrolizable que va a reaccionar con la carga, atacando la porción hidrolizable de la superficie inorgánica. Se encarga de promover la adhesión entre las fases.

Ti(O-): El titanato tetravalente puede ser dador o receptor de electrones mediante una redistribución de la estructura y peso molecular de la fase polimérica.

X: es el grupo funcional aglomerante que actúa como antioxidativo, anticorrosivo y retardador de llama. Éste puede ser un grupo fosfato, carboxil, o sulfonil.

R: es el grupo funcional termoplástico. Éste puede ser un grupo alifático o aromático y es el que se enlaza al polímero a través de fuerzas de Van der Waals; mejoran el procesamiento del material, teniendo un efecto plastificante y es compatible con el polímero.

Y: actúa de enlace con el polímero y puede ser un grupo amino, acrílico, mercapto, hidroxilo ó un hidrógeno terminal.

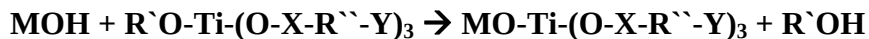
La estructura molecular de los agentes presenta dos factores, de los cuales van a depender los diferentes tipos de titanatos. Éstos son: la cantidad de grupos hidrolizables (m) y la organofuncionalidad de la cadena de titanato (n). De los valores de estas variables dependerá el tipo de titanato. Los distintos tipos de titanatos existentes son los siguientes:

- Monoalkoxi: cuando $m=1$ y $n=3$.
- Coordinado: cuando $m=4$ y $n=2$.
- Quelato: cuando $m=1$ y $n=2$.
- Cicloheteroatómico: cuando $m=1$ y $n=1$
- Neoalcoxi: cuando $m=1$ y $n=2$ ó 3 .

En el presente trabajo se estudiará el efecto de dos titanatos de tipo Neoalcoxi. Este tipo de titanato tiene ciertas ventajas con respecto a los demás tipos, las cuales se presentan a continuación:

- Son comercializados en presentación líquida, en polvo y en partículas de tamaño específico.
- No es necesario pretratamiento de la carga.
- Pueden ser añadidos directamente a un flujo polimérico.
- Mejoran la estabilidad térmica y el color.
- Controlan la catálisis.
- Tienen la habilidad de acoplar a una gran variedad de sustratos.
- Mejoran las propiedades mecánicas y reológicas del polímero cargado.
- No interactúan con estabilizadores y antioxidantes por debajo de las condiciones de operación normales.

La reacción general de acoplamiento entre el titanato y la carga ocurre de la siguiente manera:



Este mecanismo se puede apreciar mejor en la Figura 2:

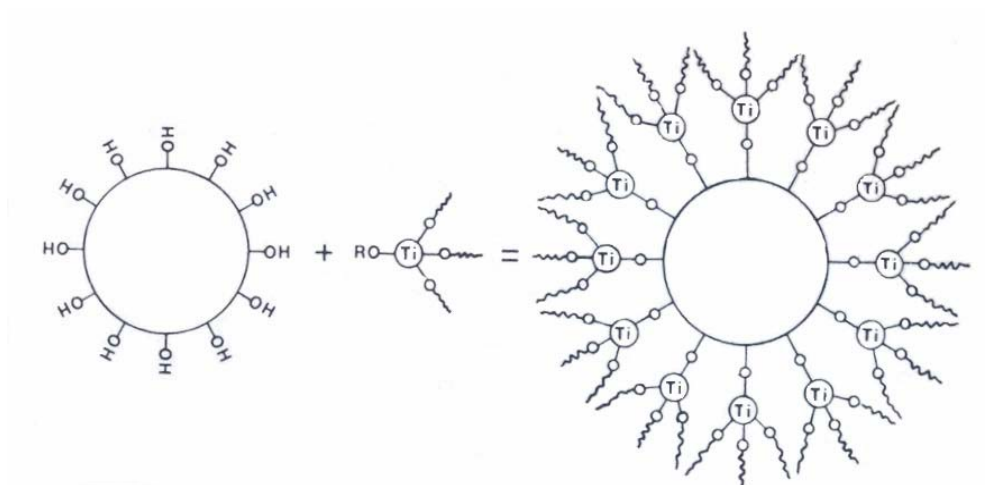


Figura 2. Reacción de un AA tipo titanato con la superficie de un sustrato inorgánico

Zirconatos

Los zirconatos son compuestos tetrafuncionales basados en (Ti), (Si) y (Zr) y forman parte de los agentes de acoplamiento del tipo neoalcoxi.

A pesar de ser parte del tipo de AA neoalcoxi, éstos presentan algunas diferencias al ser comparados con los titanatos. Algunas de las principales diferencias son expuestas a continuación:

- No son activadores de los ácidos de Lewis.

- Se oxidan en presencia de peróxido.
- No producen ningún tipo de color cuando son expuestos en contacto con fenoles y nitrofenoles funcionales.
- Proporcionan estabilidad ante la incidencia de los rayos ultra violeta en plásticos no cargados.
- Favorecen la adhesión en polímeros fluorinados y en sustratos de metal.
- Son mas costosos.

Silanos

Los agentes de acoplamiento del tipo silano son básicamente compuestos basados en Si, cuya estructura química se representa a continuación:



donde:

X: representa al grupo hidrolizable de la molécula. Por lo general es un grupo alcoxi.

Y: es un grupo orgánico funcional tal como el grupo amino, metacriloxi y/o epoxy.

R: es una pequeña cadena alifática, que es la encargada de unir el grupo funcional orgánico al silicio.

El mecanismo de adhesión es similar al de los agentes tipo titanato y/o zirconato. El grupo SiX_3 reacciona con la carga o refuerzo inorgánico, mientras que la parte organofuncional se une al polímero o resina.

[<http://composite.about.com/library/glossary/s/bldef-s4899.htm>]. [Documento en línea] [Consulta: 26/8/04].

3.3 Hueso

El hueso es un tejido viviente y está formado por una matriz orgánica que se fortalece por depósitos de sales de calcio. El hueso compacto o cortical está compuesto en un 30% de su peso por matriz orgánica y en un 70% por sales óseas.[Ganong (2000)]

La matriz orgánica del hueso está conformada en un 50 a 95% por colágeno y el resto por un medio gelatinoso homogéneo que se denomina sustancia fundamental. Las fibras de colágeno se disponen principalmente siguiendo las líneas de fuerza tensional, lo cual le confiere al hueso una notable resistencia mecánica.

Las sales cristalinas que conforman la matriz orgánica están constituidas principalmente por calcio y fósforo, siendo la hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) la principal entre ellas. La relación entre el calcio y el fósforo varía considerablemente dependiendo de las condiciones nutricionales de cada individuo, siendo la relación adecuada de Ca/P de 1,67.

Cada fibra de colágeno del hueso cortical está conformada por segmentos que se repiten con una periodicidad de 640 angstroms en toda su longitud, sobre los cuales reposan los cristales de hidroxiapatita, estrechamente ligados a ella. Es este enlace íntimo, el que evita el cizallamiento de los huesos y les da resistencia. Además, los segmentos de las fibras de colágeno se superponen entre sí, lo que hace que los cristales de hidroxiapatita se superpongan como ladrillos en una pared. Las fibras de colágeno tienen una gran resistencia a la tensión mientras que las sales de calcio muestran una gran resistencia a la compresión.[Guyton (1997)].

3.4 Injertos

El trasplante es un proceso en el cual un tejido orgánico de un individuo es usado para ser colocado en otro. El injerto será autólogo, si el tejido es implantado al mismo individuo, alogénico si el trasplante ocurre entre individuos de la misma especie y xenogénico si ocurre entre dos individuos de especies distintas.

3.5 Biomaterial

Es una sustancia natural, sintética o una combinación de sustancias, diseñada para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo. El uso de biomateriales se justifica por la necesidad de reemplazar tejidos que han sido deteriorados o destruidos por medio de procesos patológicos. Éstos pueden ser clasificados según la interacción que tienen con el tejido en biotolerados, bioinertes y bioactivos, como es apreciable en la Tabla 1. La Tabla 2 compara las propiedades mecánicas de diversos materiales usados en los implantes óseos con las del hueso cortical o rígido. La mayoría de los implantes hoy en día son elaborados con compuestos poliméricos estándar, entre los cuales un 13% son elaborados con polietileno de alta densidad. [Klee (1999)].

En la Tabla 3 se pueden observar algunos de los biomateriales más usados y sus aplicaciones en la actualidad. El biomaterial a implantar deberá satisfacer las funciones biológicas de la parte del cuerpo reemplazada, por lo que entre sus características deberán resaltar su biocompatibilidad y biofuncionalidad.

Tabla 1. Clasificación de los materiales de implante óseo, según el tipo de reacción que tiene lugar con el tejido circundante. [González, R. (1992)].

Tipo de material	Forma de influencia	Reacción del tejido	Materiales típicos
Biotolerados	Los iones o monómeros pasan a la solución provocando efectos en la diferenciación celular.	Reacción a distancia	Acero inoxidable Poli(metacrilato de metilo) Polietileno Aleaciones de cobalto
Bioinertes	No hay influencia material	Contacto íntimo tejido-material	Cerámicas de Al_2O_3 Carbón Titanio
Bioactivos	Formación de enlaces interfaciales	Enlace químico tejido-implante	Cerámicas de fosfatos tricálcicos Vidrios biológicos

Tabla 2. Comparación de algunas propiedades mecánicas entre materiales usados en implantes y el hueso cortical.

Material	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la ruptura (MPa)
Alúmina	365	6-55
Aleaciones Cr-Co	230	900-1540
Ti-6Al-4V (%peso)	106	900
Cemento óseo de PMMA	3.5	70
PEAD	1	30
Hueso cortical	7-30	50-150

Tabla 3. Biomateriales y sus aplicaciones.

Tipo de material	Material	Aplicación
Metales y aleaciones	Acero	Corrección de fracturas
		Implante articular y óseo
	Titanio	Implantes dentales
		Marcapasos
	Aleaciones de oro	Implantes dentales
	Plata	Antibacterial
Cerámicas y vidrios	Fosfato de calcio	Regeneración ósea
	Vidrio bioactivo	Reemplazos óseos
	Porcelana	Reemplazos articulares
Polímeros	Polietileno	Reemplazos articulares
	Polipropileno	Material de sutura
	Poliéster	Injertos vasculares
		Sistemas reabsorbibles
	Poli(metacrilato de metilo)	Lentes introculares
	Poliacrilato	Implantes dentales
	Poli(cloruro de vinilo)	Tubos y bolsas
	Silicón	Implantes de tejido blando
		Oftalmología

3.5.1 Biocompatibilidad:

Es una propiedad que se define como la tolerancia biológica o el grado de aceptación de un material por parte de un organismo. Es importante resaltar que no sólo las características mecánicas y fisicoquímicas del material influyen sobre su tolerancia, sino que también lo hacen el lugar especial de aplicación, el sistema inmunológico y la condición física del paciente. Desde un punto de vista clínico, un material es biocompatible cuando su interacción con la sangre no provoca daño o cambio alguno de las células o algún cambio estructural en las proteínas del plasma.[Gil (2003)]

3.5.2 Biofuncionalidad:

La funcionalidad se satisface a través de las características mecánicas que se presentan actualmente en los materiales como consecuencia de los altos estándares de producción en ingeniería de materiales, que permiten obtener productos de alta calidad para un fin específico.

3.6 Implantes:

Son biomateriales que son colocados en el cuerpo como refuerzo mecánico de algún órgano en particular o con la finalidad de servir de ayuda en la curación por medio de mecanismos biológicos de reparación. Los implantes pueden ser reabsorbibles o no reabsorbibles. Los materiales reabsorbibles están diseñados para ser sustituidos lentamente por los tejidos óseos y para dar lugar a la formación de hueso nuevo. Éstos pueden ser naturales o sintéticos. Entre los materiales sintéticos se encuentran el fosfato tricálcico, la hidroxiapatita (HA) y el ácido poliglicólico. Los

materiales no reabsorbibles generalmente son copolímeros y materiales compuestos polímero-carga.

3.7 Hidroxiapatita (HA):

La hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6.2\text{OH}$) es un tipo de fosfato de calcio y es el principal mineral constituyente de los huesos y dientes humanos. Éste es biocompatible con el tejido óseo y es osteoconductor, por lo cual es un buen material para ser usado en implantes óseos. El término osteoconductor describe la habilidad del material para fomentar el crecimiento del tejido óseo. El hueso crecerá hacia el material osteoconductor. Estudios han demostrado que la HA de grado médico no presenta toxicidad alguna, ni produce una respuesta inflamatoria y tiene la habilidad de adherirse directamente al hueso.[William (1996)].

Sin embargo, la aplicabilidad de la hidroxiapatita para este fin está restringida a regiones del esqueleto humano que no estén sometidas a un esfuerzo muy grande, debido a que el material carece de la dureza y la resistencia necesaria para soportarlo [Liu (1997)]. En la Tabla 4 se muestran las propiedades de la HA de grado médico.

Tabla 4. Propiedades de la HA de grado médico [William (1996)].

Propiedad	Valor típico	Observaciones
Densidad	3,16g/cm ³	Valor teórico: la HA se considera porosa
Resistencia a la Compresión	100-200 MPa	Varia de acuerdo a la porosidad del material
Resistencia a la flexión	< 100 MPa	Varia de acuerdo a la porosidad del material
Tenacidad de fractura	< 1 MPa	Similar al vidrio
Módulo de Young	100 GPa máx.	Varía de acuerdo a la porosidad del material
Dureza	500 HV	Similar a la del vidrio
Coefficiente de expansión térmica	11 * 10 ⁻⁶ K ⁻¹	-
Punto de fusión	1650 °C	-
Resistencia a la corrosión	Bioactivo,osteoconductor	Interactúa en el ambiente del cuerpo.
Color	Varios (blanco,azulado)	Depende de la materia prima y/o el método de síntesis

3.7.1 Síntesis de la hidroxiapatita:

La hidroxiapatita puede ser sintetizada por varias técnicas. Sus características van a depender del modo de síntesis y de la naturaleza de los reactantes empleados. Dentro de los principales métodos empleados se encuentran los siguientes:

- Método seco: se lleva a cabo mediante la mezcla de polvos secos. Éste permite obtener relaciones estequiométricas de Ca/P óptimas; es decir una relación de 10:6.
- Método húmedo (precipitación o hidrólisis): en este método se utilizan soluciones acuosas de precursores en polvo que permiten la precipitación de la hidroxiapatita con un gran área superficial.
- Método sol-gel: consiste en hacer reaccionar un gel de hidróxido de calcio y una solución acuosa de un precursor de fósforo. El método produce polvos finos y cristalinos con una relación Ca / P 10:6.
- Método hidrotérmico: se someten los precursores a condiciones elevadas de presión y temperatura para sintetizar hidroxiapatita.

Adicionalmente a los métodos anteriormente mencionados existen otras vías para la síntesis de HA, como el uso de microondas, la presión isotáctica en caliente y en vacío, entre otras. [Liu (1997)].

3.8 Caracterización de los polímeros

Los materiales obtenidos serán caracterizados por ensayos mecánicos, térmicos y reológicos para conocer su rango de aplicabilidad y sus condiciones de procesamiento.

3.8.1 Propiedades mecánicas

Estudiar las propiedades mecánicas de un material es de gran importancia, debido a que éstas van a predecir su respuesta ante los requerimientos de fuerza a los que será sometido, y de esa manera conocer el alcance de aplicación del mismo.

Entre las propiedades comúnmente evaluadas se encuentran la resistencia, la elongación, la dureza y módulo de Young.

Resistencia

La resistencia de un material puede ser definida como la fuerza que se opone a la deformación o estiramiento.

La obtención de la curva de esfuerzo-deformación mediante ensayos mecánicos reviste gran importancia en la caracterización de un material, debido a que proporciona información importante sobre diversas propiedades como se puede apreciar en la Figura 3. El ensayo se realiza aplicando al material una tensión determinada que se va aumentando. A su vez se mide la elongación que sufre la muestra para cada nivel de tensión ejercido hasta que se presente la ruptura de la misma.

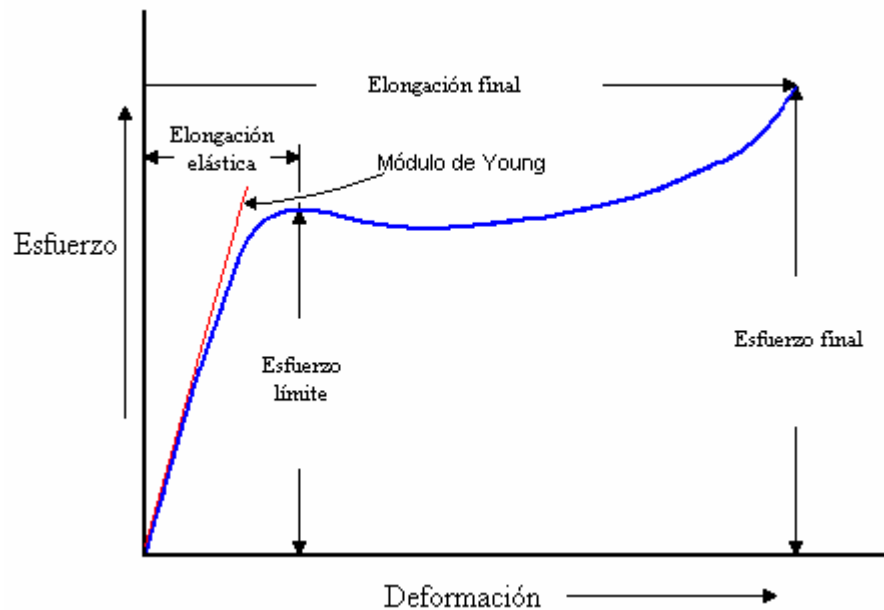


Figura 3 Curva de esfuerzo-deformación para los plásticos flexibles.

3.8.2 *Elongación*

La elongación es una propiedad mecánica que indica la deformación que sufre el material a causa de las fuerzas de tensión que son aplicadas sobre él. La elongación presenta dos mediciones importantes mostradas en la figura presentada con anterioridad:

- Elongación elástica: representa una deformación no permanente del material.
- Elongación final: representa la deformación que sufre el material antes del punto de ruptura.

El porcentaje de elongación se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\%elongación = \frac{L - L_o}{L_o} * 100 \quad (I)$$

Donde:

L: longitud final (cm).

Lo: longitud inicial (cm).

Módulo de Young

El módulo de Young se define como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en el rango elástico. Esta propiedad permite conocer la rigidez del

material, es decir, su resistencia a la deformación. En la Figura 4 se muestran curvas de esfuerzo-deformación típicas para diversos tipos de plásticos.

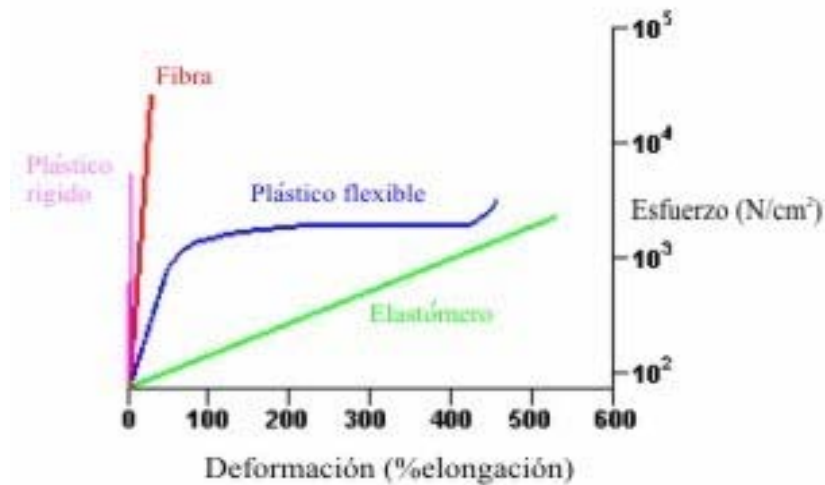


Figura 4.Curvas de esfuerzo-deformación para varios tipos de polímeros.

En la figura mostrada anteriormente se puede apreciar como los plásticos rígidos al igual que las fibras, son materiales rígidos y resistentes pero poco deformables, mientras que los elastómeros muestran un comportamiento contrario. En cambio los plásticos flexibles, dentro de los cuales se encuentra el polietileno muestran un comportamiento que reúne ambas cualidades, lo que los hace muy versátiles.

