



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUIMICA APLICADA**

**ESTUDIO PARA EL DESARROLLO DE COMPUESTOS DE
POLIÉTERURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)-HIDROXIAPATITA
(HA) PARA SU POSIBLE USO EN IMPLANTES ORTOPÉDICOS:
PROCESABILIDAD Y PROPIEDADES MECÁNICAS.**

PRESENTADO POR:

PEDRO ANTONIO ESPINOZA MARTÍNEZ

PROGRAMA DE:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

ASESORES:

DRA. ADRIANA BERENICE ESPINOZA MARTÍNEZ

DR. LUIS FRANCISCO RAMOS DE VALLE

“Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos”

Saltillo, Coahuila a 30 de noviembre de 2017


Coordinación de Posgrado

Presente

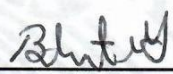
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **PEDRO ANTONIO ESPINOZA MARTÍNEZ** titulado **Estudio para el desarrollo de compuestos de poliéteruretano termoplástico (TPU)-Hidroxiapatita (HA) para su posible uso en implantes ortopédicos: Procesabilidad y propiedades mecánicas** el cual fue presentado el día **22 de noviembre de 2017**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

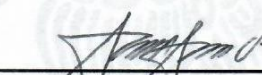
Sinodales



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente

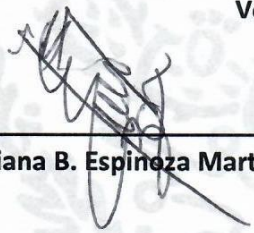


Dra. Rebeca Betancourt Galindo
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dra. Adriana B. Espinoza Martínez



Dr. Luis F. Ramos de Valle

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: PEDRO ANTONIO ESPINOZA MARTÍNEZ FIRMA

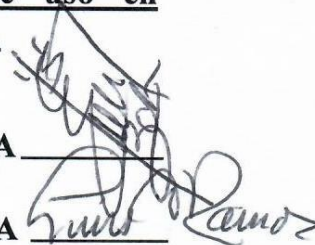


TITULO: Estudio para el desarrollo de compuestos de poliéteruretano termoplástico (TPU)-Hidroxiapatita (HA) para su posible uso en implantes ortopédicos: procesabilidad y propiedades mecánica.

ASESORES: Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez FIRMA

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 22 de Noviembre de 2017



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estudio para el desarrollo de compuestos de poliéteruretano termoplástico (TPU)-
Hidroxiapatita (HA) para su posible uso en implantes ortopédicos:
Procesabilidad y propiedades mecánica**

Presentada por:

PEDRO ANTONIO ESPINOZA MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez
Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**

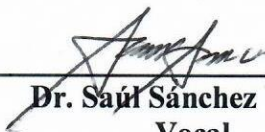
SINODALES



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente



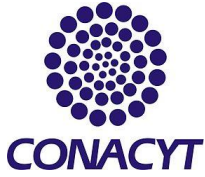
Dra. Rebeca Betancourt Galindo
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal

Saltillo, Coahuila

Noviembre, 2017



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros



TESIS

**Estudio para el desarrollo de compuestos de poliéteruretano termoplástico (TPU)-
Hidroxiapatita (HA) para su posible uso en implantes ortopédicos: Procesabilidad y
propiedades mecánica.**

Presentado por:

PEDRO ANTONIO ESPINOZA MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 22 de noviembre de 2017

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Pedro Antonio Espinoza Martínez', with a stylized flourish at the end.

PEDRO ANTONIO ESPINOZA MARTÍNEZ

Nombre y Firma

Este trabajo de tesis lo dedico a:

Mis padres Evangelina y Pedro, a mis hermanas Adriana y Mayra, mis sobrinos Melisa y Sergio, así como a mi novia Priscila, a mis compañeros y amigos, gracias por su apoyo incondicional durante los buenos y malos momentos.

Agradecimientos

La presente tesis es un trabajo en equipo, por lo que quiero dar un sincero agradecimiento a todas las personas quienes colaboraron de una u otra forma para que este trabajo pudiera ser posible.

Agradezco el apoyo al CIQA por las facilidades prestadas para el desarrollo de este trabajo, así como el apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Al personal de planta piloto del Dpto. de Procesos de Transformación, Francisco Zendejo, Rodrigo Cedillo, Concepción González, Jesús Rodríguez, por el soporte técnico en la elaboración de los compuestos.

Se agradece el apoyo al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos por su apoyo instrumental para el análisis de muestras.

A Lic. Mónica Ceniceros, Lic. Alfonso Mercado, Lic. Guadalupe Méndez, Lic. Marcelo Ulloa y Lic. Silvia Torres por el soporte técnico para el análisis fisicoquímico de las muestras.

A mis asesores Dra. Adriana Espinoza Martínez y Dr. Luis Francisco Ramos de Valle por la confianza y apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros y amigos, Priscila A. Espinoza Ibarra, Juan Luis Zapata Nava, Joel Bersayn Galván Torres por el apoyo otorgado para la realización de la tesis, y por su sincera amistad mostrada durante todo este tiempo.

Por último, un gran agradecimiento a la Dra. Adriana B. Espinoza Martínez, por el apoyo brindado durante todo este tiempo y por haber sido y ser una gran guía hoy y siempre gracias.

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1.Biomateriales.....	5
2.2.Poliuretano Termoplástico (TPU).....	10
2.2.1. Generalidades.....	10
2.2.2. Síntesis de los Poliuretanos Termoplásticos.....	11
2.2.3. Microestructura del Poliuretano Termoplástico.....	15
2.2.4. Aplicaciones del Poliuretano Termoplástico en el Área Biomédica.....	16
2.2.5. Procesabilidad del Poliuretano Termoplástico.....	18
2.3.Hidroxiapatita (HA).....	21
3. HIPÓTESIS.....	25
4. OBJETIVOS.....	25
4.1. Objetivo General.....	25
4.2. Objetivos Particulares.....	25
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
5.1. Materiales.....	26
5.2. Métodos.....	26
5.2.1. Estudio del Comportamiento Térmico.....	26
5.2.1.1.Estudio del Efecto de las Condiciones de Procesamiento Sobre la	
Integridad Estructural del TPU.....	26
5.2.1.2.Obtención y Caracterización de Compuestos Poliéteruretano	
Termoplástico–Hidroxiapatita.....	28
5.3. Técnicas de Caracterización de Materiales.....	29
5.3.1. Índice de Fluidéz (MFI)	29
5.3.2. Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXD).....	30
5.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	30
5.3.4. Tiempo de Inducción a la Oxidación (TIO).....	30
5.3.5. Reometría Oscilatoria de Platos.....	32
5.3.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	32
5.3.7. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	33

5.3.8.	Análisis Dinámico-Mecánico (DMA).....	33
5.3.9.	Microscopia Electrónica de Barrido(SEM).....	34
5.3.10.	Determinación de Resistencia a la Tensión y Elongación a la Ruptura.....	34
6.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
6.1.1.	Caracterización de la Hidroxiapatita (HA) Mediante Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXD).....	35
6.1.2.	Análisis de Infrarrojo ATR del Poliuretano Termoplástico TPU.....	36
6.1.3.	Caracterización de Índice de Fluidéz del TPU.....	37
6.2.	Estudio del Comportamiento Térmico del TPU.....	38
6.2.1.	Degradación Térmica en Diferentes Ambientes de Prueba.....	38
6.2.2.	Estabilidad a la Oxidación.....	41
6.2.3.	Comportamiento Reológico.....	42
6.3.	Estudio del Efecto de las Condiciones de Procesamiento Sobre la Integridad Estructural del TPU.....	47
6.3.1.	Estudio de la Degradación Térmica del Poliuretano Termoplástico Función de las Condiciones de Procesamiento.....	47
6.3.2.	Evolución de las Transiciones Térmicas del TPU en Función de la Metodología de Mezclado.....	51
6.3.3.	Comportamiento Elástico del Poliuretano Termoplástico.....	53
6.4.	Estudio de las Propiedades Dinámico-Mecánicas y Mecánicas de los Compuestos TPU/HA Obtenidos Mediante Extrusión.....	55
6.4.1.	Estudio de la Dispersión de la Hidroxiapatita en el TPU.....	55
6.4.2.	Estudio del Comportamiento Elástico de los Compuestos TPU/H.....	57
6.4.3.	Análisis de las Propiedades Mecánicas de los Compuestos TPU/HA.....	60
7.	CONCLUSIONES.....	63
8.	TRABAJO FUTURO.....	65
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	66

