

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA SOBRE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE PEAD CON HIDROXIAPATITA.

Tutores:

Dra. Carmen Albano (UCV)

Dr. Arquímedes Karam (IVIC)

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de Ingeniero Químico
por las Brs. Carolina del V. Guzmán-García M.
y Fabiana Y. Manzo C.

Caracas, octubre de 2003

Guzmán-García M., Carolina - Manzo C., Fabiana

**EFFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA SOBRE LOS MATERIALES
COMPUESTOS DE PEAD CON HIDROXIAPATITA.**

Tutores Académicos: Dr. Carmen Albano, Dr. Arquímedes Karam.

Tesis. Caracas, U.C.V., Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Año
2003, 131 p.

Palabras Claves: Polietileno, hidroxiapatita, compuestos, irradiación, caracterización.

Resumen. El presente trabajo de investigación estudia el efecto de la radiación gamma sobre los materiales compuestos de polietileno de alta densidad con hidroxiapatita. Se quiere determinar la proporción óptima de la carga y de irradiación para los compuestos. En la metodología experimental se sintetizó hidroxiapatita vía precipitación. Los compuestos se prepararon en solución con polietileno comercial, usando decalina como solvente. Fueron irradiados con una fuente de cobalto 60. Se caracterizaron usando espectroscopía de infrarrojo, ensayos mecánicos, reológicos, térmicos y termodegradativos, seleccionando el compuesto con 20% de carga, y 25kGy de irradiación como combinación óptima. A éste se le realizaron ensayos de flexión y reometría capilar. La dilución del polietileno produjo un leve entrecruzamiento. La carga y la irradiación modificaron la dureza y la fluidez de los compuestos, se producen cristales de menores tamaños e imperfectos, consecuencia de la reestructuración molecular de las cadenas poliméricas. Además, se observó poca adhesión entre las fases.

SUMARIO

El presente trabajo de investigación estudia el efecto de la radiación gamma sobre los materiales compuestos de polietileno de alta densidad (PEAD) con hidroxiapatita (HA), con la perspectiva de ser utilizados como posible material de implante, debido a que ambos materiales conforman una combinación orgánica-mineral muy semejante a la estructura ósea del cuerpo humano.

En la metodología experimental se sintetizó hidroxiapatita por el método de precipitación a partir de soluciones acuosas de fosfato de amonio dibásico e hidróxido de calcio. Los compuestos se prepararon a partir de mezclas en solución con polietileno comercial, usando decalina como solvente, y porcentajes de carga de 10, 20 y 30. Fueron irradiados con una fuente de cobalto 60 a tres dosis (25, 50 y 100kGy) a una velocidad entre 4 y 5kGy para observar cambios en las propiedades y la interfase polímero-carga.

Los compuestos se caracterizaron usando la espectroscopia de infrarrojo, ensayos mecánicos, reológicos, térmicos y termodegradativos, seleccionando el compuesto con 20% de carga y 25kGy de irradiación como la combinación óptima. Adicionalmente, al compuesto óptimo se le realizaron ensayos de flexión y reometría capilar.

Los espectros infrarrojos para el polietileno comercial y el procesado en decalina no mostraron diferencias representativas; sin embargo, la irradiación si produjo cambios alrededor de los 1700 y 900cm⁻¹, que indican degradación y entrecruzamiento y/o ramificación, respectivamente.

La fluidez del polietileno disminuyó con la adición de la carga como consecuencia de la reducción de la matriz polimérica y la resistencia que ofrece el material cerámico a fluir. Con la irradiación, la fluidez del polietileno comercial descendió hasta no fluir, mientras que para el polietileno procesado la fluidez aumentó. Este comportamiento se le atribuye a restos de solvente ocluido en la

matriz polimérica que impide que los radicales reaccionen entre si y se produzca ruptura e cadena. El comportamiento para los compuestos es semejante al del polietileno procesado bajo irradiación.

En los compuestos, un incremento en la fracción de hidroxiapatita produjo un incremento en el módulo de Young con una reducción de la deformación a la fractura sin la formación cuello, ya que el compuesto se torna rígido por la restricción en la movilidad molecular del polímero por la hidroxiapatita. La irradiación dio como resultado un incremento en el módulo de Young, especialmente a 25kGy, por la generación de radicales que da origen a reacciones de entrecruzamiento y/o degradación, producto de un reordenamiento estructural de las cadenas poliméricas.

La temperatura de cristalización aumentó ligeramente con la carga y disminuyó con la dosis de irradiación. Mientras que la temperatura de fusión disminuyó con la carga y ligeramente con el incremento en la dosis. Por otro lado, la cristalinidad disminuyó con el aumento de la carga y levemente con la dosis de irradiación. Este comportamiento implica la formación de cristales imperfectos y de pequeño tamaño que funden sin importar la cantidad de núcleos presentes como consecuencia del reordenamiento de los cristales, producto de la irradiación.

La temperatura de descomposición de los compuestos aumentó con la carga y disminuyó a partir de 25kGy, mejorando la estabilidad térmica. La energía de activación es directamente proporcional a estos valores.

La reología del compuesto al 20% verificó que la viscosidad aumenta con la adición de carga y con la velocidad de deformación. Para el ensayo de flexión se obtuvieron valores superiores a los obtenidos en la resistencia por tracción. Esto puede deberse a que en los polímeros no existe flexión pura dado el carácter viscoelástico de los materiales.

El material obtenido puede funcionar en aplicaciones maxilo-facial para restaurar fracturas de la cuenca ocular, sustituto de prótesis ossicular y partes de la mandíbula o pómulos, que no estén sometidos a grandes tensiones.

Una de las recomendaciones más importantes es la utilización de aditivos o agentes de acoplamiento que modifiquen la región interfacial entre la carga y la matriz para proporcionar una unión mejorada entre ambas.

LISTA DE ABREVIATURAS:

ATG: análisis termogravimétrico.

CDB: Calorimetría diferencial de barrido.

FT-IR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

HA: Hidroxiapatita.

IF: Índice de fluidez [g/10min].

PE: Polietileno.

PEAD: Polietileno de alta densidad.

PE_{CD}: Polietileno diluido en decalina.

PE_{SD}: Polietileno sin diluir en decalina.

PE/HA: Compuestos formados por polietileno e hidroxiapatita.

PE/HA_{10-0, 25, 50 ó 100}: Compuesto formado por polietileno y 10% en peso de hidroxiapatita sin irradiar, irradiado a 25, 50 ó 100kGy, respectivamente.

PE/HA_{20-0, 25, 50 ó 100}: Compuesto formado por polietileno y 20% en peso de hidroxiapatita sin irradiar, irradiado a 25, 50 ó 100kGy, respectivamente.

PE/HA_{30-0, 25, 50 ó 100}: Compuesto formado por polietileno y 30% en peso de hidroxiapatita sin irradiar, irradiado a 25, 50 ó 100kGy, respectivamente.

Rayos γ : rayos gamma.

T_c: Temperatura de cristalización [°C].

T_i: Temperatura de inicio de la descomposición [°C].

T_m: temperatura de fusión [°C].

ΔH_f : entalpía de fusión [kJ/mol].

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GENERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. BIOMATERIALES	5
4.2. TÉJIDO ÓSEO	8
4.3. PRINCIPALES PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL HUESO	9
4.4. POLÍMEROS	10
4.4.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL POLIETILENO	12
4.5. MATERIALES COMPUESTOS	13
4.6. QUÍMICA DE RADIACIONES	16
4.7. EFECTOS GENERALES DE LA RADIACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS.	17
4.8. HIDROXIAPATITA	19
4.8.1 SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA	21
4.9. PROPIEDADES MECÁNICAS	21
4.9.1. RESISTENCIA	22
4.9.2. ELONGACIÓN	22
4.9.3. MÓDULO DE YOUNG	23
4.10. PROPIEDADES TÉRMICAS	26
4.10.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)	26
4.10.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)	27
4.11. REOLOGÍA	28

4.11.1. REOMETRÍA	29
4.11.2. CURVA REOLÓGICA	30
4.11.3. CORRECCIONES A EMPLEAR EN UN REÓMETRO CAPILAR	32
4.11.4. MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF) MEDIANTE UN PLASTÓMETRO	34
5. ANTECEDENTES	36
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
6.1. MATERIALES	43
6.1.1. POLÍMERO	43
6.1.2. SOLVENTES	43
6.1.3. REACTIVOS	43
6.2. EQUIPOS	44
6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	45
6.3.1. SÍNTESIS DE LA HIDROXIAPATITA	45
6.3.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS EN SOLUCIÓN DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD CON HIDROXIAPATITA	46
6.4. CARACTERIZACIÓN DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD	47
6.4.1. IRRADIACIÓN GAMMA	47
6.4.2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRAS PARA INFRARROJO	47
6.4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)	49
6.4.4. ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)	50
6.4.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	50
6.4.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	52
6.4.7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	53
6.4.8. REOMETRÍA CAPILAR	54
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA	56
7.2. COMPARACIÓN ENTRE LOS COMPORTAMIENTOS DEL POLIETILENO SIN Y CON DECALINA	58
• ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)	58
• REOLOGÍA	59

• PROPIEDADES MECÁNICAS	60
• PROPIEDADES TÉRMICAS	62
• ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	65
7.3. EFECTO DE LA IRRADIACIÓN EN LOS POLIETILENOS	67
• ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FT-IR)	68
• REOLOGÍA	70
7.4. EFECTO DE LA IRRADIACIÓN SOBRE LOS COMPUESTOS	72
• REOLOGÍA	72
• PROPIEDADES MECÁNICAS	74
• PROPIEDADES TÉRMICAS	81
• ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)	88
• REOLOGÍA	90
• FLEXIÓN	92
8. CONCLUSIONES	94
9. RECOMENDACIONES	97
10. BIBLIOGRAFÍA	98
APÉNDICE A: CARACTERIZACIÓN HIDROXIAPATITA	105
APÉNDICE B: PROPIEDADES MECÁNICAS	107
APÉNDICE C: PROPIEDADES TÉRMICAS	112
APÉNDICE D: PROPIEDADES TERMOGRAVIMÉTRICAS	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Estructura del Polietileno	12
Figura N° 2: Curva esfuerzo-deformación	23
Figura N° 3: Curva esfuerzo-deformación para plásticos flexibles	24
Figura N° 4: Principales procesos observados en una CDB	27
Figura N° 5: Termograma típico de un estudio termogravimétrico.....	28
Figura N° 6: Geometría del Reómetro Capilar	29
Figura N° 7: Corrección de Bagley	33
Figura N° 8: Esquema de un plastómetro	35
Figura N° 9: Prensa hidráulica de moldeo marca Carver, modelo C.....	48
Figura N° 10: Prensa hidráulica marca Perkin-Elmer.....	49
Figura N° 11: Espectrómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet, modelo Magna-IR 560.....	50
Figura N° 12: Máquina para el Índice de fluidez, marca Ray – Ran Advanced Melt Flow System.	51
Figura N° 13: Ensayo de tracción de una probeta de polietileno.....	52
Figura N° 14: Calorímetro diferencial de barrido, marca Mettler Toledo, modelo DSC821.....	53
Figura N° 15: Analizador termogravimétrico TGA/STDA851 modelo Star System.....	54
Figura N° 16: Reómetro capilar marca Göttfert, modelo Reograph 2000.....	55
Figura N° 17: Espectro Infrarrojo de hidroxiapatita	57
Figura N° 18: Espectro Infrarrojo de la hidroxiapatita irradiada a diferentes dosis	57
Figura N° 19: Espectroscopía de Infrarrojo para el PE _{SD} y PE _{CD}	59
Figura N° 20: Exotermas del PE _{SD} y PE _{CD} sin irradiar.....	63
Figura N° 21: Endotermas del PE _{SD} y PE _{CD} sin irradiar.....	63
Figura N° 22 PE _{SD} irradiado a diferentes dosis	67
Figura N° 23: Espectros de infrarrojo del PE _{SD} irradiado.....	68
Figura N° 24: Ampliación de la zona de 900cm ⁻¹ de los IR del PE _{SD} irradiados. 69	

Figura N° 25: Espectros de infrarrojo del PE _{CD} irradiado.	69
Figura N° 26: Ampliación de la zona de 1700cm ⁻¹ de los IR del PE _{CD} irradiado.	70
Figura N° 27: Índice de fluidez de los PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.	71
Figura N° 28: PE _{SD} irradiado a 100kGy.	71
Figura N° 29: Índice de fluidez de los compuestos irradiados.	73
Figura N° 30: Módulo de Young (M) de los compuestos irradiados.	75
Figura N° 31: Tensión en el punto de ruptura (σ_r) de los compuestos irradiados.	77
Figura N° 32: Deformación en el punto de ruptura (ξ_r) de los compuestos PE/HA irradiados.	79
Figura N° 33: Tenacidad de los compuestos PE/HA irradiados.	80
Figura N° 34: Exotermas del PE _{CD} y los compuestos PE/HA	81
Figura N° 35: Endotermas del PE _{CD} y los compuestos PE/HA	82
Figura N° 36: Exotermas del PE _{CD} irradiados.	82
Figura N° 37: Endotermas del PE _{CD} irradiado	83
Figura N° 38: Porcentaje de cristalinidad de los compuestos según la dosis de irradiación	87
Figura N° 39: Viscosidad del compuesto a la carga y dosis óptima	91
Figura N° 40: Difracción de rayos X de la hidroxiapatita sin irradiar e irradiada a una dosis de 100kGy	105
Figura N° 41: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X del calcio de la hidroxiapatita irradiada	105
Figura N° 42: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X del fósforo de la hidroxiapatita irradiada	106
Figura N° 43: Módulo de Young (M) de PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.	107
Figura N° 44: Resistencia a la fluencia (σ_y) de PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.	107
Figura N° 45: Deformación en la fluencia (ξ_y) de PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.	108
Figura N° 46: Resistencia en el punto de ruptura (σ_r) de PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.	108
Figura N° 47: Elongación en el punto de ruptura (ξ_r) de PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.	109

Figura N° 48: Tenacidad de PE _{SD} y PE _{CD} irradiados.....	109
Figura N° 49: Curva de la carga en función del desplazamiento del polietileno diluido en decalina	110
Figura N° 50: Curva de la carga en función del desplazamiento de los compuestos irradiados a 25kGy	110
Figura N° 51: Ampliación de la grafica de la deformación en el punto de ruptura para los compuestos PE/HA.....	111
Figura N° 52: Exotermas del polietileno sin diluir para cada dosis de irradiación	112
Figura N° 53: Endotermas del polietileno original para cada dosis de irradiación	112
Figura N° 54: Exotermas de los compuestos irradiados a 25kGy.....	113
Figura N° 55: Endotermas de los compuestos irradiados a 25kGy.....	113
Figura N° 56: Exotermas del compuesto PE/HA ₂₀ para cada dosis de irradiación	114
Figura N° 57: Endotermas del compuesto PE/HA ₂₀ en cada dosis de irradiación	114
Figura N° 58: Termogramas de los polietilenos sin irradiar.....	116
Figura N° 59: Termogramas de los compuestos sin irradiar.....	116
Figura N° 60: Temogramas del polietileno sin diluir a diferentes dosis de irradiación	117
Figura N° 61: Temogramas del polietileno diluido a diferentes dosis de irradiación	117
Figura N° 62: Termogramas del compuesto PE/HA ₂₀ a las diferentes dosis de irradiación	118
Figura N° 63: Termogramas de los compuestos PE/HA irradiados a 25kGy.....	118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Comparación de algunas propiedades mecánicas de materiales usados como implantes, con las del hueso cortical [Bonfield, 1988].	10
Tabla 2: Propiedades de HA grado médico.	20
Tabla 3: Índice de fluidez de PE _{SD} y PE _{CD} sin irradiar	60
Tabla 4: Propiedades mecánicas del PE _{SD} y PE _{CD} sin irradiar	61
Tabla 5: Propiedades térmicas del PE _{SD} y PE _{CD} sin irradiar.	65
Tabla 6: Propiedades termodegradativas del PE _{SD} y PE _{CD} sin irradiar.	66
Tabla 7: Temperatura de cristalización para los compuestos a diferentes dosis de irradiación	83
Tabla 8: Temperatura de fusión para los compuestos a diferentes dosis de irradiación	85
Tabla 9: Temperatura de descomposición de los compuestos irradiados	89
Tabla 10: Energía de activación para los compuestos a diferentes dosis de irradiación	90
Tabla 11: Índice de fluidez para la ley de potencia.	92
Tabla 12: Propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de flexión de la mezcla óptima con respecto al PE _{CD}	93
Tabla 13: Entalpía de fusión de los compuestos a diferentes dosis de irradiación	115

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la hidroxiapatita (HA) y materiales cerámicos similares, como el fosfato de calcio han sido ampliamente usados como materiales para implantes, siendo similares en composición y de alta biocompatibilidad con el hueso natural.

Muchos años de experiencia han demostrado que los homopolímeros como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son prácticamente inertes en el cuerpo y exhiben una mínima interacción química con el tejido adyacente.

Sin embargo, un solo tipo de material no puede llenar todos los requerimientos para una aplicación específica, ya que los cuerpos vivos son muy conservativos y tratan de remover los implantes, generando rechazo o produciendo la degradación de los mismos mediante un proceso de encapsulación [Parra, 2002].

Gracias al entendimiento de la interacción entre implantes y tejido natural se han desarrollado compuestos a base de polímeros con nanopartículas, representando una nueva clase de materiales, los cuales constituyen uno de los principales objetivos de interés en los últimos años, tanto a nivel científico como tecnológico [Brown, 1999].

Con este proyecto se pretende desarrollar un material en que se alcance la unión entre los dos sistemas fundamentales del comportamiento mecánico de los huesos, el colágeno y el depósito mineral de HA.

Actualmente, el creciente desarrollo ha generado la necesidad de crear nuevos productos con propiedades especiales que sean competitivos en el mercado. Los trabajos sobre compuestos de polímeros con hidroxiapatita son escasos en nuestro país, por lo cual la realización de este trabajo pretende estudiar las propiedades de compuestos poliméricos formados por Polietileno de alta densidad (PEAD) e Hidroxiapatita como carga con la finalidad de probar su efectividad como biomateriales.

Para ello se sintetizará la hidroxiapatita por el método de precipitación, luego será mezclada en solución con el polietileno para finalmente caracterizar los compuestos con diferentes concentraciones de carga, observando el efecto de la irradiación sobre las mezclas mencionadas.

2. OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos generales y específicos a ser alcanzados en la realización del presente trabajo:

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia de la radiación gamma sobre los compuestos a base de polietileno de alta densidad (PEAD) con hidroxiapatita obtenidos a través de mezclas en solución.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Sintetizar hidroxiapatita (HA) por el método de precipitación.
- ◆ Irradiar la HA a diferentes dosis, y seleccionar aquella que produzca cambios en la superficie del material sin que afecte su utilidad.
- ◆ Optimizar el proceso de mezclado de polietileno de alta densidad con hidroxiapatita a diferentes concentraciones.
- ◆ Irradiación de los compuestos PEAD/HA a diferentes dosis.
- ◆ Caracterizar y evaluar el polietileno solo, así como también los compuestos PEAD/HA, para determinar las propiedades reológicas, mecánicas y térmicas; adicionalmente, realizar estudios termogravimétricos.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La hidroxiapatita es un material biológicamente activo, pero frágil, el cual se ha usado en numerosas aplicaciones en el área médica, por ejemplo, en implantes de ortopedia, entre otras. Adicionalmente, debido a las propiedades de la hidroxiapatita, uno de los sistemas compuestos más prometedores es el representado por el híbrido de una base polimérica (orgánica) y la HA (cerámica) como carga, debido a sus posibles aplicaciones en el ámbito de la biomedicina.

Actualmente, el creciente desarrollo ha generado la necesidad de crear nuevos productos con propiedades especiales que sean competitivos en el mercado. Los trabajos sobre compuestos de polímeros con hidroxiapatita son escasos en nuestro país, por lo cual la realización de este trabajo pretende estudiar las propiedades de compuestos poliméricos formados por Polietileno de alta densidad (PEAD) e Hidroxiapatita como carga con la finalidad de probar su efectividad como biomateriales.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presentan definiciones básicas de interés con la finalidad de sustentar el objetivo de estudio planteado.

4.1. BIOMATERIALES

El término biomaterial comprende todos los materiales naturales o sintéticos que son utilizados en aplicaciones médicas y que van a interactuar con los sistemas vivos, sobre todo en usos intracorporales o también con otros sistemas desarrollados para usos extracorporales. Los biomateriales están diseñados para reemplazar total o parcialmente una estructura viviente o para formar parte de un dispositivo biónico que ejecuta, aumenta o refuerza una función natural. Por lo tanto para ser empleado como tal, el material en cuestión debe ser biocompatible.

Biocompatibilidad

Es una propiedad que hace referencia al grado de aceptación que puede tener el cuerpo humano ante la presencia de un objeto extraño. Por lo tanto, un biomaterial debe cumplir con las siguientes condiciones:

- a. Poseer propiedades físicas, químicas y mecánicas adecuadas al uso que se le quiera dar.
- b. Funcionar sin producir la mínima reacción adversa a los órganos del cuerpo humano es decir:
 - Debe ser químicamente inerte.

- Presentar una estructura física deseable.
- Sufrir la mínima degradación mecánica y ambiental.
- Ofrecer propiedades mecánicas satisfactorias en tensión, compresión y fatiga.
- Ser fácilmente procesables por los métodos de manufactura convencionales.
- No deben ser tóxicos ni cancerígenos.
- Esterilizables, sin que sufran alteraciones en su forma o propiedades.
- No deben provocar reacciones inflamatorias ni alterar los fluidos biológicos [Albert, 1997].

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

Además, debe tomarse en cuenta para seleccionar el biomaterial que éste debe mantener la fractura u osteotomía fija y estable el tiempo necesario para que el organismo forme el callo de consolidación. Posteriormente, debe reabsorberse o degradarse hasta convertirse en agua y dióxido de carbono y el sitio donde físicamente se encontraba este material se va llenando de hueso nuevo hasta el

punto que luego de haberse degradado es casi imposible ver radiológica e histológicamente alguna señal de material utilizado.

Implantes

Son biomateriales que se colocan en el cuerpo para el refuerzo mecánico de algún órgano o para ayudar en la curación mediante mecanismos de reparación biológicos. Cuando se colocan materiales de sustitución en el cuerpo humano, el tejido reacciona hacia ellos de muchas maneras dependiendo del tipo de material. En general los biomateriales están divididos en categorías, según sea la respuesta que provocan en el miembro que los recibe:

a. Inertes

Los materiales inertes, tales como el titanio y sus aleaciones, el polietileno de alta densidad, entre otros polímeros y la alúmina cristalina, son casi químicamente inertes en el cuerpo y exhiben una mínima interacción con el tejido adyacente. El enlace de este tipo de materiales con los tejidos del cuerpo se da gracias al crecimiento de éstos en las irregularidades de la superficie del implante.

b. Reabsorbibles

Son materiales que están diseñados para ser reemplazados lentamente por los tejidos óseos dando lugar a la formación de hueso nuevo, pueden ser naturales o sintéticos. Entre los sintéticos está el fosfato tricálcico, la hidroxiapatita, y el ácido poliglicólico.

El factor determinante en el proceso de reabsorción es la porosidad del material implantado, el cual va a permitir el crecimiento y la proliferación de tejido vascularizado en el interior de su estructura.

En el caso contrario, son ejemplos de materiales no reabsorbibles los copolímeros y los polímeros reforzados; estos últimos se destacan por unir un material inerte con la hidroxiapatita, que es un componente fundamental del tejido óseo.

4.2. TÉJIDO ÓSEO

En líneas generales, los huesos están formados por un componente orgánico que en su mayoría son fibras de colágeno las cuales le confieren elasticidad al hueso, y en gran medida la fuerza del mismo; el componente inorgánico compuesto por hidroxiapatita y carbonato de calcio [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6.2\text{OH}$, CaCO_3 , respectivamente] que comprende el 70% en peso del hueso, del que depende la dureza y rigidez del mismo. También posee cantidades menores de magnesio y trazas de flúor, cloro y hierro. De no ser por los minerales, el hueso sería tan maleable como cualquier otro tejido. La matriz orgánica evita que el hueso se quiebre cuando se ejerce tensión, y las sales previenen que el hueso se pulverice cuando se ejerce presión.

4.3. PRINCIPALES PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL HUESO

La estructura y las cualidades biológicas del hueso compacto (o cortical) y el esponjoso (o trabecular) no tienen diferencias, sino solamente en la disposición espacial del material en construcción. Para el hueso compacto el tejido óseo forma estructuras de gran resistencia a la carga; sin embargo, el esponjoso forma ligeras armazones trabeculares llenas de huecos, con poca resistencia mecánica y muy baja densidad.

La resistencia a la compresión del hueso cortical es proporcional al cuadrado de su densidad, por lo tanto esta propiedad y el módulo de elasticidad del hueso cortical es diez veces mayor que la que pudiese tener el mismo volumen de tejido esponjoso. El tejido esponjoso tiene aproximadamente más área superficial por unidad de volumen que el hueso cortical, y su actividad metabólica de reparación es mayor y responde más rápidamente a los cambios de las cargas mecánicas. El valor de la resistencia a la compresión del hueso cortical es aproximadamente $1,37 \times 10^5 \text{ kPa}$ y su módulo elástico es de $1,3 \times 10^7 \text{ kPa}$ en la dirección longitudinal. En la dirección radial, los valores son cerca de un tercio de los de la dirección longitudinal. La densidad relativa del hueso compacto es de 2100 kg/m^3 y la porosidad aparente es de un 10% [Francone, 1976].

La escogencia de un material, especialmente de un polímero, para una aplicación médica particular depende en gran medida de la biocompatibilidad y de

las propiedades generales del material. En la Tabla 1 se muestran las propiedades mecánicas de algunos de los materiales más usados.

Tabla 1: Comparación de algunas propiedades mecánicas de materiales usados como implantes, con las del hueso cortical [Bonfield, 1988].

Material	Módulo de Young G , (GN/m ²)	Resistencia a la ruptura σ , (MN/m ²)	Resistencia al impacto G_{lc} , (J/m ²)
Alúmina	365	6-55	~40
Aleaciones Cr-Co	230	900-1540	~50.000
Ti-6Al-4V (%peso)	106	900	~50.000
Cemento óseo de PMMA	3,5	70	~400
PEAD	1	30	~8.000
Hueso cortical	7-30	50-150	~600-5000

4.4. POLÍMEROS

Un polímero es una especie química de peso molecular muy elevado, formado por muchas unidades de peso molecular bajo que se repiten

consecutivamente llamadas monómeros. La mayoría de los polímeros son obtenidos por síntesis y la reacción que da origen a los mismos se denomina polimerización.