3.8.3 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los polímeros son influenciadas por la estructura, forma, composición y movilidad de las moléculas, así como por la presencia de partículas dispersas en los mismos. El estudio de las propiedades térmicas de los materiales permite llegar a conclusiones respecto a su estructura y comportamiento. Además, define la aplicación y optimización de condiciones de procesamiento del

material y a su vez permite predecir su comportamiento y rendimiento. Para el estudio térmico del material se emplearán las técnicas que se mencionan a continuación:

Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

La calorimetría diferencial de barrido permite determinar variaciones en la temperatura de transición vítrea, en la temperatura de fusión, en el porcentaje de cristalinidad, y en las entalpías de fusión.

Esta técnica se realiza en un equipo que consta de un circuito térmico que mide y controla la temperatura de los recipientes o contenedores de muestra y de referencia que se someten a un programa predeterminado de calentamiento o enfriamiento. Al mismo tiempo, un circuito diferencial de temperatura compara la temperatura de los contenedores de muestra y de referencia y proporciona el calor suficiente a los calentadores para que ambas se mantengan iguales. Cuando la muestra sufre una transición, la potencia de ambos calentadores es ajustada para mantener sus temperaturas, y la señal es proporcional a la diferencia de potencial que es graficada en un registro. El área bajo la curva resultante es directamente una medición del calor de transición [Billmeyer (1980)]. En la Figura 5, se puede apreciar un termograma de un ensayo de DSC para el polietileno de alta densidad y los resultados que reporta el equipo al realizar el análisis correspondiente al mismo.

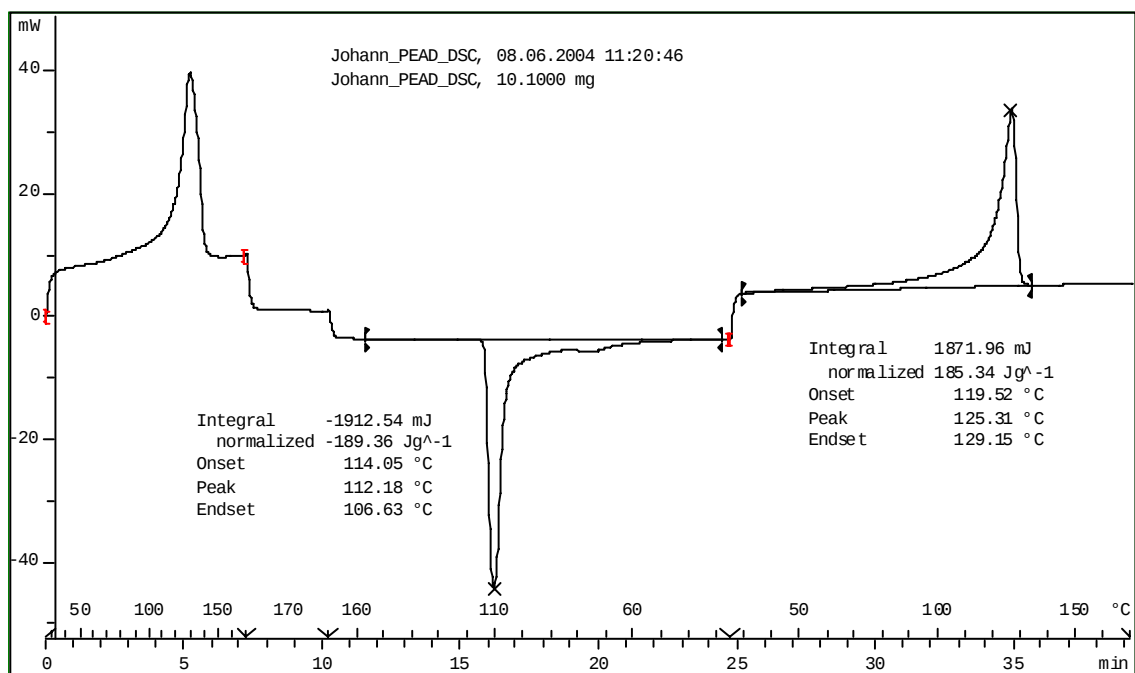


Figura 5. Ensayo de DSC para un polietileno de alta densidad

Análisis termogravimétrico (TGA):

En un análisis termogravimétrico se usa una balanza sensible para cuantificar la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura, al calentar la muestra a una razón de 10 °C por minuto hasta alcanzar temperaturas cercanas a los 600 °C. Este análisis permite obtener los parámetros cinéticos de degradación como el orden de reacción y la energía de activación de la muestra analizada, la composición en polímeros cargados y permite analizar su estabilidad térmica y descomposición [Billmeyer(1980)].

La Figura 6 muestra un análisis termogravimétrico realizado a un polietileno de alta densidad.

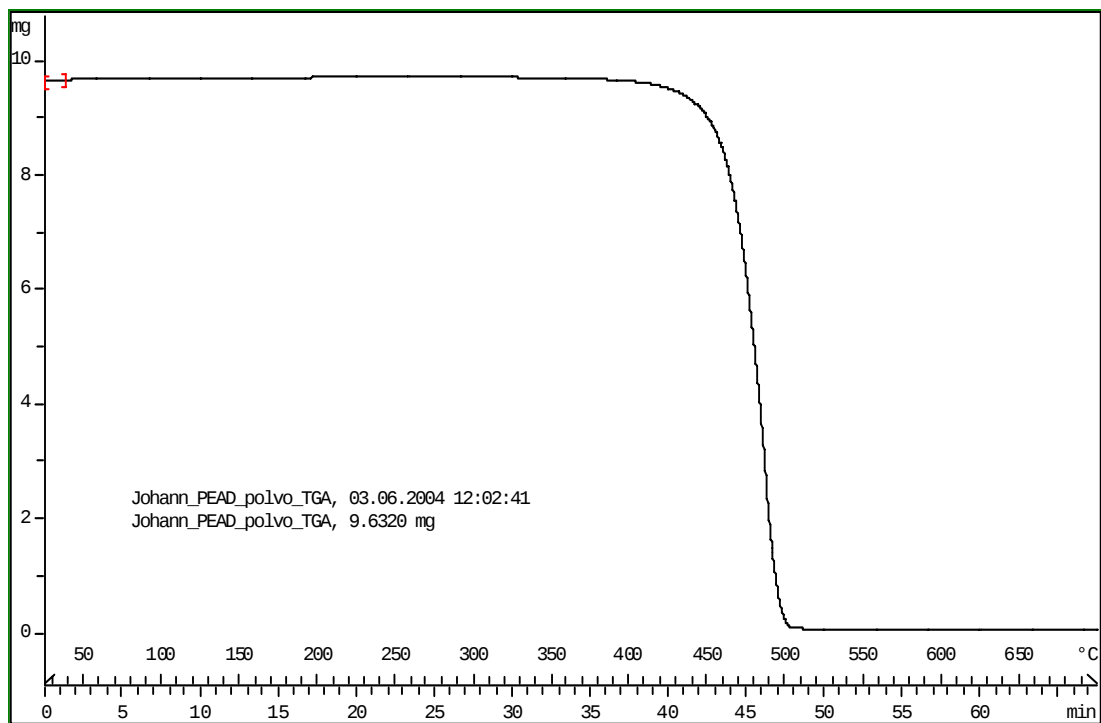


Figura 6. Análisis termogravimétrico de un polietileno de alta densidad

3.8.4 Reología:

La reología es la ciencia que estudia el comportamiento de los materiales al ser deformados y al fluir bajo la acción de una fuerza determinada. Uno de sus principales objetivos es caracterizar el material para poder clasificarlo como newtoniano, pseudoplástico, dilatante etc, que permitan a su vez diseñar los equipos para su procesamiento.(Darby 1981).

Reometría:

Es una de las técnicas empleadas para determinar la viscosidad a altas velocidades de deformación. Ésta consiste en realizar mediciones de propiedades de flujo por medio de un reómetro, el cual puede medir el esfuerzo que desarrolla un material sometido a una deformación dada o puede medir el progreso de deformación cuando se ha aplicado un esfuerzo conocido. Los reómetros pueden ser de arrastre o de presión dependiendo de su geometría o de su configuración de flujo (reómetros capilares, reómetros de tubos, plastómetros)

El reómetro capilar es uno de los instrumentos de mayor precisión en existencia para medir la viscosidad de los polímeros en estado fundido. El equipo está conformado por un reservorio cilíndrico donde es cargado el material, un capilar de sección circular con un radio y una longitud definida, ubicado al fondo del reservorio y un pistón que se encarga de impulsar el material a través del capilar a una velocidad determinada.

Para caracterizar el material se debe determinar la curva de fluidez, para lo cual se miden en los reómetros capilares las caídas de presión que se generan a diferentes velocidades del pistón, obteniéndose de esta manera parámetros como lo son la velocidad de deformación, la viscosidad aparente y la elasticidad en corte del material. [Rosales (1994)].

Los parámetros de interés como son la velocidad de deformación en la pared del capilar, el esfuerzo de corte en la pared del capilar y la viscosidad aparente se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 * Q}{\pi * r^3} \quad (II)$$

Donde:

$\dot{\gamma}$: Velocidad de deformación aparente(s⁻¹).

Q: Caudal (mm³/s).

r: Radio del capilar (mm).

$$\tau_w = \frac{r * \Delta P}{2 * L} \quad (III)$$

donde:

τ_w : Esfuerzo de corte en la pared (Pa).

ΔP : Caída de presión en el capilar (Pa).

L: Longitud del capilar (mm).

La viscosidad aparente es calculada a través de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (IV)$$

donde:

η : Viscosidad aparente (Pa * s).

Curva reológica:

El comportamiento reológico de un material puede ser evaluado a partir de la relación entre la velocidad de deformación aplicada y el esfuerzo de corte resultante, obteniéndose de esa manera la curva reológica del mismo. Ésta puede ser expresada en términos empíricos o en términos de una ecuación reológica. Si la representación gráfica de $\text{Log}(\tau_w)$ vs $\text{Log}(\dot{\gamma})$, o curva reológica, resulta en una línea recta, se dice que el material obedece la ley de potencia, la cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_w = K * \dot{\gamma}^n \quad (V)$$

donde:

K: Constante de proporcionalidad o consistencia.

n: Índice de fluidez o exponente de la Ley de Potencia.

El comportamiento reológico del material puede ser analizado por la variación del índice de fluidez en función de la composición:

- Para $n = 1$ la conducta del material es newtoniana.
- Para $n < 1$ la conducta de material se define como pseudoplástica (la viscosidad es inversamente proporcional a la velocidad de deformación)
- Para $n > 1$ la conducta del material es dilatante. (la velocidad de deformación es directamente proporcional a la velocidad de deformación)

Por medio de la reometría es posible apreciar cómo ciertos parámetros como la temperatura y la presión influyen en la viscosidad del material en estado fundido, ya que por ejemplo, ésta disminuye con el aumento de la temperatura pero aumenta

con la presión (debido a que las cadenas están muy juntas y se genera mayor fricción entre ellas).

Correcciones a emplear en un reómetro capilar:

Es necesario, antes de reportar la curva reológica de un material, realizar correcciones por deslizamiento de en la pared.

Corrección de Rabinowitsch:

La corrección de Rabinowitsch corrige la velocidad de deformación en la pared ($\dot{\gamma}_w$) para fluidos no newtonianos según la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (\text{VI})$$

3.8.5 Medición del índice de flujo (IF):

El índice de flujo es una medida de flujo volumétrico de material fundido que se hace pasar a través de un capilar con dimensiones específicas. Esta medida representa la masa en gramos de material que fluye a través del capilar por un período de 10 minutos a condiciones de presión y temperatura definidas. La medición se realiza por medio de un plastómetro que está conformado por un reservorio, un capilar al fondo de éste, un pistón para impulsar el material y diferentes pesos para impulsar al mismo.

El índice de flujo es inversamente proporcional al peso molecular promedio del material, por lo cuál es indicativo del mismo, para distribuciones moleculares homogéneas y por consiguiente también de su viscosidad. La medición del IF mediante un plastómetro es un método práctico eficaz y económico para obtener información sobre el comportamiento del material fundido a ciertas condiciones de

presión y temperatura, lo que lo hace ser ampliamente usado actualmente en la industria.

3.8.6 Morfología

Se define morfología, como la disposición espacial de las fases que componen una mezcla de polímeros. Estas fases pueden ser ambas continuas o una dispersa en una continua.

Comúnmente en un material compuesto se presentan una fase matriz, formada por el componente mayoritario de la mezcla, una fase dispersa, formada por partículas o aglomerados del componente minoritario y la región interfacial que delimita ambas fases anteriormente mencionadas.

El análisis morfológico de una mezcla permite explicar su comportamiento mecánico, debido a que al observar su estructura se puede determinar la compatibilidad de los componentes de la mezcla (adhesión), la dispersión y/o aglomeración de la carga en la matriz polimérica y la acción de los agentes de acoplamiento.

La morfología de una mezcla no sólo va a depender de la naturaleza de los materiales que la constituyen sino que también se verá influenciada por su método de preparación y las condiciones de procesamiento. En los polímeros cristalinos la morfología es controlada por las condiciones de cristalización como lo son la temperatura de cristalización y la velocidad de enfriamiento, entre otras, ya que una variación de las mismas producirá estructuras morfológicas distintas.

Las técnicas mas utilizadas para el estudio morfológico de mezclas de polímeros son la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido (MEB) y

la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En este estudio se empleará la técnica de microscopía electrónica de transmisión, debido a que el tamaño de las partículas de la carga reforzante del polímero es nanométrica.

La TEM es una técnica en donde un haz de electrones es enfocado hacia un objeto produciendo una imagen ampliada sobre una pantalla fluorescente o puede ser detectado por una cámara digital (CDD). Esta técnica es capaz de conseguir ampliaciones de cien mil veces el tamaño del objeto analizado a una resolución de 0,2 nm.

4 ANTECEDENTES

Son numerosos los trabajos que estudian la problemática que presenta la restauración de la estructura ósea del cuerpo humano y cada vez se evidencian más trabajos en los cuales se ven involucradas dos o más disciplinas para alcanzar un mismo objetivo. Con el presente trabajo, se buscó optimizar el procesamiento y elaboración de un material adecuado para ser usado como implante óseo. Las prótesis y los implantes pueden ser de gran ayuda y cumplir numerosas funciones en el cuerpo humano, pero hay que tomar en cuenta que un implante elaborado con un sólo tipo de material usualmente no cumple con todos los requerimientos físicos para el cual éste se desea aplicar.

El polietileno ha sido usado en implantes desde 1950, encontrándose repuestas inflamatorias débiles del cuerpo al implantarlo y ninguna presencia de inflamación aparente luego de 12 semanas. Estudios muestran que el polietileno de alta densidad (PEAD) usualmente muestra baja toxicidad debido a que su degradación da lugar a fragmentos de bajos pesos moleculares. El material es recomendado para ser utilizado para la sustitución de tejidos óseos y no tejidos blandos. [Zaikov (1999)].

La hidroxiapatita ha mostrado ser un material altamente biocompatible debido a sus propiedades osteoconductoras y ha sido usado con anterioridad para implantes óseos. J. C. T. Andrade et. al (2002) estudiaron el comportamiento de implantes de HA densa y porosa en defectos femorales de ratas y la respuesta del organismo a dichos implantes. Los implantes fueron evaluados por un período de 24 semanas por técnicas histológicas y microrradiográficas mostrando formación de hueso nuevo en la superficie de ambos, pudiéndose apreciar que ésta es mayor en los implantes de hidroxiapatita porosa que en la densa, debido a que ocurre en los intersticios del material.

Sin embargo, la aplicación de la HA como biocerámica se ve limitada a recubrimientos de implantes metálicos, debido a sus pobres propiedades mecánicas. [Williams (1996)]. Es por ello que la elaboración de compuestos de polietileno cargados con hidroxapatita puede ser una respuesta a la búsqueda por un material que se asemeje mecánicamente a la estructura ósea humana y además sea aceptado por el cuerpo humano.

M.Wang et. al (1994), incorporaron partículas de (HA) en PEAD con porcentajes de carga de 10 a 50% en volumen. Las mezclas fueron elaboradas en una extrusora de doble tornillo y moldeadas por compresión. Las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos fueron estudiadas por medio de ensayos de tracción. La dispersión de la carga fue analizada por microscopía electrónica de barrido. Los resultados demuestran que a medida que aumenta el contenido de carga, aumentan la tensión a la ruptura y el módulo y disminuye la deformación a la ruptura. Los autores concluyen con su estudio que el mayor porcentaje de carga posible es de 30% y que a mayor porcentaje se puede apreciar un detrimento marcado de las propiedades mecánicas que se le atribuye a la presencia de aglomerados.

K.E Tanner et al (1994) elaboraron mezclas de PEAD/HA con un contenido de carga de 40% en volumen para ser usado como implantes óseos en fracturas en las cavidades oculares humanas. El material fue elaborado vía extrusión y moldeado por compresión para conferirle la forma apropiada para el implante. Éste fue aplicado a un número de pacientes con lesiones oculares causadas por accidentes deportivos o automovilísticos y se realizó una evaluación histológica del material. Ninguno de los pacientes mostró respuesta inflamatoria significativa del organismo ante el implante aplicado.

R. Joseph et al (2002) estudiaron el efecto de la carga y de la matriz polimérica sobre el comportamiento reológico de tres PEAD distintos de grado inyección reforzado con partículas de HA con contenidos de 20 y 40% en volumen.

En las curvas reológicas que obtienen se pueden apreciar tres regiones distintas, una región pseudoplástica a velocidades de deformación bajas, un plató o región plana a velocidades de deformación moderadas, y una segunda región pseudoplástica a altas velocidades de deformación. Los resultados muestran que la forma de las curvas reológicas no varía con el contenido de carga. El esfuerzo de corte correspondiente a la región plana o plateau, depende tanto de la concentración de la carga como de la temperatura de fusión del polímero y que la adición de la carga aumenta el esfuerzo de corte crítico y disminuye la compresibilidad del material debido a que la HA reduce el volumen de la matriz polimérica. La adición de la carga también disminuye la velocidad de deformación a la cual ocurre la formación del plateau pudiendo concluir que el contenido de carga es el factor predominante que afecta el esfuerzo de corte crítico.

M.Wang et al (1998) elaboraron compuestos de PEAD/HA con dos tamaños de partículas distintas para estudiar el efecto que produce este parámetro sobre las propiedades mecánicas. Los compuestos se realizaron vía extrusión con contenidos de 0, 10, 20, 30, 40 y 45% en volumen de HA. Al realizar ensayos de tracción observaron que partículas más pequeñas tenían mayor módulo, tensión a la ruptura pero menor deformación a la ruptura mientras que con las partículas de mayor tamaño se puede apreciar lo contrario.

Un problema que se puede observar en los trabajos anteriormente mencionados es que a medida que incrementa el contenido de HA se desmejora el desempeño mecánico del material debido a una dispersión heterogénea de la carga en la matriz polimérica. Una solución que se propone es el uso de agentes de acoplamiento para tratar de incrementar las interacciones interfaciales entre el polímero y la carga y de esa manera conseguir una dispersión más homogénea que mejore las propiedades mecánicas del material y que pueda permitir emplear mayores contenidos de carga.

S. Deb et. al (1996) estudiaron el efecto del pre-tratamiento del polietileno y de la HA en las propiedades de los compuestos PEAD/HA. El polietileno fue impregnado con ácido acrílico y la HA fue tratada previamente con agente de acoplamiento del tipo silano. Elaboraron mezclas con porcentajes de carga de 20 y 40% de HA en volumen en una extrusora de doble tornillo. Los estudios evidencian una mejora en las propiedades mecánicas como consecuencia del pre-tratamiento tanto de la carga como del polímero.

Aunque los agentes de acoplamiento han demostrado que pueden mejorar significativamente las interacciones interfaciales entre carga y matriz polimérica y de esa manera producir cambios favorables en las propiedades mecánicas, la mayoría de estos compuestos presentan toxicidad para el cuerpo humano, lo que limita o impide su aplicación en la elaboración de materiales con fines biomédicos. A.M.P. Dupraz et. al (1996) realizaron un estudio en el cual evalúan la biocompatibilidad de la HA tratada con agentes de acoplamiento del tipo silano para ser usada como carga en la elaboración de compuestos reabsorbibles. Efectuaron pruebas de adhesión celular y monitoreos in vitro en cultivos de células de tipo fibroblastos encontrando toxicidad aguda para los cinco silanos estudiados: viniltrimetoxi silano (VS), 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPS), N-(3-trimetoxisililpropil)etilenediamine (DAS), 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO). Los resultados muestran que sólo se puede obtener una baja toxicidad para la carga pretratada si el agente de acoplamiento se encuentra enlazado covalentemente en su totalidad a ésta.