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Polioles más utilizados en la síntesis de poliuretanos.....	12
Tabla 2.2. Diisocianatos empleados en la síntesis de poliuretanos.....	13
Tabla 2.3. Extensores de cadena para la síntesis de poliuretanos.....	13
Tabla 2.4. Técnicas para obtención de matrices de poliuretano porosas.....	21
Tabla 5.1. Condiciones de procesamiento para el poliuretano termoplástico.....	27
Tabla 5.2. TPU puro y procesado en extrusor a distintas condiciones.....	28
Tabla 5.3. Compuestos de poliuretano termoplástico/hidroxiapatita a diferentes concentraciones y variables de procesamiento.....	29
Tabla 6.1. Resultados del índice de fluidez del TPU a diferentes temperaturas.....	38
Tabla 6.2. Tabla comparativa de resultados obtenidos en GPC de los materiales obtenidos mediante extrusión y cámara tipo Brabender.....	50
Tabla 6.3. Módulo elástico para materiales y partes del cuerpo humano.....	58

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.- Usos de biomateriales en dispositivos biomédicos.....	5
Figura 2.2.- Implantes metálicos ortopédicos.....	7
Figura 2.3.- Implante dental de cerámicos.....	8
Figura 2.4.- Prótesis de polietileno retirado de paciente por desgaste, se puede observar el desgaste en la prótesis y elementos pertenecientes a la prótesis metálica.....	9
Figura 2.5. Reacción de síntesis para la formación del poliuretano termoplástico.....	14
Figura 2.6. Estructura de la segregación de fases en poliuretanos, presentando los microdominios formados por el diisocianato y el extensor de cadena.....	15
Figura 2.7. Estructura cristalina de la hidroxiapatita.....	22
Figura 2.8. Hidroxiapatita a diferentes escalas en el hueso humano.....	23
Figura 5.1. Estructura química del poliuretano termoplástico.....	26
Figura 5.2. Diagrama que ejemplifica la determinación del tiempo de inducción a la oxidación (OIT), siendo el periodo de tiempo entre t_1 y t_2.....	31
Figura 6.1. Difractogramas de la hidroxiapatita a) hidroxiapatita micrométrica, b) carta cristalográfica de hidroxiapatita.....	36
Figura 6.2. Espectro de TPU puro.....	37
Figura 6.3. Termogramas de la pérdida en peso del poliuretano en atmósfera de nitrógeno y atmósfera de oxígeno.....	40
Figura 6.4. Derivada termogravimétrica del poliuretano en atmósfera de nitrógeno y atmósfera de oxígeno.....	41
Figura 6.5. Termograma de Tiempo de Inducción a la Oxidación TPU puro a diferentes temperaturas.....	42
Figura 6.6. Influencia del historial térmico en el comportamiento reológico del TPU. (a) protocolo de temperatura empleado y (b) curvas de $\log \eta^*$ vs $\log \omega$ bajo el siguiente	

procedimiento: Etapa 1 (●) 160 °C, Etapa 2 (○) 170 °C, Etapa 3 (▼) 160 °C, Etapa 4 (Δ) 170 °C y Etapa 5 (■) 160 °C. Se utilizó una muestra moldeada por compresión para el experimento completo.....	44
Figura 6.7. Variaciones del G' del TPU en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 1.8 °C/min y un barrido de frecuencia de 0.562 rad/s.....	45
Figura 6.8. Variaciones de G' del TPU evaluado a diferentes temperaturas (160 y 170 °C) y una frecuencia angular $\omega=0.562$ rad/s.....	46
Figura 6.9. Muestras obtenidas por lotes mediante mezclado en fundido en equipo tipo Brabender. a) 2.1 (100 rpm, 160 °C, t=10 min rotores CAM), b) 3.2 (60 rpm, 160 °C, 10 min, rotores CAM), c) 5.1 (60 rpm, 170 °C, t=10 min, rotores ROLLER), d) 8.2 (100 rpm, 170 °C, t=12 min, rotores ROLLER)	48
Figura 6.10. Muestra obtenida por lotes mediante mezclado en fundido en equipo tipo Brabender bajo atmosfera de N ₂ , procesada a 100 rpm, 160 °C, t=10 min rotores CAM.....	49
Figura 6.11. Termogramas de DSC del primer calentamiento de poliuretano termoplástico puro y poliuretanos elaborados bajos diferentes condiciones de procesamiento.....	53
Figura 6.12. Grafica de barrido de frecuencia mediante DMA para los TPU procesados bajo diferentes condiciones de operación.....	55
Figura 6.13. Micrografías de los compuestos de TPU/ HA procesados a 160 °C, Muestra 8 (60 rpm) y 14(100rpm) ambas con 10% HA, Muestra 9(60 rpm) y 15 (100rpm) ambas con 15%H.....	57
Figura 6.14 a). Termogramas DMA de módulo de almacenamiento TPU, TPU/HA procesadas a T=160 °C y 60 rpm.....	59
Figura 6.14 b). Termogramas DMA de módulo de almacenamiento TPU, TPU/HA procesadas a T=160 °C y 100 rpm.....	59
Figura 6.15 a). Grafica comparativa de resistencia a la tensión de TPU puro, TPU procesado y compuestos TPU/HA.....	61

Figura 6.15 b) Gráfica comparativa de elongación de TPU, TPU procesado y compuestos TPU/HA.....62

RESUMEN

Se estudió el efecto de las variables de operación durante el procesamiento en fundido de poliuretano termoplástico (TPU), considerando metodologías de procesamiento por lotes y en continuo (extrusión). Se analizaron algunas variables operativas tales como, la temperatura, velocidad de mezclado, geometría de rotores (para el sistema por lotes) y su influencia en la degradación del TPU, para la posterior preparación de compuestos de TPU/Hidroxiapatita (HA) y su posible aplicación en prótesis ortopédicas. Se estudió el comportamiento térmico del TPU, mediante análisis termogravimétrico (TGA) analizando las etapas de descomposición del TPU en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera oxidativa. Utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), se estudió el tiempo de inducción a la oxidación (TIO) del material a diferentes temperaturas, con la finalidad de obtener una temperatura adecuada que en combinación con los esfuerzos de corte generados durante el procesamiento no promoviera una mayor disminución del peso molecular del TPU. Se analizó el comportamiento reológico del poliuretano por medio de reometría oscilatoria, estudiando sus propiedades viscoelásticas en función de la temperatura y frecuencia. A partir de estos resultados preliminares, se procesó el poliuretano termoplástico en un mezclador de cámara interna tipo Brabender (lotes), bajo diferentes condiciones de operación (velocidad de mezclado, rotores, atmósfera, temperatura). Sin embargo, las muestras de TPU procesadas bajo estas condiciones mostraron una evidente degradación, por lo que, se decidió continuar el procesamiento del TPU mediante un mezclado continuo en un extrusor doble husillo. Las muestras obtenidas de ambos procesos de mezclado en fundido fueron analizadas mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se determinó que, las muestras extruidas (continuo) presentaron una menor pérdida de peso molecular (M_w) por lo cual se optó por tomar este método de procesamiento para continuar con la elaboración de los compuestos de TPU/HA. Mediante DSC se analizaron las transiciones térmicas de las muestras de TPU procesadas bajo diferentes condiciones y determinar la influencia de las variables de procesamiento en el comportamiento térmico y las transiciones vítreas, principalmente, mostrando cambios la temperatura de fusión de los segmentos rígidos ($T_{m,r}$). Las muestras de TPU procesadas bajo diferentes condiciones, fueron sometidas a un ensayo de análisis dinámico mecánico (DMA), en modo compresión, en un barrido de frecuencia y se analizó el comportamiento elástico del material en función de la frecuencia a una carga y una temperatura constantes. Una vez obtenidos los resultados se eligieron las condiciones de las dos muestras