- ***Características y propiedades***

En general todos los polímeros poseen las siguientes propiedades y cualidades:

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

La mayoría de las sustancias orgánicas encontradas en la materia viviente como proteínas, madera, cauchos y resinas son polímeros. Muchos materiales sintéticos, como plásticos, fibras, adhesivos, vidrio y porcelana también son compuestos poliméricos de altos pesos moleculares [Roy et al., 1974].

4.4.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL POLIETILENO

Una molécula del polietileno es una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), es decir, un hidrocarburo alifático y proviene del monómero etileno [www.psrc.usm.edu; Bridson, 1975], como se muestra en la Figura N° 1, lo que indica que es un polímero termoplástico cristalino.

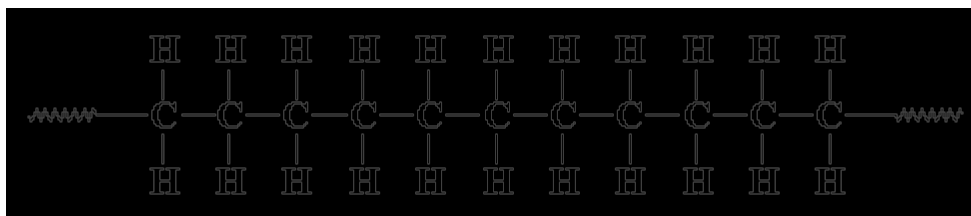


Figura N° 1: Estructura del Polietileno

En la molécula de polietileno no existen fuerzas intermoleculares fuertes y la mayor parte de la resistencia del polímero es debida al hecho de que la cristalización permite un estrecho empaquetamiento molecular. La alta cristalinidad conduce también a estructuras opacas, excepto en el caso de las películas enfriadas rápidamente en el que se impide la formación de grandes estructuras cristalinas.

El polietileno es una olefina de alto peso molecular y presenta gran resistencia al ataque químico. No se disuelve en ningún líquido a temperatura ambiente. A temperaturas más elevadas en condiciones termodinámicamente favorables, el polímero se disuelve en hidrocarburos líquidos de parámetros de

solubilidad similares (el parámetro de solubilidad (δ) es de $16,1 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$). El punto de fusión oscila entre 110 y 136°C y posee una densidad de inferior a la del agua, entre $0,92$ y $0,96 \text{ g/cm}^3$.

Cuando el polímero en lugar de tener hidrógenos unidos a la cadena principal, tiene asociadas largas cadenas se llama polietileno ramificado, o de baja densidad (PEBD). Cuando no hay ramificación, se llama polietileno de alta densidad, o PEAD. El polietileno de alta densidad es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es menos costoso y más fácil de obtener.

El polietileno de alta densidad se produce normalmente con pesos moleculares en el rango de 200.000 a 500.000 , pero puede tener pesos mayores. El polietileno con pesos moleculares de tres a seis millones se denomina polietileno de peso molecular ultra-alto.

4.5. MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos son aquellos que se obtienen a partir de la unión de dos o más materiales para obtener un material útil con características o propiedades superiores a las de cada uno por separado. Las propiedades que pueden mejorarse mediante la formación de este tipo de compuesto son:

- Dureza.
- Resistencia a la corrosión.
- El peso.
- Resistencia a la fatiga.

- La conductividad térmica.
- Las propiedades térmicas, eléctricas y magnéticas.

Existen tres tipos de compuestos, según la forma en que se unen los materiales que lo conforman: *compuestos de fibra*, que están constituidos por fibras largas dentro de una matriz; *compuestos laminados*, que consisten en capas de varios materiales y *compuestos particulados* que contienen partes pequeñas dentro de una matriz [Delmonte, 1989].

- ***Cargas***

Una carga se define como un material sólido que, al agregarse al polímero, aumenta su volumen y modifica sus propiedades de manera general. Cuando se mezclan termoplásticos con cargas para formar compuestos, la adhesión entre ellos puede influir sobre la función del nuevo material. La polaridad o hidrofiliidad de la carga y la presencia de grupos polares en el polímero, favorece el enlazamiento debido a que la superficie de la carga puede ser fácilmente humedecida por el polímero. Por lo tanto, la polaridad del polímero es un factor determinante en el efecto de reforzamiento en los compuestos plásticos.

Ritchie, P. (1979) clasificó las cargas según su composición química, su origen (mineral, sintética, inorgánica u orgánica), su forma física (esferas, escamas, filamentos, fibras, irregulares) y su función. Según su función, las cargas pueden clasificarse en reforzantes y no reforzantes o inertes.

Las cargas reforzantes son materiales resistentes que, debido a sus propiedades y fuerte interacción con el polímero, producen mejoras en las propiedades mecánicas del compuesto tales como la resistencia al impacto, a la tensión, dureza, entre otras; lo que implica un aumento en sus aplicaciones y en el valor comercial del mismo. [Zaini et al., 1996] Las inertes son aquellas donde la interacción entre la superficie de la carga y el polímero es muy pequeña, razón por la cual simplemente hay una incorporación física a la matriz polimérica, sin mejorar la mayoría de las propiedades mecánicas del mismo, su función principal es la de reducir el costo del polímero al aumentar su volumen.

El tamaño y la dispersión de la carga en forma de partícula, afectan las propiedades del material compuesto, aunque cabe destacar que las partículas pequeñas y bien dispersas dan mejores propiedades mecánicas [Inoue y Suzuki 1995]. Las partículas pequeñas pueden disminuir el tamaño de la fractura, dando compuestos más tenaces. Sin embargo, resulta difícil dispersar las partículas muy finas, debido a su tendencia a aglomerarse.

Existen varios métodos que pueden ser usados para superar el problema de poca compatibilidad entre las cargas y los termoplásticos. El uso de agentes acoplantes, el pretratamiento de las fibras, el revestimiento de las mismas con químicos adecuados, la utilización de radiaciones, entre otros métodos, han mejorado la adhesión interfacial entre las cargas y los termoplásticos.

4.6. QUÍMICA DE RADIACIONES

La química de radiaciones abarca los efectos químicos de todas las radiaciones ionizantes (Rayos Gamma, Aceleradores de Electrones ó Rayos X). Prácticamente, sus aplicaciones se limitan a aquellas radiaciones que pueden ser producidas en intensidades suficientes y capaces de dar un efecto químico sensible.

La Irradiación emplea una particular forma de Energía electromagnética conocida como "RADIACION IONIZANTE". Este término es utilizado para describir estos rayos porque ellos al entrar en contacto con cualquier material producen "iones". Esta cantidad de energía por unidad de masa de producto se define como dosis, y su unidad es el Gray (Gy), que es la absorción de un Joule de energía por kilo de masa irradiada.

La Energía Gamma es una radiación electromagnética de muy corta longitud de Onda, similar a la Ultravioleta (UV), luz visible y rayos Infrarrojos, Microondas y Ondas de radio usadas en la comunicación [www.ipen.gob.pe].

La irradiación de películas delgadas de plástico, como el polietileno, con un haz de electrones es muy utilizada en procesos industriales, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas y ópticas [Sangster y Barry, 1990].

4.7. EFECTOS GENERALES DE LA RADIACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS.

En los polímeros, cuando son irradiados, se producen radicales libres, y según el tipo de radicales puede ocurrir:

- *Entrecruzamiento*: Cuando dos cadenas largas se unen a través de un enlace primario, incrementando el peso molecular y generando una red tridimensional que incrementa el peso molecular y mejora las propiedades físicas, mecánicas y eléctricas.
- *Degradación*: es el proceso contrario al entrecruzamiento; afecta las propiedades mecánicas, desmejorándolas.

El efecto de entrecruzamiento hace que se incremente en los polímeros el rango de temperatura de utilización, la resistencia a la tensión, disminuya la solubilidad a solventes, aumente la resistencia a los agentes de oxidación y al fuego, aumente la resistencia eléctrica y a la intemperie [Jones, 1997; Kennet et al., 1992].

El entrecruzamiento se lleva a cabo a temperatura ambiente y a presión atmosférica. El grado de entrecruzamiento depende del número de radicales libres producidos por la energía del haz de electrones [Ramírez, 1993].

Las reacciones de entrecruzamiento se utilizan para desarrollar materiales cuya función es servir de aislante de cables eléctricos, tubos plásticos y películas plásticas para la obtención de materiales termoplásticos, tratamiento de películas

de polietileno, vulcanización de neumáticos y de látex de caucho, entre las principales.

El balance entre las reacciones de ruptura y entrecruzamiento puede ser cambiado durante la irradiación del polímero al igual que su sensibilidad a la presencia de oxígeno, el cual incrementa las reacciones de escisión de las cadenas. Si la constante de difusión del oxígeno en el polímero irradiado es baja, se observa un proceso de degradación en el polímero. La presencia de oxígeno disuelto en los polímeros afecta significativamente el comportamiento de éstos frente a la irradiación [Mainti et al., 1981].

Ikada et al., (1999), estudiaron los efectos de la irradiación de los rayos gamma sobre el polietileno a diferentes dosis (25 kGy a 25 MGy) en presencia de oxígeno y en atmósfera de N₂, almacenados en aire. Mediante las técnicas de espectroscopía electrónica de spin (RES) determinaron el número de radicales libres. Los autores concluyeron que a mayores dosis de irradiación el número de radicales libres disminuía, observando que para los dos casos el comportamiento fue el mismo, sólo que para el caso de radiación y almacenamiento en aire, el decaimiento era mayor, debido a que ocurría oxidación. También, estudiaron el caso de radiación y almacenamiento en atmósfera de N₂, pero solo a dosis de 1 a 5MGy, el resultado que obtuvieron fue que el material permaneció sin alteraciones de su estructura.

Un gran número de teorías han sido desarrolladas con la finalidad de contabilizar el hecho de que algunos polímeros sufren entrecruzamiento mientras que otros se degradan, pero ninguna de ellas parece ser satisfactoria.

4.8. HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\cdot 2\text{OH}$) es el fosfato cálcico más estable, cuya relación calcio-fósforo (Ca/P) es 1,67. Este material se presenta en los huesos de los seres vivos.

Forma parte de los materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos unidos principalmente por enlaces iónicos (electrostáticos) y uniones covalentes. Tienen gran estabilidad química frente al oxígeno, el agua, los medios ácidos, alcalinos y salinos, y los solventes orgánicos. Son muy resistentes al desgaste y generalmente se comportan como buenos aislantes térmicos y eléctricos. Otras biocerámicas son: La alúmina (monocristal de óxido de aluminio), el carbón pirolítico, y los vitrocerámicos [Abraham et al., 1998].

La hidroxiapatita es un buen material para ser utilizado en el reemplazo de huesos y dientes de los seres humanos por ser uno de sus constituyentes y porque posee propiedades químicas y cristalográficas similares, de ella depende la dureza y rigidez de los mismos [Hernández et al., 1999].

En la Tabla 2 se muestran las principales características de la hidroxiapatita grado médico [Willmann, 1995].

Tabla 2: Propiedades de HA grado médico

Propiedad	Valor típico	Observaciones
Densidad	3,16 gr/cc	Valor teórico
Resistencia a la Compresión	100-200 MPa	Depende de la porosidad de HA
Resistencia a la flexión	< 100 MPa	Ídem.
Tenacidad de fractura	< 1 MPa	Similar al vidrio plano
Módulo de Young	100 GPa máx.	Depende de la porosidad
Dureza	500 HV	Similar al vidrio plano
Coeficiente de expansión térmica	$11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-
Punto de fusión	1650°C	Por la descomposición
Resistencia a la corrosión	Bioactivo Osteoconductor	Interacción en el ambiente del cuerpo
Color	Varios (blanco, azulado)	Depende de la materia prima y del proceso

Estudios han demostrado que la hidroxipatita de grado médico no es tóxica, no produce respuesta inflamatoria, no facilita la formación de tejido fibroso entre implante y hueso, y lo más importante posee la habilidad para enlazar directamente al hueso. Sin embargo, la aplicabilidad de este material sintético está restringida a regiones del esqueleto, debido a que no tiene la fuerza y dureza suficiente para soportar otras regiones [Liu et al., 1997].

4.8.1 Síntesis de Hidroxiapatita

Las partículas de hidroxiapatita pueden ser sintetizadas por varias técnicas y sus características dependen del método de síntesis. Dentro de los métodos químicos principales se encuentran:

- *Método seco*, se lleva a cabo a través de la mezcla de polvos secos que permite obtener relaciones estequiométricas de Ca / P de 1,67.
- *Método húmedo* (precipitación o hidrólisis), emplea mezclas acuosas de precursores en polvo que permiten la precipitación de HA con gran área superficial.
- *Método sol – gel*, el cual parte de un gel de hidróxido de calcio y una solución acuosa de un precursor de fósforo, produciendo polvos ultrafinos y cristalinos con Ca / P de 1,67.
- *Método hidrotérmico*, consiste en someter a los precursores a altas presiones y temperaturas para sintetizar HA.

Adicionalmente existen vías alternas de síntesis, como el uso de microondas, la presión isostática en caliente y en vacío, entre otras [Liu et al., 1997].

4.9. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas del polietileno dependen en gran medida del peso molecular y del grado de ramificación, así como también de la velocidad a la

que se realiza el ensayo, de la temperatura de la prueba, del método de la preparación de la muestra, del tamaño y forma de la probeta.

4.9.1. Resistencia

La resistencia es una propiedad mecánica, de la cual existen varios tipos. Se encuentran la resistencia *tensil*, la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión.

La resistencia tensil es importante para un material que va a ser extendido o va a estar bajo tensión. Luego está la resistencia *a la compresión*, que se define como la capacidad de soportar una carga en su superficie.

Puesto que la resistencia tensil es la fuerza aplicada sobre la muestra dividida por el área de la misma, tanto la tensión como la resistencia tensil se miden en unidades de fuerza por unidad de área, generalmente N/m^2 . La tensión y la resistencia también pueden ser medidas en megapascuales (MPa) o gigapascuales (GPa).

4.9.2. Elongación

La elongación es un tipo de deformación, y es el cambio en la forma que experimenta el polímero bajo tensión.

Generalmente, se utiliza el porcentaje de elongación, que es el largo de la muestra después del estiramiento (L), dividido por el largo original (L_0), y multiplicado por 100.

$$\frac{L}{L_0} \times 100 = \% \text{ elongación} \quad (1)$$

La elongación posee dos mediciones importantes que son la *elongación final* y la *elongación elástica*.

La elongación final representa la cantidad que puede ser estirada antes del punto de ruptura; mientras que la elongación elástica es el porcentaje de elongación al que se puede llegar, sin una deformación permanente de la muestra. Es decir, cuánto puede estirársela, logrando que ésta vuelva a su longitud original luego de suspender la tensión.

4.9.3. Módulo de Young

El módulo permite conocer la cantidad de resistencia del polímero hacia la deformación. Para este caso se mide la resistencia que se ejerce sobre el material, incrementando lentamente la tensión para luego medir la elongación que experimenta la muestra en cada nivel de tensión hasta que se rompe. Luego se grafica la tensión en función de la elongación, como se muestra en la Figura N° 2.

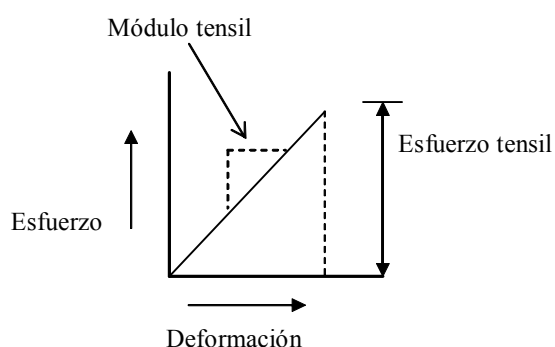


Figura N° 2: Curva esfuerzo-deformación

Este gráfico (Figura N° 2) se denomina curva de esfuerzo-deformación. La deformación es el término que se usa cuando se habla específicamente de estiramiento tensil. La altura de la curva cuando la muestra se rompe, representa la resistencia tensil, y la pendiente representa el módulo tensil. Si la pendiente es pronunciada, la muestra tiene un alto módulo tensil, lo cual significa que es resistente a la deformación. Si es suave, la muestra posee bajo módulo tensil y por lo tanto puede ser deformada con facilidad.

Hay ocasiones en que la curva tensión-estiramiento no es una recta, como se observó anteriormente. Para algunos polímeros, especialmente plásticos flexibles, se obtienen curvas como la mostrada en la Figura N° 3.

A medida que la tensión se incrementa, la pendiente, es decir el módulo, no es constante, sino que va experimentando cambios con la tensión. En casos como éste, generalmente se toma como módulo la pendiente inicial.

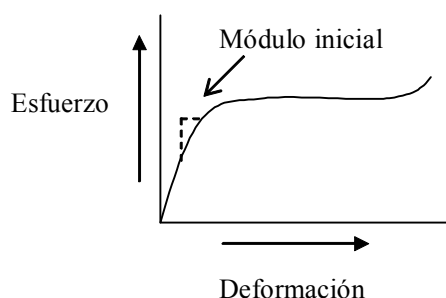


Figura N° 3: Curva esfuerzo-deformación para plásticos flexibles

En general, las fibras poseen los módulos tensiles más altos, y los elastómeros los más bajos, mientras que los plásticos exhiben módulos tensiles intermedios.

El módulo se mide calculando la tensión y dividiéndola por la elongación. Pero dado que la elongación es adimensional, el módulo es expresado en las mismas unidades que la resistencia, es decir, en N/m^2 .

La elongación en el punto de ruptura depende de la densidad del polímero, en algunos casos los polímeros más cristalinos son los de menor ductilidad, lo que se traduce en una cierta tendencia a la fragilidad.

Bajo una carga constante el polietileno se deforma continuamente con el tiempo (fluencia). En general, la fluencia aumenta con el incremento de la carga, el aumento de la temperatura y con la disminución de la densidad.

Los polietilenos ramificados son los de más baja densidad, así como los de menor punto de fusión, punto de fluencia, dureza y módulo de Young (propiedades que dependen del grado de cristalinidad). Los polímeros lineales tienen mayor viscosidad en estado fundido que los polímeros con ramificaciones largas de igual peso molecular. Esto debido a que las moléculas con ramificaciones largas son más compactas y por lo tanto, se entrelazan menos con otras moléculas.

Cuanto mayor es el peso molecular, mayor es el número de puntos de atracción entre las moléculas. Estas diferencias afectan a las propiedades con

grandes deformaciones como resistencia a la tracción en la ruptura, elongación última o a la ruptura, viscosidad del fundido y punto de fragilidad. Se observa una mejora importante en la ruptura bajo tensión cuando aumenta el peso molecular [Bridson, 1975].

4.10. PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades térmicas de los polímeros, tales como la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_c), se ven influenciadas por la estructura, forma, composición, movilidad de las moléculas, segmentos de moléculas y la presencia de partículas dispersas de dichos polímeros. Recíprocamente, observando las propiedades térmicas se puede llegar a conclusiones respecto a la estructura y comportamiento de los polímeros [Martínez de las Marías, 1972].

4.10.1. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Esta técnica permite determinar variaciones en la temperatura de transición vítrea, en la temperatura de fusión, en la cristalinidad y en la entalpías de fusión (afectada por interacciones que presentan los componentes de la mezcla) tanto en mezclas de polímeros como en polímeros puros. La CDB mide la diferencia de energía requerida para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura de referencia en una muestra patrón, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada [Ramos, 2001].

El equipo registra la cantidad de energía que hay que suministrar o retirar de la muestra, para mantener a esta última y a la referencia a la misma temperatura. En un termograma típico, la ordenada da una medida directa de la entalpía de cualquier transición que ocasione un flujo diferencial de calor, entre la muestra y la referencia. La abcisa está representada por la temperatura. La entalpía de cualquier transición es directamente proporcional al área bajo la curva (Figura N° 4).

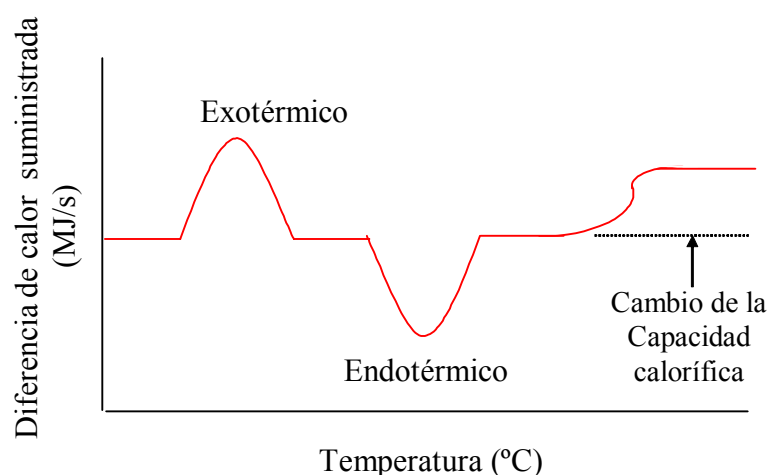


Figura N° 4: Principales procesos observados en una CDB

4.10.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

Es una técnica que permite evaluar el proceso de descomposición de una sustancia en presencia de calor, lo cual origina el rompimiento de los enlaces en las moléculas presentes. En un análisis termogravimétrico, la fracción de peso residual de la muestra es registrada en función de la temperatura o el tiempo

(Figura N° 5). Generalmente, este estudio es llevado a una velocidad controlada [Sánchez y Yegües, 2001].

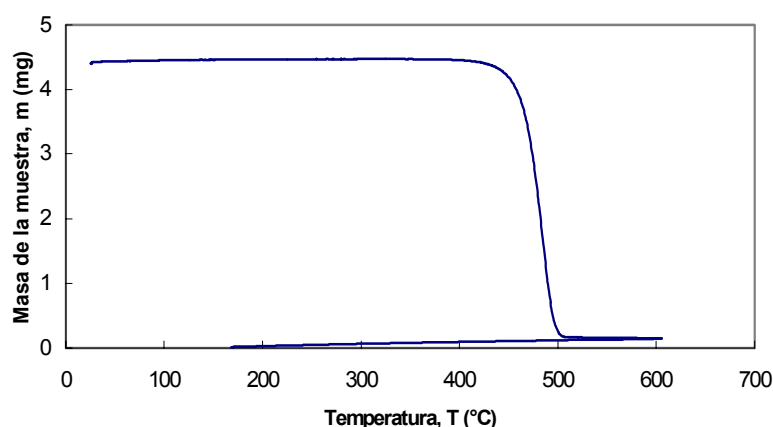


Figura N° 5: Termograma típico de un estudio termogravimétrico.

4.11. Reología

La reología es el estudio del comportamiento de los materiales al ser deformados y al fluir bajo la acción de una fuerza o sistema de fuerzas. Entre sus principales objetivos se encuentran: caracterizar el material a fin de clasificarlo como newtoniano, pseudoplástico, dilatante, etc; diseñar equipos para procesar esos materiales a partir de las características principales del mismo. [Darby, 1981].

La evaluación reológica puede ser requerida en los siguientes casos: Cálculo de los requerimientos energéticos de un proceso de transporte, control de algún proceso, control de calidad, desarrollo de nuevos productos e investigación científica. [Briceño, 1999].

4.11.1. Reometría

Es una de las técnicas empleadas para determinar la viscosidad a altas velocidades de deformación. Consiste en medir las propiedades de flujo a través de un reómetro, en el cual se puede medir el esfuerzo que desarrolla el material sometido a una deformación dada, o, a la inversa, medir la historia de deformación cuando se ha aplicado un esfuerzo conocido. Según la geometría del instrumento y la configuración de flujo que éste suministra, los reómetros pueden ser de arrastre o de presión (reómetros capilares, reómetros de tubos y plastómetros). En la Figura N° 6 se presenta en forma esquemática la geometría de un reómetro capilar.

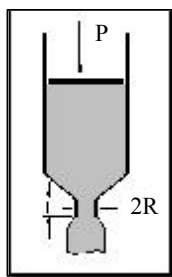


Figura N° 6: Geometría del Reómetro Capilar

El reómetro capilar es uno de los dispositivos más precisos que existen para medir la viscosidad. El equipo consta principalmente de un reservorio cilíndrico donde se carga el material, un capilar (de sección circular, con un radio R y una longitud L) ubicado al fondo del reservorio y un pistón que impulsa el material a través del capilar a una cierta velocidad.

La caracterización del material se realiza determinando la curva de fluidez del mismo y, para ello, en los reómetros capilares se miden las caídas de presión (ΔP) generadas a diferentes velocidades del pistón y se obtienen parámetros como la velocidad de deformación, la viscosidad aparente y la elasticidad en corte del material. El rango de velocidades de deformación obtenidas a partir de un reómetro capilar es elevado ($10 - 1000 \text{ s}^{-1}$); el máximo obtenido depende de la velocidad de deformación donde aparece la fractura del fundido y el mínimo depende de las características viscosas del material [Rosales, 1994].

Parámetros tales como velocidad del pistón (V_p), área del pistón (A_p), caudal (Q), longitud (L) y radio del capilar (R), permiten obtener la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), el esfuerzo de corte (τ_w) y la viscosidad aparente (η) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 * Q}{\pi * R^3} \quad (2)$$

$$\tau_w = \frac{R * \Delta P}{2 * L} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{d(Ln \tau_w)}{d(Ln \dot{\gamma})} \quad (4)$$

4.11.2. Curva reológica

La conducta reológica de las mezclas puede ser evaluada a partir de la relación específica entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante, lo cual define la curva reológica del material que es función única del mismo y 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, es una línea recta se dice que el material obedece a la Ley de Potencia, la cual viene expresada por:

$$\tau_w = K_* \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Donde K es la constante de proporcionalidad o índice de consistencia y n es el índice de fluidez o exponente de la Ley de Potencia. El comportamiento reológico de las mezclas puede ser analizado por el cambio del índice de fluidez en función de la composición:

Cuando $n = 1$ la conducta del fluido es Newtoniana; Si $n < 1$ el comportamiento se define como pseudoplástico (la viscosidad es inversamente proporcional a la velocidad de deformación); si $n > 1$ la conducta del fluido es dilatante (la viscosidad es directamente proporcional a la velocidad de deformación).

A través de la reometría se puede apreciar el efecto de ciertos factores como la temperatura y la presión sobre la viscosidad del fundido, ya que por ejemplo la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura pero se incrementa con el aumento de la presión (debido a que las cadenas del polímero están muy juntas y se genera mayor fricción entre ellas) [Rosales, 1994].

La variación de la viscosidad del fundido (η) con la temperatura (T) se puede relacionar por medio de la ecuación de Arrhenius según la siguiente expresión:

$$\eta = A * e^{\frac{E}{R*T}} \quad (6)$$

Donde, A es la constante característica de la estructura molecular del polímero, E es la energía de activación, y R es la constante universal de los gases.