Siguiendo esta línea de investigación, M.E. Gomes et al (2001) estudiaron la citocompatibilidad y la respuesta de células tipo osteoblastos ante compuestos poliméricos basados en copolímeros de almidón-etilen-vinil alcohol (SEVA-C) y el efecto de varios aditivos y condiciones de procesamiento. El objetivo del trabajo fue determinar la influencia de cargas cerámicas y el uso de agentes de acoplamiento sobre los parámetros anteriormente mencionados. El estudio de citocompatibilidad se realizó usando suspensiones de células de osteoblastos, suspensiones de células de

fibroblastos pulmonares de ratas y SEVA-C cargado con HA. Además trabajaron con dos agentes de acoplamiento, un neoalcoxi titanato y un neoalcoxi zirconato. Los compuestos no mostraron toxicidad alguna, por lo cual los autores proponen el uso de los agentes de acoplamiento para posibles aplicaciones como biomateriales en implantes óseos.

C. M. Vaz et. al (2002) usaron agentes de acoplamiento para mejorar las interacciones interfaciales en copolímeros de alimidón-etilen-vinil alcohol (SEVA-C) cargados con HA. El estudio fue realizado con mezclas con 10% de HA y con 1% en peso con respecto a la carga, de agente de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento empleados para este trabajo fueron cinco, dos titanatos (neopentil(diallil)oxitri(dioctil)fosfato (Lica 12) y neopentil(diallil)oxitri(N-etilenediamino)etil titanato (Lica 44), dos zirconatos, neopentil(diallil)oxitri(dioctil)fosfato zirconato (NZ 12) y neopentil(diallil)oxitri(N-etilenediamino)etil zirconato (NZ 44) y un silano N-aminoetil-3aminopropil-metil-dimetoxisilano (1411). A los materiales se les estudiaron sus propiedades mecánicas, el índice de fluidez, y la morfología por microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran una mejoría en las interacciones interfaciales entre carga y polímero, sobre todo al ser empleados los zirconatos ácidos (NZ 12), lo cual se evidencia en una disminución del índice de fluidez, un aumento en el módulo y una disminución en la deformación a la ruptura.

Rui. A, Sousa et al (2002) estudiaron el efecto del moldeo por inyección con orientación controlada en la elaboración de compuestos de polietileno cargados con HA tratada con agentes de acoplamiento del tipo zirconato (NZ 12) y titanato (Lica 12) para evaluar las interacciones interfaciales entre el polímero y la carga. Los materiales fueron elaborados por extrusión y moldeados en probetas por inyección convencional y por el método de inyección anteriormente mencionado. Los materiales fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos. La morfología de la mezclas fue estudiada por microscopía de luz polarizada y por microscopía

electrónica de barrido. Concluyen que el efecto reforzante de la HA, al igual que el efecto de los agentes de acoplamiento es dependiente de la técnica de moldeo empleada y que utilizando orientación controlada, se pueden apreciar mejoras en el comportamiento mecánico del material.

A Sousa et al (2003) estudiaron el comportamiento de compuestos de PEAD/HA al emplear diferentes agentes de acoplamiento tipo silano. Los autores utilizaron HA sinterizada y no sinterizada. La HA fue acoplada por dos distintos métodos, rociado de la superficie de la carga usando 1,00% en peso de agente con respecto a la carga y por inmersión en solución, variando la cantidad de agente usada entre 0,21 y 1,00%. Se emplearon cinco tipos de agentes de acoplamiento del tipo silano: γ -metacriloxi propiltrimetoxi silano (MEMO), 3-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxi silano (DAMO), viniltrimetoxi silano (VTMO), 3-aminopropiltriethoxi silano (AMEO), y trimetoxipropil silano (PTMO) y el polímero fue previamente tratado con ácido acrílico y/o peróxido orgánico. Los compuestos fueron elaborados por extrusión con contenido de HA de 10% en peso. Posteriormente fueron moldeados en probetas y caracterizados por ensayos de tracción y por microscopía electrónica de barrido. Los análisis muestran mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales para los compuestos preparados con AMEO y MEMO y con HA sinterizada y los compuestos preparados con MEMO y VTMO y con HA no sinterizada, que concuerdan con una mejoría en la interfase matriz-carga observada por microscopía pero muestran que el porcentaje de carga usado es insuficiente para conferirle al material elaborado el comportamiento mecánico deseado. Para los resultados con HA no sinterizada se pueden observar resultados más efectivos que son atribuidos a un tamaño menor de partícula y un mayor área superficial.

A pesar de las mejoras obtenidas en este estudio, que indican que al utilizar agentes de acoplamiento tipo silano es posible incrementar el contenido de carga en

los materiales ya que se mejora la dispersión y la adhesión interfacial entre el polímero y la HA, consideran que el grado de toxicidad que presentan estos compuestos es muy alto como para ser propuesto como una posible solución para corregir fracturas en los huesos humanos. [Sousa (2003)]

En los trabajos anteriormente mencionados se puede apreciar que es práctica común utilizar la extrusión como metodología de mezclado para la elaboración de compuestos PEAD/HA debido a que es un método rápido, económico y sencillo. Otros métodos de mezclado han sido probados para el procesamiento de este tipo de compuestos con la finalidad de analizar la influencia del procesamiento sobre las propiedades finales de los compuestos.

F.Manzo et al (2003) prepararon compuestos PEAD/HA mediante disolución en decalina variando el contenido de carga de 0 a 30% y demostraron que este método afectaba de manera significativa las propiedades del material ya que parte del solvente quedaba ocluido en el polímero causando reacciones de ruptura de cadenas al ser ensayados. También obtuvieron compuestos de similar composición mediante extrusión, concluyendo que este tampoco es el mejor método de preparación ya que la dispersión de la carga no se efectúa de manera adecuada y se observan numerosos aglomerados que actúan como puntos de falla.

Ramírez C. (2004) elaboró mezclas de polipropileno reforzado con hidroxiapatita (PP/HA) variando el porcentaje de carga de 0 a 30%, probando varios métodos de mezclado: solución en decalina, extrusión y mezclador interno (reomix). Sus resultados muestran que el polipropileno se degrada con facilidad en todos los métodos anteriormente mencionados y que el único método que permitió un procesamiento adecuado para la elaboración de las mezclas de PP/HA fue el mezclado por reomix. Además consigue que el porcentaje óptimo de carga es de 20% de HA y que a mayores concentraciones se pierde la estabilidad térmica del material.

Son muy pocos los trabajos que se encuentran reportados en la bibliografía en donde se utilice un mezclador interno para la elaboración de compuestos polímero-cerámica. Fundamentalmente, esta técnica ha sido empleada para la preparación mezclas de polímeros, entre ellas Acrilonitrilo-butadieno-estireno y policarbonato (ABS/PC: 65:35) reforzados con mica. [M.T. Pastorini, 1999]

Es por ello que en este trabajo se decidió utilizar un mezclador interno para la elaboración de compuestos PEAD reforzados con HA. Además fueron empleados 3 distintos agentes de acoplamiento y se estudió su efecto sobre las propiedades del material.

5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología que fue empleada para la elaboración de este proyecto así como los materiales y equipos que fueron usados.

5.1 Materiales:

- Polietileno de alta densidad PE-8407.
- Agua destilada
- Agua desionizada
- Hexano técnico
- Fosfato de amonio dibásico $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$, 99%, suministrado por Scharlau.
- Hidróxido de calcio $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 96.89%, suministrado por Mallinckordt Chemical Works
- Tubos de centrifuga de 50ml.
- Lica 12 (neopentil(dialil)oxi, tri(dioctil) fosfato titanato, suministrado por Kenrich petrochemicals.
- NZ 12 (neopentil(dialil)oxi, tri(dioctil) fosfato zirconato suministrado por Kenrich petrochemicals.
- Lica 01 (neopentil(dialil)oxi, trineodecanonil titanato, suministrado por Kenrich petrochemicals.

Las propiedades de estos agentes de acoplamiento se encuentran registradas en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Propiedades físicas de los agentes de acoplamiento.

Agente	Lica 12	NZ 12	Lica 01
Forma física	Líquida	Líquida	Líquida
Color	Anaranjado/Marrón	Anaranjado/Rojo	Anaranjado/Marrón
Densidad (g/cm³) 16°C	1,13	1,06	1,02
Viscosidad @ 25°C	1800	160	850
Pto. inicial de eb.°F	160	220	320
pH	5.5	6	5
Solubilidad			
Alcohol isopropílico	Entre 1% y 5%	Entre 1% y 5%	Más del 5%
Xileno	Más del 5%	Más del 5%	Más del 5%
Tolueno	Más del 5%	Más del 5%	Más del 5%
Agua	Insoluble	Insoluble	Insoluble

Tabla 6. Estructura química de los agentes de acoplamiento.

Agente	Estructura química
NZ 12	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Zr}(\text{O}-\text{P}(\text{OCH}_2)_2)_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2 \end{array} $
Lica 12	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-\text{P}(\text{OCH}_2)_2)_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2 \end{array} $
Lica 01	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_9\text{H}_{19})_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2 \end{array} $

5.2 Equipos:

- Balanza analítica, AND. Modelo GR-202
- Centrífuga DINAC B-D con capacidad para 4 tubos de 50ml cada uno.
- Tamiz 150 micrones (MESH 100), Tyler Industries Product.
- Tamizador portátil Modelo RX-24, Tyler Industries Product.
- Rotavapor. Heidolph VV1.
- Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR),(Magna-IR 560, Nicolet).
- Prensa hidráulica, Carver Modelo C

- Troqueladora Wallace.
- Analizador termogravimétrico, Mettler Toledo, TGA/SDTA 851^o.
- Calorímetro diferencial de barrido, Mettler Toledo, DSC 822^o.
- Microscopio electrónico de transmisión, Philips , CM-10
- Máquina de ensayos universales (Lloyd Instruments, EZ 20).
- Reómetro capilar (Göttfert Reograph 2000).
- Rheomix, (Haake modelo 600).
- Máquina para medición del IF, Ray-Ran Advanced Melt Flow System

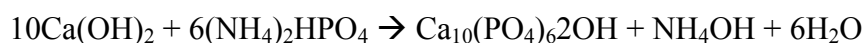
5.3 Procedimiento experimental:

A continuación se presenta el procedimiento experimental utilizado para la realización de este estudio.

5.3.1 Síntesis de la hidroxiapatita (HA):

De los métodos mencionados anteriormente, se seleccionó realizar la síntesis de hidroxiapatita por el método de precipitación debido a que permite obtener un buen tamaño de partícula a temperatura ambiente, además de su sencillez y disponibilidad.

A continuación se describirá el procedimiento experimental empleado para obtener 10g de HA usando como reactivos hidróxido de calcio y fosfato de amonio dibásico. La reacción que ocurre al mezclar estos compuestos es la siguiente:



El procedimiento fue el siguiente:

- Se pesaron 7,31g de hidróxido de calcio y 7,89g de fosfato de amonio dibásico
- Se preparó una suspensión de hidróxido de calcio y una de fosfato de amonio dibásico en solución acuosa a una concentración arbitraria.
- Se mezclaron ambas soluciones y se mantuvo en agitación por un periodo de 15 minutos aproximadamente.
- Se trasvasó la mezcla a un recipiente plástico y se dejó precipitar por 72 horas.
- Se lavó la hidroxiapatita con agua desionizada hasta neutralizar su pH siguiendo el procedimiento descrito a continuación:
 - a. Se homogeneizó la mezcla agitando el recipiente.
 - b. Se distribuyó la mezcla en los tubos de centrifuga.
 - c. Se centrifugó durante 8 minutos a 30 rpm.
 - d. Se removieron los tubos del equipo y se eliminó el agua de los mismos.
 - e. Se agregó agua desionizada y se agitó con una varilla de vidrio.
 - f. Se repitieron los pasos d-e hasta que se neutralizó el pH de la solución.
- Se secó la hidroxiapatita en la estufa a una temperatura de 80 °C durante 48 horas.
- Se pulverizó el sólido obtenido en un mortero.
- Se tamizó el polvo obtenido con un tamiz MESH 100.
- Se re-pulverizaron los residuos en un molino de bola y se volvieron a tamizar.

El último paso se repitió hasta que toda la cantidad de HA sintetizada lograra pasar a través del tamiz utilizado para obtener un tamaño promedio de partícula uniforme.

5.3.2 Caracterización de la hidroxiapatita (HA)

La hidroxiapatita obtenida fue caracterizada por medio de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros fueron tomados en el laboratorio de Espectroscopía ubicado en el Centro de Química del IVIC.

Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

- Se mezcló HA con KBr en un mortero.
- Se colocó la mezcla en un molde para pastillas de infrarrojo a presión y vacío por un período de 3 minutos.
- Se colocó la muestra en un portamuestra
- Se realizó un barrido sin introducir la muestra en el equipo (Background).
- Se introdujo la muestra en el equipo.
- Se realizó la corrida del espectro.

5.3.3 Optimización de condiciones en el mezclador (Rheomix).

Preparación de las mezclas

Para la optimización de las condiciones de mezclado en el Rheomix (Figura 7) fueron preparadas mezclas PEAD/HA con un porcentaje de carga de 30% a distintas condiciones siguiendo el procedimiento explicado a continuación:

- Se pesaron las cantidades de PEAD en polvo y HA necesarios para obtener 47 g de mezcla total con 30% en peso de carga.

- Se puso en funcionamiento el Reomix y se fijó la temperatura de operación del equipo en 170 °C para los tres termopares.
- Una vez estabilizada la temperatura se fijó una velocidad de 50 rpm (velocidad de pre-mezclado).
- Se introdujo lentamente el PEAD por la tolva de alimentación.
- Luego de introducir el polietileno se midió y registró el torque y la temperatura en intervalos de 10 s hasta que los valores se estabilizaran.
- Después se procedió a introducir lentamente la carga y una vez introducida se elevó la velocidad a 70 rpm (velocidad de mezclado).
- Se continuaron las mediciones de torque y temperatura por 5 min.
- Una vez terminado el tiempo de mezclado se disminuyó la velocidad a cero y se apagaron los rotores.
- Se retiró la mezcla obtenida y fue aplanada con una espátula sin estirarla.
- Posteriormente el equipo fue limpiado bien con cepillos de bronce y xileno.

Al observar que la dispersión de la carga en la matriz polimérica era pobre se decidió preparar mezclas a 80 y a 90 rpm siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Se pudo apreciar una ligera mejora con el incremento de la velocidad de mezclado, pero no satisfactoria, ya que a simple vista todavía se podían distinguir zonas de aglutinamiento de carga. Es por ello que se decidió preparar compuestos de PEAD/HA30% con el procedimiento anterior utilizando la mayor velocidad de mezclado y una temperatura 10 °C menor (160 °C) que la empleada para las mezclas iniciales.



Figura 7. Haake Rheomix 600. Lab E . USB.

Caracterización de las mezclas.

Las mezclas fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) previamente preparadas por el método de ultramicotomía.

5.3.4 Preparación de hidroxiapatita (HA) con agente de acoplamiento (AA).

El volumen de AA fue determinado con la relación a la densidad y el porcentaje en peso a utilizar. Es importante resaltar que el porcentaje de AA utilizado es con respecto a la masa de HA a empleada. A continuación se explica el procedimiento que se debe seguir para tratar la HA con los diferentes agentes de acoplamiento que se van a usar en este proyecto:

- Disolver el agente de acoplamiento en hexano técnico.
- Colocar la solución en un rociador.
- Rociar dos o tres veces la HA con la solución de AA y hexano.
- Colocar la HA en un balón y éste a su vez en un rotavapor (Figura 8).
- Poner en funcionamiento el equipo y operar en vacío a una temperatura de 60 °C hasta eliminar el solvente.
- Repetir los dos últimos pasos hasta agotarse la solución de AA con hexano técnico.
- Colocar la HA tratada con AA en una línea de vacío para eliminar trazas de hexano por un período de 4 horas.



Figura 8. Rotavapor Heindolph.

5.3.5 Preparación de la mezclas de PEAD/HA en el Rheomix.

Se prepararon mezclas de PEAD/HA con 10, 20 y 30ppc de carga en peso con y sin agentes de acoplamiento en un mezclador interno Reomix HAAKE.

El procedimiento seguido fue el mismo descrito anteriormente para el proceso de optimización del mezclado, con la diferencia de que las condiciones de operación de temperatura y velocidad de mezclado fueron las óptimas.

Caracterización de las mezclas:

Las mezclas de PEAD/HA fueron caracterizadas mediante ensayos mecánicos, térmicos, reológicos y morfológicos.

Ensayos mecánicos.

Preparación de las probetas

Para la preparación de las probetas se elaboraron láminas por compresión de 1mm de espesor en una prensa hidráulica Carver (figura 9) siguiendo el procedimiento presentado a continuación:

- Encender el equipo de control de temperatura y ajustarla a 190 °C.
- Colocar la muestra en las láminas de moldeo.
- Colocar la lámina en la prensa hidráulica.
- Dejar la prensa sin presión por 1 min.
- Aumentar la presión a 6000 lb por 2 min cerrando la prensa y luego liberar por 15 s.
- Aumentar la presión a 10000 lb durante 2 min y volver a liberar por 15 s.
- Aumentar la presión a 15000 lb por 3 min.
- Enfriar el equipo abriendo la llave del agua de enfriamiento y colocando el regulador de temperatura en 25 °C
- Disminuir la presión a 0 lb.
- Retirar las láminas de moldeo.
- Apagar el equipo.
- Realizar el troquelado de las láminas para obtener las probetas siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM D-638.



Figura 9. Carver Modelo C.

Propiedades mecánicas (Ensayos de tracción)

Las pruebas para determinar las propiedades mecánicas de los compuestos fueron realizadas en una máquina de ensayos universales Lloyd instruments, EZ 20 ubicada en el Laboratorio de “E” de la universidad Simón Bolívar (USB) según la norma ASTM D-638.



Figura 10. Máquina de ensayos universales Lloyd instruments EZ 20

El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Medir las dimensiones del cuello de cada probeta en tres lugares distintos y tomar un valor promedio.
- Colocar cada probeta en las mordazas del equipo que las sujetará por sus extremos.
- Estirar las probetas hasta ruptura.
- Los resultados de módulo de Young, esfuerzo a la deformación, esfuerzo en el punto de ruptura, porcentaje de elongación en el punto de fluencia y tenacidad son reportados por el software del equipo.

Ensayos térmicos

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

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta prueba fue realizada en el equipo DSC 822^e mostrado en la Figura 11. Para los ensayos se pesaron de 8 a 10 mg de muestra previamente fragmentada en pequeños trozos y se colocaron en una cápsula de aluminio perforada.

Cada ensayo se llevó a cabo bajo los siguientes pasos:

- Colocar la cápsula en el equipo.
- Realizar un primer calentamiento desde 25 °C a 170 °C, a razón de 20 °C/min.
- Mantener la temperatura de 170 °C por 3 min.
- Enfriar hasta 25 °C a una velocidad de 10 °C/min.
- Calentar de nuevo hasta 170 °C a una velocidad de 10 °C/min.



Figura 11. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822^e Mettler Toledo. Laboratorio de Polímeros. IVIC.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o TGA sfue realizado en un TGA/SDTA 851^e (Figura 12). La prueba se realizará como se explica a continuación:

- Pesar aproximadamente 8 mg de muestra cortada en pequeños trozos.
- Colocar los tozos de muestra en una cápsula de alúmina.
- Introducir la cápsula en el equipo.
- Calentar la muestra hasta 700 °C a una razón de 10 °C/min.
- Los resultados o termogramas obtenidos son registrados por una computadora. Estos datos son luego analizados en un programa denominado TGAlyzer con el cual se determinaron la energía de activación, el orden de reacción y la velocidad de reacción.



Figura 12. Equipo TGA/SDTA 851^e Mettler Toledo. Laboratorio de Polímeros. IVIC.

Ensayos reológicos

Índice de flujo (IF)

El estudio fue realizado en un equipo Ray-Ran Advanced Melt Flow System (figura 12) que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Caracterización de PDVSA-INTEVEP siguiendo el procedimiento a continuación:

- Encender el equipo.
- Fijar la temperatura a 190 °C.
- Pesar 4 g de material.
- Una vez estabilizada la temperatura en el equipo introducir el material, colocar el pistón y el peso que juntos pesan 2,16 Kg y el seguro.
- Precalentar por 6 minutos.
- Luego de haber transcurrido los 6 minutos, liberar el seguro y realizar las mediciones. (El equipo mide 20 veces en un rango de 5 mm.)
- Después de terminar el ensayo asegurar que todo el polímero haya pasado por el capilar.
- Limpiar el equipo.



Figura 13. Equipo Ray-Ran Advanced Melt Flow System.

Reometría capilar

Los análisis de reometría se llevaron a cabo en un reómetro capilar Göttfert Reograph 2000 que se encuentra ubicado en el laboratorio “E” de la USB (Figura 14). El rango de velocidades del pistón está comprendido entre 0,01 y 40 mm/s y el ángulo de entrada del capilar es de 90°.