que presentaron menor cambio en todas estas propiedades, es decir que mantuvieron sus propiedades parecidas a las del TPU original. En este caso, se consideraron temperaturas de procesamiento de 160 y 170 °C y dos velocidades de 60 y 100 rpm. A partir de la selección de las condiciones de procesamiento que impactaron en menor medida el peso molecular y las propiedades del TPU, se prepararon compuestos con diferentes contenidos de HA de tamaño micrométrico (2.5, 5, 10, 15 y 20% en peso). Se realizó un análisis de imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se observó que las partículas no presentaron una buena adhesión interfacial con el TPU y que además la configuración del husillo utilizada para su elaboración no promovió la disminución de los aglomerados de HA, ya que estos solo contaban con zonas de transporte y no fue posible una buena dispersión y distribución como se esperaba; solo la velocidad de los husillos favoreció ligeramente la disminución de los aglomerados de la HA. Mediante DMA, en modo tensión, se analizó el comportamiento elástico de los compuestos TPU/HA encontrado que la incorporación de HA aumentó el módulo elástico del material. Sin embargo, en concentraciones por encima del 10% en peso de HA, en algunos casos el módulo ya no se incrementó en gran medida, lo cual se le atribuyó a que el TPU llegó a un punto de saturación donde un contenido mayor de HA disminuyó sus propiedades elásticas, así como la resistencia a la tensión y el porcentaje elongacional que fue analizado mediante ensayos fisicomecánicos.

1. INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos son copolímeros en bloque o al azar, los cuales han sido ampliamente utilizados en la industria automotriz, así como en la ingeniería médica. Dentro de los poliuretanos se encuentran los termofijos o entrecruzados y los poliuretanos termoplásticos (TPUs), donde estos últimos, presentan una estructura reversible, otorgándoles la posibilidad de ser reprocesados o reciclados. [1] [2] Los TPUs están compuestos por dos tipos de segmentos, uno que le otorga la flexibilidad y elongación, conocido como segmento suave (s_s), el cual es un polioliol que puede ser poliéter, poliéster o policarbonato y de acuerdo al polioliol utilizado serán clasificados los poliuretanos. El segmento que le otorga la rigidez al polímero está conformado por un grupo diisocianato y un extensor de cadena, que se conoce como segmento rígido (s_r). [3] En general, los TPUs poseen un amplio intervalo de propiedades como resistencia a la tensión, desgarre, abrasión, así como una buena resistencia química. Sin embargo, se ha reportado que son susceptibles a la degradación térmica durante el procesamiento debido a que la fusión del material ocurre generalmente alrededor de la temperatura de estabilidad de los grupos uretano, por lo que de acuerdo con algunos trabajos la degradación en los TPU puede ser por oxidación, pirólisis, hidrólisis o biodegradación. [4] [5] Las buenas propiedades con las que cuenta el poliuretano termoplástico como las mecánicas entre otras más ya antes mencionadas, lo hizo candidato para que comenzaran a realizarse investigaciones en torno su posible uso como material biomédico. En el año de 1958 fue empleado por primera vez como prótesis mamaria a base de poli-éster-uretano y años más tarde comenzó a ser utilizado como componentes de válvulas cardiacas. [6] Sin embargo, al no considerar su desempeño biológico, se encontró que presentaban hidrólisis lo que ocasionaba daños a los dispositivos médicos y años después surgieron los poli-éter-uretanos para este tipo de aplicaciones, debido a que presentan mayor resistencia a la degradación. [7] [8] [9] A pesar de que el uso de los TPU a base de éteres presentó estas ventajas competitivas, continuó la problemática de la degradación durante su procesamiento mediante mezclado en fundido. Además, cabe destacar que la naturaleza química del polímero dará los límites para el procesamiento que generalmente están alrededor de 141 - 191 °C ya que si se sobrepasan los 230 °C puede haber una alta degradación en el polímero. Sin embargo, en ocasiones la degradación del TPU puede darse a temperaturas menores que la ya antes mencionada, tomando en cuenta que son higroscópicos por lo que hay que tomar medidas estrictas para su procesamiento, cuidando aspectos que van desde el secado del material hasta

las condiciones de operación, ya que puede formar productos volátiles así como productos metaestables si comienza la degradación del material y que en presencia de oxígeno puede llegar a descomponerse hasta en tres etapas de acuerdo con trabajos reportados. [10] [11] Para poder determinar el método de procesamiento adecuado mediante mezclado en fundido, se deben analizar ciertos parámetros de operación tales como la temperatura de procesamiento, el tipo de equipo a utilizar, tiempo de residencia, atmósfera en que se operará, entre otros y para ello es necesario, realizar estudios relacionados con el comportamiento térmico del poli (éter-uretano) termoplástico (TPU). Por lo que en el presente trabajo se estudia el comportamiento térmico del TPU utilizando distintos métodos de procesamiento mediante mezclado en fundido y cambiando las condiciones de operación para determinar las posibles variables de operación que sean adecuadas para la obtención de un TPU y compuestos TPU/Hidroxiapatita (HA) con el menor daño estructural.

2. ANTECEDENTES

2.1. Biomateriales.

De acuerdo con la comunidad científica un biomaterial se define como un material no vivo usado en un dispositivo médico, destinado a interactuar con un sistema biológico. [12] Los biomateriales son cualquier sustancia o combinación de sustancias que pueden ser naturales o sintéticos, diseñados para interactuar interfacialmente con sistemas biológicos empleados en dispositivos médicos donde pueden ser usados durante cierto tiempo con la finalidad de aumentar, o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo como se puede observar en la Figura 2.1. Los biomateriales son de gran importancia en la ingeniería tisular ya que son empleados como matriz extracelular para facilitar la regeneración de algún órgano o hueso, por lo tanto, no deben ser rechazados por el cuerpo humano por lo que deben poseer características mecánicas, físicas, químicas y biológicas adecuadas que garanticen su inocuidad, fiabilidad y eficacia en un medio. [13] [14] En las sustituciones articulares deben mantenerse en su función a lo largo de la vida del paciente desde su implantación, lo que supone una gran resistencia a la fatiga y propiedades adecuadas, tanto para una conexión firme y duradera con el lecho óseo como para el deslizamiento con escasa fricción de las superficies articulares.



Figura 2.1.- Usos de biomateriales en dispositivos biomédicos. [8]

Los biomateriales deben de cumplir ciertos requisitos para poder ser utilizados como tal y estos se pueden agrupar en cuatro categorías [15];

- **Biocompatibilidad:** Es la capacidad que tiene el material para ser empleado en una aplicación específica, con una buena respuesta del tejido receptor. Para que un biomaterial pueda ser considerado biocompatible, debe de cumplir con la normativa ISO 10993, la cual se trata de una serie de ensayos los cuales determinaran los posibles daños irreversibles sobre los tejidos, o del cuerpo en general, como la toxicidad, carcinogenicidad, alergias o efectos de los residuos procedentes de la esterilización. [16]
- **Esterilizable:** Debido a que la esterilización de los biomateriales, incluyen técnicas como rayos gamma, gas, entre otras, deben ser capaces de soportar estos tratamientos, es decir, no deben de interactuar o verse afectados durante este procedimiento. [15]
- **Funcional:** Aquí se define la capacidad del biomaterial para adaptarse o conseguir la forma adecuada para desempeñar una función específica. [15]
- **Manufacturable:** Se debe de tener especial cuidado con el tipo de proceso por el cual se manufacturen los dispositivos, ya que, dependiendo del material y el tipo de proceso, este pudiera llegar a alterar las propiedades del biomaterial o bien buscar el proceso adecuado para obtener las propiedades deseadas del producto final. [15]

Los biomateriales se clasifican en dos partes, donde la primera clasificación está en función de su respuesta biológica [17]:

- **Biotolerados:** este tipo de biomateriales son encapsulados por una capa de tejido fibroso y pueden ser, acero inoxidable, poli (metil metacrilato), Cr-Co.
- **Bioinertes:** Son aquellos biomateriales que presentan contacto directo con el hueso y no produce inhibición de la osteogénesis, Este tipo de materiales están recubiertos por una capa de óxido estable y pueden ser utilizados materiales como titanio, aleaciones de titanio, alúmina, circonio entre otros.
- **Bioactivos:** Este tipo de materiales producen enlaces químicos directos con el hueso circundante y los compuestos más utilizados son fosfato de calcio, hidroxiapatita, que son materiales que contiene el hueso y que se han podido sintetizar a lo largo de los años.