La energía necesaria para disminuir la viscosidad en un grado Kelvin es la energía de activación y está definida como la pendiente de la recta obtenida al graficar el logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura ($1/T$) y varía si el ensayo es a τ constante ó a $\dot{\gamma}$ constante.

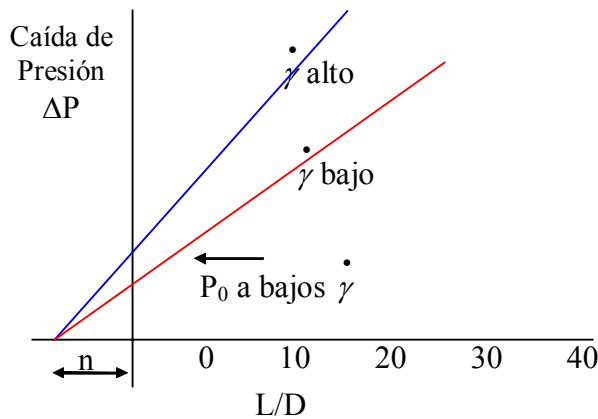
4.11.3. Correcciones a emplear en un reómetro capilar

Antes de reportar rigurosamente la curva reológica de un material empleando un reómetro capilar es necesario realizar correcciones por efectos de entrada y salida y correcciones por deslizamiento en la pared. Las correcciones empleadas son las de Bagley para el esfuerzo de corte (τ) y la de Rabinowitsch para la velocidad de deformación aparente ($\dot{\gamma}$).

Cuando el flujo de un polímero se somete a cambios bruscos de sección transversal, como lo que ocurre cuando el polímero pasa del canal reservorio al capilar, se desarrolla un gradiente de presión en la entrada del mismo como resultado de la respuesta viscoelástica del polímero a la intensa actividad de flujo que converge hacia el capilar [Rosales, 1994]. La caída de presión que se registra experimentalmente comprende: la caída de presión a lo largo del capilar y una caída de presión por efectos de entrada.

Bagley estimó que el efecto de presión a la entrada del capilar equivale a considerar una longitud efectiva del mismo, mayor que la longitud real. Por lo tanto, el esfuerzo de corte (τ_w) se corrige considerando que la longitud efectiva del capilar es igual a $L + n_B R$; donde n_B es un factor de corrección. El esfuerzo de corte corregido ($\tau_{w\text{-Corregido}}$) en función de la caída de presión ΔP , viene dado por:

$$\tau_{w\text{-Corregido}} = \frac{R \cdot \Delta P}{2 \cdot (L + n_B \cdot R)} \quad (7)$$



El factor de corrección de Bagley (n_B) se determina midiendo la caída de presión ΔP a velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) constante para diferentes longitudes de capilar, graficando la caída de presión contra la relación L/D del capilar y extrapolando a $\Delta P=0$ (figura N° 8), ya que n_B es el valor del punto de intersección de la recta obtenida con el eje de las abscisas.

Figura N° 7: Corrección de Bagley

La otra corrección comúnmente empleada es la de Rabinowitsch la cual corrige la velocidad de deformación en la pared ($\dot{\gamma}_w$) para fluidos no Newtonianos, según la ecuación 8:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{3 \cdot n + 1}{4 \cdot n} \right) \quad (8)$$

Donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación (ecuación nº 2) y n es el índice de fluidez, que es constante para fluidos no newtonianos, si el fluido obedece la ley de la potencia.

El presente estudio considera las correcciones de Rabinowitsch y la de Bagley. La viscosidad aparente de la mezcla fundida se obtiene como la relación entre el esfuerzo de corte corregido y la velocidad de deformación en la pared:

$$\eta = d \left(\frac{Ln \tau_{w-Corregido}}{Ln \dot{\gamma}_w} \right) \quad (9)$$

4.11.4. Medición del índice de fluidez (IF) mediante un plastómetro

El índice de fluidez (IF) es la medida del flujo volumétrico de la mezcla fundida a través de un capilar con una longitud y diámetro específicos, y representa la masa en gramos de un material que fluye en un período a ciertas condiciones de temperatura y presión.

En la determinación del IF se utiliza un plastómetro (Figura N° 8) el cual consta de un reservorio, un capilar al fondo del mismo, un pistón (para impulsar el material a través del capilar) y diferentes cargas o pesos (para impulsar el pistón).

El IF también es un indicativo del peso molecular (siempre y cuando no haya variación en la distribución de pesos moleculares), y por consiguiente una medida de la viscosidad del material (el peso molecular promedio y el IF son inversamente proporcionales) y del comportamiento del mismo en estado fundido.

El IF produce una idea aproximada de las características de flujo del material para ciertas condiciones de procesamiento, por lo que es la técnica más empleada en la industria debido a su simplicidad y bajo costo.

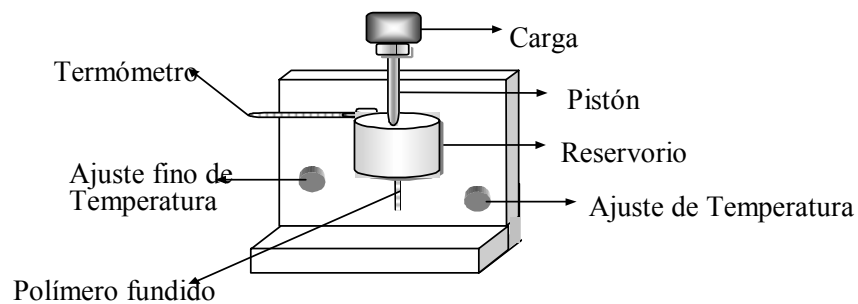


Figura N° 8: Esquema de un plastómetro

5. ANTECEDENTES

Desde la antigüedad, el hombre se ha preocupado por restaurar los huesos fracturados a través de múltiples métodos, llegando en la actualidad a la fijación interna estable con materiales metálicos hechos de distintas aleaciones, restituyendo lo más pronto posible la función del miembro afectado.

El hombre ha tratado de desarrollar un material óptimo para ser utilizado en la osteosíntesis. Las variables fundamentales son: resistencia, flexibilidad, elasticidad, bio-compatibilidad y bio-absorbilidad de estos materiales.

El polietileno (PE) ha sido aplicado en cirugía desde los años 1950, donde se reportó una respuesta débil del cuerpo para implantarlo. Por ejemplo, la formación de tejido granuloso alrededor del polímero fue encontrado después de tres semanas, seguido por vascularización a las seis semanas. Después de 12 meses no se encontró inflamación en la capa fibrosa del tejido.

El polietileno de alta densidad (PEAD) usualmente muestra baja toxicidad, debido a que la degradación de sus moléculas resulta en la formación de fragmentos de pesos moleculares bajos e incluso de monómeros. Se ha reportado la dependencia de la toxicidad de los polímeros con respecto su peso molecular. Particularmente el polietileno no está recomendado para la sustitución de tejidos suaves, aunque es un material razonable para sustituir tejidos óseos [Zaikov et al., 1999].

Se han utilizado varios materiales como el acero limpio, aleaciones cobalto-cromo y aleaciones de titanio. Sin embargo, estos materiales de injerto poseen valores de módulo de Young relativamente altos comparados con el hueso cortical humano [Wang et al., 1994].

Los efectos de la irradiación gamma a largo plazo en el polietileno de ultra alto peso molecular (PEAPM) fue estudiado por Meng y Shalaby (2001); también estudiaron el ambiente de la irradiación y el efecto sobre la cristalinidad, las propiedades mecánicas y el cambio de peso en el polietileno. Los autores irradiaron el PEAPM usando una dosis de 25kGy bajo cuatro diferentes ambientes (aire, nitrógeno, acetileno y vacío), y con un período de estudio de hasta 5,5 años. Los resultados mostraron que la temperatura de fusión y la cristalinidad del polietileno se incrementaron en todos los casos; así mismo el peso también se incrementó. Las muestras irradiadas presentaron mayor módulo de flexión y esfuerzo que la muestra sin irradiar.

El trabajo de Wang (1994) indicó que los compuestos de polietileno con un alto porcentaje de hidroxiapatita promovían muy bien la formación de hueso nuevo sobre la superficie del implante; y que el módulo de Young y el esfuerzo tensil de los compuestos de HA-PEAD aumentaban significativamente con el incremento en la fracción volumétrica de HA.

Tanner et al. (1994) reportaron la reología de un compuesto elaborado por moldeo por soplado en el cual se usó HA para reforzar el polietileno de alta densidad. Los autores estudiaron una mezcla de 40% de hidroxiapatita-polietileno

de alta densidad, con potenciales usos para implantes orbitales y fractura de membrana orbital. Como principales resultados de este trabajo se puede reseñar:

- Todos los implantes permanecieron en su lugar durante el período de prueba y no proliferaron infecciones.
- Fueron resueltos los problemas de los pacientes con fractura orbital, incluyendo la doble visión.
- Finalmente se concluyó que el material era apropiado para la reconstrucción orbital y para el aumento de volumen del tejido del ojo.

El comportamiento de compuestos de polietileno cargado con hidroxiapatita como materiales de reemplazo de hueso también fue estudiado por Ladizeski y colaboradores (1997). Obteniendo que algunas alternativas pueden mejorar la producción de materiales con contenido de hidroxiapatita (para mayor bioactividad) y para mejores propiedades mecánicas como la dureza.

L. Di Silvio et al. (1998) desarrolló un material compuesto a base de Polietileno e hidroxiapatita con dureza y rigidez óptimas además de alta biocompatibilidad. La hidroxiapatita y el polietileno de alta densidad (PEAD) se complementaron muy bien como material forjador de hueso, pues la hidroxiapatita posee propiedades mecánicas y biológicas similares a las del mineral del hueso, y el PEAD exhibe propiedades mecánicas comparables al colágeno, que representa la matriz orgánica del tejido óseo. Como resultados importantes de esta investigación, se reporta que un incremento en el porcentaje

de hidroxiapatita en el compósito se tradujo en un incremento en el módulo de Young y la resistencia a la tensión. Por otro lado, se observó una aceptable aposición de hueso “in vivo” en fémur de conejos, para compósitos de PEAD/HA con un porcentaje en peso de hidroxiapatita superior a 20%.

En el trabajo “Desarrollo en Venezuela de polímeros Bioabsorbibles como material de Osteosíntesis” se encuentra que la estructura de los implantes reabsorbibles se realiza por el proceso de reforzamiento de los polímeros utilizados; este proceso es el que les brinda la dureza a esos polímeros [Chang et al., 1999].

El polietileno reforzado con hidroxiapatita ha sido desarrollado por Bonfield et al. (2000) para el reemplazo de los huesos y producir un compuesto con adecuado módulo, ductilidad y bioactividad, especialmente 40% en volumen de HA, el cual es denominado HAPEX[®], éste se ha usado clínicamente para implantes en el oído medio desde 1995 y prótesis de orbitales en 1988.

En el HAPEX[®], la HA puede ser incorporada en el polietileno en un proceso de compactación en caliente. La cantidad de reforzamiento (40%Vol. HA) produce un hueso sustituto con las partículas de cerámica homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica, la ductilidad en el hueso cortical, la fortaleza y la dureza apropiadas para las prótesis bajo la menor actividad fisiológica y una favorable bioactividad que incentiva la desaparición de la unión entre el hueso natural y el compuesto. Sin embargo, no tiene firmeza ni fortaleza para ser

utilizado en aplicaciones mayores como el reemplazo total de la cadera [Ton et al., 2000].

El trabajo de recubrimientos de hidroxiapatita sobre substratos orgánicos e inorgánicos mediante un método biomimético se basa en el proceso de nucleación y crecimiento de la apatita en una solución con condiciones similares a las del plasma sanguíneo humano. Utilizando este método, se han generado recubrimientos sobre varios substratos, resultando un recubrimiento de apatita carbonatada similar a la que se encuentra en los huesos [www.coppe.ufrj.br].

El trabajo se ha desarrollado con la finalidad de obtener recubrimientos de HA sobre una estructura biocompatible que cumpla tanto con los requerimientos mecánicos para una prótesis ósea, como con la promoción del crecimiento del tejido óseo que permita un anclaje mecánico entre el hueso y la prótesis. Se emplearon substratos poliméricos, metálicos y cerámicos.

Al hacer compuestos PE-HA, el problema interfacial entre la hidroxiapatita y el polímero matriz es uno de los factores que determina la propiedad mecánica fundamental de los compuestos. La falta de adhesión entre las dos fases usualmente resulta en el fracaso temprano en la interfase de la matriz del polímero. Varios métodos han sido creados para mejorar la interfase de HA con el polímero, entre ellos el uso silanos, agentes acoplantes, sales de zirconio y poliácidos. Una modificación estructural del polímero matriz como por ejemplo introduciendo grupos de ácidos acrílicos al polietileno también ha demostrado ser un método efectivo. Se ha encontrado que grupos de isocianatos orgánicos pueden

reaccionar con los hidróxidos de los extremos de la hidroxiapatita [Qing et al., 1997].

Sim et al. (1997) reportaron la reología de compuestos de PEAD-HA con ayudantes de procesamiento y agentes acoplantes los cuales actúan como puentes moleculares en la interfase entre dos sustratos, también tienen la función de evitar aglomeración de las partículas de carga y adicionalmente disminuyen la absorción de agua que produce deterioro de las propiedades y desencadena reacciones de degradación. Sin embargo, estos aditivos pueden tener efectos adversos en las propiedades biológicas del compuesto.

Wang et. al (2000) realizaron tratamientos químicos para mejorar el compuesto PEAD-HA, utilizando un tratamiento con silano para la hidroxiapatita y/o funcionalizando el polietileno con ácido acrílico. Se obtuvo que la temperatura de fusión disminuyó para el compuesto en el cual la HA fue tratada, y disminuyó aun más para el compuesto donde se usaron ambos tratamientos. Además, indicaron que un incremento de HA tratada aumentó el grado de cristalinidad.

Se estudió la influencia de la esterilización por irradiación gamma y el templado térmico sobre compuestos de PEAD-HA. Tales compuestos fueron elaborados mezclando ambos materiales en una extrusora y luego moldeados por compresión. En este trabajo se irradió el polietileno y los compuestos de 20% y 40% en volumen de HA, todos a una dosis de 25kGy. Los compuestos presentaron un grado de cristalinidad semejante, igualmente la temperatura de

cristalización; también se obtuvo que la irradiación incrementó el módulo de Young de todos los compuestos [Suwanprateeb et. al., 1998].

En base a los trabajos anteriores, actualmente se apoya la tesis de dejar lo más posible a la biología del hueso para que desarrolle un callo óseo y restablezca la continuidad ósea de una fractura. Este concepto se basa en el uso de materiales bio-absorbibles en el organismo porque tendrían la propiedad de mantener estable el foco de fractura necesario para que se desarrolle el callo de consolidación y posteriormente el organismo se encargaría en una forma progresiva de ir degradando el material hasta incorporarlo totalmente a los tejidos sin tener los problemas de rechazo, profusión, hipersensibilidad y dolor que se tiene con los materiales que se usan hoy en día.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología, equipos y materiales utilizados para la elaboración de las pruebas experimentales.

6.1. MATERIALES

Los materiales a ser usados en el desarrollo de los objetivos propuestos en este trabajo de investigación son los siguientes:

6.1.1. Polímero

- Polietileno de alta densidad (PEAD): Marca Resilin, elaborado por el proceso Sclirtech.

6.1.2. Solventes

- Agua destilada.
- Agua desionizada.
- Etanol técnico.
- Decalina (Decahidronaftaleno, $C_{10}H_{18}$) Decalina ($C_{10}H_{18}$), 98%, M.138,25, Riedel – de Haën.
- Éter de petróleo (n-Pentano, 3 metil Pentano, 2,2 dimetil Butano, 2,3 dimetil Butano, Ciclopentano, 2 metil Pentano, Isopentano), E.M. Science.

6.1.3. Reactivos

- Fosfato de amonio dibásico $((NH_4)_2HPO_4)$, 99%, M. 132,06, Scharlau.

- Hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), 96,89%, M. 74,10, Mallinckrodt Chemical Works.

6.2. EQUIPOS

- Balanza Mettler PE360
- Centrifuga Marca Diamon IS Modelo K, con capacidad para 8 tubos de 50ml cada uno.
- Espectrómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF), Nicolet, modelo Magna-IR 560
- Agitador mecánico, marca Cole Parmer.
- Fuente de Cobalto 60.
- Prensa hidráulica marca Carver, modelo C.
- Prensa hidráulica marca Perkin-Elmer.
- Máquina de Ensayos Universales marca Instron 4204.
- Analizador termogravimétrico TGA/STDA851 modelo Star System.
- Máquina para el Índice de fluidez, marca Ray – Ran Advanced Melt Flow System.
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo DSC821.
- Microscopio Electrónico de barrido, marca Hitachi, modelo S-2400.
- Reómetro capilar, marca Gottfert, modelo 2000.

6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.3.1. Síntesis de la hidroxiapatita

La síntesis de la hidroxiapatita se realizó vía precipitación, debido a que esta técnica permite obtener un buen tamaño de partícula a temperatura ambiente, además de ser un método sencillo al compararlo con los otros métodos reportados anteriormente.

Cada síntesis se realizó a partir del siguiente procedimiento:

1. Se preparó una suspensión de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y una de fosfato de amonio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) en solución acuosa.
2. Se mezcló la solución de fosfato con la del hidróxido manteniendo agitación por 15 minutos aproximadamente.
3. El material preparado se trasvasó a un envase plástico y se dejó reposar por 72 hrs. como mínimo.
4. Se realizó el lavado de la Hidroxiapatita:
 - a. Se agitó el recipiente de la síntesis homogeneizando la mezcla.
 - b. Se introdujo la mezcla en los tubos de la centrífuga.
 - c. Se centrifugó durante 6 min. a 25.000 RPM.
 - d. Se retiraron los tubos de la centrífuga y se eliminó el agua de los mismos.
 - e. Se agregó nuevamente agua destilada agitando con la espátula, repitiendo hasta obtener una medida de pH neutro con el papel indicador.

5. La hidroxiapatita se secó en una estufa a una temperatura de 75° C durante 48 hrs aproximadamente.
6. El sólido se pulverizó para su almacenamiento.

6.3.2. Preparación de mezclas en solución de Polietileno de alta densidad con hidroxiapatita

A continuación se describe el procedimiento llevado a cabo para la preparación de los compuestos PEAD – HA a diferentes cargas (10%, 20% y 30%).

1. Se colocó en un beacker 1500ml de decalina.
2. Se introdujo el agitador mecánico al solvente.
3. Se colocó el beacker en la plancha de calentamiento y se encendió la agitación.
4. Se verificó la temperatura de la decalina con un termómetro, asegurando que el bulbo se encontraba completamente sumergido en el líquido y sin rozar las paredes del beacker ni el agitador.
5. Cuando se alcanzó la temperatura de 120°C se agregó lentamente la cantidad de polietileno a disolver (30gr. por lote).
6. Se dejó el polietileno 20 minutos en agitación para su completa disolución.
7. Se agregó la cantidad de hidroxiapatita pulverizada según el caso.
8. Simultáneamente colocar en otro beacker una cantidad de etanol técnico igual a 1700ml.
9. Se mantuvo en agitación durante otros 20 minutos para la homogeneización de la mezcla.

10. Se agregó el etanol, muy lentamente, para que se estabilice la solución por el cambio de temperatura.
11. Se dejó la mezcla precipitada agitando hasta la temperatura ambiente.
12. Se filtró la mezcla en un embudo büchner.
13. Se lavó con éter de petróleo, agregando una cantidad de 1 litro aprox. durante 1 hora.
14. Se repitieron los pasos 12 y 13.
15. Se filtró la mezcla limpia y se dejó en el büchner durante 5 minutos.
16. Se colocó en un beacker y se introdujo en la estufa a 80°C en vacío para evaporar el solvente.

6.4. CARACTERIZACIÓN DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

6.4.1. Irradiación gamma

Se sometió a irradiación la HA, así mismo mezclas PE/HA de diferentes composiciones de carga, a diferentes dosis de irradiación gamma (25, 50 y 100kGy) a una velocidad entre 4 y 5kGy/h proveniente de una fuente de cobalto-60. La irradiación se realizará en el Centro de Física del I.V.I.C. con la finalidad de observar el efecto de los rayos gamma sobre dicho materiales, esperando mejoras en las propiedades físicas.

6.4.2. Preparación de la muestras para Infrarrojo

- **Polietileno**

Para la realización de los ensayos de infrarrojo se moldearon películas en la prensa (Figura N° 9) de polietileno sin decalina mediante el siguiente procedimiento:

1. Se encendió el equipo de control, seleccionando una temperatura de 190 °C.
2. Se colocó la muestra entre dos láminas de moldeo.
3. Se dejó la muestra sin presión durante un minuto.
4. Se aumentó la presión a 6000 lb durante 2 minutos, luego se liberó por 15 seg.
5. Se reguló una presión de 10.000 lb durante dos minutos para luego liberarla 15seg nuevamente.
6. Se fijó una presión 15.000 lb en la prensa por 3 minutos, posteriormente se disminuyó la presión a 0 lb.
7. Las láminas se enfriaron en un baño de agua a temperatura ambiente (Quenched).
8. Se retira la película realizada.
9. Se enfrió el equipo antes de apagarse abriendo la llave de agua de enfriamiento y regulando el controlador de temperatura a 25 °C.



Figura N° 9: Prensa hidráulica de moldeo marca Carver, modelo C

- **Hidroxiapatita y Polietileno en decalina.**

El procedimiento empleado para el moldeo de las pastillas de KBr es el siguiente:

1. En un mortero se mezcló la muestra a analizar con KBr.
2. Se colocó esta mezcla en un molde para pastilla de infrarrojo a presión y vacío durante 3 minutos.



Figura N° 10: Prensa hidráulica marca Perkin-Elmer

6.4.3. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros se tomaron en el laboratorio de Espectroscopia del Centro de Química del IVIC. El procedimiento fue el siguiente:

1. Se colocó la muestra (película o pastilla) en el portamuestra.
2. Se realizó un barrido (background) sin introducir el portamuestra en el equipo.
3. Se colocó el portamuestra dentro del equipo.
4. Realizar la corrida del espectro.



Figura N° 11: Espectrómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet, modelo Magna-IR 560

6.4.4. Índice de Fluidez (IF)

Esta técnica permitió obtener la medición del índice de fluidez de las muestras a una determinada temperatura, el estudio se realizó en el equipo Ray – Ran Advanced Melt Flow System ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Polímeros de PDVSA – INTEVEP. El procedimiento seguido fue:

1. Se precalentó el equipo durante 6 minutos a una temperatura de 190° C.
2. Se realizó una limpieza al equipo con polietileno.
3. Se pesaron unos 4g de cada mezcla, las cuales se introdujeron en la parte superior del equipo, y se le colocó un peso de 2,16 Kg.
4. La computadora de la máquina reportó los datos una vez terminado el ensayo.

6.4.5. Determinación de las propiedades mecánicas

Preparación de las probetas:

1. Se moldearon láminas de 1mm de espesor en una prensa hidráulica, siguiendo un procedimiento similar a la elaboración de las películas.
2. Se troquelaron las láminas para obtener probetas de acuerdo a las especificaciones de la Norma ASTM D-638.



Figura N° 12: Máquina para el Índice de fluidez, marca Ray – Ran Advanced Melt Flow System.

➡ Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron en la máquina de ensayos Universales Instron 4204, ubicada en el laboratorio de Caracterización de PDVSA – INTEVEP, según la norma ASTM D-638.

1. Se midió a cada probeta el tamaño y espesor del cuello en tres zonas del mismo, tomando el promedio.
2. Cada probeta se colocó entre las mordazas del equipo.
3. Se sometió a ensayo hasta la ruptura de la misma.
4. Los resultados de esfuerzo a la deformación de fluencia, Módulo de Young, esfuerzo a la ruptura, porcentaje de elongación en el punto de fluencia, y tenacidad son reportados por el software del equipo.



Figura N° 13: Ensayo de tracción de una probeta de polietileno.

6.4.6. Calorimetría diferencial de barrido

Este estudio se realizó en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV. Se prepararon las muestras pesando entre 7 y 9mg del material dentro de la cápsula perforada, la cual fue cerrada con un troquel. Las condiciones de los ensayos para cada una de las muestras fue la siguiente:

1. Calentamiento de las muestras desde 25 °C hasta 200°C, a una velocidad de 30°C/min.
2. Se mantuvo la temperatura de 200°C por un intervalo de 10 minutos.
3. Enfriamiento a una temperatura de 25°C a una razón de 10 °C/min, para fundir completamente el polímero.
4. Calentamiento de 25°C a 200°C, utilizando una velocidad de 10°C/min.
5. Se finalizó la corrida.



Figura N° 14: Calorímetro diferencial de barrido, marca Mettler Toledo, modelo DSC821.

6.4.7. Análisis Termogravimétrico

Mediante estas pruebas se determinó la curva de descomposición térmica de las muestras analizadas.

1. Se pesó entre 7 y 9 mg de la cada muestra.
2. Se introdujo cada muestra en una cápsula de aluminio de 5 mm de espesor.
3. La cápsula con la muestra se colocó en el analizador termogravimétrico y se procedió a la programación del calentamiento.
4. Calentar la muestra desde una temperatura de 25 hasta 600 °C, a una velocidad constante de 10 °C/min.
5. De los termogramas se obtuvo información sobre la pérdida de peso en cada transición, el número de descomposiciones que ocurrieron, el intervalo de temperatura en que ocurrió el proceso, la velocidad máxima por el punto de inflexión. A partir de esta información se determinaron parámetros como la

energía de activación, orden de reacción, velocidad de reacción mediante el programa TGAAnalyzer.



Figura N° 15: Analizador termogravimétrico TGA/STDA851 modelo Star System.

6.4.8. Reometría Capilar

La característica reológica de las polimezclas (curva de fluidez) se determinará mediante un reómetro capilar, marca Göttfert, modelo Reograph 2000 (Figura N° 16). El rango de velocidades del pistón está comprendido entre 0,001 y 40 mm/s y el ángulo de entrada del capilar es de 180°.

- Se realizaron ensayos reométricos a la máxima temperatura de extrusión (190°C).
- Se empleó un capilar cuya relación Longitud/Diámetro (L/D) es: 30:1.