Los estudios de las propiedades reológicas de los materiales se efectuaron a una temperatura de 190 °C con un capilar con una relación de L/D: 30:1.

Estos ensayos fueron realizados siguiendo el procedimiento recomendado en la norma ASTM D3835-79. El rango de velocidades del pistón utilizado está predeterminado por el comportamiento del material. La velocidad mínima depende de las características viscosas del mismo, mientras que la máxima esta determinada por la fractura del fundido.

Los ensayos de reología se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento esbozado a continuación:

- Fijar la temperatura en las cuatro zonas del equipo en 190 °C.
- Colocar el pistón.
- Encender el equipo.
- Colocar el transductor de presión y calibrarlo.
- Una vez estabilizada la temperatura, montar el capilar en el soporte y enroscarlo en la parte inferior del equipo.
- Cargar el material.
- Definir la velocidad de fractura del polímero aumentando la presión que ejerce el pistón sobre el material fundido.
- Variar las velocidades de operación desde la mínima hasta la velocidad de fractura.

- Realizar dos corridas para cada material registrando la caída de presión para cada velocidad.
- Luego de finalizado el ensayo, limpiar el equipo.



Figura 14. Reómetro capilar Göttfert Reograph 2000.

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentan los resultados y las discusiones de los distintos ensayos realizados. Éstos se encuentran divididos en cuatro distintas fases en las cuales está estructurado el trabajo realizado, que son: 1) Caracterización de la HA, 2) Optimización de las condiciones de mezclado, 3) Determinación del porcentaje óptimo de carga y 4) La influencia de distintos agentes de acoplamiento en las propiedades de los compuestos PEAD/HA.

6.1 Caracterización de la HA

En la figura 15 se presenta el espectro IR de la HA que fue utilizada como carga en el presente trabajo. En la figura se puede apreciar una banda ancha de 3440cm^{-1} que se asocia a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo según es reportado en la bibliografía. De igual manera se observan las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo P-O ($1260\text{-}960\text{cm}^{-1}$) y las bandas a 1650 y 1300cm^{-1} correspondientes a iones de carbonatos.

Este espectro es similar al reportado por Yarosh et. al (2001).

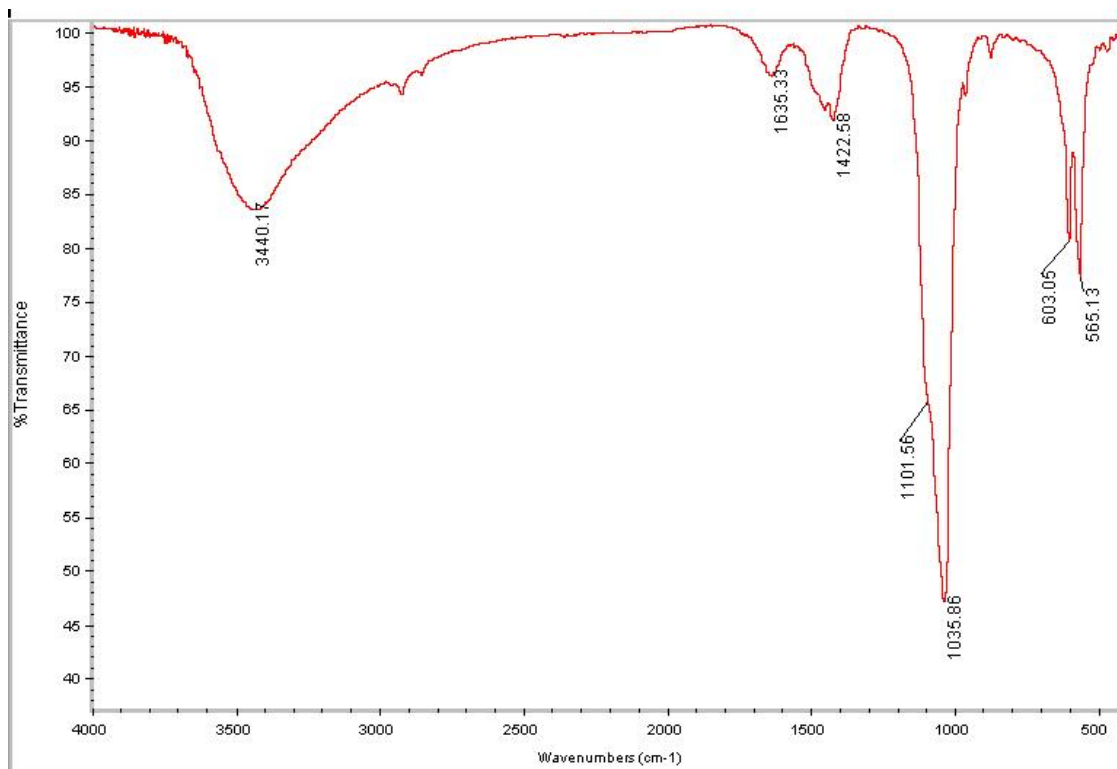


Figura 15. Espectro IR de la HA sintetizada por precipitación

En la Figura 16 se muestra el difractograma de rayos X de la HA para un ángulo de difracción de 2θ . Resultados similares fueron obtenidos por Panda et al. (2001) para el mismo ángulo de difracción. La diferencia entre ambos espectros radica en que el difractograma obtenido para la HA sintetizada vía precipitación usada en este trabajo se presentan bandas más anchas y picos menos definidos. Esto sugiere que la HA obtenida tiene un tamaño de partícula nanométrico [Liu et al (1997)], lo cual la hace ideal para ser empleada como carga en polímeros, ya que se dispersaría de manera adecuada en una matriz polimérica disminuyendo la presencia de aglomerados y proporcionando un mejor comportamiento mecánico al material [Bartzac et al (1999), Wang et al (1998)].

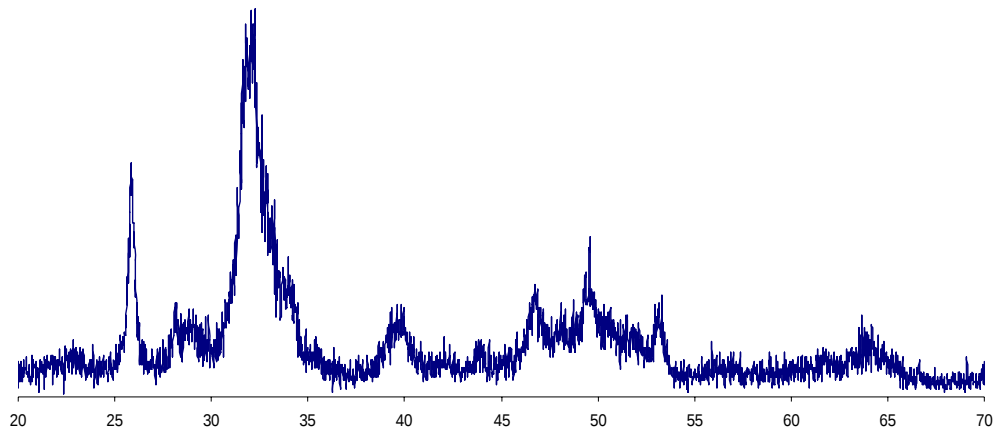


Figura 16. Difractograma para la HA con un ángulo de difracción de 2θ .

Estos resultados se confirman con el estudio del tamaño de partícula realizado para la HA presentado en la figura 17.

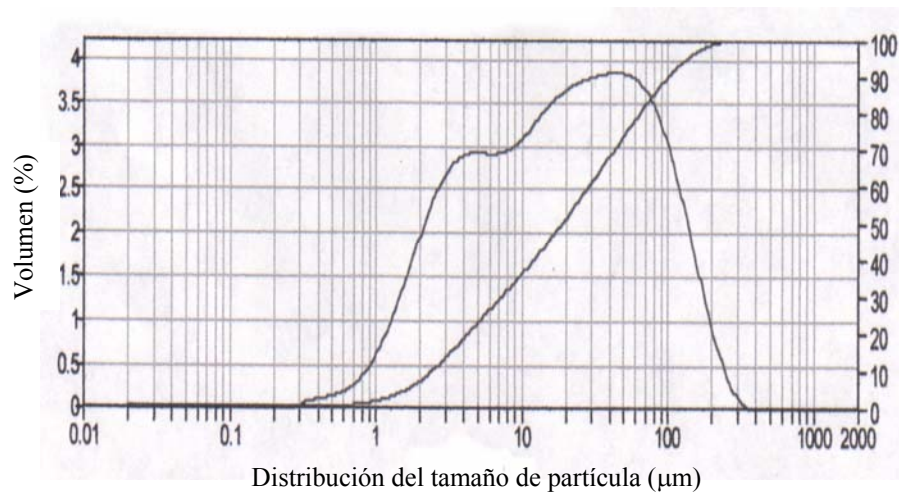


Figura 17 Distribución del tamaño de partícula

Se puede apreciar claramente que la mayor parte de las partículas se distribuyen entre 3 y 200 μm . Además el reporte de los resultados indica que el

tamaño promedio de partícula es de 19,17 μm , lo cual confirma lo anteriormente dicho.

La figura 18 muestra una micrografía de partículas de HA obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM). Se aprecia una red cristalina de hidroxiapatita definida con cristales de tamaño nanométrico confirmando de esta manera los resultados de la difracción de rayos x y el estudio de la distribución de tamaño de partícula.

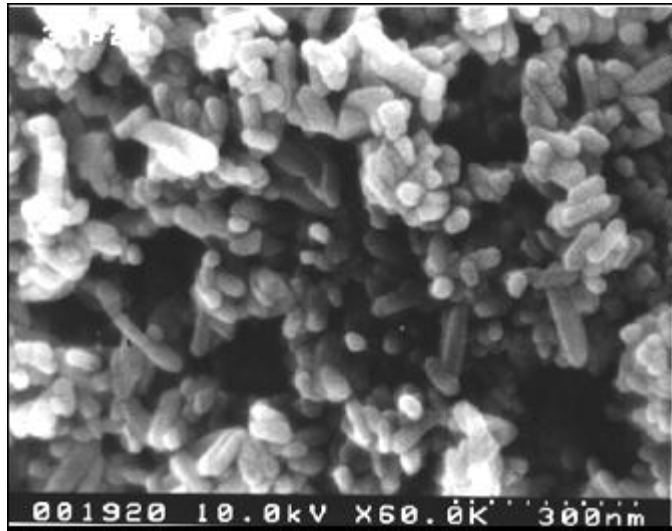


Figura 18. SEM de partículas de HA

6.2 Optimización de las condiciones de mezclado

Las cargas minerales tienen un efecto marcado en el procesamiento de polímeros termoplásticos. La selección de la carga depende de su capacidad de dispersarse en la matriz polimérica, ya que el mejoramiento de las propiedades del material final que se quiere alcanzar con la incorporación de una carga, está íntimamente relacionado con esa capacidad. En el presente trabajo la carga fue seleccionada por su biocompatibilidad y similitud con la estructura ósea del cuerpo humano; es por ello que fue necesario realizar un estudio de optimización de las

condiciones de mezclado para la obtención de los compuestos de PEAD/HA con la mejor dispersión posible.

Para la optimización de las condiciones de mezclado se prepararon compuestos de PEAD con un contenido de 30% de HA, que es el máximo contenido de carga con el cual se trabajó, variando la velocidad y la temperatura de mezclado, ya que si se obtenía una buena dispersión con el más alto porcentaje de HA era de esperarse que ocurriría lo mismo para contenidos menores de carga. A continuación se discute el efecto que tiene la variación de la velocidad de mezclado sobre las propiedades de los compuestos.

6.2.1 Efecto de la velocidad de mezclado

Para evaluar el efecto de la velocidad sobre la dispersión de la carga, se prepararon compuestos a 60, 70, 80 y 90 rpm a una temperatura de mezclado de 170 °C.

En la Tabla 7 se puede apreciar como la variación de la velocidad de mezclado (Fg) no afecta el IF de los materiales estudiados. Este resultado es esperado, debido a que todos los compuestos poseen el mismo contenido de carga y el ensayo se realiza en fundido, por lo cual la dispersión de la carga en la matriz no debería influir sobre la medición de la propiedad.

Tabla 7. Índice de flujo para mezclas PEAD con 30ppc de HA a 170C y a distintas velocidades de mezclado.

Fg (rpm)	IF (g/10min)
60	2,47 ± 0,08
70	2,62 ± 0,17
80	2,32 ± 0,04
90	2,42 ± 0,06

En la Figura 19 se observa como el valor del módulo de Young aumenta ligeramente con el aumento de la frecuencia de giro de los rotores (F_g), lo cual se puede atribuir a una mejor distribución y dispersión de la carga, lo que implica una disminución del tamaño de los aglomerados, ya que la presencia de pequeñas cantidades de partículas de mayor tamaño puede ocasionar una reducción significativa en la rigidez del material [Rothon et.al (1999)].

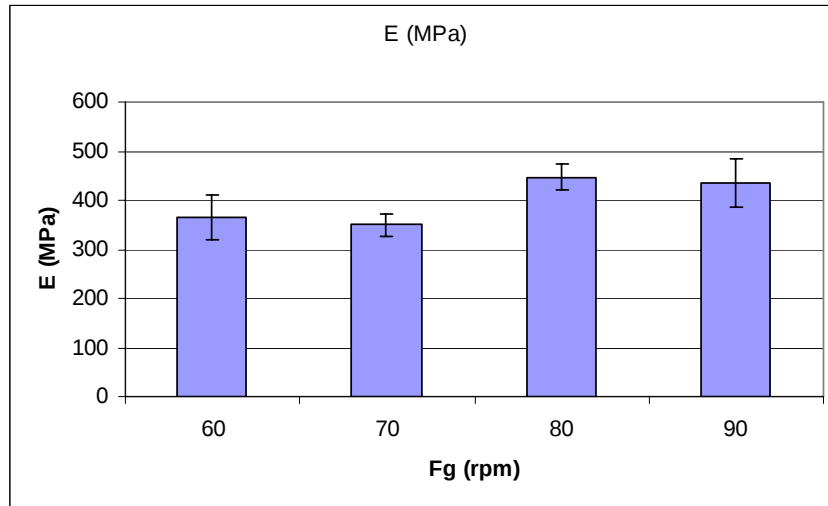


Figura 19. Módulo de Young de los compuestos de PEAD con 30ppc de HA a distintas frecuencias de giro de los rotores en el mezclado.

De igual manera se puede apreciar como el esfuerzo a la ruptura mostrado en la Figura 20 aumenta con el incremento de la velocidad de mezclado que podría indicar una mejor dispersión de la carga que favorece la distribución de esfuerzos en el material.

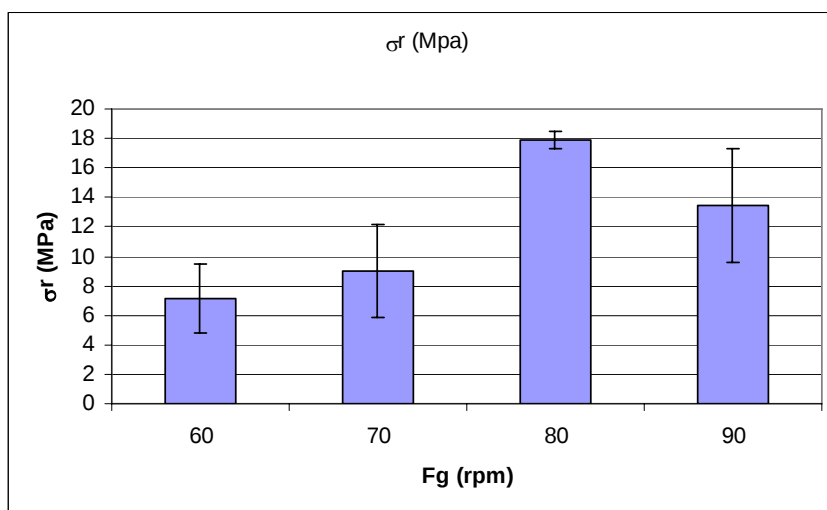


Figura 20. Esfuerzo a la ruptura para los compuestos PEAD con 30ppc de HA a distintas frecuencias de giro de los rotores en el mezclado.

La disminución apreciable del esfuerzo a la ruptura del material elaborado a 90 rpm no es confiable, debido a la alta desviación de los valores que éste presenta. Para comprobar las hipótesis planteadas anteriormente se realizó Microscopía Electrónica de Transmisión a los compuestos. Las micrografías obtenidas por TEM presentadas en las figuras 21 y 22 confirman lo planteado.

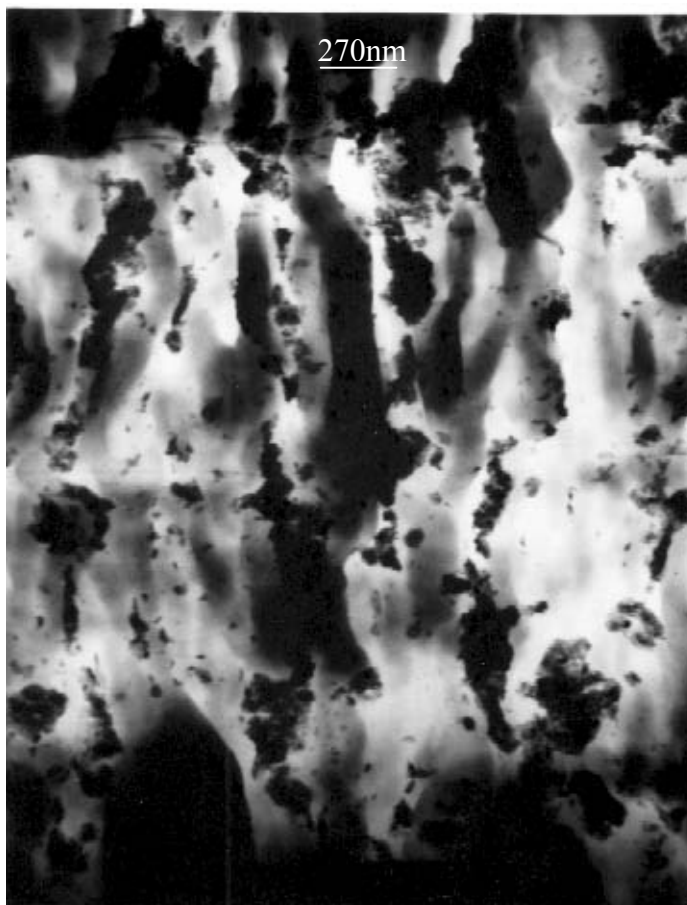


Figura 21. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170 °C y 70 rpm.

Es posible observar en esas figuras una disminución del tamaño de los aglomerados de HA en la matriz polimérica (Figura 21, Figura 22), lo cual implica que un aumento de la frecuencia de giro de los rotores en el mezclado ayuda a dispersar mejor la carga en el polímero fundido durante el procesamiento y explica el ligero aumento de la rigidez que sufre el material.

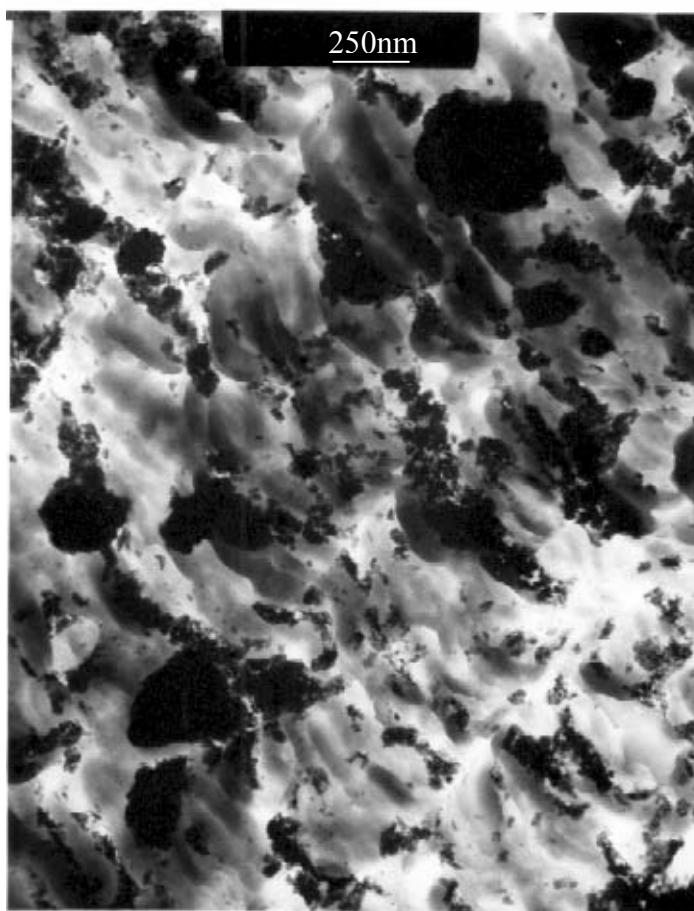


Figura 22. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170 °C y 90 rpm.