Otro tipo de clasificación de materiales es de acuerdo a su origen y este a su vez puede dividirse en dos tipos, los materiales biológicos y los sintéticos. [15] [17] [18]

Materiales biológicos:

- Tejidos blandos como piel, tendón, pericardio
- Tejidos duros como el hueso o la dentina

Materiales sintéticos:

- Metales: Los metales poseen la capacidad para soportar cargas elevadas sin sufrir deformaciones al ser sometidos a esfuerzo fisiológicos, poseen un alto módulo elástico, permitiendo que sean resistentes a deformaciones sobre la superficie, por lo que son un candidato ideal para ser usados en sistemas articulares. Sin embargo, pueden llegar a ser no biocompatibles, debido a que pueden provocar liberación de iones metálicos o presentar corrosión. [19] Algunas aleaciones como las de cobalto, son usadas en prótesis articulares. Mientras que las aleaciones de titanio tienen excelente biocompatibilidad tisular, permitiéndoles ser empleadas como implantes bucales, en la Figura 2.2 se muestran implantes metálicos ortopédicos para rodilla y cadera.



Figura 2.2. Implantes metálicos ortopédicos. [20]

- Cerámicos: Las cerámicas presentan alta rigidez, son insolubles, inertes, pero sobre todo muy resistentes a la corrosión, estas y otras características peculiares hacen que las cerámicas sean biocompatibles. Las cerámicas pueden ser inertes y reactivas, la alúmina

cae dentro de las cerámicas inertes y esta es normalmente utilizada en cirugía ortopédica en superficies articulares de cadera mostrando excelentes resultados a largo plazo aun en pacientes jóvenes. [21] Las cerámicas reactivas son bioactivas y dentro de ellas se encuentran materiales como fosfatos de calcio sintéticos, hidroxiapatita y biovidrio, que a su vez han suscitado gran interés en el área de cirugía. En la Figura 2.3 podemos observar una prótesis dental cerámica, que es una de las aplicaciones principales de éstas. [19]



Figura 2.3. Implante dental de cerámicos. [22]

- **Polímeros:** Los polímeros, actualmente son de gran interés tanto en la industria como en la biomedicina. Polímeros como el poliacetil o poli-oximetileno, han sido utilizados para implantes articulares de cadera debido a la elasticidad que estos presentan, la cual es muy similar a la elasticidad del hueso cortical. El poliacetil-etil-cetona ha sido utilizado para esta misma aplicación. [23] En implante total de rodilla, los polímeros biodegradables no han sido utilizados exitosamente, por lo que polímeros como el poli (metil metacrilato) (PMMA) y el polietileno dominan aun esta área.

El PMMA ha sido utilizado como cemento óseo para la fijación de componentes protésicos. Sin embargo, presenta algunos problemas al ser utilizado para la fijación de prótesis de rodilla; [19] debido a ello se ha tratado de mejorar sus propiedades mecánicas mediante la incorporación de fibras metálicas o promover la fijación añadiendo partículas de hidroxiapatita. Estos intentos por mejorar las propiedades mecánicas se basan inicialmente en tratar de eliminar los defectos porosos, mejorando la resistencia a la rotura y fatiga mediante procesos de centrifugación. [24] Si se tiene un fraguado y endurecimiento exitoso, es decir, el cemento presenta una densidad y firmeza

satisfactoria y una buena penetración en el lecho óseo, la cual dependerá de la viscosidad del cemento, la fijación inicial del implante es igual o mejor a los resultados obtenidos con otros procedimientos como vástagos o tornillos. [19]

Otro polímero empleado en implantes articulares de cadera y rodilla es el denominado polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) que gracias a que es un polímero de alto peso molecular de entre dos y seis millones [25] le permite alcanzar excelentes propiedades mecánicas y biológicas. El UHMWPE utilizado en implantes es un polímero muy estable, sin embargo, presenta degradación donde los mecanismos de acción a los que se ve sometido son la oxidación, absorción y desorción. [26] La oxidación se puede presentar tras haber sido implantado, así como durante la esterilización previa a ser implantado. Además, el UHMWPE presenta desgaste por la fricción con el metal, esto se debe a que durante la fricción entre ambos materiales se produce cierta pérdida de partículas de material. Debido a que los mecanismos de desgaste de rodilla son por abrasión, adherencia, así como fatiga, se ha comprobado en investigaciones clínicas que este desgaste aparece ocasionalmente en el polietileno, [27] [28] ya que la mayoría de las veces el material más blando se adhiere rellenando la superficie del material duro, la cual al presentar imperfecciones y debido a la fricción, el material más suave presentará pérdida de partículas siendo inevitable su desgaste, como se puede observar en la Figura 2.4 donde se muestra una prótesis retirada del paciente debido al desgaste.



Figura 2.4. Prótesis de polietileno retirado de paciente por desgaste, se puede observar el desgaste en la prótesis y elementos pertenecientes a la prótesis metálica. [19]

Otro polímero que ha cobrado gran interés en la biomedicina han sido los poliuretanos y su implementación como polímeros biodegradables para la liberación de fármacos, así como para aplicaciones en ingeniería de tejidos. [29] Los poliuretanos han demostrado ser muy versátiles para distintas aplicaciones biomédicas, así como su desempeño para la reparación de nervios, vasos sanguíneos y tejido con soporte de carga como en huesos o ligamentos. [8]

Al igual que con el polietileno se han desarrollado nuevos compuestos de otros polímeros para su aplicación en biomateriales añadiendo nanopartículas para incrementar sus propiedades y en algunos casos aumentar su biocompatibilidad, como, por ejemplo, la hidroxiapatita que como ya se mencionó, se encuentra en los huesos y ha podido ser sintetizada para su uso. El uso de poliuretano termoplástico (TPU) por sí solo, es un polímero muy versátil, sin embargo, para incrementar su reforzamiento, se le han añadido nanopartículas como los nanotubos de carbono los cuales han demostrado una buena dispersión en ambos segmentos del TPU, mejorando su resistencia a la compresión, así como un incremento el módulo. [30] [31]

2.2. Poliuretanos Termoplásticos (TPU)

A continuación, se abordarán algunos aspectos generales sobre los poliuretanos termoplásticos, desde su desarrollo, los métodos de procesamiento, así, como algunos aspectos de su aplicación biomédica a lo largo de la historia. También se muestra la microestructura y la importancia que esta tiene para las propiedades finales que el TPU adquiera.

2.2.1. Generalidades

Los poliuretanos son copolímeros en bloque, los cuales tienen una amplia aplicación como biomateriales debido a que presentan buena biocompatibilidad y versatilidad estructural. En la biomedicina tienen aplicación principalmente como elastómeros en implantes bioestables, así como diversos dispositivos biomédicos. Hoy en día, los poliuretanos son materiales de uso industrial, abarcando un amplio campo de aplicación, desde la industria automovilística, hasta su aplicación como materiales en ingeniería médica.