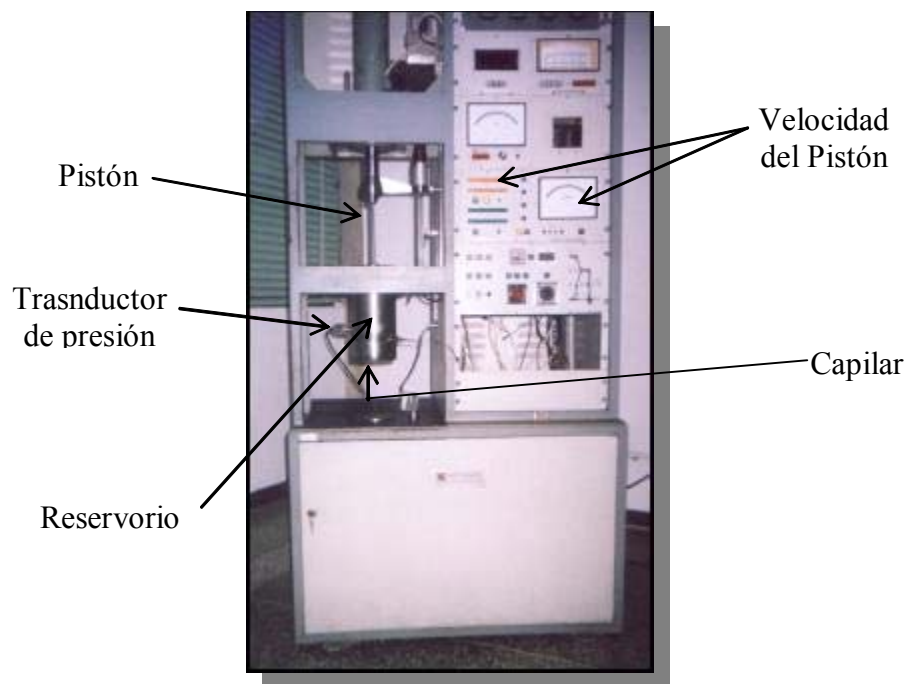


Figura N° 16: Reómetro capilar marca Göttfert, modelo Reograph 2000.

La reometría capilar se realizará según la norma ASTM D3835-79. El rango de velocidades del pistón a utilizar estará determinado por el comportamiento de cada material, la velocidad mínima depende de las características viscosas del mismo y la máxima es donde aparece la fractura del fundido. Antes de comenzar el ensayo se debe compactar el material y esperar unos minutos a que éste funda (sin degradar la muestra), la presión máxima para esta operación es de 500 psi, en este equipo en particular, el cual se muestra en la Figura N° 16.

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1. CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA

La estructura de la hidroxiapatita fue caracterizada por FT-IR, Figura N° 17, en el espectro se observa la extensión de la banda hidroxil debida a las vibraciones de estiramiento a 3427cm^{-1} la cual es ligeramente inferior al valor de la hidroxiapatita comercial (3569cm^{-1}). Esta diferencia puede ser debida al enmascaramiento de la misma por una banda absorbida de agua.

Los carbonatos presentan bandas en la región de 1650 y 1300cm^{-1} , mientras que los fosfatos aparecen en 1046 , 961 , 660 y 520cm^{-1} ; las dos primeras bandas corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces PO, mientras que las otras dos corresponden a la deformación de las vibraciones de los enlaces PO. También posee una banda débil en 472cm^{-1} , similar a la banda presente en el espectro de la hidroxiapatita sintetizada vía precipitación [Rehman y Bonfield, 1997].

En los espectros de FT-IR de la hidroxiapatita irradiada a diferentes dosis (25 - 500kGy), Figura N° 18, se observa que no existe efecto de la irradiación gamma sobre la estructura química de la hidroxiapatita dado que no se observan diferencias significativas entre el espectro de la hidroxiapatita sin irradiar y los de las irradiadas. Esta estabilidad química, también fue confirmada con los estudios realizados de Rayos-X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (EFX), cuyos

espectros son mostrados en el apéndice A, en los cuales tampoco se muestran cambios.

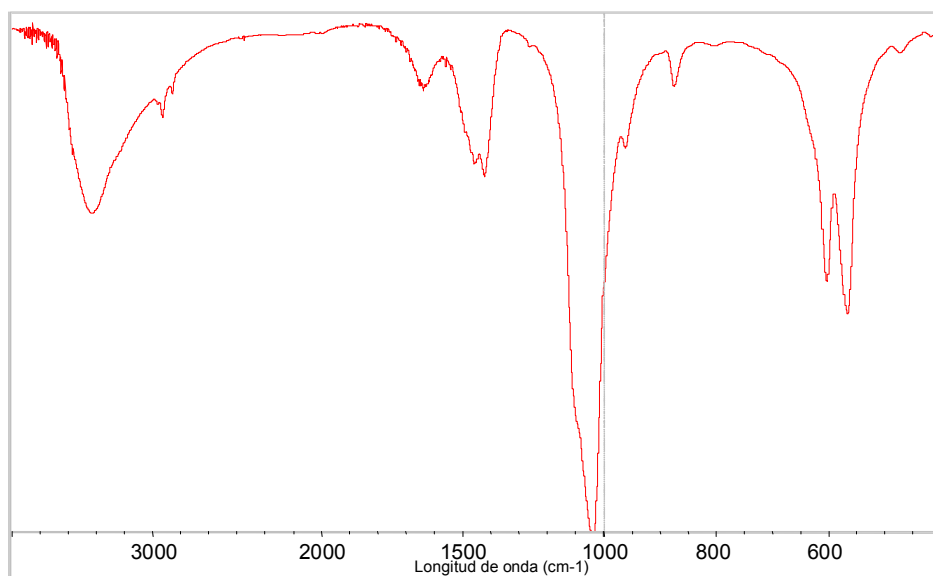


Figura N° 17: Espectro Infrarrojo de hidroxiapatita

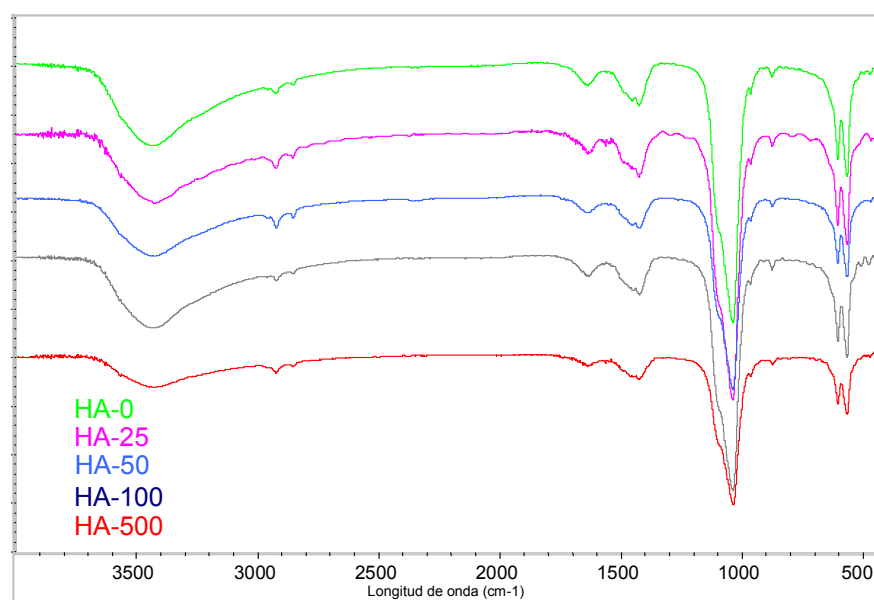


Figura N° 18: Espectro Infrarrojo de la hidroxiapatita irradiada a diferentes dosis

7.2. COMPARACIÓN ENTRE LOS COMPORTAMIENTOS DEL POLIETILENO SIN Y CON DECALINA

Con el objeto de estudiar los posibles cambios físico-químicos del polietileno a causa del solvente y/o la dilución de éste en el mismo, se evaluaron y compararon las propiedades mecánicas y térmicas, entre otras, del polietileno sin diluir (PE_{SD}) y las del polietileno diluido en decalina (PE_{CD}).

◆ ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)

En los espectros de infrarrojo (Figura N° 19) correspondientes al PE_{SD} y PE_{CD} , ambos sin irradiar, se aprecian bandas características de polietileno Standard. La primera banda aparece en 730cm^{-1} y corresponde a la vibración de deformación en el plano de los enlaces C-H de los grupos metilénicos $(\text{CH}_2)_n$ presentes en cadenas de cuatro o más átomos de carbono. La segunda banda se sitúa en 1460cm^{-1} , la cual es una vibración de deformación tipo tijera de los enlaces C-H del grupo metilénico (CH_2) . Por último, las bandas entre 2840 y 2892cm^{-1} , las cuales son vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metilos (2962 y 2872cm^{-1}), de los grupos metilénicos (2926 y 2853cm^{-1}) o de carbonos terciarios (2890cm^{-1}). La coincidencia en el número, intensidad y posición de las bandas evidencian que no se produce ningún cambio químico en la estructura del PEAD como consecuencia de la dilución en la decalina.

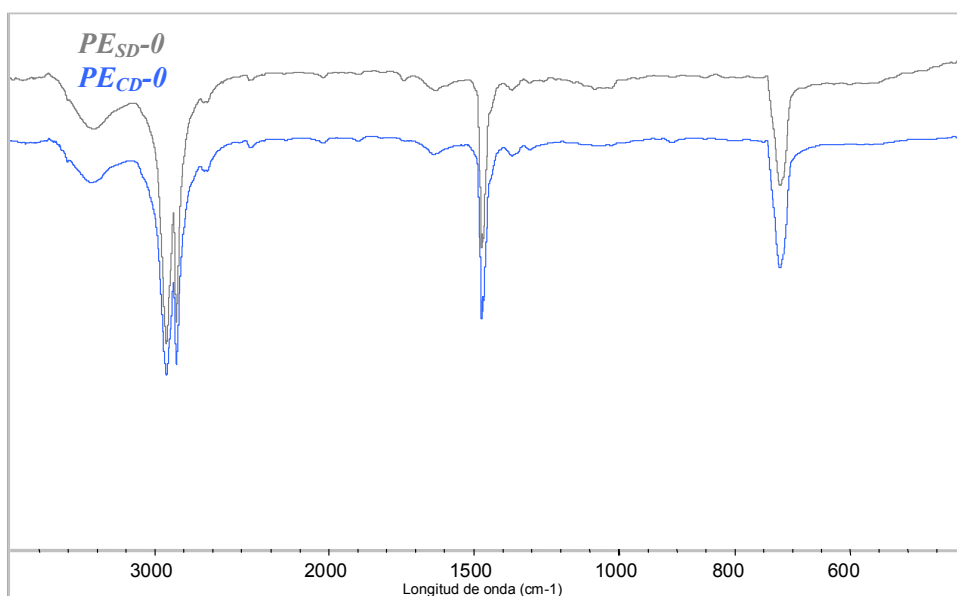


Figura N° 19: Espectroscopía de Infrarrojo para el PE_{SD} y PE_{CD} .

◆ **REOLOGÍA**

- *Índice de fluidez (IF)*

Para estudiar los cambios estructurales del polímero a causa del solvente y/o la dilución de este en el mismo, se compararon los índices de fluidez de PE_{SD} y PE_{CD} . (Tabla 3). El índice de fluidez (IF) es una medida de la viscosidad de un polímero, lo cual permite correlacionar el cambio del peso molecular de un polímero debido a que el IF es inversamente proporcional al mismo.

En la Tabla 3 se observa que el PE_{CD} presenta una disminución del IF con respecto al PE_{SD} , esto puede deberse, en cierta forma, a que en el calentamiento realizado en la dilución con decalina se da lugar a la formación de radicales los cuales pueden entrecruzarse ligeramente al momento de retirar el solvente.

Tabla 3: Índice de fluidez de PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar

<i>Muestra</i>	<i>Índice de fluidez</i>
	<i>IF (g/10min)</i>
PE_{SD-0}	$7,8 \pm 0,2$
PE_{CD-0}	$6,5 \pm 0,2$

◆ **PROPIEDADES MECÁNICAS**

A continuación se presentan los resultados de los ensayos mecánicos realizados a los PE_{SD} y PE_{CD} . Estos ensayos proporcionan datos respecto a la resistencia del material y a partir de allí se puede determinar el uso de dicho material en aplicaciones específicas. Es de señalar que las desviaciones obtenidas en los resultados de los ensayos de tracción están en el rango del 10% y son aceptables para la confiabilidad de los mismos.

En la Tabla 4 se muestra el Módulo de Young del PE_{CD} y el PE_{SD} . El aumento en el valor de la propiedad para el caso del PE_{CD} puede deberse a los cambios de temperatura y agitación al que fue sometido dicho polímero, lo cual conduce a cierto grado de entrecruzamiento (variación de índice de fluidez, Tabla 3) y por ende a la variación de sus propiedades físicas. Este comportamiento está en concordancia con que las propiedades de los plásticos son una función del tiempo, temperatura e historia térmica [Laguna, 1976].

Tabla 4: Propiedades mecánicas del PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar

<i>Propiedad mecánica</i>	<i>PE_{SD-0}</i>	<i>PE_{CD-0}</i>
Módulo de Young, M (MPa)	1021 ± 108	1108 ± 72
Tensión a la fluencia, σ_y (MPa)	$30,3 \pm 2,0$	$33,6 \pm 1,4$
Deformación en la fluencia, ξ_y (%)	16 ± 2	14 ± 1
Tensión en el punto de ruptura, σ_r (MPa)	$10,2 \pm 2,7$	$13,6 \pm 2,3$
Deformación en el punto de ruptura, ξ_r (%)	1167 ± 56	249 ± 93
Tenacidad (MPa)	$236,0 \pm 10,7$	$45,3 \pm 10,7$

Los resultados de tensión a la fluencia del PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar se muestran en la Tabla 4, este valor indica la máxima tensión límite que no debe sobrepasarse, ya que de lo contrario se producen deformaciones permanentes irreversibles. Puede observarse que para el PE_{CD} el valor obtenido es ligeramente mayor que para el PE_{SD} , por lo cual se puede asumir que no existe cambio significativo sobre esta propiedad. El efecto contrario ocurre en la deformación a la fluencia, la cual es la máxima elongación a la que se puede llegar sin una deformación permanente de la muestra. Es decir, cuánto logra estirarse para regresar a su longitud original luego de suspender la tensión. En esta propiedad se observa una ligera disminución, debido a que el polietileno procesado pierde ductilidad.

En la Tabla 4 se tiene que para la tensión en el punto de ruptura el valor para el PE_{CD} es ligeramente mayor, mientras que el valor de la deformación a la

ruptura es inferior respecto al PE_{SD} . Este comportamiento puede ser atribuido al efecto de calentamiento previo, el cual puede producir una reorganización de la estructura del PEAD, ya que la historia térmica impartida al material durante su procesamiento influye sobre las propiedades finales del producto acabado.

Debe tenerse en cuenta que cuando se ensaya un material plástico no se ensaya solo el material, sino también el proceso de fabricación de la pieza [Collar, 1996]. La evaporación de los restos de solvente (decalina) remanentes en el compuesto al momento de elaborar las probetas puede producir espacios vacíos en las láminas, produciendo una menor elongación al momento de ser ensayadas, debido a que son concentradores de esfuerzo y por consiguiente afectan los valores de deformación en el punto de ruptura.

Por otra parte, el tratamiento del PEAD con decalina conduce a la disminución de la capacidad de absorber energía por parte del polímero antes de romperse o fallar. Es decir, de la tenacidad, el valor del PE_{CD} es muy inferior a la del PE_{SD} (Tabla 4).

◆ **PROPIEDADES TÉRMICAS**

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)*

Los análisis térmicos (Figura N° 20 y Figura N° 21) se realizaron con la finalidad de determinar las variaciones de la temperatura de cristalización, temperatura de fusión, entalpías de fusión y de la cristalinidad de los PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar.

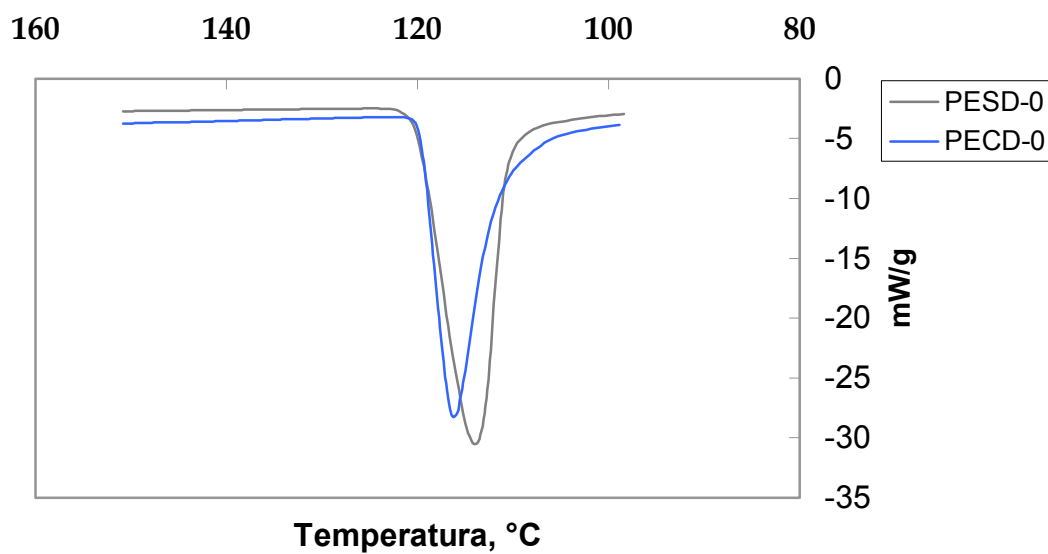


Figura N° 20: Exotermas del PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar

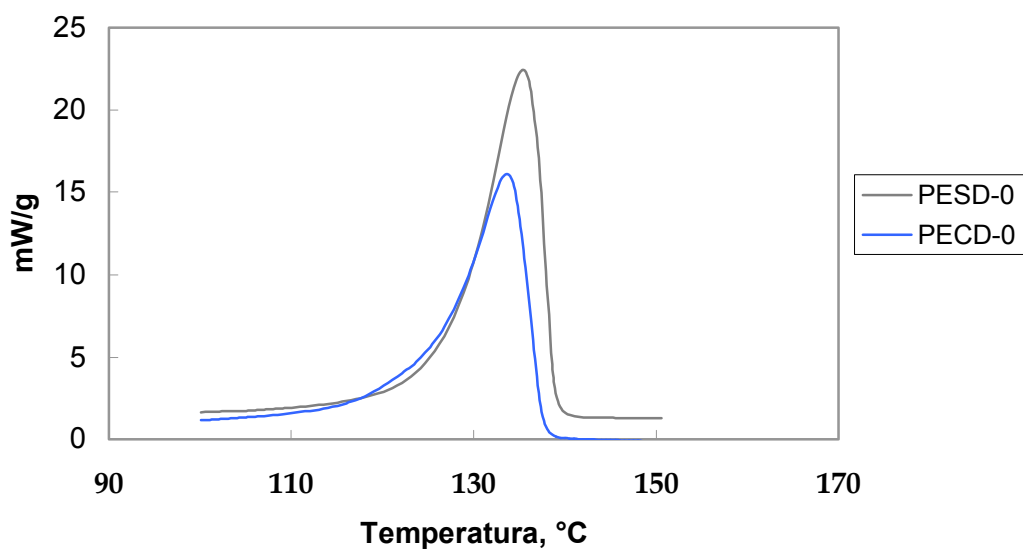


Figura N° 21: Endotermas del PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar

El proceso mediante el cual se solidifican las muestras de polímeros desde una fase amorfa o desordenada se llama cristalización a partir de la cual se permite el desarrollo espontáneo de regiones cristalinas (ordenadas) dentro del compuesto. Aunque generalmente se habla de polímeros termoplásticos amorfos o cristalinos, es sabido que no existe ningún polímero totalmente cristalino, sino que siempre coexiste amorfo y cristal. La capacidad o facilidad con que un material cristaliza viene determinada por la regularidad de su estructura molecular. Una estructura regular es potencialmente capaz de cristalizar, mientras que una estructura irregular da siempre polímeros amorfos [Collar, 1996].

En la Tabla 5 se resumen las propiedades térmicas de los PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar. Al observar los valores de la temperatura de cristalización, T_c , se ve un ligero aumento de la misma para el PE_{CD}, mientras la temperatura de fusión (T_m) disminuye en comparación con el PE_{SD}. Este comportamiento puede ser debido a que restos de solvente dan origen a una separación entre las cadenas y a un incremento de su movilidad general, por lo cual la temperatura de cristalización aumenta y la de fusión disminuye por cristales imperfectos [Bridson, 1975; Billmeyer, 1975].

La disminución del porcentaje de cristalinidad del polietileno fundido en decalina (PE_{CD}) puede deberse a que en disolución la masa de polímero se enrolla al azar, formando ovillos que dificultan la organización cristalina y dando origen a cristales amorfos, como se mencionó anteriormente [Bridson, 1975].

Tabla 5: Propiedades térmicas del PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura de cristalización, T_c (°C)</i>	<i>Temperatura de fusión, T_m (°C)</i>	<i>Entalpía de fusión, ΔH (J/g)</i>	<i>Porcentaje de cristalinidad, %X_c, (%)</i>
PE _{SD} -0	113	136	214	88
PE _{CD} -0	114	134	201	82

◆ **ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

Este análisis permitió determinar el grado de estabilidad térmica de los polietilenos, basándose en la degradación térmica de los mismos. En este proceso la sustancia es descompuesta, provocando la ruptura de las uniones entre las moléculas en presencia de calor [Gonzáles, 2001].

En los termogramas se observan tres zonas, en la primera existe poca pérdida de peso en la muestra y está comprendida entre la temperatura ambiente hasta la temperatura de inicio de la reacción donde comienza la segunda zona la cual termina al obtener la temperatura final de reacción, en ella ocurre la descomposición de la muestra caracterizada por una gran pérdida de masa, por lo que este intervalo se convierte en la zona interés. La tercera zona o región está delimitada por la temperatura final de calentamiento [Albano, 2001].

Un factor importante en el procesamiento del material es la temperatura a la cual comienza el proceso de descomposición (Ti), debido a que es la

temperatura máxima para las condiciones de operación para la elaboración de los compuestos, evitando el proceso degradativo[Romero, 2002].

La Tabla 6 muestra las propiedades termodegradativas del PE_{SD} y PE_{CD}, sometidos al programa de descomposición. Los resultados para los PEAD en estudio fueron tomados del mejor ajuste dentro de nueve métodos diferentes para el cálculo de estos parámetros, el método fue el especial de Reich-Stivala (R-S).

Tabla 6: Propiedades termodegradativas del PE_{SD} y PE_{CD} sin irradiar

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura inicial de degradación, Ti (°C)</i>	<i>Orden de reacción, n (adim)</i>	<i>Energía de activación, Ea (kJ/mol)</i>	<i>Ajuste</i>
PE _{SD} -0	406	0,7	308,0	0,990
PE _{CD} -0	415	0,7	325,0	0,993

Los resultados indican que el PE_{CD} posee una mayor temperatura inicial (Ti) y energía de activación respecto al PE_{SD}, confiriéndole una mayor estabilidad. Esto se corresponde con los valores de IF (Tabla 3) observados, los cuales están asociados a un ligero entrecruzamiento.

Para las muestras de PE_{SD} y PE_{CD} se observó en los termogramas (Ver Apéndice D) la presencia de una sola etapa de descomposición, por lo que puede suponerse que el proceso de degradación de las muestras es controlado por un

solo mecanismo de reacción. Los valores obtenidos del orden de reacción es el mismo para ambos, independientemente del tratamiento.

7.3. EFECTO DE LA IRRADIACIÓN EN LOS POLIETILENOS

La irradiación de materiales poliméricos puede producir cambios en la estructura química y en las propiedades físicas. Los más importantes incluyen entrecruzamiento, degradación, oxidación, cambio de cristalinidad, ruptura de cadenas y formación de dobles enlaces. Más adelante, se verá una descripción detallada de tales efectos y las consecuencias sobre las propiedades de los polímeros (mecánicas, térmicas y reológicas) [Badr et al., 2000].

La Figura N° 22 muestra el primer aspecto del efecto de la irradiación gamma sobre los compuestos. Tal efecto visible se presenta en la coloración del material. En este caso, del polietileno en forma de gránulos (PE_{SD}). El polietileno en ausencia de decalina cambió su color de blanco a amarillo, y se intensificó a medida que aumentó la dosis de irradiación. Se observa el efecto degradativo de los rayos γ .

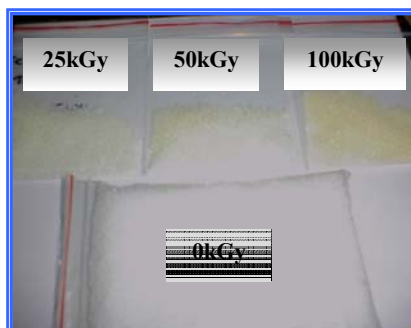


Figura N° 22 PE_{SD} irradiado a diferentes dosis

◆ **ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)**

Al observar la Figura N° 23 que muestra los espectros del PE_{SD} irradiado a diferentes dosis (25, 50 y 100 kGy), se aprecia que los materiales presentan cambios debido a la irradiación sugiriendo algún proceso degradativo o entrecruzamiento del polímero. Se observan bandas adicionales alrededor de los 1300cm^{-1} las cuales pueden significar la presencia de grupos radicales CH^* , que pueden dar origen a la formación de gel y/o grupos carbonilos, característicos de un entrecruzamiento o degradación [Albano, 2001].

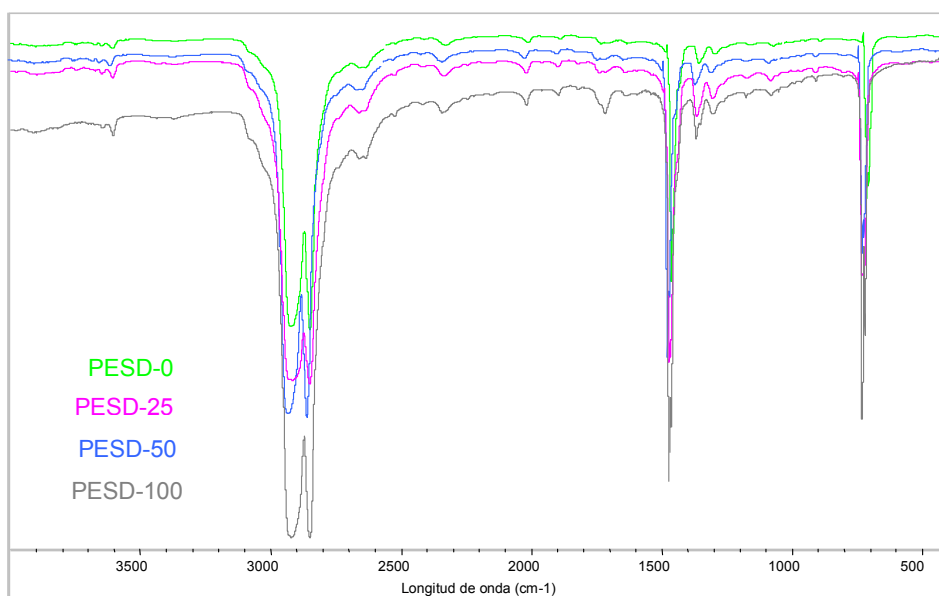


Figura N° 23: Espectros de infrarrojo del PE_{SD} irradiado.