Sin embargo, la deformación a la ruptura (Figura 22) no mostró variaciones significativas con el aumento de la velocidad de mezclado, lo cual indica que esta propiedad no fue afectada por la distribución de la carga en la matriz. La Figura 23 muestra la deformación a la ruptura para los compuestos PEAD/HA a distintas velocidades de mezclado. En ella se puede apreciar como esta propiedad no varió de manera significativa, por lo cual se puede inferir que los materiales, a pesar de presentar mejor dispersión de la HA a mayores Fg, todavía poseen aglomeraciones de carga que fomentan la ruptura del material.

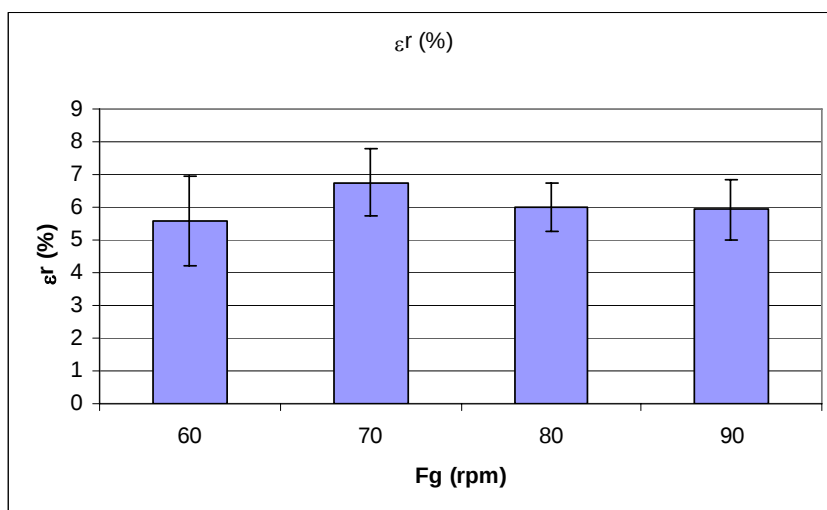


Figura 23. Deformación a la ruptura de los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas Fg.

Es importante mencionar que ninguna de las mezclas preparadas mostró punto de fluencia presentando una pronta ruptura y evidenciando de esa manera la fragilidad del material. Esto se le atribuye a un alto contenido de carga el cual produce la pérdida de ductilidad del polietileno, tal y como ha sido también reportado en los trabajos realizados por Wang et al. (1994).

Tabla 8. Propiedades térmicas y termogravimétricas de mezclas PEAD/HA30ppc a 170°C y distintas Fg.

Fg (rpm)	%X	Tc°C	Tf°C	Tid °C	Ea (kJ/mol)
60	61	112	127	457	309
70	66	112	127	453	289
80	60	112	128	458	309
90	60	112	127	459	319

En la Tabla 8 se presentan los resultados de los ensayos de DSC y TGA. En ellos se evidencia que el aumento de la velocidad de mezclado no afectó sustancialmente las propiedades térmicas y termodegradativas, con excepción de un ligero aumento en la energía de activación de la reacción de descomposición del material para el caso de 90 rpm. Estos resultados son esperados, ya que el contenido

de carga en todas las mezclas se mantuvo constante. El ligero aumento en la estabilidad térmica del material se le puede atribuir a una distribución más homogénea de la carga. Es posible decir entonces que un aumento en la Fg mejora la dispersión de la carga en la matriz polimérica, mejorando también ligeramente las propiedades mecánicas de los compuestos.

6.2.2 Efecto de la temperatura

Luego de estudiar el efecto de la Fg se decidió disminuir la temperatura de mezclado (T_{mz}) para aumentar la viscosidad del polímero fundido y de esa manera incrementar el esfuerzo de corte y producir el rompimiento más eficiente de los aglomerados de HA a fin de mejorar su dispersión.

A continuación en la Tabla 9 se presentan los valores del índice de flujo de los compuestos a distintas temperaturas de mezclado.

Tabla 9. Índice de flujo de las mezclas PEAD/HA30ppc a 90 rpm y a distintas temperaturas de mezclado.

T_{mz} (°C)	IF (g/10min)
170	2,42 ± 0.06
160	2,38 ± 0.04

Se puede observar que una disminución en la temperatura no afectó el valor de IF del material. Esto se debe a lo anteriormente descrito en la evaluación de la velocidad de mezclado, en el sentido de que, ambos compuestos tienen la misma proporción de partículas rígidas, por lo cual es esperado que ambos materiales se comporten de manera similar en el estado fundido.

La disminución de la temperatura de mezclado no parece ocasionar variaciones sustanciales en los valores de módulo de Young como es apreciable en la Figura 24, a pesar de poder observar a simple vista una disminución sustancial de la dispersión de la carga de los compuestos elaborados a 160 °C. Es por ello que se realizaron estudios de TEM a las mezclas, para de esa manera poder analizar mejor el efecto de la temperatura sobre la dispersión de la carga en la matriz polimérica.

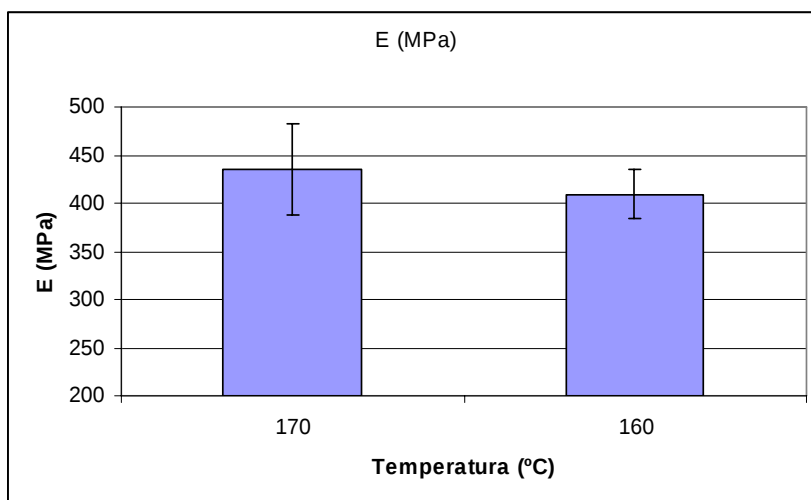


Figura 24. Módulo de Young para los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas temperaturas de mezclado.

En la Figura 25 se muestra la micrografía de los compuestos PEAD/HA30ppc obtenida a una Tmz de 170 °C y una Fg de 90 rpm y en la Figura 26 el un aumento de la zona definida en el recuadro en la figura anterior, mientras que la Figura 27 se muestra la micrografía para el material preparado a Tmz de 160 °C y Fg 90 rpm. En ellas se puede apreciar claramente cómo a menor temperatura disminuye significativamente el tamaño de los aglomerados y se dispersa mejor la HA en la matriz polimérica. Como consecuencia de una mejor dispersión de la carga en el polímero se esperaría que aumentara la rigidez del material, lo cual no se obtuvo ya que los valores del módulo de Young no mostraron ningún incremento (ver Figura 24).

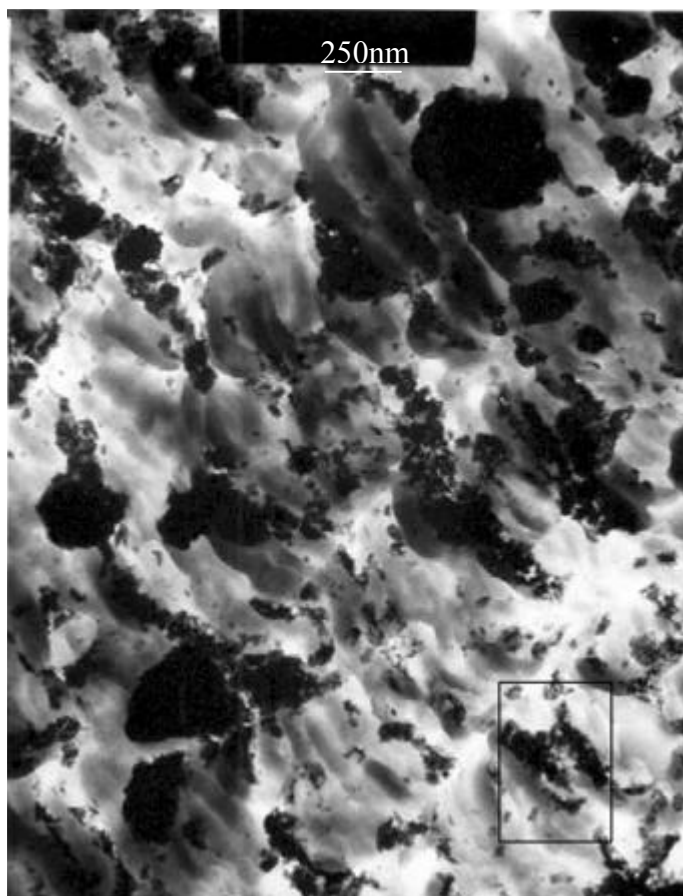


Figura 25. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170C y 90rpm.

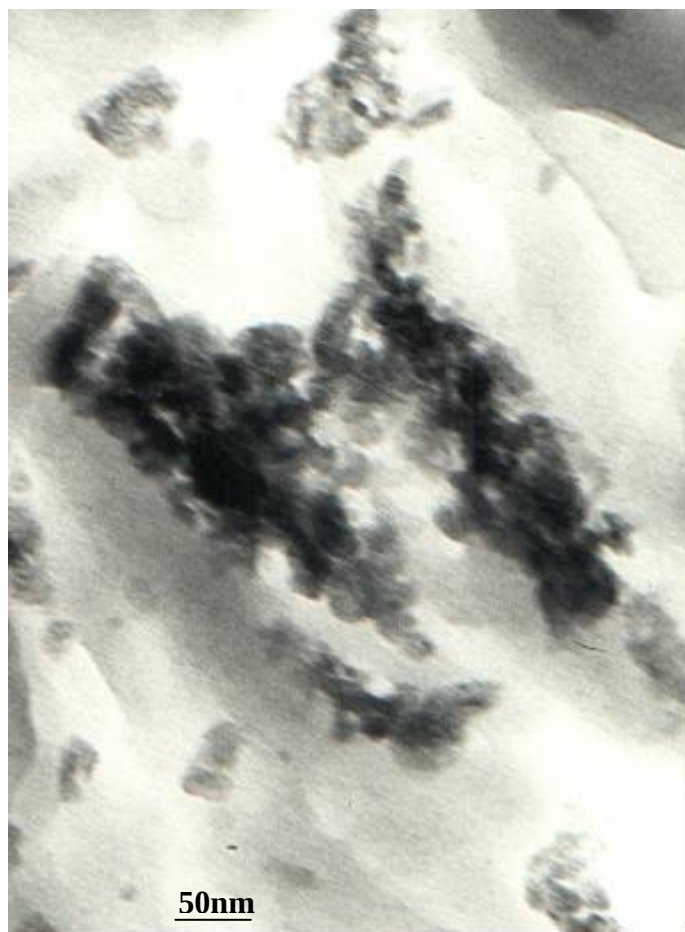


Figura 26 Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 170 °C y 90 rpm (aumento).

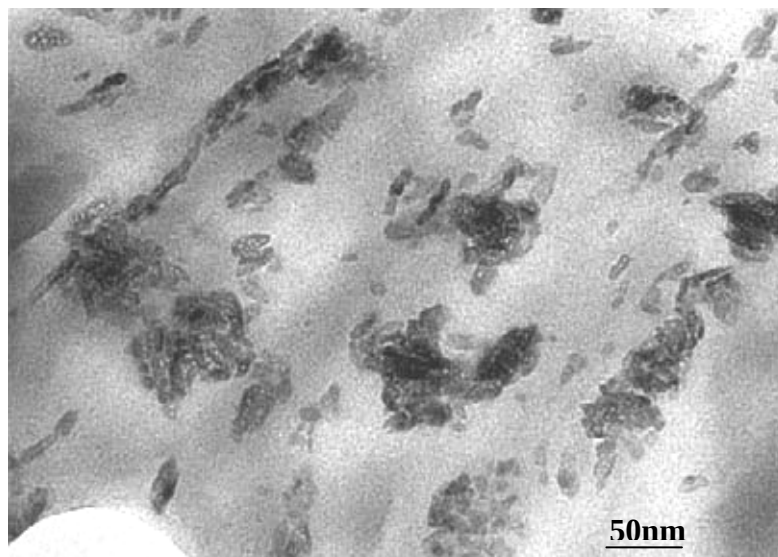


Figura 27. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA30ppc a 160 °C y 90 rpm.

Sin embargo, sí se puede apreciar un aumento tanto en el esfuerzo a la ruptura (Figura 28) como en la deformación a la ruptura (Figura 29) como consecuencia de una disminución de 10 °C en la temperatura de mezclado. Esto se debe a que la disminución de la temperatura aumenta la viscosidad aparente del polímero fundido y como consecuencia incrementa el esfuerzo de corte que éste transmite a las partículas. Este incremento ocasiona la ruptura de las partículas aglomeradas de HA, disminuyendo el tamaño de las mismas y favoreciendo de esa manera la dispersión de la carga en la matriz polimérica. Una distribución homogénea de la carga en la matriz va a favorecer su efecto reforzante en el material. Además, partículas muy pequeñas de HA distribuidas de manera uniforme en el polímero van a proporcionarle homogeneidad a la matriz aumentando su ductilidad. Los puntos de falla que ocasionan la ruptura prematura del material también se verán disminuidos con la disminución de aglomerados de carga, permitiendo una mayor elongación a la ruptura del compuesto [Wang et al. (1994)].

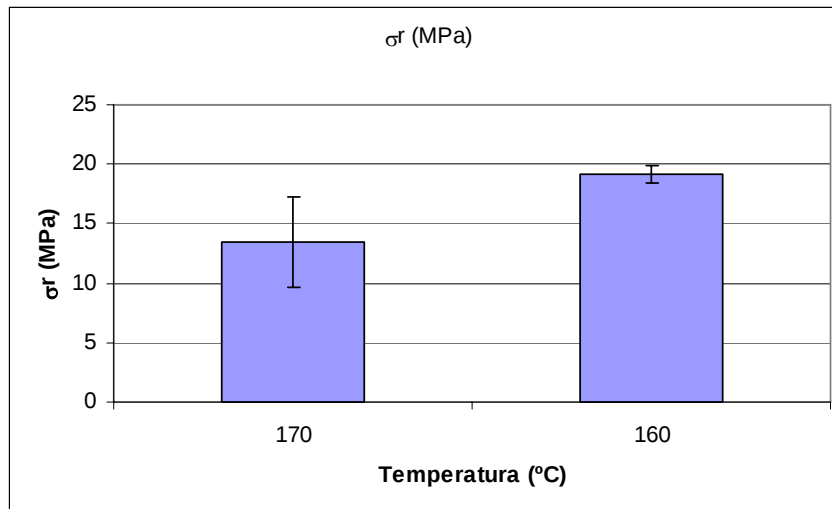


Figura 28. Esfuerzo a la ruptura para los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas temperaturas de mezclado.

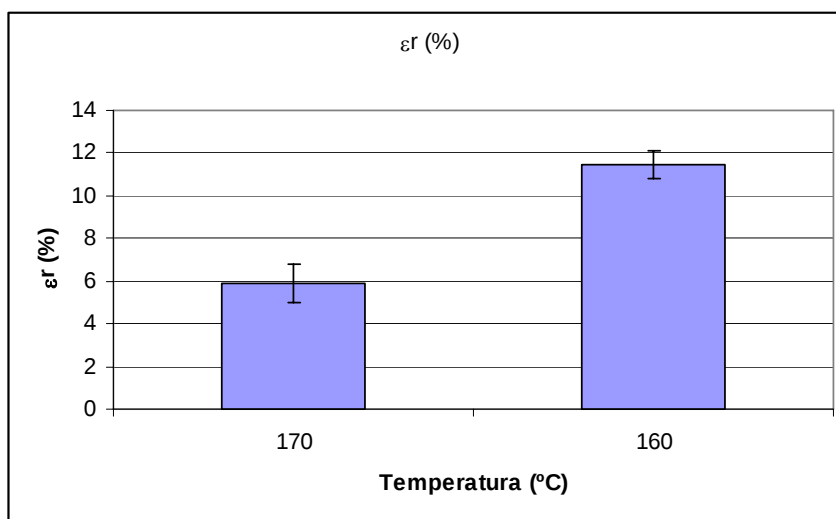


Figura 29. Deformación a la ruptura para los compuestos PEAD/HA30ppc a distintas temperaturas de mezclado

En la Tabla 10 se puede apreciar cómo las propiedades térmicas y termodegradativas no varían con la disminución de la temperatura de mezclado con la excepción de un muy leve incremento de la energía de activación. El incremento de esta propiedad puede ser atribuido a una mejor dispersión de la carga en la matriz polimérica que le confiere mayor estabilidad térmica al material. Debido a que el contenido de carga es el mismo para ambos materiales, se espera que no se detecten variaciones sustanciales en sus propiedades térmicas.

Tabla 10. Propiedades térmicas y termogravimétricas de mezclas PEAD/HA30ppc preparadas a 90 rpm y a distintas Tmz.

Tmz (°C)	%X	Tc°C	Tf°C	Ti °C	Ea (kJ/mol)
160	60	113	126	460	315
170	60	112	127	459	319

Habiendo estudiado el efecto de la velocidad y temperatura de mezclado en la preparación de compuestos PEAD/HA con un 30% de carga, los resultados obtenidos demuestran que a Fg 90 rpm y una Tmz de 160°C se logró una óptima dispersión de la carga en la matriz polimérica, reflejado en el aumento del esfuerzo y la deformación a la ruptura, por lo que estas condiciones de procesamiento fueron seleccionadas para continuar con la preparación de las mezclas de los compuestos PEAD/HA en el presente trabajo.

6.3 Determinación del porcentaje óptimo de carga

Una vez establecidas las condiciones para la preparación de los compuestos PEAD/HA, se procedió a determinar el porcentaje de carga más adecuado, ya que se pretende sean empleados como implantes óseos. La inclusión de partículas rígidas en una matriz polimérica provoca un cambio en las propiedades del material, dependiendo de la proporción en la que éstas son agregadas. [Rothon (1999)]. Para estudiar el efecto de la inclusión de la carga, se prepararon mezclas PEAD/HA con contenidos de 10, 20 y 30 ppc de la HA.

6.3.1 Efecto de la proporción de la carga añadida a la matriz polimérica.

En la Tabla 11 se muestran los valores de IF de los compuestos PEAD/HA con diferentes contenidos de carga. Allí se puede observar que a medida que el contenido de carga aumenta, el IF disminuye. Este efecto ocurre debido a que la inclusión de una carga rígida infusible restringe el flujo del polímero, aumentando su viscosidad. Se puede observar que para un contenido de carga de 30 ppc el valor del IF resulta ser muy bajo comparado con el valor del polímero sin carga, lo cual pudiera dificultar la procesabilidad del material [Rothon (1999)].

Tabla 11. Variación del IF de mezclas PEAD/HA con el contenido de concentraciones de carga

Material	IF (g/10min)
PEAD	6,47 ± 0,13
PEAD/HA10ppc	4,70 ± 0,11
PEAD/HA20ppc	3,46 ± 0,07
PEAD/HA30ppc	2,38 ± 0,05

En la Figura 30 se exhiben los valores de módulo de Young de los compuestos de PE cargados a distintas proporciones de HA. En esa figura es

apreciable que a medida que aumenta el contenido de carga aumenta el valor del módulo de Young. Esto se debe a que la HA es un material cerámico que al ser incorporado en el PEAD de manera uniforme le confiere rigidez al material. El aumento de la rigidez del material también se ve reflejado en el aumento del esfuerzo a la ruptura a medida que es incrementado el contenido de carga, tal y como está representado en la Figura 31. La buena dispersión de la carga en la matriz polimérica, producto de una previa optimización del mezclado, reduce posibles puntos concentradores de esfuerzo, aumentando de esa manera la energía que debe ser aplicada para ocasionar la ruptura del material. Resultados similares fueron obtenidos por Wang et al. (1994,1998) para compuestos PEAD/HA elaborados por extrusión. El descenso del valor del esfuerzo a la ruptura en el compuesto de 10 ppc se atribuye a un error experimental en el ensayo de tracción.