Los poliuretanos termoplásticos (TPU) a diferencia de los poliuretanos entrecruzados, cuentan con una estructura entrecruzada reversible a través de los enlaces del tipo puente de hidrógeno, lo que le otorga la ventaja de poder ser procesados mediante, fundido y solución, además de que pueden ser reciclados. [1] [2]

En general, el poliuretano termoplástico está compuesto por segmentos suaves y segmentos rígidos, donde el segmento suave está constituido por un poliol de alto peso molecular y los segmentos rígidos los conforman el grupo diisocianato y el extensor de cadena. [3] Por otra parte, se ha encontrado que la separación de fases que se presenta entre los segmentos que componen al poliuretano termoplástico solo es una separación de fases parcial, mas no total [32], pues la afinidad entre los segmentos rígidos y suaves depende de la simetría del diisocianato y el extensor de cadena. [33] Si en el TPU, los segmentos suaves predominan en su estructura, el poliuretano presentará una alta deformabilidad, por el contrario, si predominan los segmentos rígidos el TPU tendrá mayor rigidez. [34]

Algunos autores han señalado el hecho de que, para obtener mejores propiedades en el TPU, debe existir una separación de fases parcial, ya que si fuese demasiada esta separación de fases la interfase entre los segmentos rígidos y suaves podría producir fragilidad en el material. [35]

2.2.2. Síntesis de los Poliuretanos Termoplásticos.

Existen dos métodos de síntesis para el poliuretano, los cuales se diferencian de acuerdo al medio en el cual se llevan a cabo las reacciones y el número de etapas: una y dos etapas. En el método de una etapa, se involucra un mezclado simultáneo de todos los reactivos, por lo que el catalizador usado debe ser cuidadosamente seleccionado. Este método es más rápido, simple y económico para la obtención de poliuretanos. Por otra parte, el método de dos etapas permite un mayor control de la reactividad, propiedades y procesabilidad, ya que si la reacción se lleva a cabo en solución se tiene un mayor control para su reproducibilidad y procesabilidad. Cabe mencionar que la reacción ocurrida durante la síntesis del poliuretano es una reacción exotérmica donde el calor liberado puede llegar a degradar el polímero. [6] Para la formulación de poliuretanos termoplásticos se emplean generalmente tres reactivos básicos; un poliol bifuncional de alto peso molecular, un diisocianato y un diol bifuncional de bajo peso molecular

[2] [36]. Además, se utilizan algunos catalizadores y aditivos, los cuales tienen la función de mejorar las propiedades del TPU, así como su procesamiento. [37] [38] [39]

Los polioles, están formados por cadenas largas y suaves de polímero ($M_w=500-8000\text{g/mol}$), donde los segmentos suaves aportan propiedades elastoméricas, controlando las propiedades del poliuretano a bajas temperaturas. [36] Dentro de la síntesis de poliuretanos los polioles comúnmente utilizados son poliéterdiol [40] [41] y poliésterdiol [41] [42] [36]. En la Tabla 2.1 se muestran algunos de los polioles más empleados para la síntesis de poliuretanos.

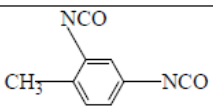
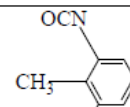
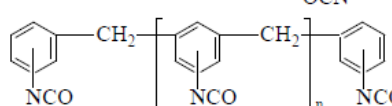
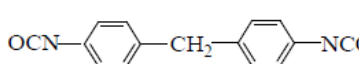
Tabla 2.1. Polioles más utilizados en la síntesis de poliuretanos.

Fórmula química del macrodiol	Nombre (Abreviación)
$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\text{R}\right]_n-\text{OH}$	Poliéterdioles
$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}\right]_n-\text{OH}$	Poliésterdioles
$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}\right]_n-\text{OH}$	Policarbonatodiolos (PCD)

El uso de poliéterdiol en la elaboración de poliuretanos es mayormente empleado debido a su bajo costo y su fácil manipulación [36], mientras que el poliésterdioles se usa con menor frecuencia ya que tiene costos más altos. Además, presentan baja resistencia a la hidrólisis comparado con los poliuretanos a base de poliéterdiol. [43] Por otra parte, los poliuretanos obtenidos mediante el uso de policarbonatodiolos presentan aun mayor resistencia a la hidrólisis comparado con los dos anteriores [44].

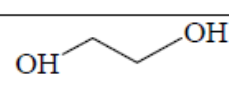
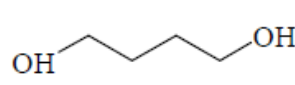
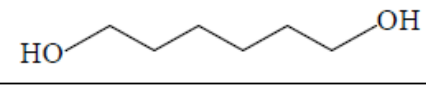
El diisocianato conforma el segmento rígido del poliuretano, existen dos tipos de diisocianato lo alifáticos y aromáticos, siendo estos últimos los más utilizados, debido a que son menos costosos, además, le otorgan mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia térmica [45] [46]. En la Tabla 2.2 se presentan algunos de los diisocianatos más utilizados.

Tabla 2.2. Diisocianatos empleados en la síntesis de poliuretanos. [6]

Fórmula química		Nombre (Abreviación)
		Diisocianato de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno (TDI)
		Poliarilpoliisocianato (PMDI)
		Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)

Los extensores de cadena, al igual que el diisocianato forman el segmento rígido del poliuretano y su función es incrementar el tamaño de cadena del poliuretano durante su síntesis, lo que da origen a una segregación de fases del TPU [47]. Los extensores de cadena comúnmente empleados en la síntesis del TPU son los alifáticos, siendo el 1,4-butanodiol (BD) el más utilizado. En la Tabla 2.3 podemos observar las estructuras de los extensores de cadena utilizados para la síntesis del poliuretano.

Tabla 2.3. Extensores de cadena para la síntesis de poliuretanos. [6]

Fórmula química extendedor	Nombre (Abreviación)
	Etilenglicol (ET)
	1,4-butanodiol (BD)
	1,6-hexanodiol (HDL)

La estructura del TPU está constituido por segmentos rígidos y suaves, en la Figura 2.5 podemos observar la reacción para la obtención del poliuretano termoplástico elastomérico a partir de un macrodiol (poliol) seguido de diisocianato y un extensor de cadena.

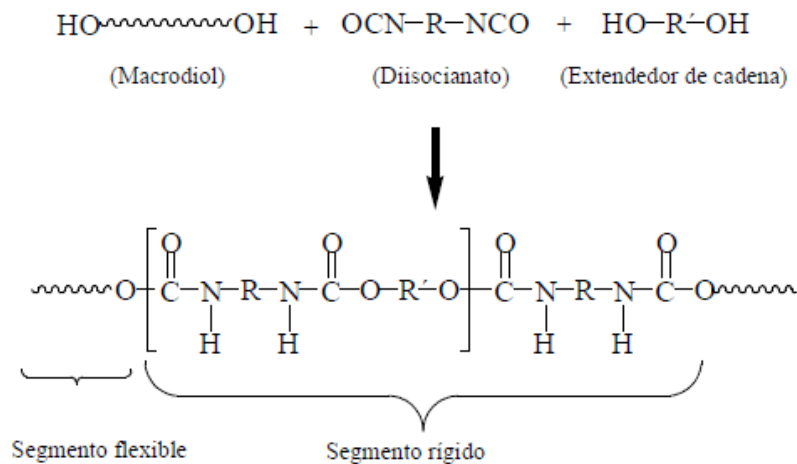


Figura 2.5. Reacción de síntesis para la formación del poliuretano termoplástico. [6]

De acuerdo a la estructura obtenida mediante la síntesis realizada para el TPU se obtendrá una morfología de la cual dependerán las propiedades finales del poliuretano.