Una nueva banda de absorción entre 900 y 920cm^{-1} fue observada para los PE_{SD} irradiados, una ampliación de esta zona se presenta en la Figura N° 24 e implica la formación de entrecruzamiento y/o ramificaciones de las cadenas

[Albano, 2003], haciéndose más extensas a medida que aumenta la dosis de exposición.

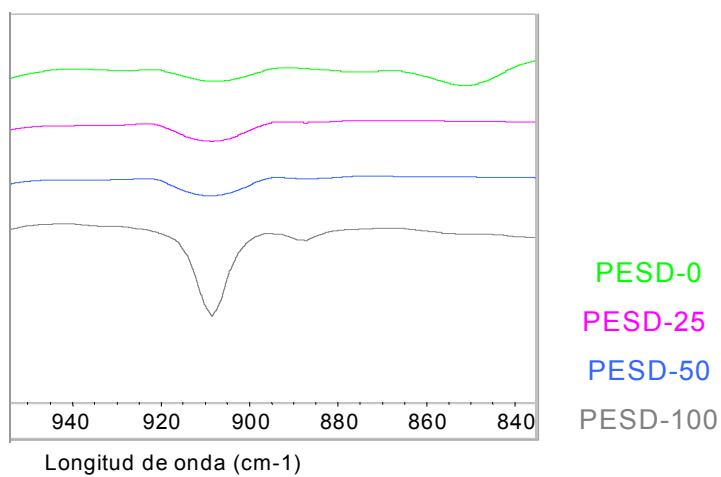


Figura N° 24: Ampliación de la zona de 900cm^{-1} de los IR del PE_{SD} irradiados.

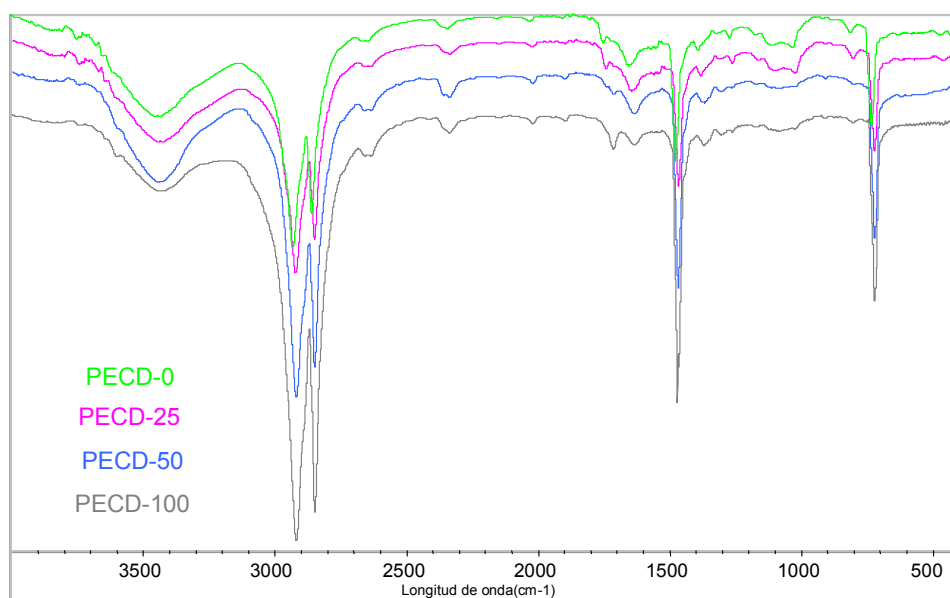


Figura N° 25: Espectros de infrarrojo del PE_{CD} irradiado.

La irradiación del PE_{CD} a diferentes dosis produce una modificación de la estructura del polímero alrededor de la zona de 1700cm^{-1} . Esta banda puede ser atribuida al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), los cuales resultan de la oxidación degradativa de las cadenas (ruptura), en donde a medida que se aumenta la dosis de irradiación se incrementa la intensidad de la banda (Figura N° 26) [Miguez et al 2000].

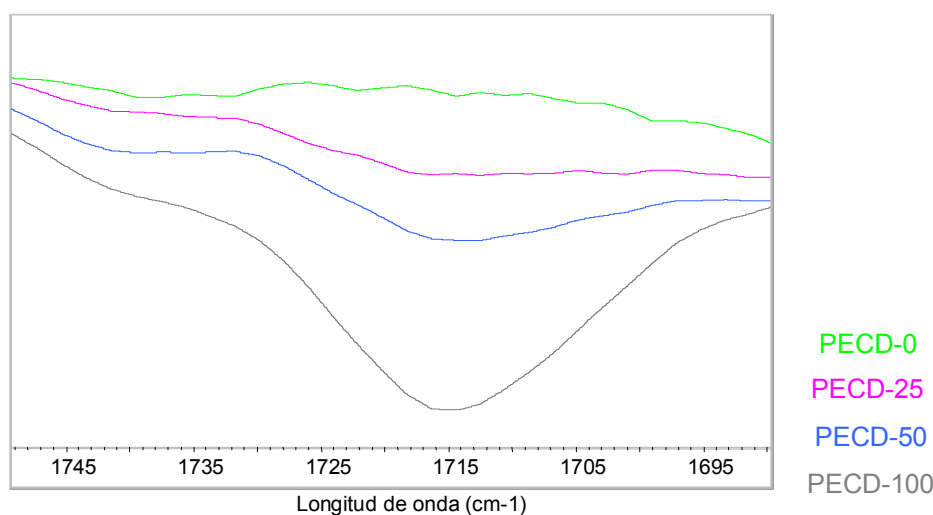


Figura N° 26: Ampliación de la zona de 1700cm^{-1} de los IR del PE_{CD} irradiado.

◆ REOLOGÍA

• Índice de fluidez (IF)

La Figura N° 27 muestra el efecto de la irradiación gamma (0-100 kGy) sobre el índice de fluidez de los polietilenos. El PE_{SD} irradiado disminuyó su IF significativamente, de tal forma que a 100kGy no fundió, tal como lo muestra la

Figura N° 28. En el caso del PE_{CD} , por el contrario, la irradiación incrementa el IF gradualmente, siendo el cambio más significativo en la mayor dosis.

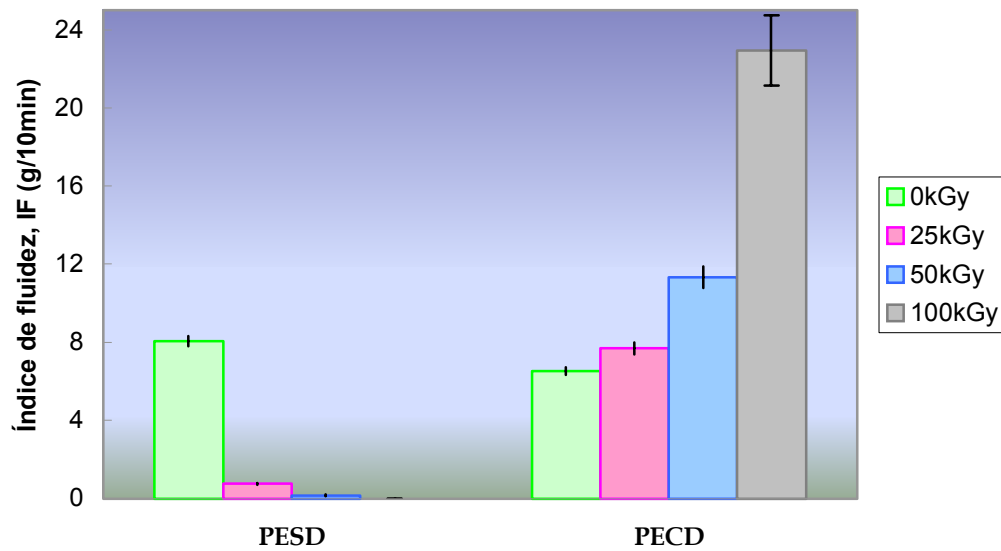


Figura N° 27: Índice de fluidez de los PE_{SD} y PE_{CD} irradiados.



Figura N° 28: PE_{SD} irradiado a 100kGy.

Esta tendencia inversa en los índices de fluidez de los PE_{SD} y PE_{CD} podría atribuirse a que para el caso de PE_{SD} el efecto de la radiación γ incluye un posible entrecruzamiento del polímero. Para el caso del PE_{CD} , el tratamiento previo

(dilución en decalina) puede disponer al PEAD a una modificación estructural, debido posiblemente a que trazas de solvente ocluido en el polímero podría evitar el entrecruzamiento y la ruptura de cadenas podrían ser predominante, lo cual conduciría a la disminución del peso molecular y por ende el aumento del IF.

Los resultados de las propiedades mecánicas, térmicas y termodegradativas mostrados en los apéndices B, C y D, respectivamente, no presentaron una variación significativa entre un polietileno y otro, ya que la influencia de la decalina es minimizada al momento de elaborar las láminas de las probetas (porque se evapora), de las cuales se toman las muestras para el resto de los ensayos.

7.4. EFECTO DE LA IRRADIACIÓN SOBRE LOS COMPUESTOS

Las propiedades de los compuestos dependen del componente principal (polímero), el cual se comporta como matriz. Para este caso las propiedades del polietileno se ven influenciadas por el tipo de carga adicionada y la irradiación [Miguez et al., 2000].

◆ REOLOGÍA

- *Índice de fluidez (IF)*

En la Figura N° 29 se muestran el índice de fluidez de los materiales compuestos de PEAD (diluido en decalina) con hidroxiapatita a diferentes

composiciones (10-30 %) bajo el efecto de diferentes dosis de irradiación gamma (0-100 kGy).

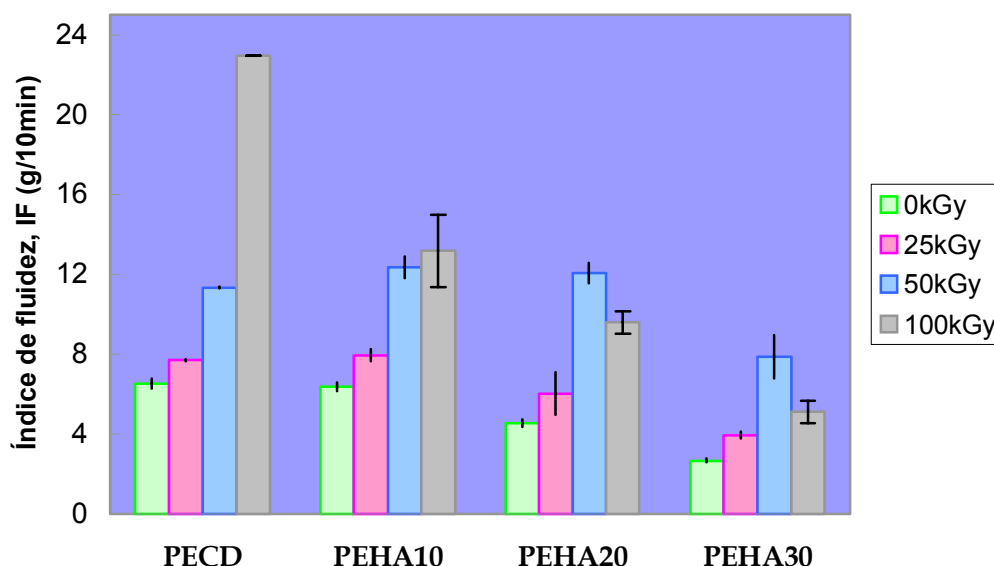


Figura N° 29: Índice de fluidez de los compuestos irradiados.

Los resultados indican que la fluidez de los compuestos tiene una tendencia a disminuir conforme aumenta la cantidad de carga, esta disminución se hace máxima para una composición de 30%. Esta variación puede atribuirse a un aumento en la viscosidad del compuesto producto de la disminución del contenido polimérico y a la resistencia que ofrece la carga cerámica al no fundir. Por el contrario, el aumento de la dosis de irradiación (0-100 kGy) conduce a un incremento del IF de los compuestos.

Se puede inferir que el efecto de la carga (hidroxiapatita 0-30 %) sobre el IF está en sentido opuesto al de la irradiación (0-100kGy), aunque parece predominar el efecto de la carga.

◆ **PROPIEDADES MECÁNICAS**

A continuación se presentan los resultados de los ensayos mecánicos realizados a los compuestos de polietileno de alta densidad con hidroxiapatita elaborados por mezclas en solución.

Cuando las cargas se utilizan en sistemas poliméricos se observa con frecuencia que a menor tamaño de partículas más elevados son los valores de ciertas propiedades, como el módulo de Young, tal y como sucede en el caso de polietilenos reforzados con partículas nanométricas como la hidroxiapatita. Este fenómeno es conocido como efecto reforzante [Bridson, 1975].

La Figura N° 30 muestra la variación del módulo de Young según el porcentaje de carga y para cada dosis de irradiación. Un incremento en la composición de hidroxiapatita conduce a un incremento en el módulo, lo que indica que la mezcla se torna más rígida debido a que ocurre una restricción sobre la movilidad molecular del polímero impuesta por las partículas de hidroxiapatita [Maiti y López, 1992].

En general, para compuestos con diferentes cargas y a una misma dosis de irradiación se observa que existe una mejora en el valor del módulo al menos hasta una proporción óptima, en este caso para la carga del 20%. Sin embargo, el

módulo presenta una gran dispersión en los valores ya que los porcentajes de error son muy elevados, lo que implica que esto afecta el valor promedio obtenido. Posiblemente por ello, al llegar a la carga de 30% el valor del módulo comienza a disminuir.

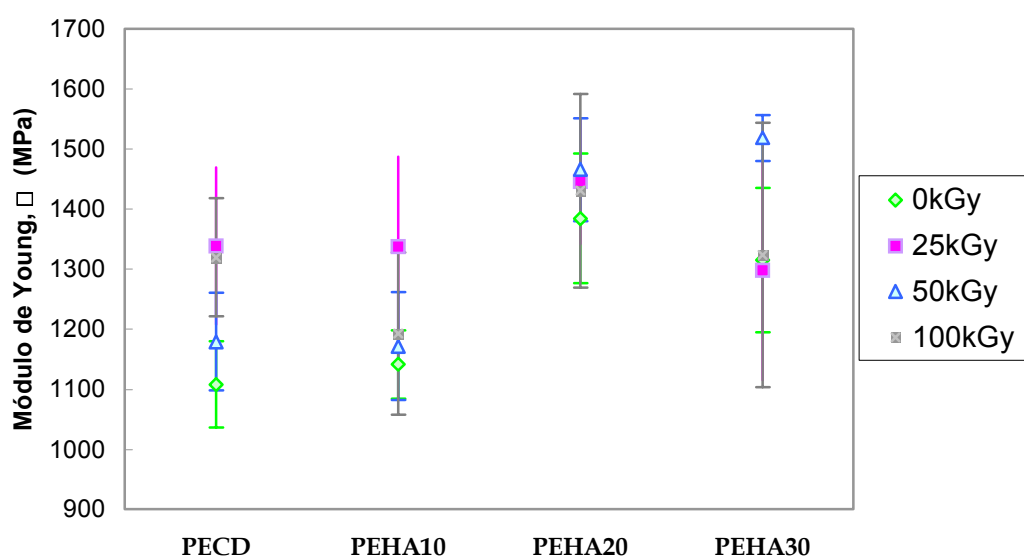


Figura N° 30: Módulo de Young (E) de los compuestos irradiados.

También se observa en la Figura N° 30 un aumento del módulo de Young con el incremento de la irradiación, siendo la dosis de 25kGy aquella que presenta los mayores valores, esto coincide con lo esperado ya que en trabajos anteriores se ha demostrado que esta dosis no produce degradación, y el efecto dominante es el entrecruzamiento [Yeon et al., 1988].

A dosis de 50 y 100kGy donde a pesar de que se observa una mejora con respecto al PE_{CD} sin irradiar ocurre una disminución del módulo con respecto a la dosis de 25kGy, esto puede deberse a que ocurre una competencia entre las

reacciones de entrecruzamiento y degradación, este último provoca una disminución en el peso molecular de la mezcla y por ende disminuye el valor del módulo [Belgoderi, 2002]. Sin embargo, éste comportamiento contradice en cierto modo al índice de fluidez para el PE_{CD} (Figura N° 27), pudiendo justificarse debido a que cuando se elaboraron las láminas de las probetas a 190°C el solvente es evaporado, mientras que cuando se realiza el IF, el polímero aun permanece con trazas del mismo.

Para la tensión a la fluencia y la deformación a la fluencia no se obtuvieron valores debido a que al incluir carga en el polímero se obtiene una disminución brusca de la elasticidad dentro de la matriz polimérica, al encontrarse en menor superficie, y existir puntos de falla que disminuyen la capacidad de deformación de la mezcla. Esto fue observado al momento de realizar los ensayos de tracción en el que las probetas no estiraron si no que, por el contrario, fracturaron rápidamente sin formar cuello.

La Figura N° 31 muestra la variación de la resistencia en el punto de ruptura, la cual se obtiene al terminar la deformación elástica del material, es decir, cuando se llega a la ruptura.

Al observar en la Figura N° 31 los valores de la resistencia, éstos aumentan con el incremento de la fracción de hidroxiapatita en cada dosis de irradiación. Es decir, para una misma dosis de irradiación al incluir carga se combina la tenacidad del termoplástico (PE_{CD}) con la rigidez de la carga

reforzante (HA) obteniéndose así una mejora de las propiedades de los compuesto [Arroyo, M. (1988)].

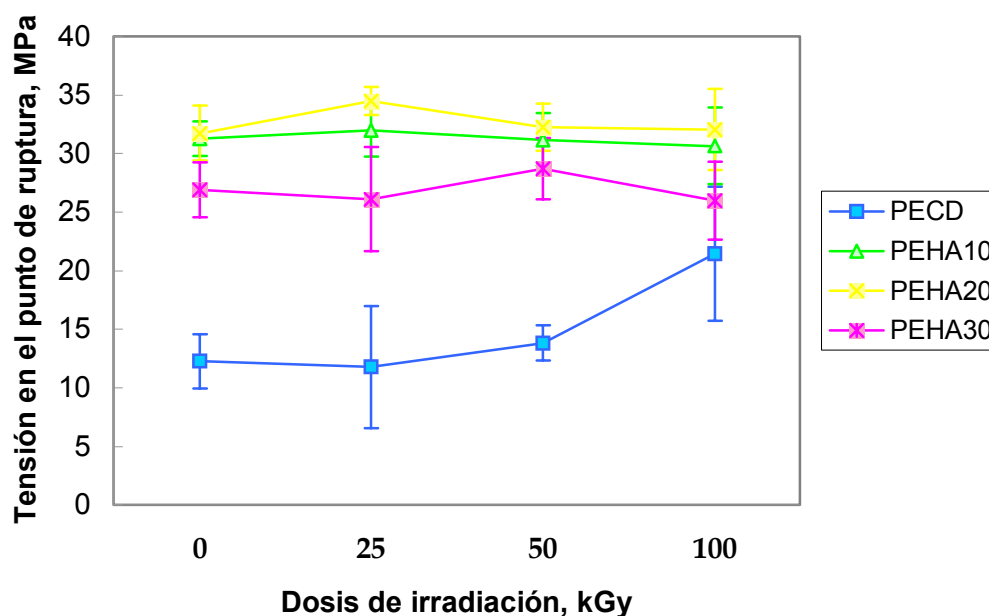


Figura N° 31: Tensión en el punto de ruptura (σ_r) de los compuestos irradiados.

Sin embargo, para el compuesto con 30% de HA ocurre una disminución de la resistencia, donde comienzan a desmejorar las propiedades; posiblemente a que existen aglomerados de partículas que forman defectos que actúan como sitios iniciadores de ruptura. Es probable que se dé lugar a una mala distribución de la hidroxiapatita en la matriz polimérica por efecto de la aglomeración de las nanopartículas que da lugar a puntos por donde la muestra comienza a fallar y fractura [Wang, M et.al (1994)].

La irradiación gamma influye sobre el peso del polímero, debido a que promueve el entrecruzamiento y se hace más rígido, aumentado de manera progresiva la resistencia en el punto de ruptura a medida que se expone el polietileno a mayores tiempos de irradiación. En el caso de los compuestos, se verifica una mejora de esta propiedad para 25kGy, a pesar que el efecto de la irradiación no es significativo. De esta manera, parece predominar el efecto de la carga.

La Figura N° 32 muestra la variación de la deformación a la ruptura de los compuestos bajo la influencia de la irradiación. Cuando se incorpora la carga al polietileno hay una disminución drástica de la deformación a la ruptura, y disminuye para los compuestos a medida que aumenta la cantidad de carga, atribuyéndose este comportamiento a la adición de carga y la pobre adhesión interfacial entre el mineral y el polímero. La falta de adhesión entre las dos fases usualmente resulta en el fracaso temprano en la interfase de la matriz del polímero [Qing et al., 1997].

Se puede apreciar claramente la diferencia que existe en esta propiedad para el PE_{CD} sin irradiar e irradiado a diferentes dosis en donde la tendencia es a una disminución progresiva de la elasticidad a medida que se incrementa la dosis de irradiación; esto puede explicarse ya que en estudios anteriores [Suwanprateeb, 1996] y como se ha mencionado, existen dos efectos de la irradiación gamma sobre los polímeros, ellos son el entrecruzamiento y la degradación los cuales modifican su estructura y por ende sus propiedades, la magnitud de esta

modificación depende de varios parámetros uno de ellos es la dosis aplicada tal y como se observa en la Figura N° 32.

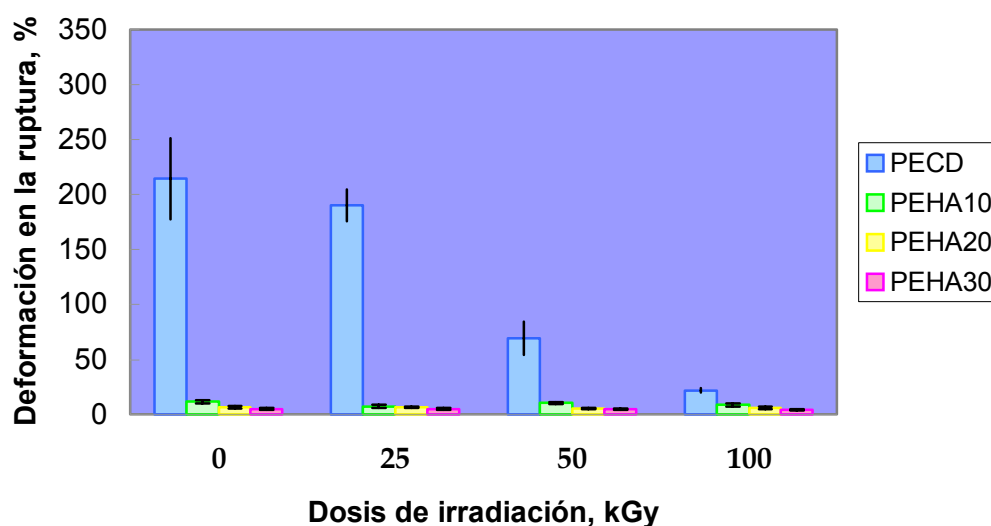


Figura N° 32: Deformación en el punto de ruptura (ξ) de los compuestos PE/HA irradiados

Al comparar el efecto de las diferentes dosis empleadas sobre cada una de los compuestos a distintas cargas se puede apreciar que no ocurre una variación significativa (Figura N° 51, Apéndice B), por lo cual se podría inferir que no hay efecto aparente sobre la deformación en el punto de ruptura por parte de la irradiación, esto puede deberse a que el posible reordenamiento molecular tridimensional que ocurre incide directamente aumentando el modulo de Young y elevando la resistencia a la tracción [Collar, 1996].

La Figura N° 33 muestra la tenacidad de los compuestos a diferentes dosis de irradiación. La cual es la capacidad del material para absorber energía antes de

romperse o fallar por lo cual depende del grado de deformación que este pueda alcanzar.

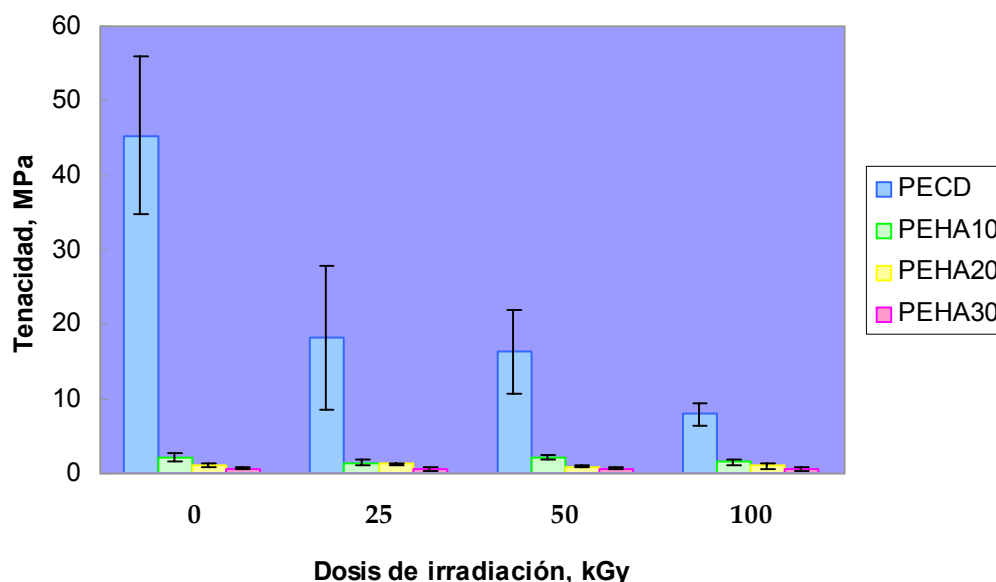


Figura N° 33: Tenacidad de los compuestos PE/HA irradiados.

En la Figura N° 33 se observa que la tenacidad del polietileno disminuye abruptamente cuando se adiciona la carga, y cuando aumenta el porcentaje de la misma. Esto puede deberse a que las partículas de hidroxiapatita no tienen buena interacción con el polietileno y además actúan como puntos concentradores de esfuerzos por los cuales la muestra comienza a fracturar y se hace frágil [Wang et al., 1994].

Es posible que por ello en la Figura N° 33 se aprecia claramente una tendencia similar a la obtenida para la deformación a la ruptura en donde el PE_{CD} presenta una disminución de la deformación al aumentar la dosis de irradiación,

ya que al encontrarse más entrecruzado el material es más rígido y frágil; además ocurre el mismo comportamiento para el caso de las mezclas irradiadas a diferentes dosis y con diferentes cargas en donde no se observa un efecto significativo sobre esta propiedad.