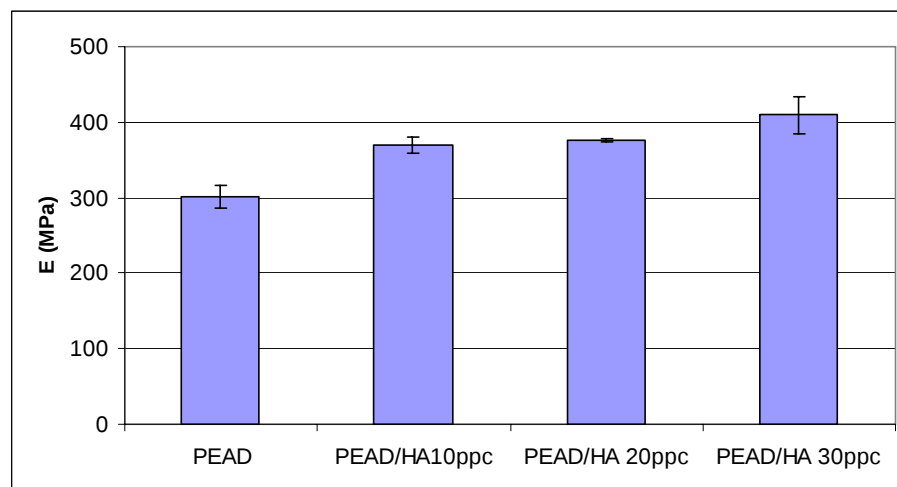


Figura 30. Variación del módulo de Young de los compuestos PEAD/HA con el contenido de carga.

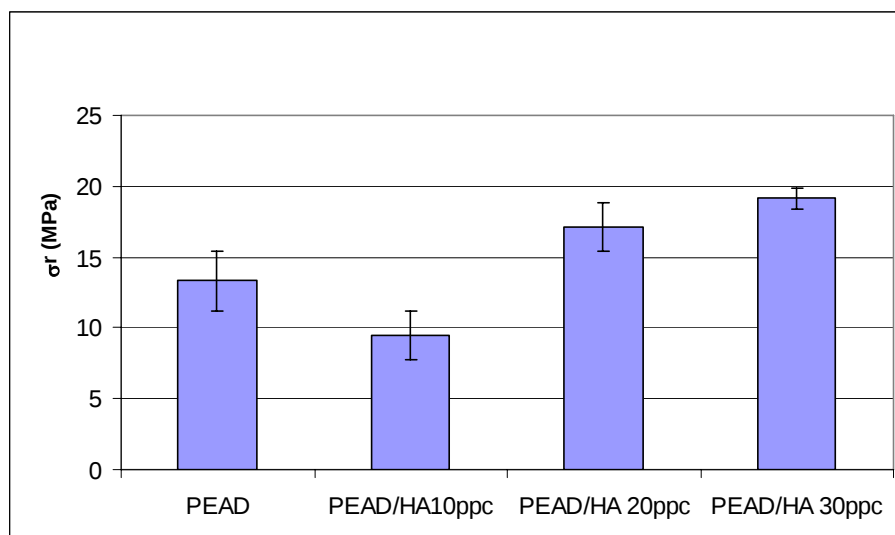


Figura 31. Variación del esfuerzo a la ruptura para los compuestos PEAD/HA con el contenido de carga.

En la Figura 32 se muestra la variación de la deformación a la ruptura de los compuestos PEAD/HA a distintas concentraciones de carga. Se observa una disminución drástica de la deformación a la ruptura a medida que se incrementa el contenido de carga, pudiéndose observar una transición de dúctil a frágil para altos contenidos de carga. [Wang et. al (1994), Chaco et. al (1983)]. Esto puede deberse a que para altos contenidos de carga, no solo se producen interacciones del tipo polímero-carga durante el ensayo de tracción sino que también se presentan interacciones carga-carga que van a disminuir la ductilidad del material [Rothon (1999)]. La acción rigidizante de una carga, a pesar de estar bien dispersada, produce una disminución en la elongación que puede sufrir el polietileno. Debido a que sólo existen interacciones físicas entre la matriz polimérica y la HA, mientras aumenta el contenido de carga es menos la cantidad de polietileno que va a sufrir una deformación, por lo cual la presencia de las partículas rígidas va a propiciar una pronta ruptura del material. La presencia exclusiva de interacciones físicas entre las fases del material se debe a la diferencia entre la naturaleza química de ambas y por lo tanto no hay adhesión de las mismas. Es por ello que los compuestos ceden prematuramente ante el esfuerzo del ensayo de tracción. [Wang et al (1994,2001)]. Cabe destacar que aún a bajas proporciones de carga, no se registró punto de fluencia

para las mezclas elaboradas, lo cual se ve reflejado en el hecho de que ninguna probeta mostró formación de cuello durante el ensayo de tracción.

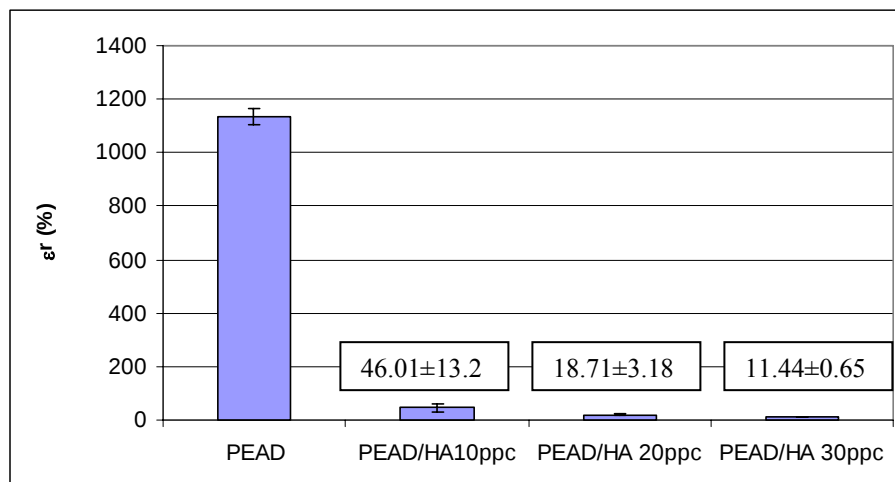


Figura 32. Variación de la deformación a la ruptura de los compuestos PEAD/HA con el contenido de carga.

En la Tabla 12 se muestran los valores de las propiedades térmicas de los compuestos PEAD/HA a distintas concentraciones de carga. Se puede percibir que tanto la temperatura de fusión como la temperatura de cristalización permanecen casi constantes con el contenido de HA, así como el porcentaje de cristalinidad.

Tabla 12. Propiedades térmicas de mezclas PEAD/HA

Material	Tc(°C)	Tf(°C)	X %
PEADrh	113	128	63
PEAD/HA10ppc	113	126	65
PEAD/HA20ppc	113	126	63
PEAD/HA30ppc	113	126	60

En la Figura 33 se aprecia como las exotermas se vuelven más angostas y agudas con la inclusión de la carga además de incrementar su altura. También se puede observar que todas se encuentran una sobre la otra y los picos se encuentran

alineados. Esto confirma que la temperatura de cristalización no varía con el contenido de la carga.

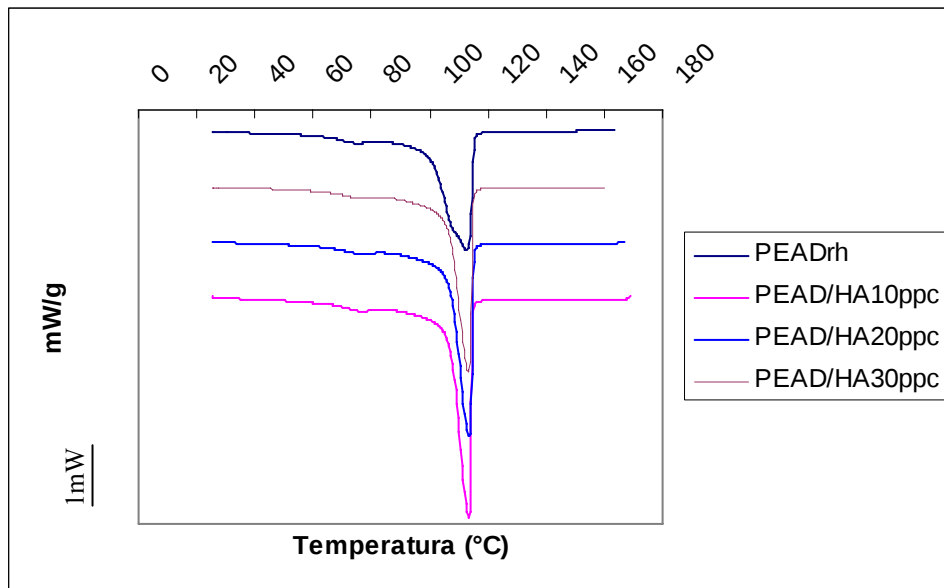


Figura 33. Exotermas de cristalización para los compuestos PEAD/HA

En la Figura 34 se observa de igual manera como los picos de las endotermas para los compuestos cargados son menos anchos pero mucho más agudos y altos, lo cual puede explicar que el grado de cristalinidad permanezca constante. El efecto de la disminución del ancho de pico puede ser compensado con el incremento de su altura [Minkova (1993)].

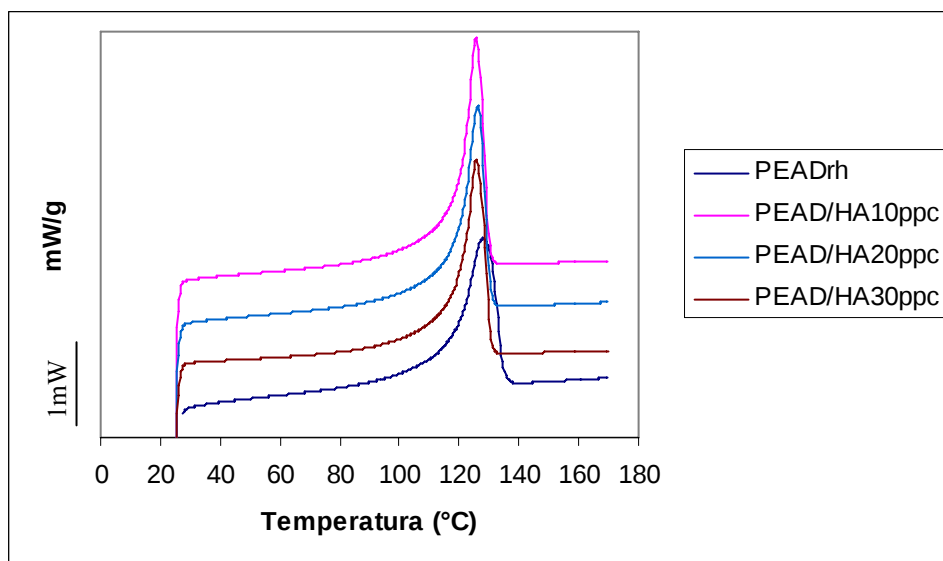


Figura 34. Endotermas de cristalización de PEAD/HA.

Las propiedades termodegradativas se muestran en la Tabla 13 para las mezclas obtenidas con contenidos de HA de 10, 20, 30ppc.

Tabla 13. Propiedades termogravimétricas de mezclas PEAD/HA

Material	Tid(°C)	Ea
PEADrh	460	168
PEAD/HA10ppc	455	231
PEAD/HA20ppc	460	316
PEAD/HA30ppc	460	315

Se puede observar que la temperatura de inicio de descomposición no varía significativamente con el aumento de carga. Sin embargo, se puede apreciar un incremento de más de 30% de la energía de activación de las reacciones de descomposición. Esto implica que la inclusión de partículas de HA le brinda mayor estabilidad térmica a los materiales. Esto se puede deber a que la HA es estable a altas temperaturas y presenta una discontinuidad en la matriz polimérica, por lo que bien dispersa podría afectar de manera positiva las reacciones de degradación de los compuestos.

De lo discutido anteriormente se puede establecer que el porcentaje óptimo de carga es el de 20ppc, ya que trabajos anteriores indican que un 10 ppc de carga no es suficiente para modificar sustancialmente las propiedades del polietileno [Sousa et al.(2003)] y se puede considerar en este trabajo que un 30 ppc le confiere una fragilidad indeseada al material reflejado en la disminución en un 40% de la deformación de la ruptura con respecto al compuesto con un contenido de carga de 20 ppc. Además, el IF para el máximo contenido de carga disminuye en un 60% con respecto al polímero sin carga y en un 30% con respecto al compuesto con 20 ppc de HA, lo cual indica que la procesabilidad del material se ve afectada de una manera sustancial. Las demás propiedades mecánicas y las propiedades térmicas y termodegradativas no son significativamente distintas entre los compuestos de 20 y 30 ppc, por lo cual no tiene sentido usar mayor cantidad de una carga costosa como lo es la HA en este tipo de compuestos a pesar de la biocompatibilidad de la misma con la estructura ósea.

6.4 Influencia de los agentes de acoplamiento en las propiedades de los compuestos PEAD/HA20 ppc.

Las acciones interfaciales entre una carga mineral y una matriz polimérica son de carácter físico únicamente, por lo que la dispersión de ésta depende exclusivamente de la metodología de mezclado empleada. Los agentes de acoplamiento son sustancias que son reactivas tanto con las cargas minerales como con los polímeros, por lo cual al ser agregados producen enlaces químicos con ambas materiales e incrementa la adhesión y la dispersión de las partículas rígidas en la matriz.

En el presente trabajo se estudiaron los efectos de tres agentes de acoplamiento distintos en las propiedades de los compuestos PEAD/HA20ppc: NZ 12, Lica 01, Lica 12. La HA fue previamente tratada con los AA antes de ser incorporada al polímero a concentraciones de 0,3, 0,5, 0,7 y 1,0% en peso con respecto a la carga. Los resultados de la caracterización de los compuestos así obtenidos se presentan a continuación.

En la Figura 35 se presentan los valores de IF para los compuestos PEAD/HA20 ppc usando tres agentes de acoplamiento distintos a diferentes concentraciones de los mismos. En general no hay variaciones importantes en esta propiedad con el incremento de la concentración de agente de acoplamiento ni con los distintos AA's usados como será demostrado posteriormente en los ensayos de reometría capilar. Se esperaba un descenso en los valores del IF para los compuestos acoplados como consecuencia de una mejor interacción entre la matriz polimérica y la carga, sin embargo, dicho efecto no se obtuvo en el presente trabajo.

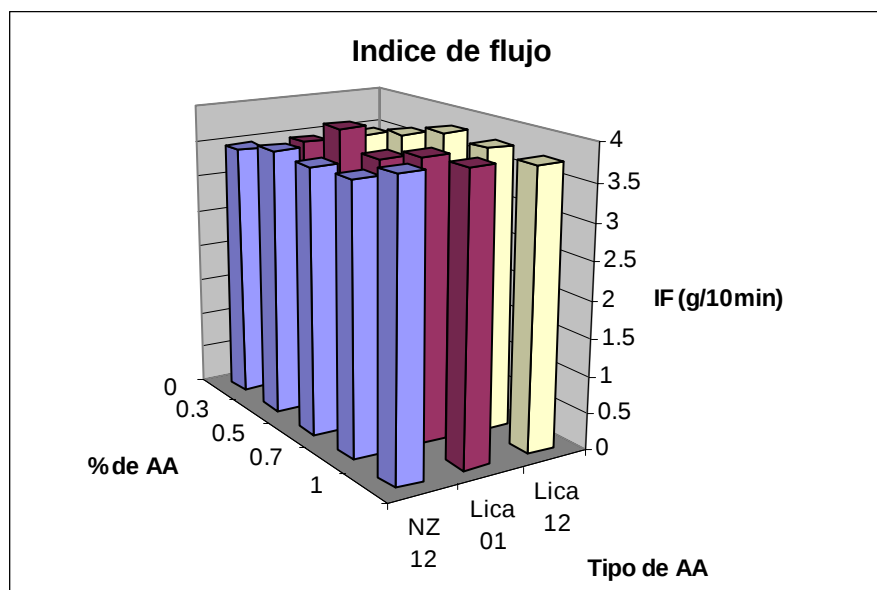


Figura 35. Valores de IF de los compuestos acoplados.

En las figuras 36 y 37 se presentan los valores de módulo de Young y esfuerzo a la ruptura obtenidos por medio de los ensayos de tracción realizados a los compuestos acoplados. Se puede apreciar un aumento del módulo y del esfuerzo a la ruptura considerable para los compuestos tratados con NZ12 en concentraciones de 0,3 y 0,5%. Esto podría significar que para esas concentraciones de agente de acoplamiento se logró formar la monocapa alrededor de la HA, lo cual mejoró las interacciones entre la carga y el polímero y por lo tanto mejoró la dispersión y la transferencia de esfuerzos de la matriz a la carga y viceversa. La disminución observada a concentraciones mayores de 0,5% se puede deber a que son muy altas y por lo tanto se da lugar a un efecto plastificante del agente. Los fabricantes del agente recomiendan no utilizar concentraciones superiores a 0,6% para el tratamiento de superficies de cargas minerales en polímeros.

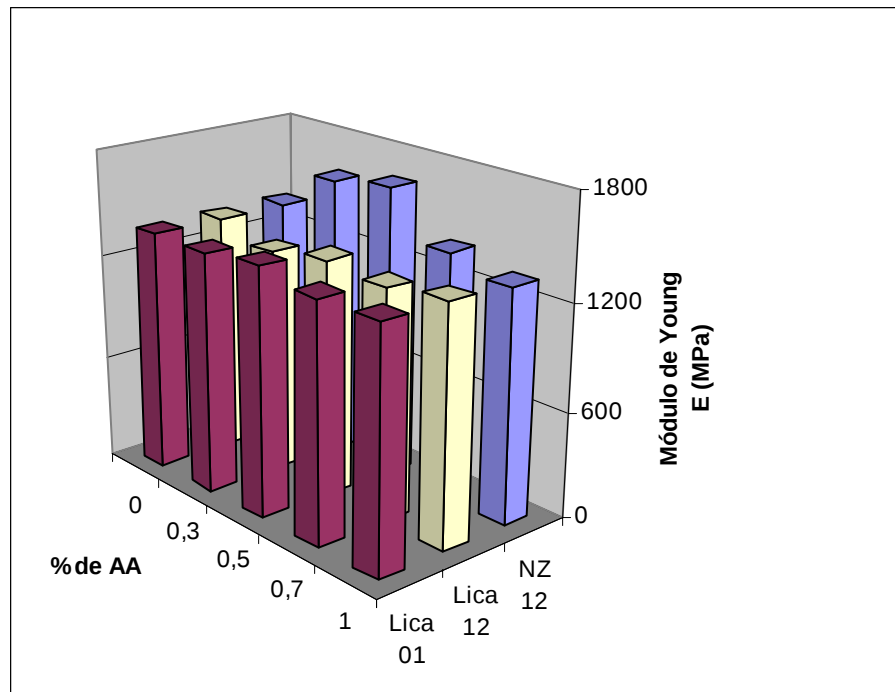


Figura 36. Módulo de Young de los compuestos acoplados.

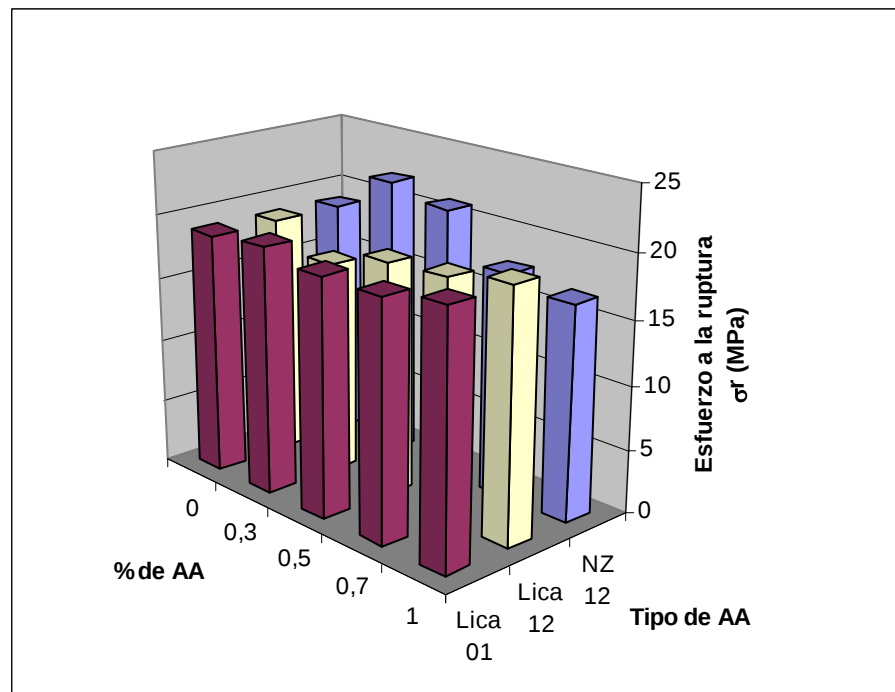


Figura 37. Esfuerzo a la ruptura de los compuestos acoplados.