Entre los factores que promueven la formación de fases y la separación de microfases en el poliuretano se encuentran: [36] [48] [49]

- Simetría del diisocianato y extensor de cadena, así como de la estructura química.
- Proporción de segmentos rígidos y suaves en el poliuretano.
- Distribución y longitud de cadenas de segmentos rígidos y suaves.
- Extensión de las interacciones del tipo puente de hidrogeno entre los segmentos rígidos y los suaves.
- Procedimiento de polimerización y método de procesamiento.

2.2.3. Microestructura del Poliuretano Termoplástico.

En la estructura del TPU, el segmento suave otorga las propiedades elastoméricas y para conseguir estas propiedades en el poliuretano se debe hacer uso de segmentos suaves que presenten un alto peso molecular [34], ya que al incrementar el peso molecular se mejora la elongación a la ruptura. Cuando se presenta un aumento en la longitud de las cadenas del segmento suave, da origen a una mayor interacción entre las cadenas del polímero, mientras que al disminuir la polaridad de las cadenas se obtendrá una disminución de la polaridad del grupo funcional de las cadenas del segmento suave, favoreciendo la interacción entre los segmentos rígidos del poliuretano [35]. Los segmentos suaves del TPU, son amorfos y elastoméricos a la temperatura corporal, ya que la T_g que presentan está por debajo de la temperatura ambiente [8].

Los segmentos rígidos formados por la unión del extensor de cadenas y el diisocianato dan origen a enlaces de hidrógeno (puentes de hidrógeno) entre los grupos funcionales uretano y apilamiento de interacciones tipo π entre los anillos aromáticos de las cadenas adyacentes [6] que forman microdominios de segmentos rígidos, como se muestran en la Figura 2.6. Dichos microdominios refuerzan la matriz y otorgan rigidez al poliuretano, ya que forman pequeños puntos de entrecruzamiento [50]. Estos pequeños entrecruzamientos fijan los segmentos suaves en sus dos extremos, impidiendo que las cadenas fluyan al ser deformados bajo cierta tensión aplicada, ya que, sin fluencia los segmentos pueden retomar su forma original liberando la tensión aplicada [51].

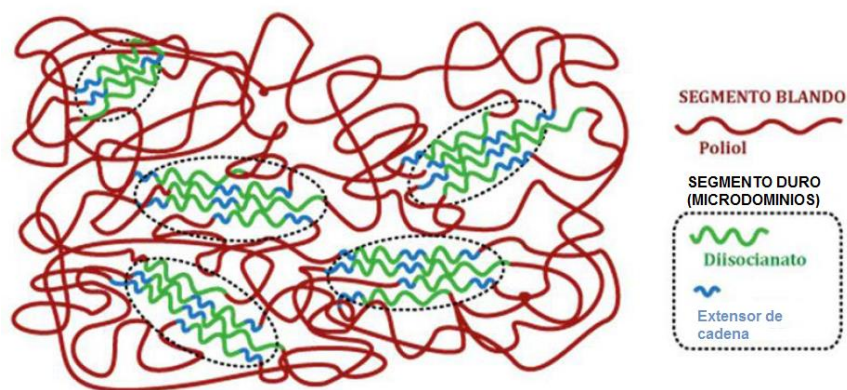


Figura 2.6. Estructura de la segregación de fases en poliuretanos, presentando los microdominios formados por el diisocianato y el extensor de cadena. [8]

Se han encontrado diferentes tipos de poliuretanos dependiendo del método y reactivos empleados para su elaboración, dando así usos diferentes en distintas aplicaciones médicas.

La clasificación básica de poliuretanos se presenta a continuación [52]:

- Los poliuretanos basados en poliésteres, son sometidos a una rápida hidrólisis al ser implantados en el cuerpo humano, por lo que se ven limitados en aplicaciones médicas.
- Los poliuretanos basados en poliéteres se prefieren para aplicaciones médicas, ya que son menos sensibles a la hidrólisis, siendo muy estables en el entorno fisiológico.
- Los poliuretanos basados en policaprolactama, debido a que presentan una cristalización rápida, pueden ser empleados como adhesivos médicos, disolventes activados, adhesivos sensibles a la presión.
- Los poliuretanos basados en ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico) pueden ser utilizados como compuestos para encapsulación, sin embargo, debido a su baja resistencia al desgarre, es complicado encontrar su uso en aplicaciones médicas.

2.2.4. Aplicaciones de los Poliuretanos Termoplásticos en el Área Biomédica.

El diseño de los poliuretanos, inició con fines muy diferentes a las aplicaciones médicas, pero debido a que presentaron excelentes propiedades mecánicas se decidió comenzar investigaciones para su uso como materiales biomédicos [9]. Fue así, como en el año de 1958 que por primera vez los poliuretanos fueron introducidos en aplicaciones médicas con el desarrollo de una prótesis mamaria recubierta con espuma de poli (éster uretano), una espuma rígida (OstamerTM). Más tarde se utilizó un poli (éster uretano) como componente de válvulas y cámaras cardíacas, así como en injertos aórticos. Sin embargo, no consideraron su desempeño biológico y fue años después que encontraron que los poli (éster uretanos) presentaban hidrólisis y una grave degradación, lo que causaba problemas en los dispositivos médicos. Posteriormente, surgieron los poliuretanos a base de poliéteres, los cuales presentaron una mayor estabilidad hidrolítica y fue en 1967 que por primera vez fueron utilizados los poli (éter uretanos) en dispositivos biomédicos, presentando excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la degradación. Al inicio de la década de los 70's, ingreso al mercado Avcothane-51TM el primer

poliuretano diseñado específicamente para usos médicos, el cual se trataba de un híbrido de poliuretano/silicona. [6]

Los poliuretanos han adquirido gran interés durante los últimos años como biomateriales, debido a su composición química, biocompatibilidad, propiedades mecánicas, a su biodegradabilidad específica la cual dependerá del tejido circundante, así como a su buena compatibilidad sanguínea. Por ello, se encuentra entre los polímeros sintéticos más empleados en aplicaciones biomédicas, así como su uso en productos sanitarios. [7]

También, es importante mencionar que además de sus buenas propiedades físicas, al estar interactuando con un organismo vivo, el polímero debe presentar ciertas características como baja toxicidad, debe tener la capacidad de ser metabolizado o bien eliminado por el organismo vivo. [8] Los poliuretanos han demostrado gran versatilidad para la regeneración de nervios, vasos sanguíneos y el tejido de soporte de carga como huesos y ligamentos.

A continuación, se enlistan algunas aplicaciones importantes de sistemas de poliuretanos en la biomedicina [9] [53]:

- Cirugía cardiovascular: Se utilizan principalmente poliuretanos bioestables, siendo empleados como recubrimientos para aislamientos de cables de marcapasos, injertos vasculares de diámetro pequeño, válvulas cardíacas, corazón artificial total.
- Cirugía ortopédica y traumatología: Se utilizan como sustitutos de hueso esponjoso, tejidos para reparación de cartílago articular, formulaciones inyectables para corrección de defectos óseos, cementos inyectables para el tratamiento de fracturas compresivas de vertebras con osteoporosis, matrices para regeneración o reemplazo de meniscos.
- Cirugía reconstructiva: Los poliuretanos, en esta área son utilizado como adhesivos tisulares, implantes mamarios, apósitos para úlceras.
- Ginecología y obstetricia: Se utilizan para la fabricación de condones, esponjas con antisépticos.
- Ingeniería de tejidos: Se utilizan principalmente poliuretanos biorreabsorbibles para la elaboración de piel artificial, prótesis de esófago, membranas para el tratamiento de peridontitis, entre otros.

- Aplicaciones en suministros médicos: En esta área, el uso de poliuretanos es para la elaboración de oxigenadores, encapsulado de membranas en filtros de hemodiálisis, recubrimientos de sondas y guantes.