◆ PROPIEDADES TÉRMICAS

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Los análisis térmicos se realizaron con la finalidad de estudiar la influencia de la adición de la hidroxiapatita a diferentes proporciones a la matriz polimérica y el efecto de la irradiación sobre la cristalización de los compuestos.

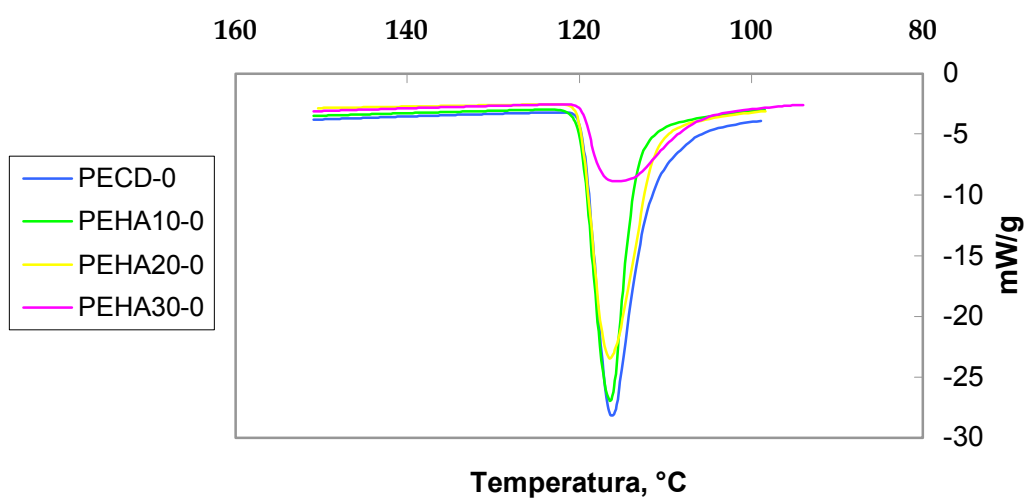


Figura N° 34: Exotermas del PE_{CD} y los compuestos PE/HA

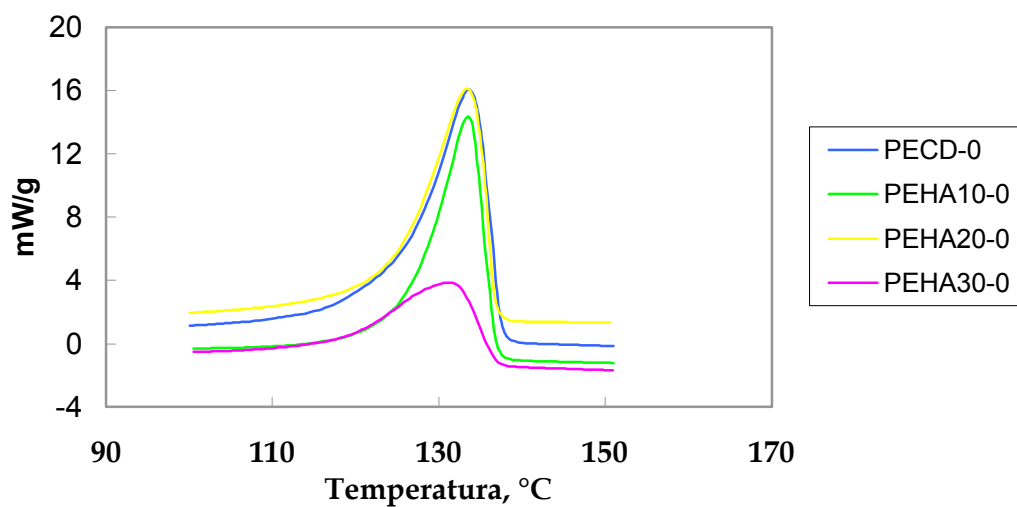


Figura N° 35: Endotermas del PE_{CD} y los compuestos PE/HA

Para observar el efecto de la irradiación se muestra un termograma típico para el polietileno diluido en decalina en la Figura N° 36, siendo el mismo comportamiento para ambos polietilenos y los compuestos (ver apéndice C).

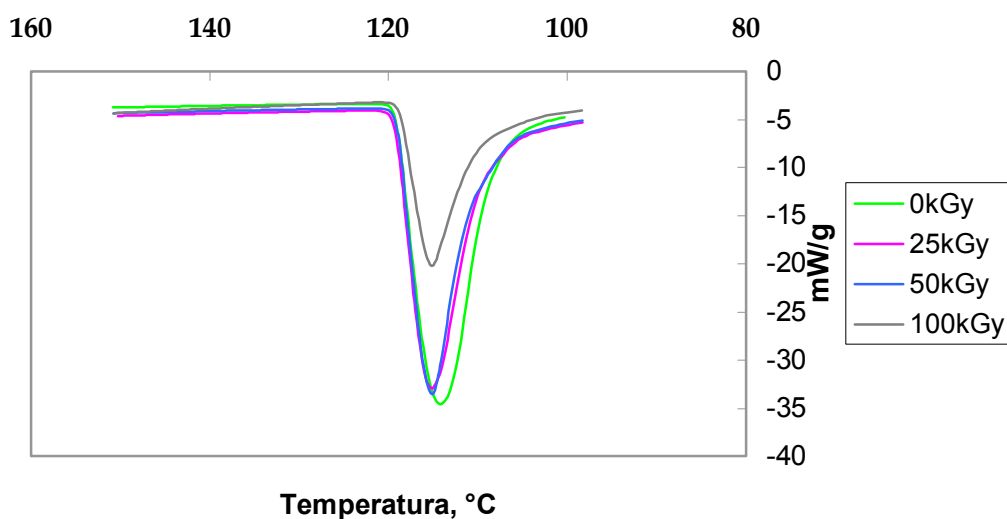


Figura N° 36: Exotermas del PE_{CD} irradiados.

Para las muestras sin e irradiadas el pico de fundido aparece en el rango 130-137°C (Figura N° 37). La endotermas de las muestras se hacen más amplias con la irradiación, como una consecuencia de la progresiva disminución en la longitud de las cadenas cuando la exposición a los rayos gamma se hace más prolongada. Además, el ensanchamiento de los picos puede indicar que la distribución del tamaño del cristal es más extensa.

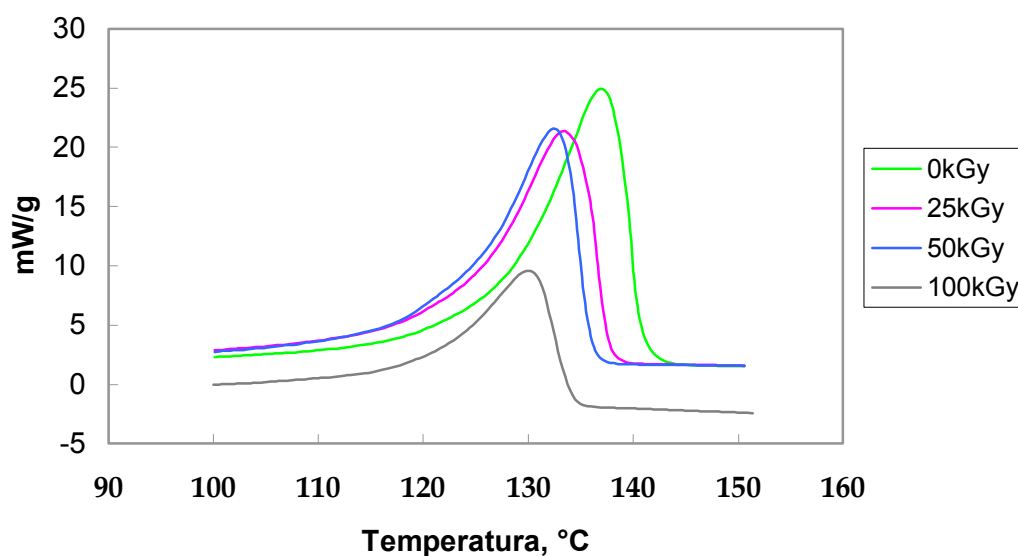


Figura N° 37: Endotermas del PE_{CD} irradiado

Según la Tabla 7 que reporta las diferentes temperaturas de cristalización (T_c) en cada dosis de irradiación, se muestra que a pesar de que la variación no es significativa existe un ligero incremento de la misma cuando aumenta la cantidad de carga. La adición de la hidroxiapatita puede originar una disminución en el grado de subenfriamiento del polietileno (Figura N° 34), que es típico de los polímeros que incorporan partículas con capacidad nucleante, y no debe

interpretarse en base a una mayor estabilidad de las entidades cristalinas formadas, sino a diferencias cinéticas. Tanto si se aumenta el número de centros de nucleación, como si se incrementa la velocidad de formación de los núcleos cristalinos, el proceso global de cristalización del polímero ocurrirá a mayores temperaturas durante su enfriamiento dinámico desde el estado fundido [Velasco et al., 1996].

Tabla 7: Temperatura de cristalización para los compuestos a diferentes dosis de irradiación

		<i>Temperatura de cristalización, T_c (°C)</i>			
<i>Muestra</i>	<i>Dosis de Irradiación, kGy</i>	<i>0</i>	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
PE _{CD}		114	115	115	115
PE/HA ₁₀		115	116	115	116
PE/HA ₂₀		116	116	116	116
PE/HA ₃₀		117	116	116	115

Cuando un polietileno es expuesto a irradiación, la magnitud de las modificaciones depende de la composición química, su grado de cristalinidad y su peso molecular, anteriormente ya se ha discutido que es común que un polietileno sometido a irradiación presente entrecruzamiento y/o degradación, el cual se forma principalmente en la región amorfa y encierra posiblemente la superficie cristalina del mismo.

Con respecto a la temperatura de cristalización, se observa que no existe una diferencia marcada entre los valores de la temperatura de cristalización para la misma carga en cada dosis, suponiendo que dicho material ha alcanzado la estabilización y un reordenamiento del cristal [Miguez, J. et al. (2000)]. Se puede inferir que no se altera de manera significativa la densidad del polietileno debido a que ésta se relaciona directamente con la cristalinidad del mismo [Suwanprateeb, J (1996)]. Sin embargo, se supone que existe una modificación debido a que la irradiación provoca un desorden adicional que disminuye dicha temperatura ya que se crean cristales imperfectos.

Tabla 8: Temperatura de fusión para los compuestos a diferentes dosis de irradiación

Temperatura de fusión, T_m (°C)					
Muestra	Dosis de Irradiación, kGy				
		0	25	50	100
PE _{CD}		137	133	132	130
PE/HA ₁₀		134	134	134	133
PE/HA ₂₀		134	133	133	131
PE/HA ₃₀		134	133	131	133

Cuando los cristales son perfectos la temperatura de fusión se desplaza a valores mayores. Basándose en la afirmación anterior, es de esperarse que los cristales de PE sean más perfectos en ausencia de otro material que afecte el crecimiento de éstos durante la cristalización. Esta condición se cumple para los valores reportados en la Tabla 8. Por tal motivo, se puede decir que la

incorporación de carga en la mezcla lleva a la formación de cristales imperfectos y de pequeño tamaño.

Cuando se incrementa la carga, la variación de la T_m es muy ligera, lo que implica que no importa la cantidad de núcleos presentes, ya que al fundir se destruyen los cristales existentes sin importar la cantidad de núcleos.

Al incrementarse la dosis, se presenta el efecto de la irradiación, en donde se afecta la región cristalina debido a la presencia de cristales menos perfectos presentando una leve tendencia a bajar la temperatura de fusión a medida que se prolonga el tiempo de irradiación. La T_m sugiere que el material sufrió algún deterioro, probablemente debido a reacciones de entrecruzamiento y/o ruptura de cadena, inducida por el tratamiento previo e incrementado ligeramente por las dosis expuestas [Sangster, y Barry, 1997; Míguez et al., 2000].

En la Figura N° 38 se presentan los valores obtenidos para el porcentaje de cristalinidad para los compuestos PE/HA. Con los valores de las entalpías de fusión (Apéndice C) se estimó el porcentaje de cristalinidad (% X_c), calculado para cada muestra como la razón de la entalpía entre el valor teórico de referencia cuyo valor (243,8 J/g) supone un polietileno completamente cristalino [Brandrup e Immergut, 1989]. Basándose en éste, el porcentaje de cristalinidad de las mezclas varía de acuerdo al porcentaje de hidroxiapatita, siendo inversamente proporcional al contenido de la misma, esto puede deberse a que a mayor carga las nanopartículas forman mayores aglomerados que disminuyen la cristalinidad del mismo.

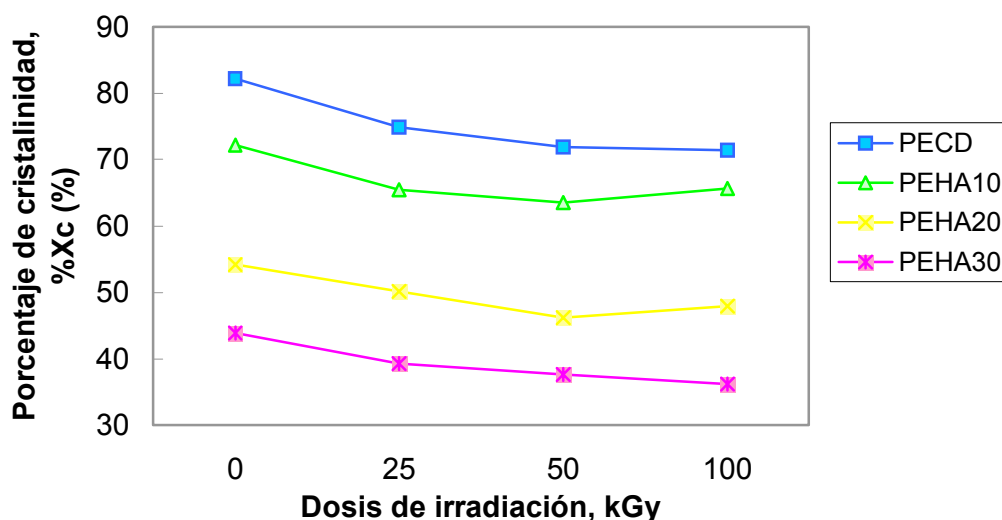


Figura N° 38: Porcentaje de cristalinidad de los compuestos según la dosis de irradiación

Se ha reportado [Rybnikar, 1989] la existencia de una concentración límite de partículas por encima de la cual no se incrementa el número de centros de nucleación efectivos, alcanzándose la saturación.

Como consecuencia de una mayor actividad de nucleación, los compuestos deben conducir a tamaños cristalinos inferiores a los de polietileno puro cristalizado en las mismas condiciones. A nivel macroscópico esta reducción de los tamaños cristalinos provoca modificaciones importantes en las propiedades mecánicas del polietileno, incrementando su rigidez y resistencia, independientemente del efecto reforzante que supone la presencia de partículas en la matriz. [Velasco et al].

El porcentaje de cristalinidad disminuye ligeramente con la dosis de irradiación, ya que produce modificaciones en las regiones amorfas del polietileno,

principalmente entrecruzamiento, que impide la formación de nuevos cristales. De la misma manera, la región cristalina sufre un reordenamiento que conduce a la disminución del contenido cristalino en la matriz polimérica [Bard et al., 2000; Miguez et al., 2000]. Por otro lado, la carga puede producir un desorden adicional lo cual impide el ordenamiento del cristal; para el caso de las diferentes dosis empleadas, lo que indica que el porcentaje de cristalinidad es afectado nuevamente por el cambio en la estructura cristalina del polímero.

❖ ***ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)***

Este análisis permitió determinar el grado de estabilidad térmica de los polietilenos basándose en la degradación térmica de los mismos. En los polímeros ciertos factores como la compatibilidad y estructura de los componentes de las muestras pueden afectar el proceso de descomposición.

Para las muestras de polietileno y polietileno cargado con hidroxiapatita se observó en los termogramas obtenidos (Ver Apéndice D) la presencia de una sola etapa de descomposición. La Tabla 9 muestra las temperaturas de descomposición de los compuestos bajo irradiación.

Las temperaturas de inicio de descomposición permiten conocer el comienzo del proceso de degradación de los compuestos. Se puede observar que a medida que se incrementa el porcentaje de hidroxiapatita (0 – 30%) se mejora la estabilidad térmica, se verifica que el compuesto con 20% de carga es la más resistente al proceso de descomposición, debido posiblemente a que esta

proporción óptima. A mayor carga (30%) se observa el efecto de las aglomeraciones que disminuyen la interacción con el polímero, lo cual favorece la generación de radicales.

Tabla 9: Temperatura de descomposición de los compuestos irradiados

Temperatura inicial de degradación, T_i (°C)					
Dosis de Irradiación, kGy		0	25	50	100
Muestra					
PE _{CD}		413	422	406	408
PE/HA ₁₀		415	425	406	408
PE/HA ₂₀		423	428	407	410
PE/HA ₃₀		415	418	408	412

Para los diferentes compuestos a distintas dosis de irradiación se observa que la tendencia es que a partir de la dosis de 25kGy la temperatura de descomposición disminuya, suponiendo una vez más que la irradiación influye en el comportamiento de las muestras, reduciendo su estabilidad térmica.

La Tabla 10 se exhibe la variación de la energía de activación de los compuestos con las diferentes dosis de irradiación. El comportamiento de la muestras es análogo al de la temperatura inicial de descomposición, a mayor temperatura (T_i), la energía necesaria para activar la reacción debe ser también mayor.

Tabla 10: Energía de activación para los compuestos a diferentes dosis de irradiación

<i>Energía de activación, E_a (kJ/mol)</i>				
<i>Dosis de Irradiación, kGy</i>	<i>0</i>	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
<i>Muestra</i>				
PE _{CD}	325	295	280	294
PE/HA ₁₀	338	296	265	297
PE/HA ₂₀	385	352	268	322
PE/HA ₃₀	380	371	318	337

De los estudios anteriores se ha establecido que el compuesto formado por PEAD con 20% de HA como carga es el compuesto que ofrece mejores propiedades. Por otro lado se obtuvo una mejora significativa de las propiedades para la dosis de irradiación a 25kGy, lo cual es una ventaja debido a que tal dosis es la normalmente usada para la esterilización de productos médicos [Suwanprateeb, J (1996)].

◆ REOLOGÍA

La variación de la viscosidad con la deformación para el polietileno con decalina sin irradiar a 25kGy, y para la mezcla óptima se muestra en la Figura N° 39.

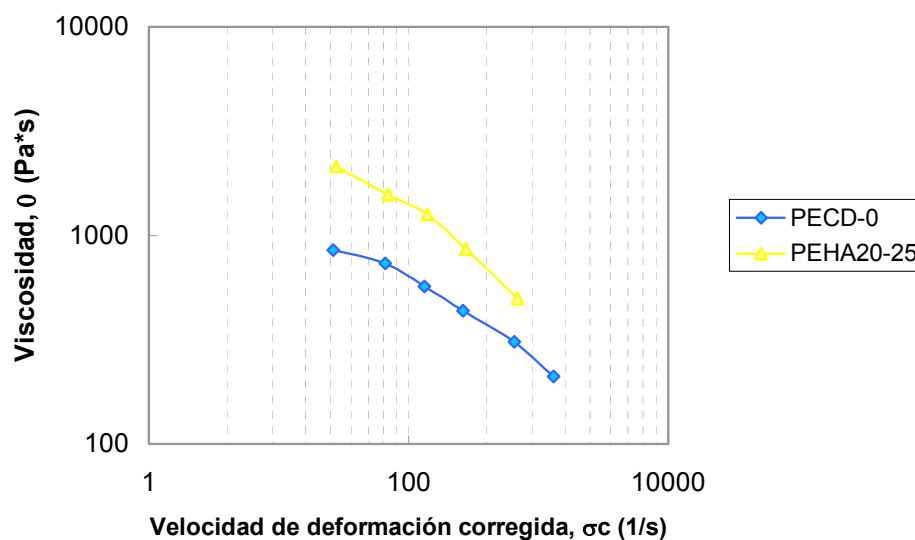


Figura N° 39: Viscosidad del compuesto a la carga y dosis óptima

Para ambas muestras se observa la misma tendencia en la cual la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de deformación, por lo cual se puede decir que presentan una conducta de fluido no newtoniano (Tabla 11) en el rango de velocidad evaluado, característico de los materiales termoplásticos. De igual manera se observa que a bajas velocidades de deformación la velocidad de desovillamiento es igual a la velocidad de ovillamiento originándose una mayor concentración de enredos que se refleja en altas viscosidades, así mismo de manera inversa a mayores velocidades de deformación la cantidad de cadenas que se desovillan es mayor a las que se ovillan lo que origina una disminución en la viscosidad [Ramos, 2001].

Tabla 11: Índice de fluidez para la ley de potencia

<i>Muestra</i>	<i>Índice de fluidez, n (s)</i>
PE _{CD} -0	0,64
PE/HA ₂₀ -25	0,55

En el caso del compuesto al 20% irradiado a 25K Gy, se observa que la inclusión de carga en la matriz polimérica aumenta la viscosidad del fundido, esto se debe a que la hidroxiapatita aumenta la fase más viscosa en el fundido produciendo un aumento de la viscosidad. Por otra parte, las cadenas moleculares presentan un grado de entrecruzamiento debido a la irradiación lo que también conlleva a un aumento en los valores de viscosidad respecto al polietileno original.

◆ **FLEXIÓN**

El esfuerzo de flexión viene definido como la tensión máxima de la fibra externa del material en la sección de la probeta situada en la zona de aplicación de la carga, y se calcula a partir de las leyes de elasticidad ideal [Collar, 1996].

El ensayo de flexión representa una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla, se observa en la Tabla 12 que para el material se obtienen valores de la resistencia a la flexión superiores a los obtenidos en la resistencia por tracción (Figura N° 30); esto puede deberse a que en los polímeros no existe flexión pura, dado el carácter viscoelástico de los materiales [Collar, 1996]. Por otra parte se evidencia nuevamente las mejoras del material cargado e irradiado en

comparación con el polietileno original ya que la muestra necesita mayor esfuerzo para deformarse, debido a las razones explicadas anteriormente.

Tabla 12: Propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de flexión de la mezcla óptima con respecto al PE_{CD}

<i>Muestra</i>	<i>Máxima carga (N)</i>	<i>Deflexión máxima (mm)</i>	<i>Tensión de torsión máxima a la máxima carga (MPa)</i>	<i>Módulo de Young para la flexión, E_f (MPa)</i>
PE _{CD} -0	28 ± 3	12 ± 1	47 ± 3	1764 ± 136
PE/HA ₂₀ -25	30 ± 2	11 ± 2	52 ± 1	2335 ± 181

8. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más importantes del trabajo realizado:

Con respecto a la hidroxiapatita

- No existe efecto de la irradiación gamma sobre la estructura química de la hidroxiapatita.

Con respecto al comportamiento del polietileno sin y con decalina

- La dilución en decalina no modifica la estructura química del PEAD.
- La viscosidad del PE_{CD} disminuye debido a un posible entrecruzamiento originado por la temperatura en el proceso de dilución.
- El módulo de Young del PE_{CD} aumenta ligeramente con respecto al PE_{SD}, mientras que la tenacidad y la deformación a la ruptura disminuyen lo cual se atribuye a un leve entrecruzamiento.
- Se presume la formación de cristales imperfectos en el polietileno procesado, debido al aumento de la temperatura de cristalización y a la disminución de la temperatura de fusión.
- Los restos de solvente dan origen a una separación entre las cadenas y a un incremento de su movilidad, por lo cual la cristalinidad del PE_{CD} baja.

Con respecto al efecto de la irradiación en los polietilenos

- Se observa cambios en las estructuras químicas de los polietilenos irradiados por la presencia de ondas adicionales en el espectro de infrarrojo.
- El polietileno irradiado sin decalina presenta un aumento de la viscosidad a medida que aumenta la dosis de irradiación.
- El polietileno irradiado diluido en decalina presenta una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la dosis de irradiación.

Con respecto al efecto de la irradiación sobre los compuestos

- La adición de Hidroxiapatita dentro de la matriz polimérica aumenta la viscosidad de las muestras por la reducción de la matriz polimérica.
- El índice de fluidez del polietileno sin carga aumenta a medida que se incrementa la dosis de irradiación, debido a la ruptura de cadenas.
- Un incremento en la fracción de hidroxiapatita produce un aumento en el módulo de Young con la correspondiente reducción de la deformación a la ruptura, lo que indica que la mezcla se torna más rígida debido a que la HA actúa como reforzante.
- El módulo de Young alcanza su mayor valor para la carga al 20% y para la dosis de 25kGy.
- Para la carga al 30% ocurre una disminución en las mejoras de las propiedades mecánicas, por la formación de aglomerados.
- Los compuestos no tienen comportamiento elástico debido a que no presentaron fluencia.

- La deformación en el punto de ruptura disminuye con la inclusión de hidroxiapatita y no hay efecto de las diferentes dosis de irradiación sobre esta propiedad.
- La adición de hidroxiapatita disminuye el grado de subenfriamiento, lo cual trae como resultado un aumento de la temperatura de cristalización.
- La temperatura de cristalización de los compuestos no se ve afectada por las diferentes dosis de irradiación.
- La presencia de carga y la irradiación provocan cristales imperfectos, producto de un reordenamiento de la estructura cristalina del polietileno, lo cual conlleva a una disminución de la cristalinidad de los compuestos.
- El compuesto con 20% de carga es la más resistente al proceso de descomposición respecto a los demás, por ser el que presenta mayor estabilidad térmica.

Con respecto al compuesto óptimo

- Presenta una conducta de fluido no newtoniano en el rango de velocidad evaluado, característico de los materiales termoplásticos.
- Para el ensayo de flexión se obtienen valores superiores a los obtenidos en la resistencia por tracción, esto puede deberse a que en los polímeros no existe flexión pura, dado el carácter viscoelástico de los materiales.

El material obtenido puede funcionar en aplicaciones maxilo-facial para restaurar fracturas de la cuenca ocular, sustituto de prótesis ossicular y partes de la mandíbula o pómulos, que no estén sometidos a grandes tensiones.

9. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan una serie de recomendaciones para poder realizar un mejor desempeño y obtener mejores resultados para futuros trabajos:

- Automatizar el sistema de medición de temperatura para un mejor control de la misma al momento de llevar a cabo la preparación de los compuestos.
- Realizar pruebas de dilución para evaluar la posibilidad de utilizar otro solvente que reduzca su inclusión en el compuesto, y además sea más económico.
- Utilización de aditivos o agentes de acoplamiento que modifiquen la región interfacial entre la carga y la matriz para proporcionar una unión mejorada entre ambas.
- Realizar el estudio de porcentaje en gel y/o la resonancia paramagnética electrónica (RPE), para observar los radicales generados en el proceso de elaboración y luego de la irradiación.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Albano, C. “Application of different kinetic models for determining thermal stability of PA66/HDPE blends”. Polymer Bulletin. Vol 45 (2001).
- Albano, C., Perera, C., Silva, P., Sánchez, Y. “Characterization of Gamma Irradiated PEs using ESR, FTIR and DSC Techniques”. Polymer Bulletin. (En imprenta).
- Albert, David. Medical Plastics and biomedical Magazine. 1997, 1-11.
- Abraham, G., Gonzales, M., Cuadrado, T. “La ciencia y la ingeniería de los biomateriales, un desafío interdisciplinario”. Ciencia hoy, Vol. 9- N°49 (1998).
- Arroyo M y Avalos F. “Composites basados en mezclas de PP/LDPE reforzados con fibras cortas de vidrio, efecto de la interfase y proceso de transformación en la morfología y comportamiento mecánico”. Revista de plásticos modernos, Núm. 383. 705-714 (1988).
- Bard, Y; Ali, ZI; Zahran, AH y Khafagy, RM. “characterization of gamma irradiated PE films by DSC and X-ray diffraction techniques”. Polym. Int. 49: 1555-1560 (2000).
- Billmeyer, F. “Ciencia de los Polímeros”, Editorial Reverté, 2ª edición, Barcelona. (1975).
- Bhateja, S.K; Andrews, E.H y Young, R.J. “Radiation-Induced Crystallinity in Linear Polyethylene”. Journal of Polymer Science, Vol 21, 523-536 (1983)

- Bonfield, W. "Engineering applications of new composites". 17–21. Omega Scientific. Oxford, 1988.
- Brandrup J., Immergut E. H Editors. "Polymer Handbook". 3th Ed. New York. (1989). P V/19.
- Briceño, María. Cuaderno FIRP 524: "Reometría". Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación de Petróleo. Universidad de los Andes. Mérida. Venezuela. (1999)
- Bridson, J.A. "Materiales Plásticos". 3era Ed. Instituto del Plástico. Madrid (1975).
- Brown, Paul. "Hydroxyapatite-Polymer Composites". Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol 144-146, pp 57-60 (1999)
- Chang, M; Romero, L; Sánchez, J. "Desarrollo en Venezuela de polímeros Bioabsorbibles como material de Osteosíntesis". (1999)
- Collar, E. P., "Propiedades y Ensayos de los Materiales Plásticos". Revista de los Plásticos Modernos, N° 475, pp 32 -41 (1996)
- Delmonte, J. "Metal/polymer composites". Van Nostrand Reinhold, New York (1989)
- Di Silvio L. Journal of Materials in Medicine, 93 (3), 845-848 (1998)
- Darby, R. "Viscoelastic Fluids". Marcel Dekker, Inc, New York (1981).
- Francione, Jacob. "Anatomía y Fisiología Humanas". 3era edición. México. Editorial Interamericana. 1976, 611 pgs.

- Hernández, Rommy., Palma Roberto y Piña Ma. Cristina. “Hidroxiapatita y sus aplicaciones”. Revista Mexicana de Física 45 suplemento 1, 144-147. Junio 1999.
- Inoue y Suzuki. Trends In Polym. Sci. 1, 147. (1995).
- Ikada K. Et al. “Characterization of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Irradiated with Rays and Electron Beams to High Doses”. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 37. 159 – 168. (1999).
- Jones, Richard A., David J. Groves & Ward. “An investigation into the Relationship between Gel – effective and Total Numbers of Crosslinks in Irradiated LLDPE”. Polymer International. 443, 300 – 310. (1997).
- Kenneth B. Ekman, Jan H. Nasman, and Hakan Sjostrom. “Preparation of Ethylene Copolymers Containing Pendant Unsaturation for Radiation. (1992)
- Ladizeski, N.H, Ward, I.M, Bonfield, W. “Hydroxyapatite/High-Performance Polyethylene Fiber Composites for High-Load-Bearing Bone Replacement Materials”. John Wiley & Sons, Inc. (1997)
- Laguna Castellanos, O. “Criterios de selección de ensayos en función de la aplicación”. Revista de plásticos modernos. Año XXVII. Núm. 244. 525-533 (1976)
- Liu H.S., Chin T.S., Lai L.S., Chiu S.Y., Chung K.H, Chang C.S. y Lui M.T.. “Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hidrothermal Method”. Ceramics_Internacional 23 (1997) 19-25.

- López, M.A; Burillo, G y Charlesby, A. “Studies on the memory effect in Polyethylene”. Radiat. Phys. Chem, Vol 43, N°3. 227-231 (1994).
- Lovera, D. “Caracterización de mezclas de polipropileno (PP) y caucho nitrilo (NBR)”. Trabajo Especial de Grado presentado a la Ilustre Universidad Simón Bolívar (2000)
- Mainti, R.L; Schhmidt, C.K; Peters, R. J. Int. Conf. On Radiation Processing for Plastics and Rubber. Brighton, U.K., 14.1 (1981).
- Maiti, S. N. y López, B. H. “Tensile Properties of PP/Kaolin Composites”. , Journal. Applied Polymr.Sci.,44,353-360 (1992).
- Martínez de las Marías, P “Química Física de los altos polímeros y Materiales Plásticos”. Editorial Alambra. (1972).
- Marco, C. “Mezclas binarias de Polímeros. II. Propiedades térmicas”. Revista de Plásticos Modernos, 442 (1993).
- Meng y Shalaby. “Long-term γ irradiation effects on ultrahigh molecular weight polyethylene”. Journal of Biomaterial Research, 54, 428-435 (2001).
- Miguez, Joao; Biasotto, Eloisa y Abrahão, Romen. “Termal behavior of gamma-irradiated recycled polyehylene blends”. Polymer Degradation and Stability. 69, 217-222 (2000).
- Parra, Cristina. “Estudio de Materiales compuestos Polímero-Hidroxiapatita para ser utilizado como Biomateriales”. Proyecto de Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Febrero 2002
- Qing Liu, Joost de Winjn, Clemens A. van Blitterswijk. “Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles

and PEG/PBT copolymer matrix”. Journal of biomaterial material research. Vol 40 (1997)

- Ramírez, Trajano. “Aceleradores de electrones y las técnicas de irradiación”. Organismo Internacional de Energía Atómica. Quito, Ecuador. (1993).
- 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).
- Rehman, I y Bonfield, W. “Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy”. Journal of materials science: material in medicine, 8 (1997) 1-4.
- Ritchie, Patrick. “Plasticisers, stabilizer and filler”. Laurence Ediciones, Barcelona. Cap. VII. 786-897. (1979)
- Romero, D. “Modificación de las propiedades de polipropileno con caucho natural”. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas. (2002)
- Rosales, C. “Seminario Técnico: Introducción al Comportamiento Reológico de Polímeros”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas. Venezuela. (1994).
- Roy, Della M; Linnehan, Sari Kurtossy. Nature. 1974, 247, 220-22.
- Rybníkar, F. “Orientation in Composite of Polypropylene and Talc”. J. Appl. Polym. Sci., 38 (1989) 1479-1490.

- Sánchez, J y Yegüez, E. “Caracterización de Polipropileno modificado con un elastómero termoplástico”. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas. (2001)
- Sangster, D.F. and Barry, D.B. “The effect of Gamma Ray Irradiation on the Mechanical Properties of Large Cross – Section Oriented Polyethylene Rods”. *Physica B*.234 – 236. (1997).
- Suwanprateeb J, Tanner K.E, Tunner S y Bonfield W.” Influence of sterilization by gamma irradiation and of thermal annealing on creep of hydroxyapatite-reinforced polyethylene composites”. *Journal of Biomaterial Research*, 39, 16-22 (1998).
- Sim C. P, Cheang P, Liang M. H y Khor K.A: *J. Mater. Process. Technol.*, , 69, 75-78 (1997).
- Tanner K.E, Downes R, Bonfield W. *British Ceramic Transactions*. 93,3,104-107 (1994)
- Ton That P, Tanner K.E, Bonfield W. “Fatigue characterization of a hydroxyapatite-reinforced polyethylene composite. I. Uniaxial fatigue”. *John Wiley & Sons, Inc.* (2000)
- Wang M, Porter D y Bonfield W. “Processing, characterisation, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites”. *British Ceramic Transactions*. 1994. Vol 3. No 3.
- Wang M, Deb S y Bonfield W.”Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: processing and characterization” , *Material Letters* 44, 119-124 (2000).

- Willmann G. “Medical grade hydroxyapatite state of the art” British Ceramic Transactions. 1996, 95, 5 212-16.
- Zaini J.,Fuad M. Y., Ismail S., Mansor M & Maustafah J. Polymer International. 40 – 51 (1996).
- Zaikov G.E, Gumargalieva K.Z., Polishchuk A. Ya., Adamyan A.A y Vinokurova T.I. “Biodegradation of polyolefins in biomedical applications”. Polym.-Plast. Technol. Eng., 38(4), 621-646 (1999)
- www.psrc.usm.edu
- www.ipen.gob.pe
- www.coppe.ufrj.br

APÉNDICE A: CARACTERIZACIÓN HIDROXIAPATITA

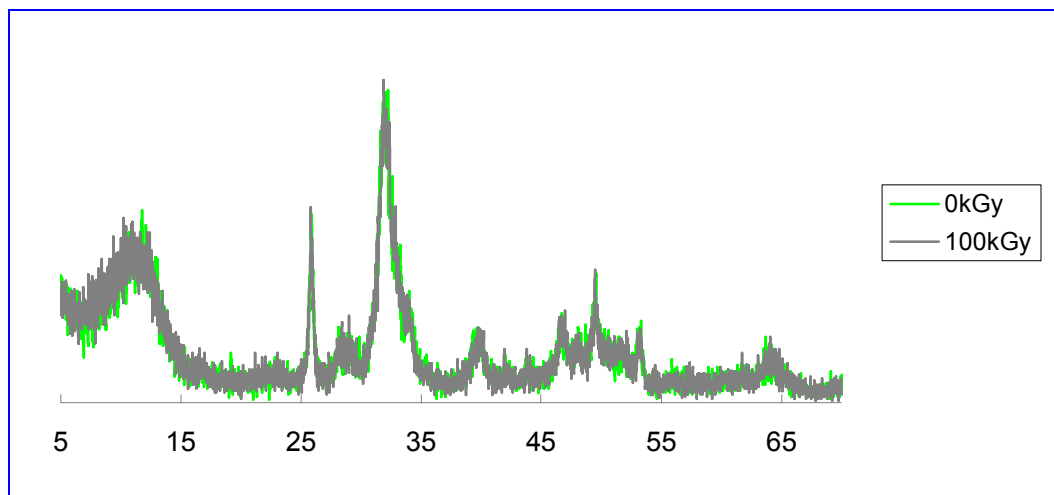


Figura N° 40: Difracción de rayos X de la hidroxiapatita sin irradiar e irradiada a una dosis de 100kGy

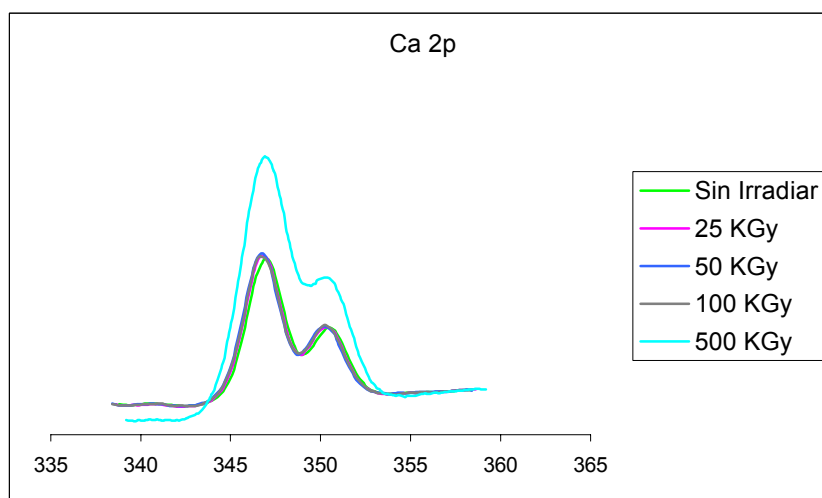


Figura N° 41: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X del calcio de la hidroxiapatita irradiada

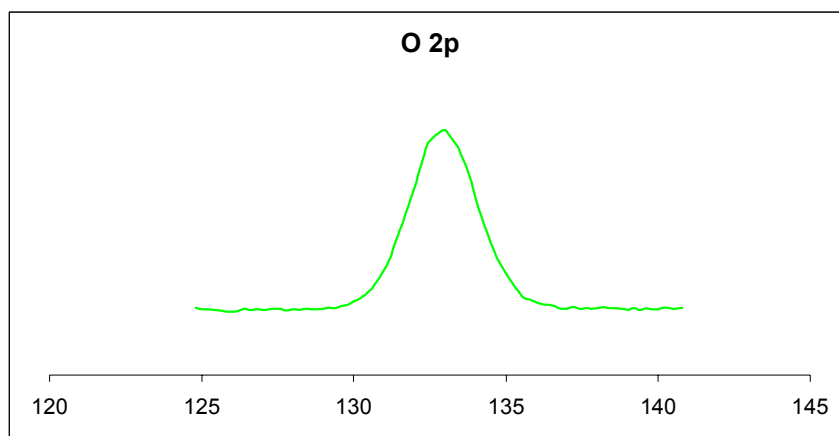


Figura N° 42: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del fósforo de la hidroxiapatita irradiada

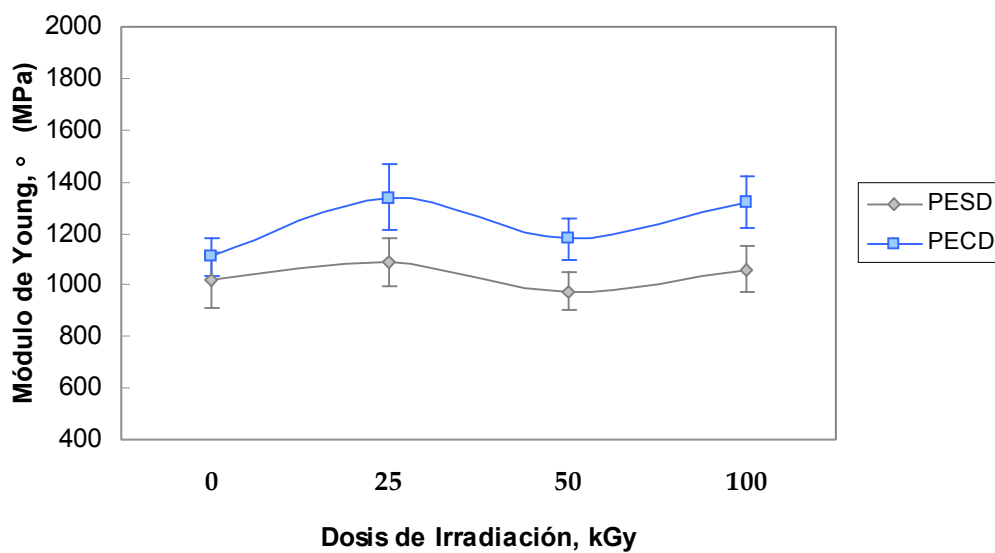
APÉNDICE B: PROPIEDADES MECÁNICAS

Figura N° 43: Módulo de Young (M) de PE_{SD} y PE_{CD} irradiados

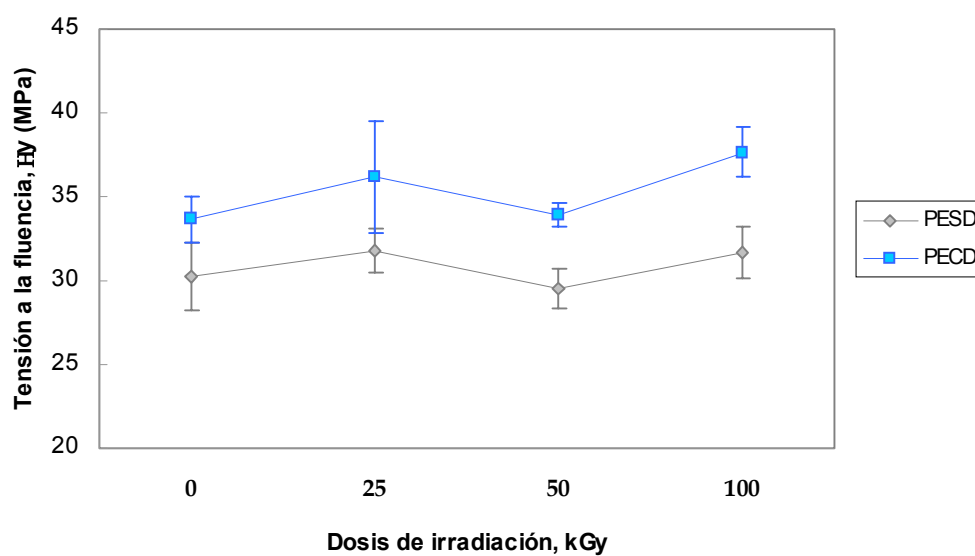


Figura N° 44: Resistencia a la fluencia (σ_y) de PE_{SD} y PE_{CD} irradiados

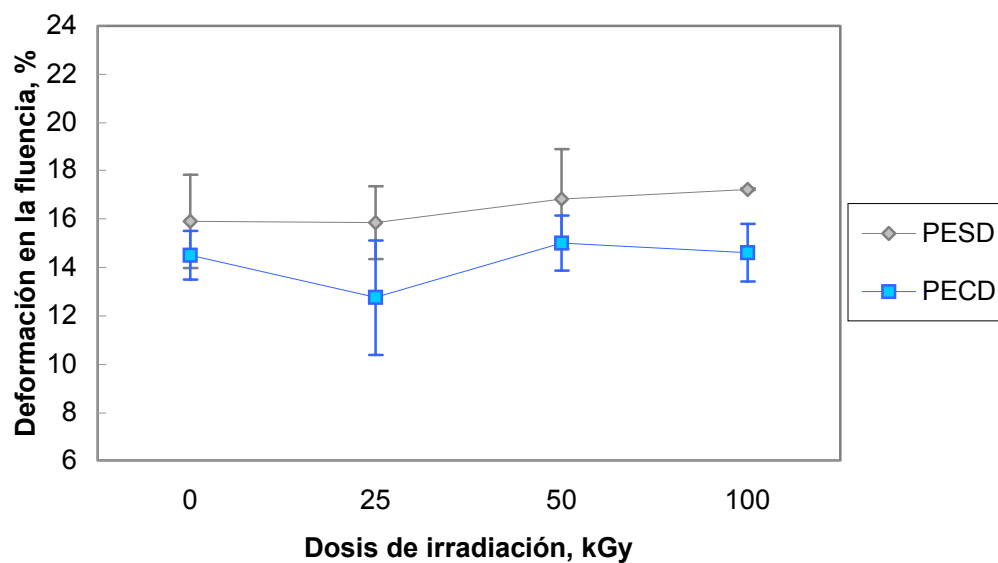


Figura N° 45: Deformación en la fluencia (ξ_y) de PE_{SD} y PE_{CD} irradiados

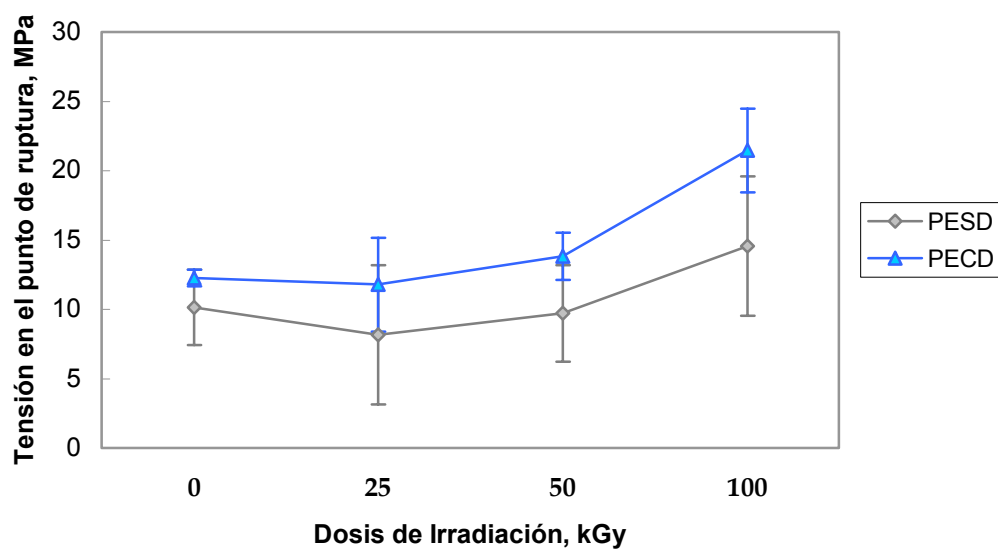


Figura N° 46: Resistencia en el punto de ruptura (σ_r) de PE_{SD} y PE_{CD} irradiados

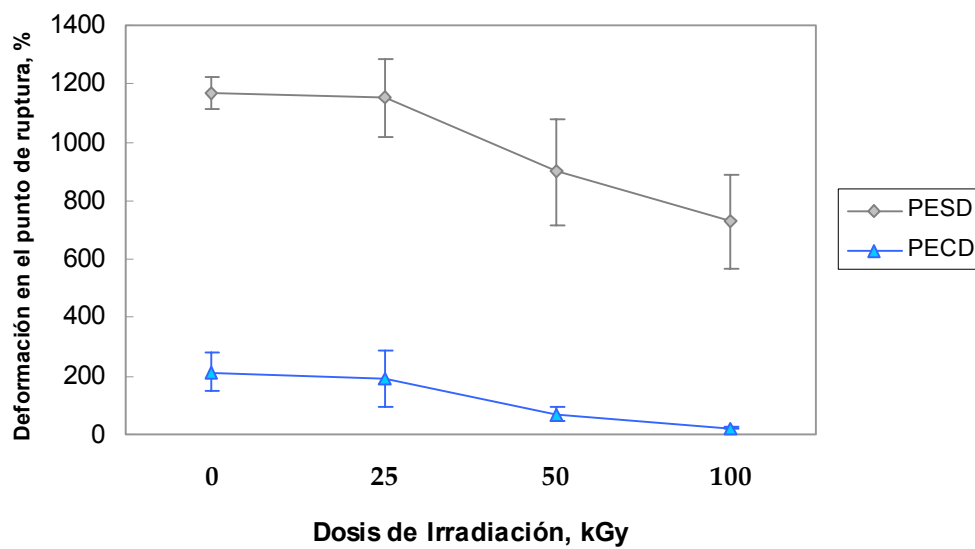


Figura N° 47: Elongación en el punto de ruptura (ξ_r) de PE_{SD} y PE_{CD} irradiados

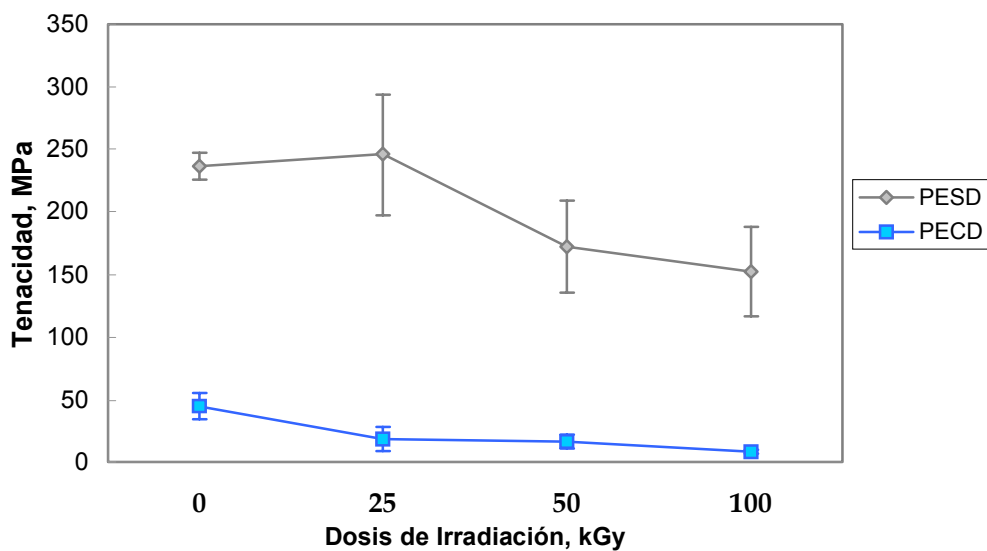


Figura N° 48: Tenacidad de PE_{SD} y PE_{CD} irradiados

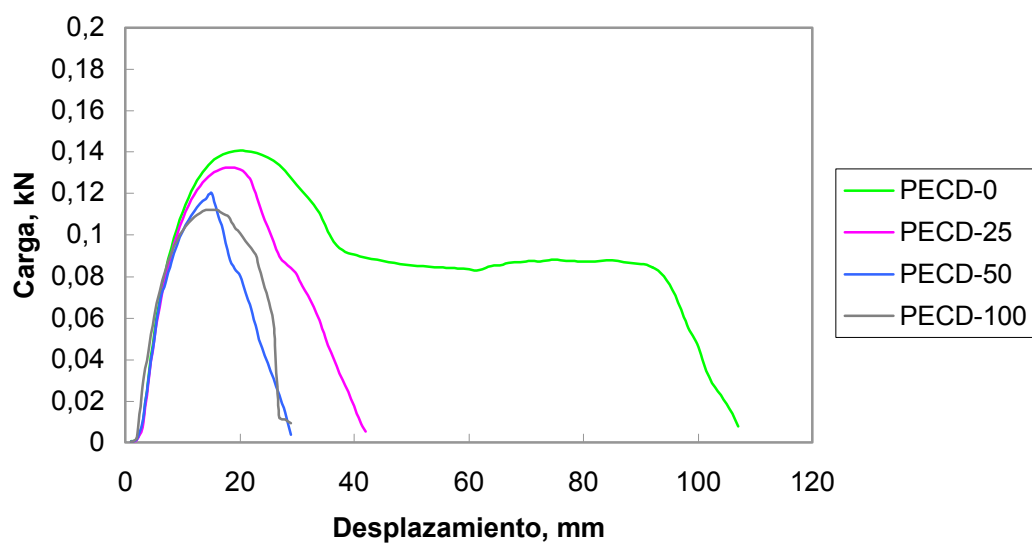


Figura N° 49: Curva de la carga en función del desplazamiento del polietileno diluido en decalina