La mejora del comportamiento mecánico del material acoplado con NZ12 está en concordancia con la información suministrada por el manual de referencia del producto. Éste recomienda el empleo del AA en sistemas de PEAD o PP cargados con minerales para mejorar su desempeño mecánico.

La Figura 38 muestra la deformación a la ruptura de los compuestos PEAD/HA acoplados. Se puede apreciar que este parámetro se comportó de manera diferente para cada tipo de agente empleado. Para los compuestos acoplados con Lica 12 y Lica 01 no se observan cambios significativos con el incremento del contenido de agente. Cabe destacar que las desviaciones estándar obtenidas para estos sistemas fueron elevadas (Anexos, Tabla B3) lo que indica heterogeneidad en el material.

Sin embargo, se esperaba que esta propiedad mejorara con la incorporación de la Lica 01 al sistema, ya que en el manual de referencia para mezclas de poliolefinas con cargas minerales (Kenrich) se reporta que este agente favorece particularmente la elongación a la ruptura.

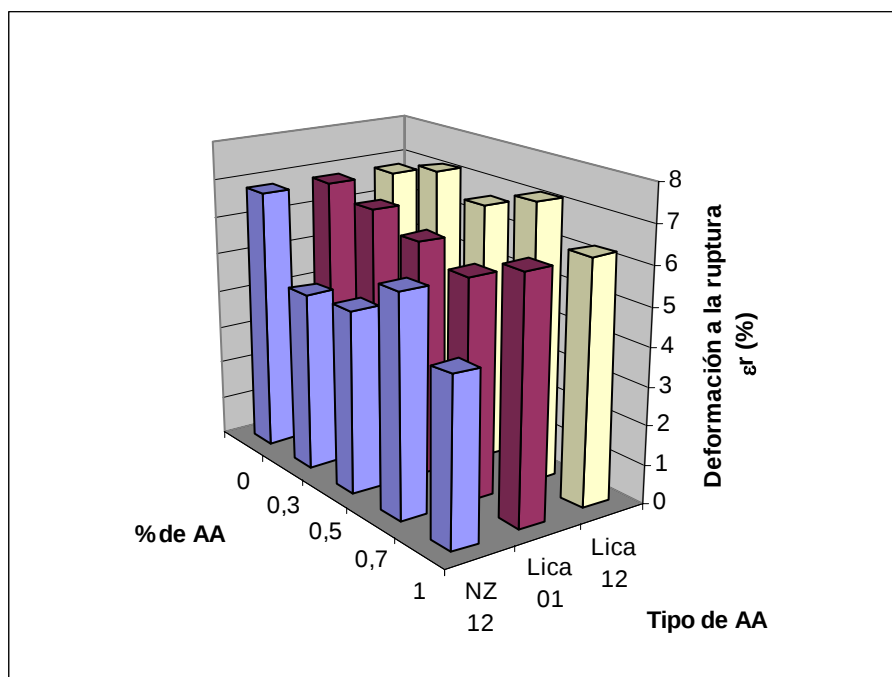


Figura 38. Deformación a la ruptura de los compuestos acoplados.

Cuando se usa el NZ12 se puede apreciar una disminución de la deformación a la ruptura con la inclusión del agente. Esto concuerda con el aumento del módulo y el esfuerzo a la ruptura reportados, como consecuencia del aumento en la rigidez del material. Es importante mencionar que la presencia de agentes de acoplamiento tampoco mejoro las propiedades mecánicas en el punto de fluencia, a pesar de que se esperaba que con la inclusión de éstos, mejorara la ductilidad de los compuestos.

A continuación en la Tabla 14 se presentan las propiedades térmicas de los compuestos acoplados.

Tabla 14. Propiedades térmicas de las mezclas acopladas.

	ΔH_f (J/g)			X (%)			T _c °C			T _f °C		
	NZ12	L 01	L 12	NZ12	L 01	L 12	NZ12	L 01	L 12	NZ12	L 01	L 12
0	184	184	184	63	63	63	113	113	113	126	126	126
0.3	174	176	186	59	60	63	112	113	113	128	126	126
0.5	185	166	165	63	57	56	112	113	113	126	126	126
0.7	184	179	162	63	61	55	112	112	113	126	128	126
1	160	166	165	54	57	56	112	112	113	127	127	126

Los agentes de acoplamiento no producen cambios significativos en las temperaturas de cristalización y de fusión de los compuestos PEAD/HA como se puede apreciar en la Tabla 14. Para los compuestos acoplados con NZ12 no se detectaron variaciones significativas en la cristalinidad con la excepción del compuesto acoplado con la máxima cantidad de agente. Esto concuerda con el detrimento del comportamiento mecánico descrito anteriormente. El exceso de AA puede impedir la formación de cristales del material. De igual manera para la Lica 01 no se apreciaron variaciones sustanciales. Para bajas concentraciones de Lica 12 el porcentaje de cristalización no varió de forma significativa. A concentraciones mayores que 0.3% de Lica 12 el porcentaje de cristalinidad disminuyó. Esto se puede deber a que, para esas concentraciones, el agente de acoplamiento está produciendo

un aumento en el tamaño de partícula y como consecuencia reduciendo la cristalinidad del material como es reportado por Minkova et al. (1993) para compuestos de PEAD cargados con polvos de tiza y mármol.

En la tabla 15 se reportan los resultados obtenidos mediante los análisis termogravimétricos.

Tabla 15. Propiedades termogravimétricas de mezclas PEAD/HA

	Ea(kJ/mol)			T _{id} °C		
	NZ12	Lica01	Lica12	NZ12	Lica01	Lica12
0	316	316	316	460	460	460
0.3	271	359	364	459	461	461
0.5	284	323	360	454	463	461
0.7	238	317	361	449	461	459
1	185	317	289	448	453	455

Se puede apreciar que la temperatura de inicio de descomposición no varió significativamente con la concentración de AA para ninguno de los agentes empleados en este estudio. Esto indica que la presencia de dichos promotores de adherencia tampoco influye sobre este parámetro y por lo cual se pudiera afirmar que la Ti depende de la naturaleza de la matriz polimérica únicamente. El NZ12 aminora la estabilidad térmica del material. A cambio, para los agentes de acoplamiento del tipo titanato se puede apreciar un aumento de esa propiedad.

De los resultados anteriores se puede concluir que el agente de acoplamiento más idóneo para mejorar las interacciones interfaciales es el NZ12, a pesar de que disminuye la estabilidad térmica del material, ya que es el único con el cual se registran variaciones en el desempeño mecánico. Las propiedades mecánicas demuestran que las concentraciones de 0,3 y 0,5% producen un cambio favorable en los compuestos y por lo tanto son las cantidades sugeridas para ser utilizadas en este tipo de material.

A continuación se presentan las micrografías de los compuestos acoplados con el NZ12 a concentraciones de 0,3; 0,5 y 0,7% y con Lica 01 a una concentración de 0,5%. Es de hacer notar que el compuesto acoplado con Lica12 a una concentración de 0,5% mostró un comportamiento morfológico similar al compuesto al compuesto PEAD/HA20ppc/Lica01/0,5%.

En la Figura 39 se presenta la micrografía del compuesto PEAD/HA con un contenido de carga de 20 ppc sin agente de acoplamiento obtenida por TEM. En ella se pueden distinguir aglomerados pequeños de carga y se distinguen los cristales de HA como aglomerados de mayor tamaño, lo cual indica heterogeneidad del material.

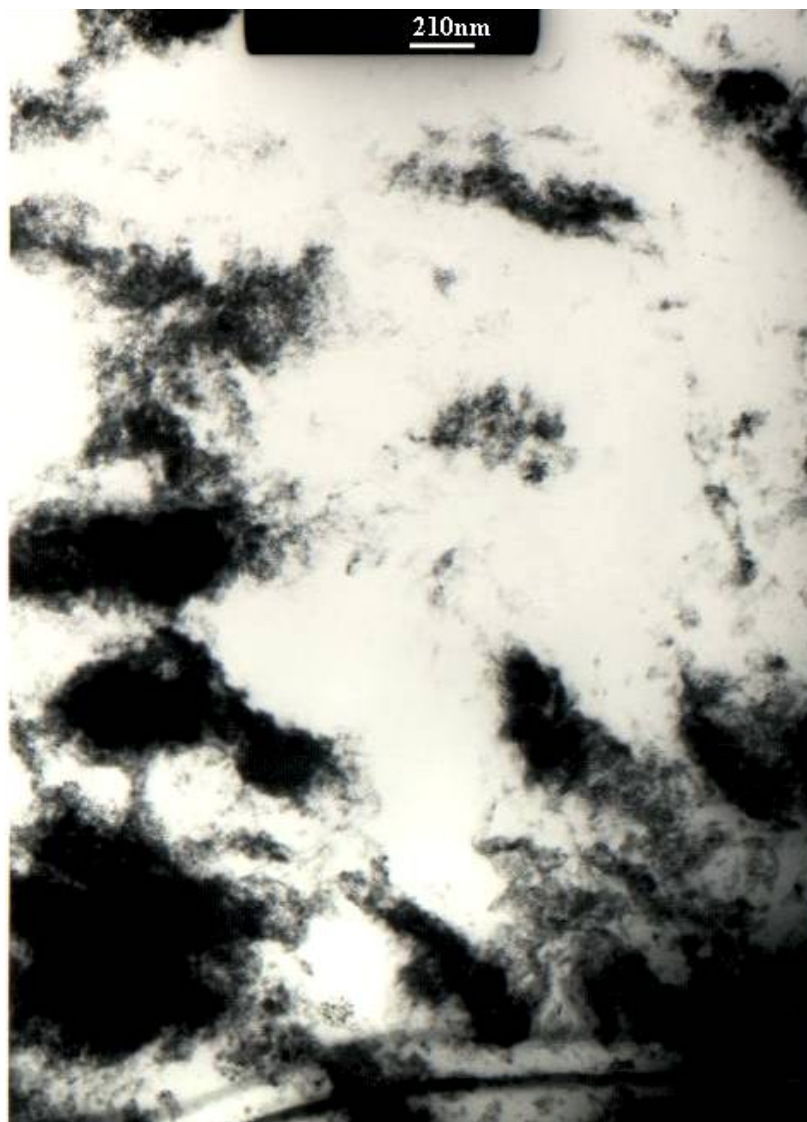


Figura 39. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20 ppc.

En las figuras 40 y 41, se presentan los análisis TEM realizados para los compuestos PEAD con 20 ppc de HA acoplados con NZ12 a concentraciones de 0,3 y 0,5 respectivamente. En las micrografías se pueden apreciar los cristales nanométricos de HA presentes en la matriz polimérica, mas pequeños en el material con 0,3% de AA que en el que tiene 0,5%, a pesar de seguir presentes zonas con aglomeraciones del material. Esto concuerda con los resultados de la caracterización mecánica de las mezclas que evidencian un aumento en su rigidez. Se esperaba que la morfología de ambos materiales fuera parecida debido a la similitud en

comportamiento mecánico pero se puede apreciar una mejor dispersión de carga para el compuesto con menor cantidad de agente. Sin embargo, se considera que la diferencia entre la morfología de ambos materiales no es lo suficientemente contundente como para considerar una concentración de agente mejor por encima de la otra, tomando en cuenta que la cantidad de muestra para los ensayos de TEM es muy pequeña y puede ser no representativa dependiendo de la heterogeneidad del material. No obstante, se seleccionó 0,5% de NZ12 como concentración ideal, debido a que se considera que 0,3% de AA puede ser muy poca cantidad de agente de acoplamiento para la preparación este material en gran escala.

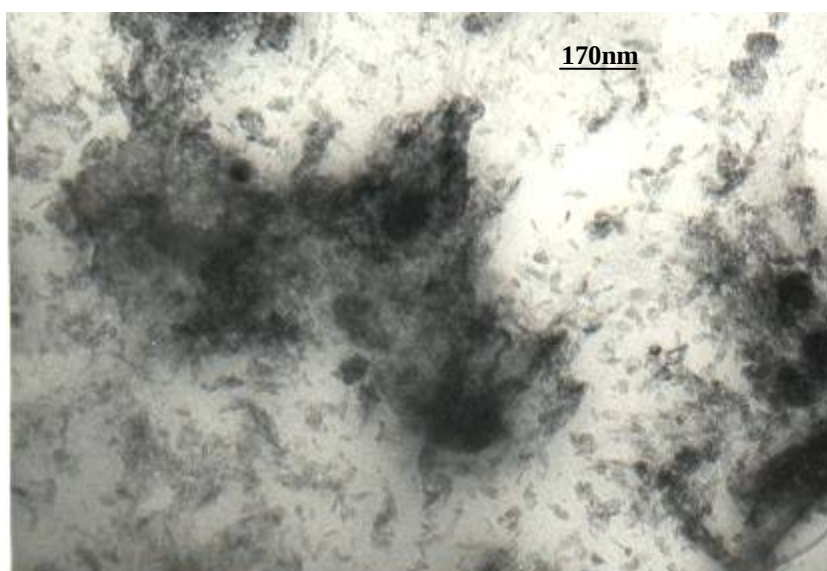


Figura 40. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20 ppc acoplados con NZ12 a una concentración de 0,3%.

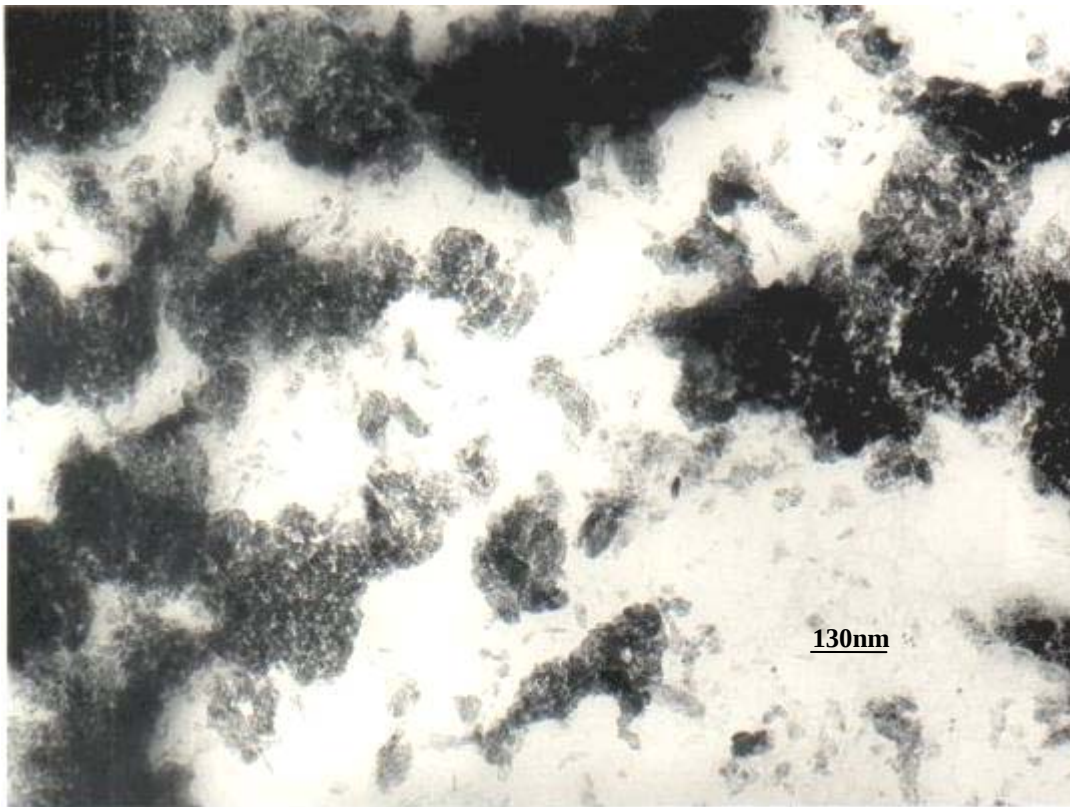


Figura 41 Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20ppc acoplados con NZ12 a una concentración de 0,5%.

La Figura 42 muestra la micrografía TEM para el compuesto acoplado con 0,7% de NZ12. Es apreciable la presencia de aglomerados de carga similares a los que se pueden observar para el compuesto sin AA, lo cual reafirma los resultados de los ensayos de tracción que no muestran variaciones algunas en las propiedades mecánicas para esta concentración de AA. De igual manera se puede ver en la Figura 43 que para el compuesto acoplado con 0,5% de Lica 01 la presencia de aglomerados de HA son similares a los presentes en el compuesto preparado sin agente.

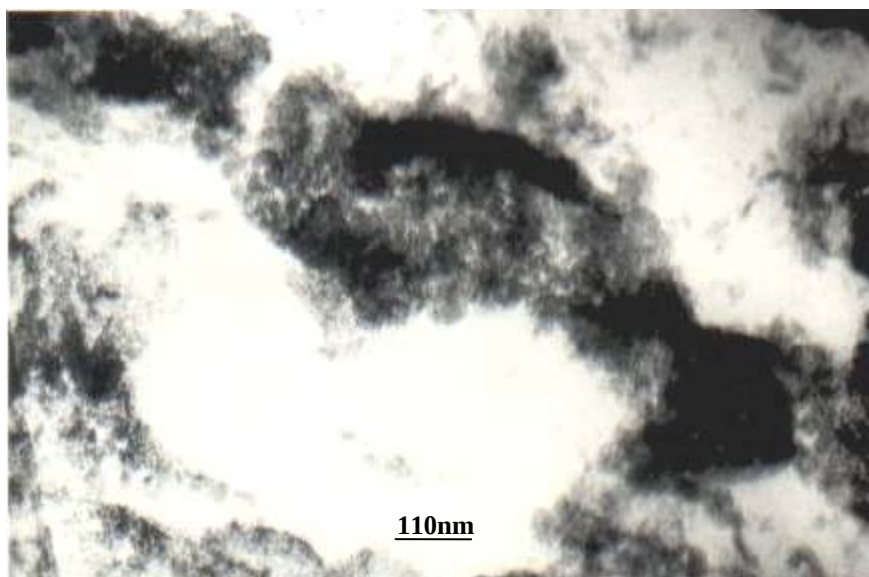


Figura 42. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20ppc acoplados con NZ12 a una concentración de 0,7%.

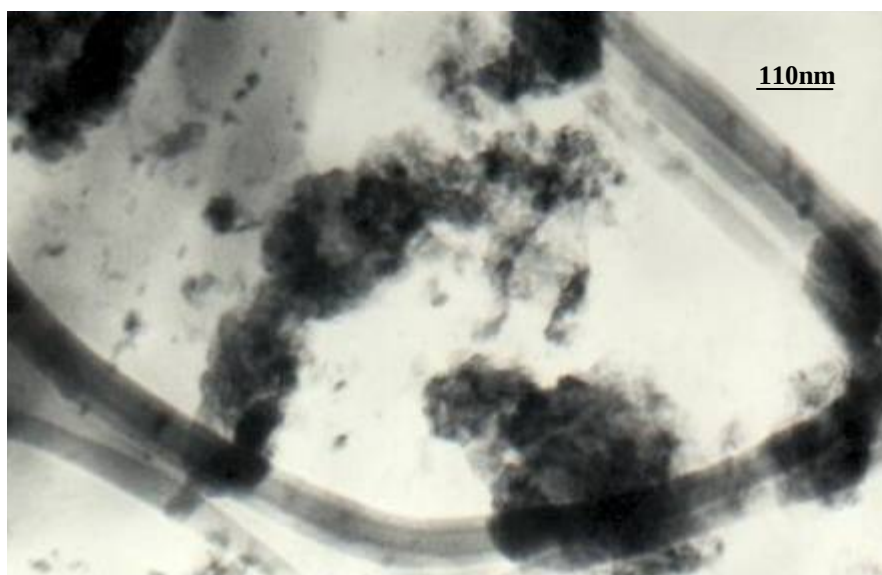


Figura 43. Micrografía de TEM de los compuestos PEAD/HA20ppc acoplados con Lica01 a una concentración de 0,5%.

Luego de haber seleccionado la concentración ideal de AA y el que muestra mejor comportamiento, se decidió realizar ensayos de reometría capilar para evaluar la procesabilidad de los compuestos acoplados. Los ensayos fueron realizados en los

compuestos con NZ12 a concentraciones de 0,3%, 0,5%, y 0,7% y en los compuestos con Lica01 y Lica12 a una concentración de 0,5% para evaluar el efecto del agente. Antes de analizar el efecto de los AA sobre las mezclas de polietileno con HA en el comportamiento reológico de las mezclas fue necesario estudiar antes el efecto de la carga en la curva reológica del material. Es por ello que antes de realizar los ensayos para los compuestos que contienen agente de acoplamiento se estudiaron los comportamientos del PEAD sin carga y el PEAD/HA20\ppc.