2.2.5. Procesabilidad del Poliuretano Termoplástico.

El proceso de fabricación de compuestos de poliuretanos y métodos de procesamiento para el TPU, ya sean en base a poliésteres, poliéteres o policarbonato, para diversas aplicaciones, pueden darse por diferentes técnicas de procesado como moldeo en fundido, moldeo en solución, procesamiento en continuo (extrusión), procesamiento por lotes (Brabender). [36] [9]. Los límites de temperatura para el moldeo en fundido estarán dados por la naturaleza química del poliuretano. Los poliuretanos ya sea, que tienen más segmentos rígidos y se comporten como semicristalinos o más segmentos suaves que sean casi amorfos, no presentan un punto de fusión definido, pero se deben reblandecer gradualmente incrementando la temperatura. Después de realizar dicho calentamiento y reblandecer el material dentro de un mezclador, por ejemplo, un extrusor, se logra obtener un fluido viscoso característico de los polímeros. Un fluido viscoso adecuado para la extrusión se logra a temperaturas muy por debajo de la temperatura de degradación. Estos puntos de reblandecimiento para los TPU van desde 121-171°C aproximadamente, pero una temperatura adecuada para el procesamiento es de 20 °C más alta (141-191°C). Temperaturas de procesamiento por encima de los 232 °C pueden llegar a causar la degradación del polímero, donde se comenzará a notar la presencia de burbujas, por lo que se debe de restablecer las condiciones de procesamiento evitando la degradación. Además, en estos intervalos de temperatura la viscosidad del polímero será mucho menor, por lo que tenderá a disminuir la fricción con el tornillo y no podrá ser extruido el material.

Se recomienda secar los TPU utilizando un desecador antes de su procesamiento mediante extrusión, dado que los TPU son higroscópicos. La recomendación es que antes de su procesamiento el contenido de humedad debe de ser igual o menor al 0.02%, por lo que se recomienda secar un mínimo de dos horas en un deshumidificador de preferencia, y controlar el punto de rocío a -40 °C.

Se ha reportado que los TPU tienden a degradarse térmicamente en dos o hasta tres etapas en algunos casos, debido a la presencia de incompatibilidad termodinámica entre los segmentos suaves y rígidos de la matriz polimérica, además de que, si existe presencia de oxígeno, este tiende a interactuar con el poliuretano lo que provoca una descomposición en tres etapas. La primera etapa de degradación corresponde a los segmentos rígidos, en donde ocurre una disociación química del enlace uretano (-HN-COO-) enlazado al polioliol y al isocianato. El polioliol y el isocianato pasan por una ruptura adicional de sus enlaces químicos para dar lugar a la formación de pequeñas moléculas (aminas primarias, alquenos, aldehídos, cetonas, dióxido de carbono, agua). La segunda etapa de la descomposición térmica se relaciona con la degradación de los segmentos suaves del TPU, que ocurre por una reacción de policondensación de los productos metaestables (isocianurato, carboimidias, urea sustituida e isocianurato estable) formados durante los mecanismos de degradación de la degradación del polioliol, además puede ocurrir que los productos de la volatilización completa de los alcoholes resultantes reaccionen con algunos grupos de isocianato los cuales se descomponen en una tercer etapa, si existe la presencia de oxígeno. [10] [11] [54] [55]

Como se mencionó con anterioridad, algunos métodos de preparación o procesamiento del poliuretano y compuestos de este, como procesos en continuo o por lotes, se clasifican como métodos de mezclado en fundido. Este tipo de métodos son muy utilizados en procesos industriales, ya que no implica el uso de disolventes, además que, al añadir cargas o refuerzos a una matriz polimérica, tienen la función de crear esfuerzos de corte para conseguir una buena dispersión, un buen mezclado, así como una distribución homogénea en el polímero.

Los equipos de mezclado en fundido pueden operar en continuo como el caso de los extrusores que a su vez pueden ser mono husillo o de doble husillo y por otra parte se encuentran los mezcladores de cámara interna, los cuales se describen a continuación, así como algunos trabajos donde han sido utilizados para la elaboración de compuestos de poliuretano termoplástico. [56] [57]

El extrusor monohusillo se ha utilizado en el procesado de polímeros para obtención de cables, perfiles, películas etc. Sin embargo, no se recomienda su uso como mezcladora, debido a las bajas velocidades de corte que maneja, lo que ocasionará una baja distribución y dispersión en los compuestos. Por otra parte, existe el doble husillo, el cual se caracteriza por ejercer desde

bajos hasta altos esfuerzos de corte en función de la configuración de los husillos, lo que dará lugar a un mejor mezclado tanto dispersivo como distributivo, por lo cual se ha utilizado para el procesamiento de poliuretanos termoplásticos basados en poliéter uretano, y que de acuerdo con el proveedor (Lubrizol), recomienda una relación de husillo de 30:1 L/D, 32:1 L/D, incluso una relación 24:1 L/D puede ser eficiente, sin embargo, puede llegar a presentar baja uniformidad del mezclado. [58]

En 2002 Pita et al. [59] elaboraron compuestos de poliuretano termoplástico con PVC, utilizando un extrusor doble husillo con diferentes contenidos de TPU en el PVC, empleando un perfil plano de temperatura desde 140 hasta 170 °C para las mezclas y tres diferentes velocidades de 30, 60 y 100 rpm. Finnigan et al. [60] elaboraron nanocompuestos de silicatos con poliuretano termoplástico, utilizando un mini extrusor doble husillo bajo 210 y 220 °C a 40 rpm en ambos casos, obteniendo una buena distribución de partícula en la matriz del TPU.

El mezclado en fundido por lotes en cámara interna está compuesto por dos cámaras las cuales esta conectadas entre sí, donde los rotores giran en sentido contrario dejando un espacio muy pequeño entre las paredes de una cámara, lo que genera altos esfuerzos de corte ayudando a una mejor dispersión de partículas dentro de la matriz polimérica. Además, se pueden variar las condiciones de tiempo de mezclado, la velocidad de los rotores así como su configuración y temperatura de operación. [56] Una de sus ventajas es el uso de poco material y pérdidas mínimas en comparación con los equipos de extrusión que requieren mayor cantidad de materia para operar y cabe mencionar que la pérdida puede ser mayor en el proceso de extrusión, ya que dentro del barril se puede quedar acumulada una cantidad considerable de material al final del proceso.

Algunos autores han reportado la elaboración de compuestos y procesamiento de TPU mediante mezclado en fundido en una cámara interna, como lo es Barick y Tripathy [61], quienes elaboraron nanocompuestos de nanotubos de carbono de paredes múltiples con poliuretano termoplástico Tecoflex EG-80A grado inyección con 35% de segmentos rígidos. La preparación de los nanocompuestos se llevó a cabo en una cámara de mezclado interno por lotes utilizando una temperatura de 185 °C a una velocidad de 100rpm durante 8 minutos. Previamente los materiales fueron secados durante 6 horas para el TPU y 24 horas para los MWNT en un horno

a vacío con temperaturas de 80 °C para el TPU y 120 °C para los MWNT. Los autores reportaron una dispersión efectiva de los MWNT debido a la alta eficiencia en el mezclado. [10]

Otra técnica empleada para la elaboración de dispositivos de poliuretano es el método de casting, es una técnica relativamente sencilla para la obtención de películas de polímero. Esta técnica trata de verter una solución a una determinada temperatura sobre una superficie y posteriormente se deja secando ya sea a temperatura ambiente o bajo condiciones específicas de presión y temperatura hasta lograr la evaporación total del solvente, obteniendo así una película de polímero. [62] Los procesos para la elaboración de dispositivos biomédicos de poliuretanos, dependen en gran medida de la presentación final, que pueden ser en forma de espuma, fibra, lámina o película. [9] En la tabla 2.4 se muestran algunas técnicas para la obtención de productos de TPU mediante diferentes técnicas de procesado. La finalidad de este tipo de dispositivos es imitar la matriz extracelular de los tejidos, los cuales presentan un complejo sistema formado por proteínas fibrosas, solubles y algunas otras moléculas bioactivas, las cuales permiten la adhesión y el crecimiento celular [6].