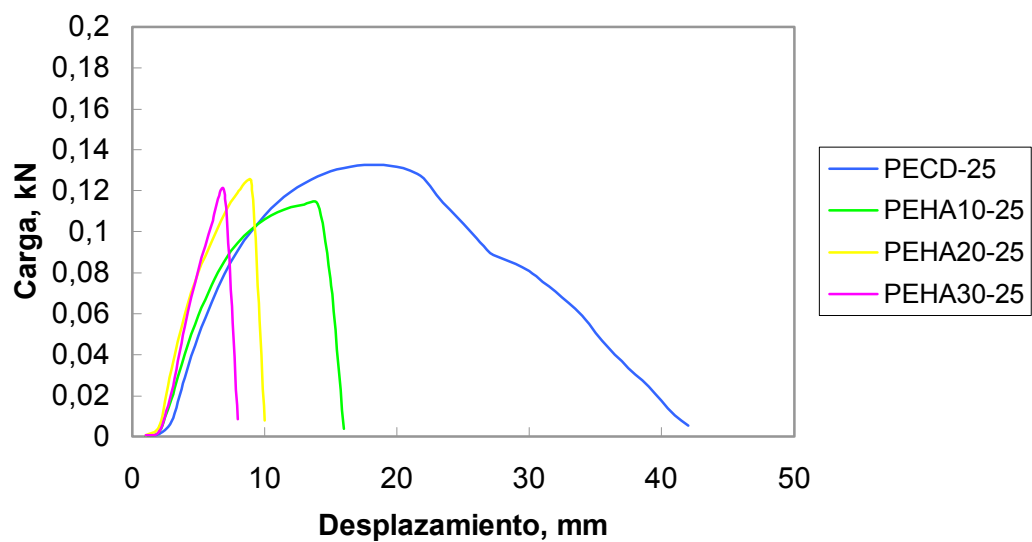


Figura N° 50: Curva de la carga en función del desplazamiento de los compuestos irradiados a 25kGy

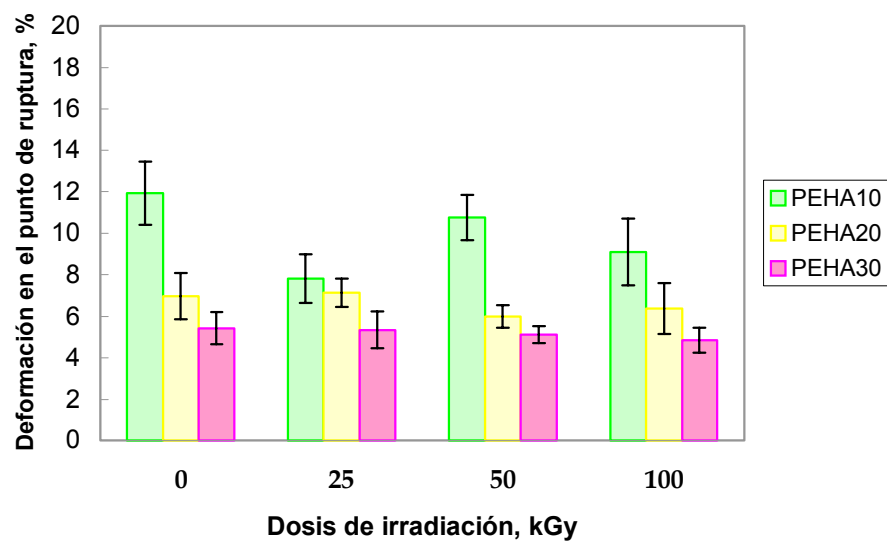


Figura N° 51: Ampliación de la grafica de la deformación en el punto de ruptura para los compuestos PE/HA

APÉNDICE C: PROPIEDADES TÉRMICAS

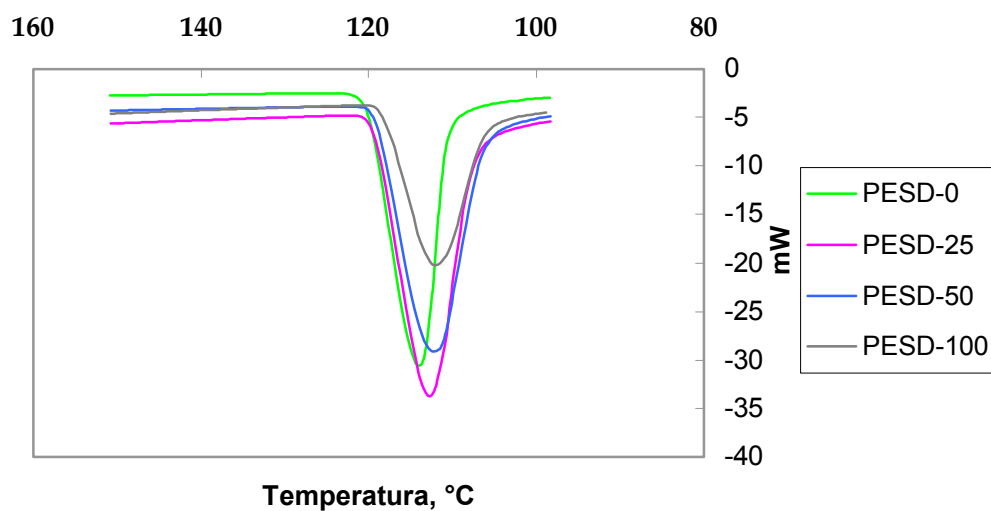


Figura N° 52: Exotermas del polietileno sin diluir para cada dosis de irradiación

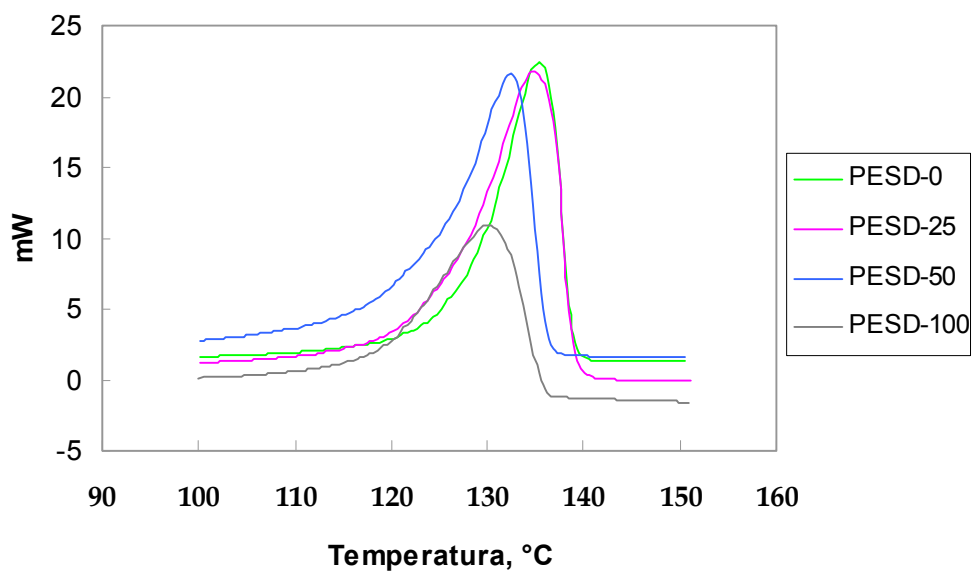


Figura N° 53: Endotermas del polietileno original para cada dosis de irradiación

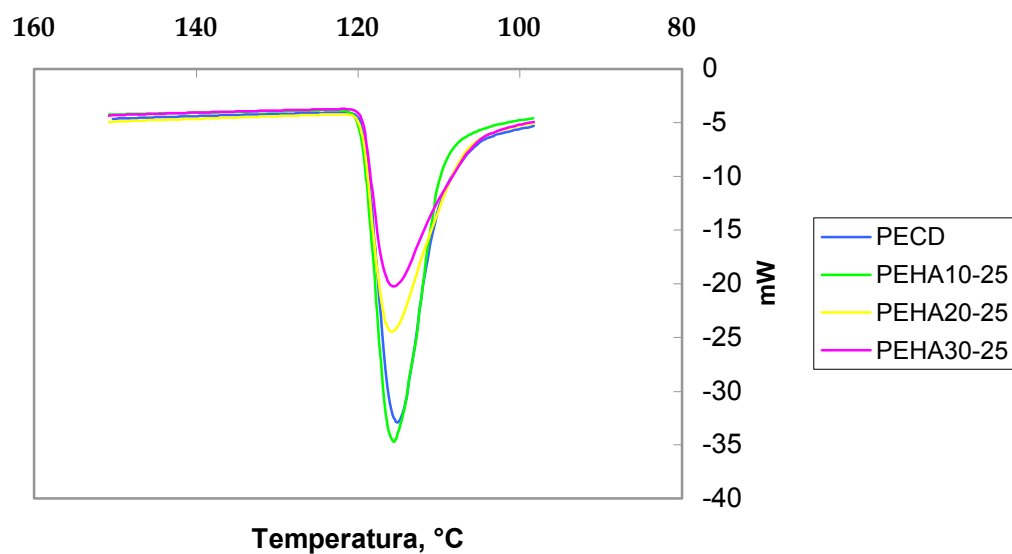


Figura N° 54: Exotermas de los compuestos irradiados a 25kGy

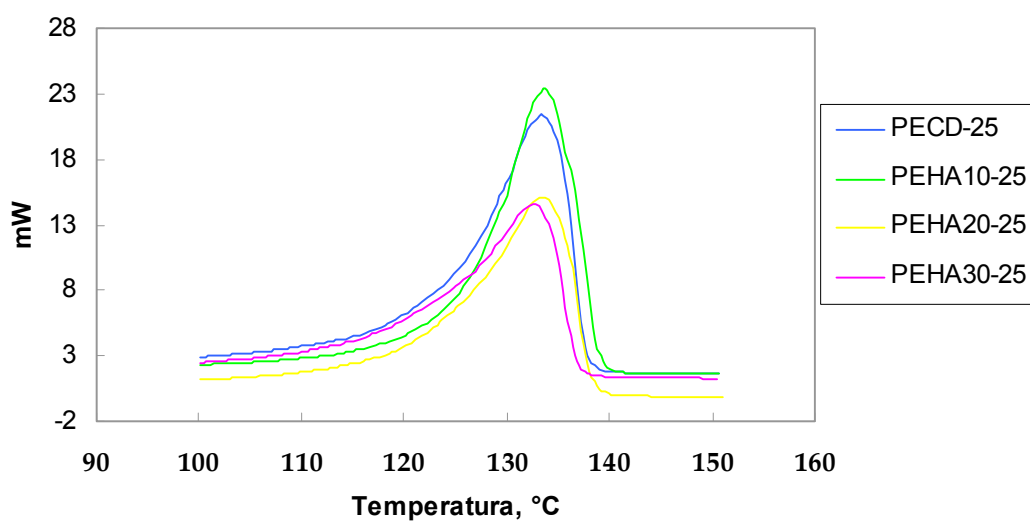


Figura N° 55: Endotermas de los compuestos irradiados a 25kGy

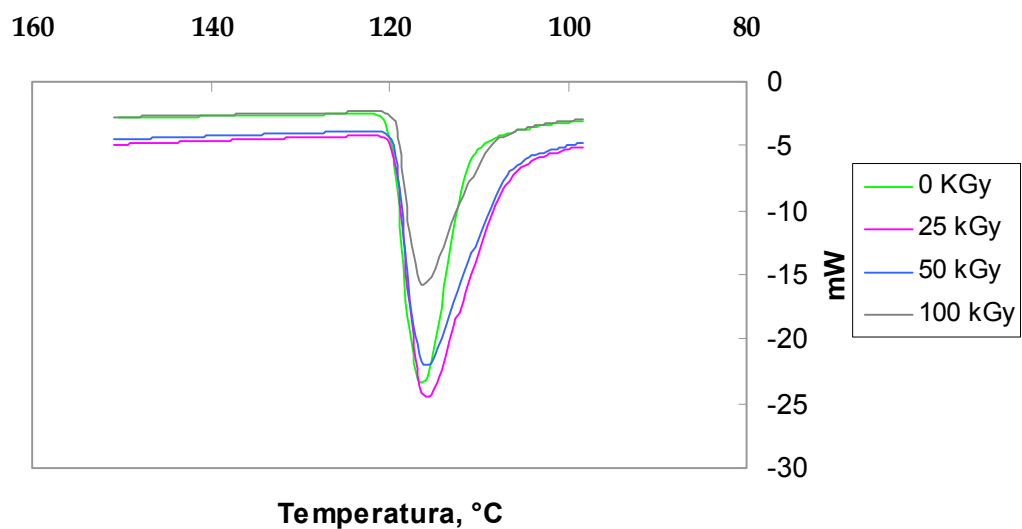


Figura N° 56: Exotermas del compuesto PE/HA_{20} para cada dosis de irradiación

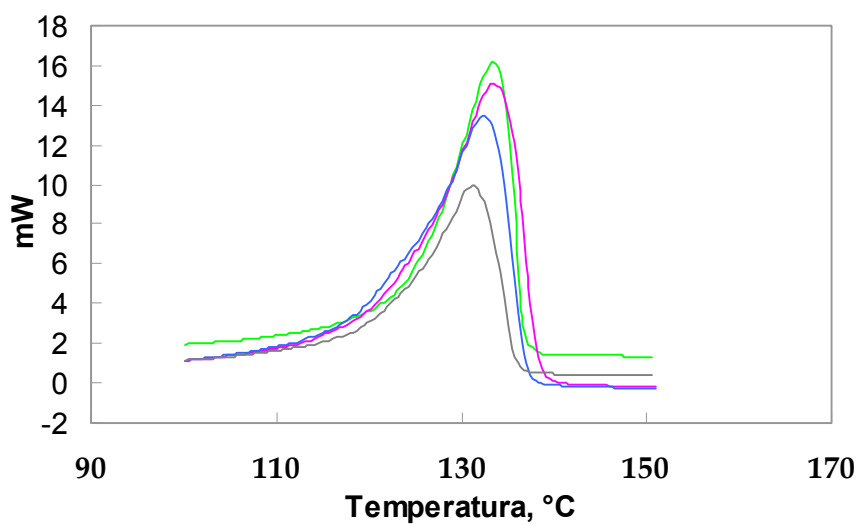


Figura N° 57: Endotermas del compuesto PE/HA_{20} en cada dosis de irradiación

Tabla 13: Entalpía de fusión de los compuestos a diferentes dosis de irradiación

<i>Muestra</i>	<i>Entalpía de fusión, ΔH_f (kJ/mol)</i>			
	<i>0</i>	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
PE _{CD}	200,5	182,3	175,1	174,0
PE/HA ₁₀	175,9	159,6	154,9	159,9
PE/HA ₂₀	132,1	122,2	112,7	116,8
PE/HA ₃₀	107,0	95,9	91,9	88,3

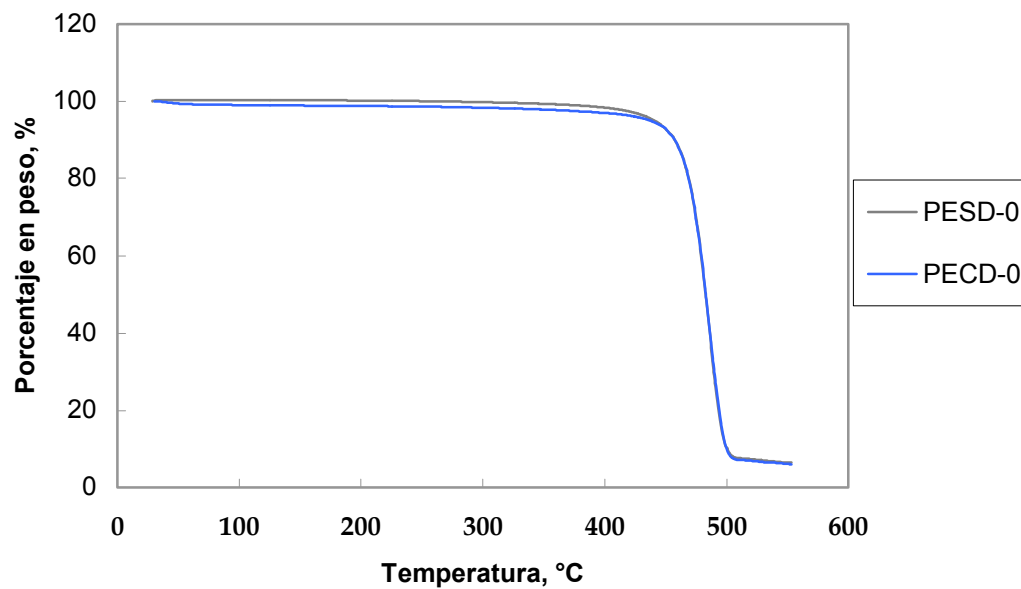
APENDICE D: PROPIEDADES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Figura N° 58: Termogramas de los polietilenos sin irradiar

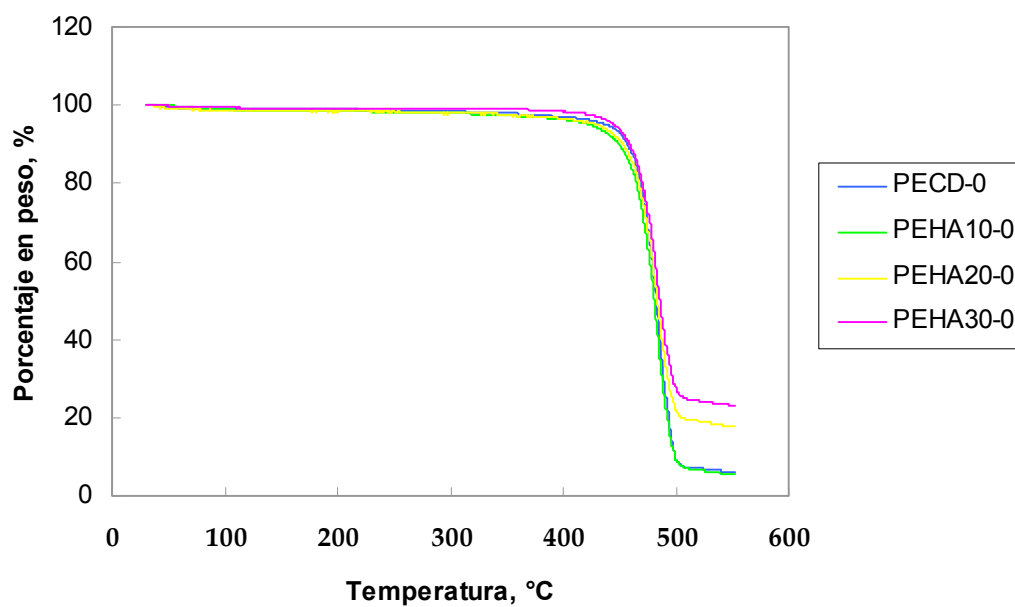


Figura N° 59: Termogramas de los compuestos sin irradiar

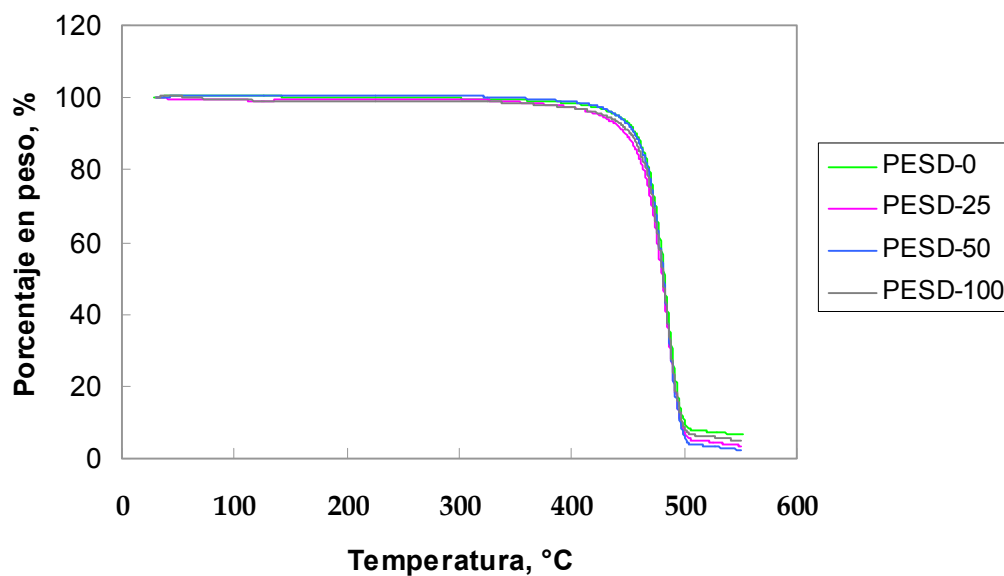


Figura N° 60: Temogramas del polietileno sin diluir a diferentes dosis de irradiación

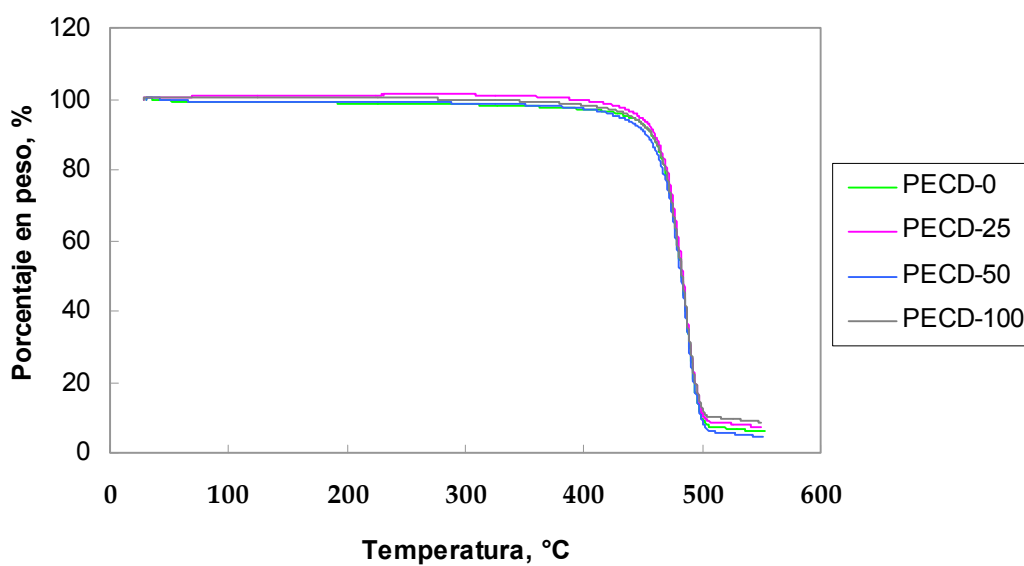


Figura N° 61: Temogramas del polietileno diluido a diferentes dosis de irradiación

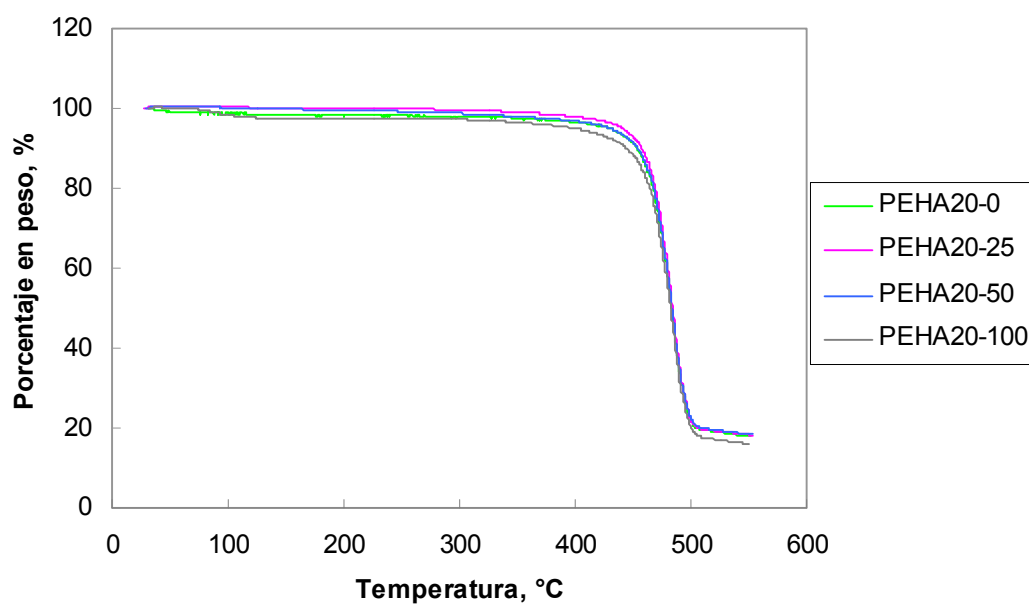


Figura N° 62: Termogramas del compuesto PE/HA₂₀ a las diferentes dosis de irradiación

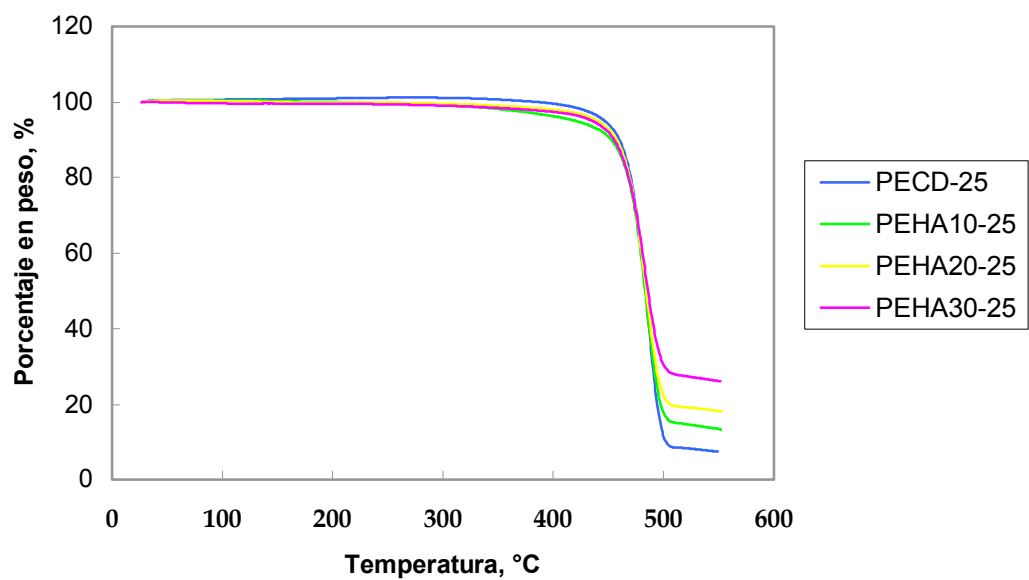


Figura N° 63: Termogramas de los compuestos PE/HA irradiados a 25kGy