En la Tabla 16 se presentan los valores de índice de fluidez “n” y de la constante de proporcionalidad “K” de la ley de potencia para el PEAD con y sin carga. Se puede apreciar que los valores de K incrementan muy ligeramente y que el material mantiene su pseudoplasticidad con la inclusión de la carga.

Tabla 16. Valores de n y K de los compuestos con y sin carga

Material	N	K (Pa*s ⁿ)
PEAD solo	0,6180	3,6700
PEAD/HA20ppc	0,6687	3,6992

Las curvas reológicas de las mezclas de PEAD y PEAD/HA20 ppc se presentan a continuación en la Figura 44 en donde se confirma lo descrito anteriormente. Ambas curvas muestran un comportamiento pseudoplástico, es decir, una disminución de la viscosidad a medida que la velocidad de deformación aumenta y la tendencia de ambas es similar. Se aprecia en la figura, que la viscosidad del compuesto cargado es ligeramente mayor, lo cual concuerda con los resultados de IF presentados anteriormente. La inclusión de partículas de HA restringen el movimiento del polímero fundido haciéndolo más viscoso. Resultados similares fueron obtenidos por Joseph et. al. (2002) en compuestos de PEAD con HA preparados por extrusión.

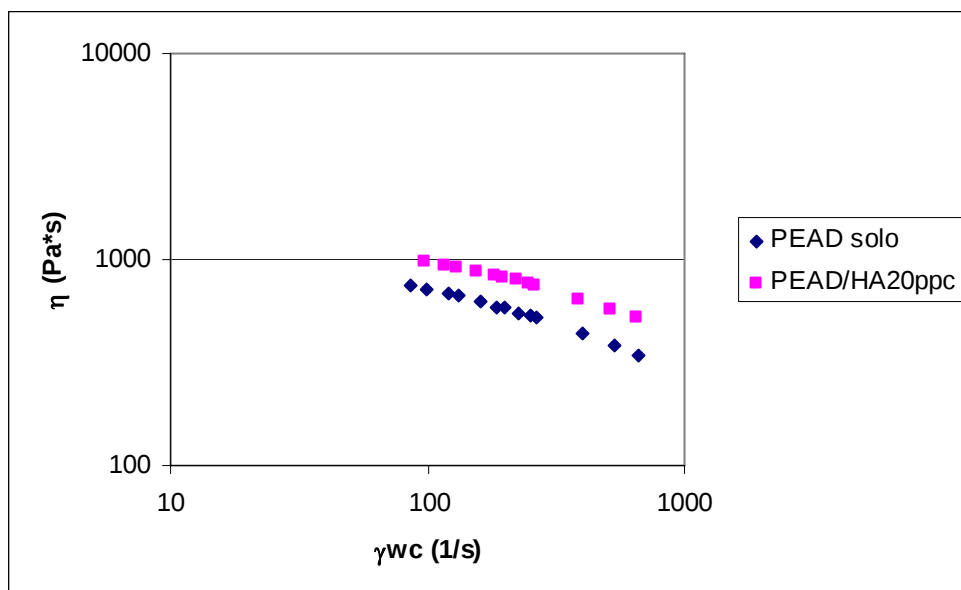


Figura 44. Curvas reológicas de los compuestos con y sin carga.

A continuación en la Tabla 17 se presentan los resultados obtenidos para los distintos agentes de acoplamiento a una misma concentración de la carga. En ella se muestran los parámetros de la ecuación de la ley de la potencia para el compuesto cargado sin AA y para los compuestos acoplados con los tres agentes de acoplamiento distintos para una concentración de 0,5%. Se puede observar que el compuesto mantiene su comportamiento pseudoplástico con la adición de los AA's.

Tabla 17. Valores de n y K de los compuestos PEAD/HA acopladas con distintos AA.

Material	n	K (Pa*s ⁿ)
PEAD/HA20ppc	0,6687	3,6992
NZ12 0.5%	0,6541	3,7606
Lica12 0.5%	0,6714	3,7235
Lica01 0.5%	0,6360	3,8105

En la Figura 45 se observa cómo las curvas reológicas de los compuestos acoplados y sin acoplar se superponen entre sí. Esto indica que la procesabilidad del material no se ve afectada por el uso de los distintos AA.

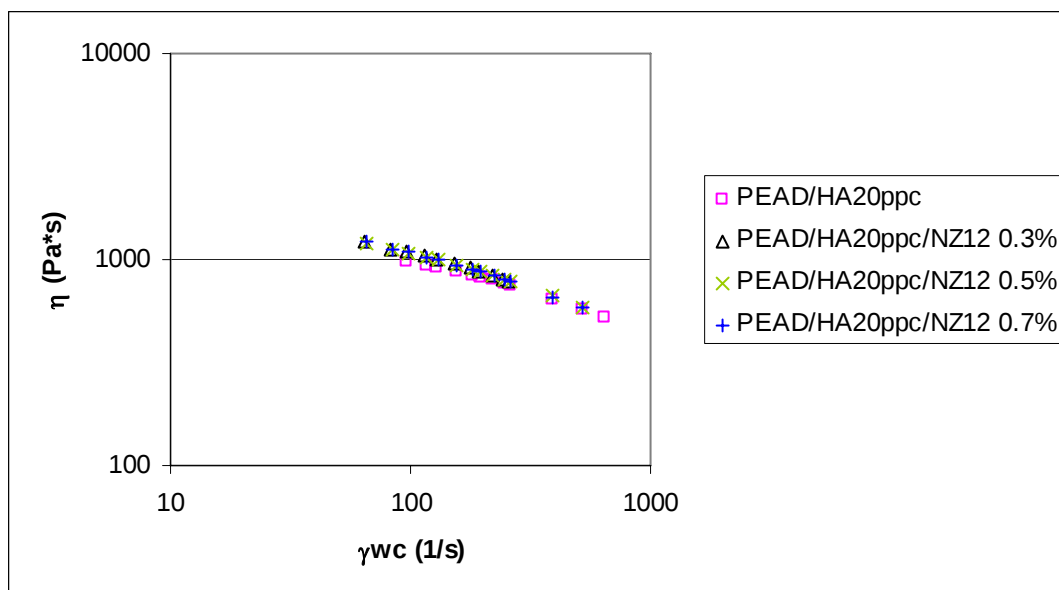


Figura 45. Curvas reológicas de los compuestos acoplados con distintos AA.

El efecto de la concentración de agente de acoplamiento fue estudiado exclusivamente para el NZ12 debido a que ese AA mostró un mejor comportamiento mecánico que los AA's del tipo titanato y fue seleccionado como el más adecuado para ser usado en compuestos PEAD/HA. Los valores de n y K presentados en la Tabla 18 evidencian que el cambio de concentración de NZ12 tampoco afecta de manera significativa la pseudoplasticidad de los compuestos PEAD/HA.

Tabla 18. Valores de n y K de los compuestos de mezclas PEAD/HA con y sin carga

Material	n	$K (Pa*s^n)$
PEAD solo	0,6180	3,6700
PEAD/HA20ppc	0,6687	3,6992
NZ12 0.3%	0,6903	3,6812
NZ12 0.5%	0,6541	3,7606
NZ12 0.7%	0,6519	3,765

En la Figura 46 se presentan las curvas reológicas para los compuestos PEAD/HA a distintas concentraciones de NZ12, las cuales se superponen, indicativo de que el agente de acoplamiento no está alterando el comportamiento reológico del material.

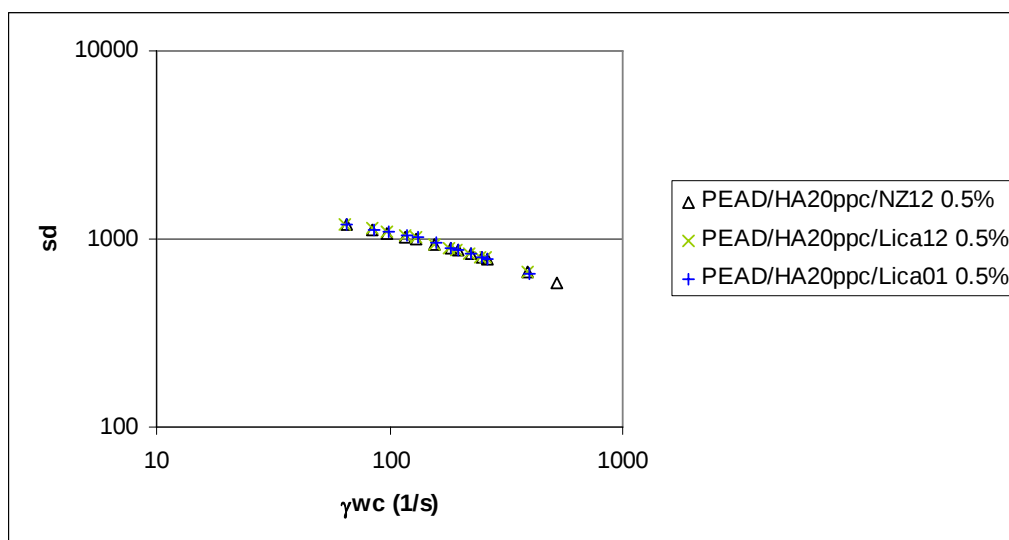


Figura 46. Curvas reológicas para los compuestos con y sin carga.

El estudio de reometría capilar permite concluir que la presencia de agente de acoplamiento no afecta de ninguna manera la procesabilidad de los compuestos PEAD/HA, ni variando la concentración ni el tipo de agente.

7 CONCLUSIONES

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

7.1 Optimización de las condiciones de mezclado

7.1.1 *Efecto de la velocidad de mezclado*

- La variación de la velocidad de mezclado no produjo cambios en el IF de los compuestos.
- En cuanto a las propiedades mecánicas, el módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura aumentaron con el aumento de la velocidad de mezclado como consecuencia de una mejora en la dispersión de la carga. Las demás propiedades no experimentaron variaciones significativas con la velocidad de mezclado.
- Los compuestos no presentaron punto de fluencia.
- Las propiedades térmicas y termodegradativas no sufrieron cambios sustanciales a medida que se eleva la velocidad de mezclado.
- El aumento de la velocidad de mezclado mejoró la dispersión de la carga en el PE, por lo cual la velocidad óptima de mezclado es 90 rpm.

7.1.2 Efecto de la temperatura de mezclado

- El IF del material no varió con la variación de la temperatura de mezclado.
- Las propiedades térmicas no se vieron afectadas de manera significativa con el efecto de la variación de temperatura de mezclado.
- La temperatura de inicio de descomposición no varió mientras que la energía de activación aumentó con la disminución de la temperatura de mezclado.
- La disminución de la temperatura de mezclado en 10°C mejoró de manera importante la dispersión de la carga, por lo cual fue seleccionada 160°C como temperatura óptima de mezclado

7.2 Determinación del porcentaje óptimo de mezclado

- La inclusión de la HA en la matriz polimérica produjo una disminución en el IF de los compuestos debido a que restringe el movimiento de la matriz fundida.
- Los compuestos PEAD/HA adquirieron mayor rigidez con la inclusión de la carga, reflejado en un aumento en el módulo de Young y en el esfuerzo a la ruptura.
- La inclusión de la carga también provoca una pérdida de la ductilidad del material apreciable en la fuerte disminución de la deformación a la ruptura.
- Las propiedades térmicas no varían significativamente con el incremento de la proporción de carga.
- La Tid no varía con la inclusión de la carga.
- El aumento del contenido de carga le proporciona mayor estabilidad térmica del material.
- El contenido óptimo de carga es de 20ppc, debido a que no existen diferencias sustanciales en las propiedades entre los materiales con este contenido de

carga y el máximo contenido de carga con la excepción del IF y le deformación a la ruptura que disminuyen significativamente con el incremento del contenido de HA. Se considera que el material adquiere una fragilidad no deseada y le resta procesabilidad.

7.3 Influencia de los agentes de acoplamiento en las propiedades de los compuestos PEAD/HA20 ppc

- Los distintos agentes de acoplamiento y la variación de la concentración de cada uno no afectaron de manera significativa la fluidez del material.
- Los agentes de acoplamiento no mejoran las propiedades mecánicas con la excepción del NZ 12 a concentraciones de 0,3 y 0,5%.
- Los compuestos acoplados no exhiben cambios significativos en las propiedades térmicas con la excepción de los compuestos con LICA 12, para los cuales a concentraciones mayores de 0,3% se puede apreciar una ligera disminución del porcentaje de cristalinidad.
- Los compuestos acoplados con NZ12 poseen una menor estabilidad térmica que el compuesto sin agente, mientras que los AA's del tipo titanato tienen una estabilidad mayor.
- Sólo se observaron cambios favorables en las propiedades de los compuestos PEAD/HA acoplados con NZ12 a concentraciones de 0,3 y 0,5%, por lo cual se considera el NZ12 como el mas apropiado entre los agentes estudiados para mejorar las interacciones interfaciales en compuestos PEAD/HA.

8 RECOMENDACIONES

A continuación son presentadas algunas recomendaciones que pueden servir de guía a futuros proyectos a realizar en el área de polímeros con aplicaciones biomédicas

- Los agentes de acoplamiento no deben ser usados a concentraciones por encima de 0,5%
- Se recomienda realizar pruebas in vitro e in vivo del material obtenido para evaluar su toxicidad y estudiar su posible aplicación como implante óseo.
- Se recomienda tratar químicamente el polímero con ácido acrílico u otro compuesto que aumente las acciones interfaciales entre el polímero y la carga.
- Debido a que los compuestos se prepararon para fines biomédicos, se recomienda irradiar los materiales acoplados con 0,3% de NZ12 a varias dosis de para estudiar la influencia de la radiación gamma sobre los compuestos acoplados.
- También pudiera proponerse el uso de PMMA cargado con HA para fines biomédicos, debido a la interacción favorable de dicho polímero con el organismo humano.

9 BIBLIOGRAFÍA

- Andrade, J.C.T ; Camilli, J.A. ; Kawachi, E.Y ; Bertran, C.A. “Behavior of dense and porous hydroxyapatite implantes and tissue response in rat femoral defects”. Journal of Biomedical Material Research. No 62. 2002. pp 30-36.
- Bartzac, Z; Argon , A.S; Cohen, R.E; Weinberg, M. “Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-densuty polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles.” Polymer No. 40. (1999). pp 2347-2365.
- Billmeyer, F. “Ciencia de los Polímeros”. Editorial Reverté, 3^a Edición Barcelona, España. (1980).
- Cataño, L. “Estudio del efecto de la radiación gamma sobre compuestos de polietileno de alta densidad y residuos marinos”. Trabajo especial de grado I, Universidad Central de Venezuela,Caracas. (2003).
- Chaco, V. P; Farris, R. J; Karasz, F. E. “Journal of Applied Polymer Science (1983). Vol. 28. pp. 2701-2713.
- Darby, R. “Viscoelatic fluids”. Marcel Dekker, Inc, New Cork (1981).
- Deb. S; Wang, M.; Tanner, K. E.; Bonfield, W. Hydroxyapatite-polyethylene composites: effect of grafting and surface treatment of hydroxyapatite”. Journal of Material Science: Materials in Medicine Vol 7. 1996. pp. 191-193
- Dupraz, A. M. P.; v.d. Meer, S. A. E.; De Wijn, J. R. “Biocompatibility screening of silane-treated hydroxyapatite powders, for use as filler in resorbable composites”. Journal of Materials Science: Matersals in Medicine Vol. 7. 1996. pp 731-738.
- Ganong, W. F. “Fisiología médica”. 17^o Edición, Editorial El manual moderno, México. (2000).
- Gil, J.; Gil, R; Melgosa, M. “Materiales para la Reparación y Sustitución Ósea. Factores de Crecimiento y Terapia Genética en Cirugía Ortopédica y Traumatología”. MAPFRE Medicina, Vol. 14, No 1. (2003). pp 51-65

- Gomes, M. E.; Reis, R. L.; Cunha, A. M.; Blitterswijk, C. A.; de Bruijn, J. D. "Cytocompatibility and response of osteoblastic-like cells to starch-based polymers: effect of several additives and processing conditions". *Biomaterials* Vol.22. 2001. pp 1911-1917.
- Guzmán, C.; Manzo, F. "Efecto de la radiación gamma sobre los materiales compuestos de PEAD con Hidroxiapatita". Trabajo especial de Grado I, Universidad Central de Venezuela, Caracas. (2003).
- Guyton, A. C. "Tratado de Fisiología Médica", 9ª Edición, Interamericana-McGraw Hill, México. (1997).
- Joseph, R.; McGregor, W.J; Martyn, M.T.; Tanner, K.E.; Coates, P.D. Bonfield, W. "Effect of Polymer Matrix on the Rheology of Hydroxyapatite-Filled Polyethylene Composites". *Polymer Engineering and Science*. Vol. 42 No.2 . (2002). pp 326-335.
- Joseph, R.; McGregor, W.J; Martyn, M.T.; Tanner, K.E.; Coates, P.D. "Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites" *Biomaterials* No 23 (2002). pp 4295-4302.
- Klee, D.; Höcker, H. "Polymers for Biomedical Applications: Improvement of the Interface Compatibility". *Advances in Polymer Science*. No 149. (1999). Pp 1-57.
- Liu, H.S.; Chin, T.S.; Lai, L.S.; Chiu, S.Y ; Chung, K.H. ; Chang, C.S.; Lui, M.T. "Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method". *Ceramics_Internacional* No.23 (1997). pp 19-25.
- Minkova, L; Maganini, P.L. "Crystallization behaviour and termal stability of HDPE filled during polymerization". *Polymer Degradation and Stability* (1993). No. 42. pp 107-115.
- Monte, S. J. "Manual de referencia Ken-React titanate, zirconate and aluminate coupling agents". *Bulletin K R* Marzo 1995.

- Morrison, R.; Boyd, R. “Química Orgánica”. Addison-Wesley Iberoamericana, SA 5ª Edición. México. (1990).
- 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.
- Pastorini, M.T ; Nunes, R.C.R. “ Mica as Filler for ABS/Polycarbonate Blends”. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 74. 1999. pp 1361-1365.
- Ramos, M. “Caracterización reológica, térmica, espectroscópica y morfológica de mezclas PP y SBS vulcanizadas estáticamente y sin vulcanizar”. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas. (2001).
- Rosales, C. “Seminario Técnico: Introducción al Comportamiento Reológico de Polímeros” Universidad Simón Bolívar. Sartenejal. Venezuela. (1994).
- Rothon, R.N. “Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterization”. Advances in Polymer Science. Vol. 139. 1999. pp 67-107.
- Sousa, R. A.; Reis, R. L.; Cunha, A. M.; Bevis, M. J. “Structure Development and Intefacial Interactions in High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite (HDPE/HA) Composites Molded with Preferred Orientation”. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 86. 2002. pp 2874-2886.
- Sousa, R.A.; Reis, R.L.; Cunha, R.L.; Bevis, M.J. “Coupling of HDPE/hydroxyapatite composites by silane-based methodologies”. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. Vol. 14. 2003. pp 475-487.
- Tanner, K. E; Downes, R. N.; Bonfield, W. “Clinical applications of hydroxyapatite reinforced materials”. British Ceramic Transactions Vol. 93. No 3. 1993. pp 104-107.
- Tema de divulgación “Aditivos para plásticos”. Revista de Plásticos Modernos, No471 Septiembre 1995.

- Vaz, C. M.; Reis, R. L.; Cunha, A. M. "Use of coupling agents to enhance the interfacial interactions in starch-EVOH/hydroxyapatite composites" *Biomaterials* No.23. 2002. pp 629-635.
- Wade, L. "Química Orgánica". Segunda edición. Prentice-Hall Hispanoamericana. México. (1993).
- Wang, M.; Porter, D; Bonfield, W. "Processing, characterization, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites". *British Ceramic Transactions* (1994). Vol. 93, No 3. pp 91-95.
- Wang, M.; Bonfield, W. "Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites structure and properties". *Biomaterials* No. 22. 2001. pp 1311-1320.
- Wang, M.; Joseph, R.; Bonfield, W. "Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology", *Biomaterials* No 19. 1998. pp 2357-2366.
- William, G. "Medical grade hydroxyapatite: state of the art". *British Ceramic Transactions*. Vol. 95. No 5.1996. pp 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."Biodegradation of polyolefins in biomedical applications" *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 38 (4). (1999). pp 621-646.