Tabla 2.4. Técnicas para obtención de matrices de poliuretano porosas.

Técnicas	Ejemplos
Procesado de fibras	Mallas de fibras no tejidas, fibras unidas
Disolución de partículas	Colada de lixiviación de partículas,
Separación de fases	Separación de fases inducida por polimerización
Matrices nanoestructuradas	Electrohilado, separación de fases

2.3.- Hidroxiapatita

La hidroxiapatita es un fosfato tricálcico hidratado de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, presenta una estructura hexagonal, es el principal componente del hueso como se muestra en la Figura 2.7 Además de estar presente en la dentina y el esmalte dental y ha sido investigada desde hace más de 20 años para su uso en la medicina como biomaterial. [19] [63] [64] La hidroxiapatita comenzó a ser utilizada durante la década de los 80's en el área médica, con la finalidad de mejorar la osteointegración de los implantes es un material utilizado principalmente en recubrimientos de prótesis, años más tarde comenzó a ser usada como reemplazo de pequeñas

partes de hueso, en odontología como relleno de cavidades, así como en recubrimientos de metales para implantes, ya que tiene la capacidad de enlazarse morfológicamente con el hueso sin producir tejido fibroso promoviendo el crecimiento del mineral óseo. [65] [66] [67] [68] A pesar de que la hidroxiapatita cuenta con excelentes propiedades biológicas, es un material débil, ya que su principal problema se encuentra en la baja resistencia mecánica que presenta, por lo que su uso se ve limitado en implantes que permanecerán largo tiempo, siendo utilizada principalmente como relleno en regiones adyacentes a implantes y defectos en huesos. Muchos estudios han señalado que la HA soporta la adhesión celular osteoblástica, así como el crecimiento y la formación de hueso nuevo. [69]

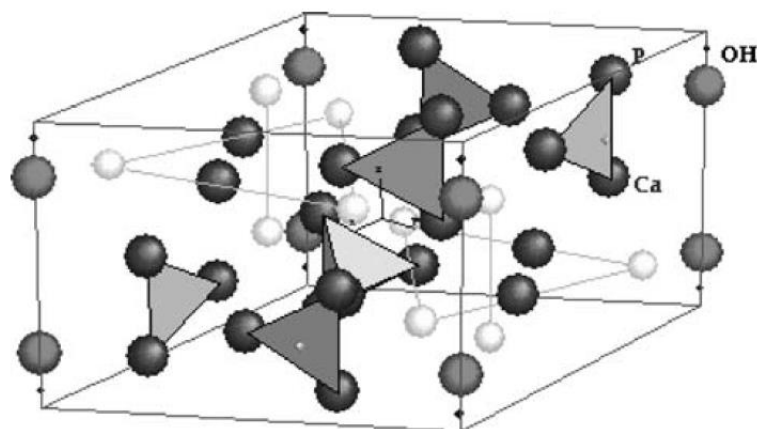


Figura 2.7. Estructura cristalina de la hidroxiapatita. [70]

La hidroxiapatita puede ser obtenida a partir de esqueletos de animales o de manera sintética, en cuanto a la obtención por métodos sintéticos, tiene la ventaja de que se puede obtener una HA con características fisicoquímicas y morfológicas controladas, [71] mejorando su desempeño en las aplicaciones a las que este destinada. [72] La resistencia mecánica de la hidroxiapatita sintética depende principalmente del tamaño de partícula, así como de otros factores como su distribución, porosidad, composición química, [63] [73] por lo que la hidroxiapatita ha sido sintetizada por distintos métodos como el químico-húmedo en solución acuosa, sol-gel precipitación, entre otros más, con la finalidad de obtener y reproducir

características similares a las del hueso. [74] [75] [76] [77] En la Figura 2.8 se muestra la HA en el hueso humano.

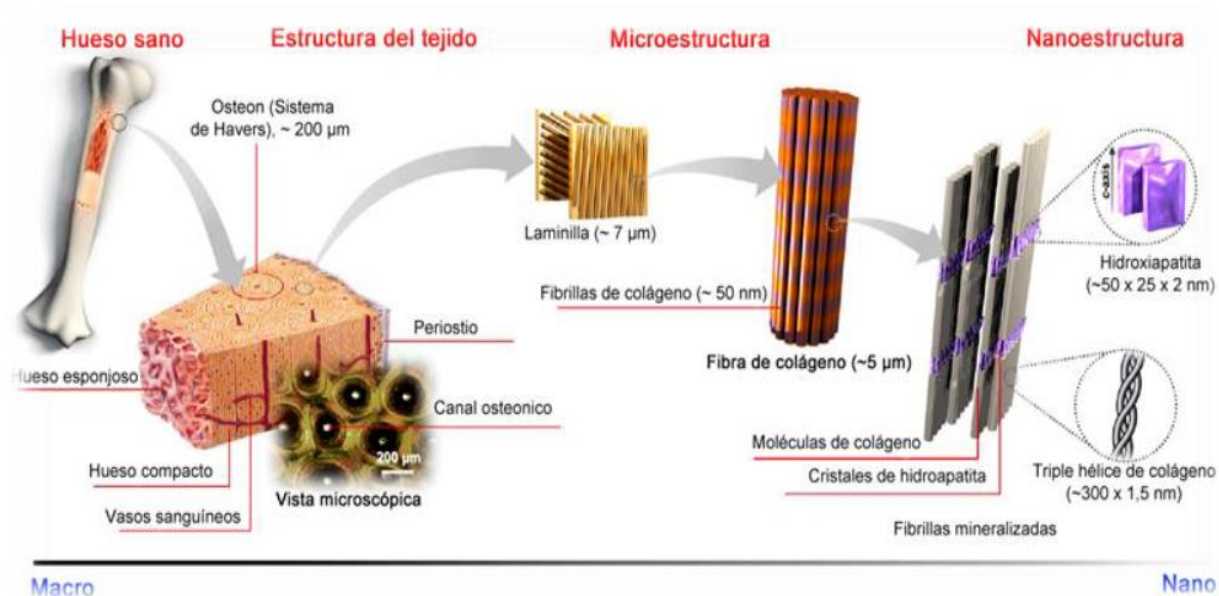


Figura 2.8. Hidroxiapatita a diferentes escalas en el hueso humano. [78]

La hidroxiapatita ha sido utilizada como carga en la elaboración de compuestos de ingeniería tisular, con la finalidad de crear compuestos con propiedades y características similares a la estructura del hueso humano. Debido a las características de la HA, ha sido combinada con distintos polímeros para producir soportes (scaffolds) tisulares en 3D para aplicaciones en tejido óseo. Algunos polímeros utilizados en esta aplicación han sido el policaprolactona (PLC) polivinil acetato (PVA) y algunos poliuretanos (PU). [79] Peng et al. [80] reportaron que la incorporación de partículas de HA micrométrica en ácido poli-L-láctico (PLLA) que los resultados obtenidos con partículas nanométricas de HA. De la misma forma, Albano et al. [81] en 2012 realizaron compuestos de PLLA/HA y que de acuerdo con los resultados obtenidos la incorporación de HA incrementó las propiedades térmicas del PLLC, además, el módulo de almacenamiento (E') también fue mejorado.

Algunos compuestos de poliuretano con Hidroxiapatita micrométricas (mHA) y nano Hidroxiapatita (nHA) (PU/HA) fueron elaborados por Tetteh et al. [82] en 2014, mediante electrohilado, estudiando el efecto del tamaño de partícula en el poliuretano, concluyendo que en ambos casos las propiedades mecánicas se incrementaron, pero los compuestos PU/mHA presentaron mejores propiedades mecánicas que los nanocompuestos (PU/nHA). Sin embargo, los nanocompuestos presentaron fibras más lisas, menor variabilidad en el espesor de la fibra, así como una mayor dispersión de partículas.

3. HIPÓTESIS

Debido a su carácter biocompatible y elastomérico, además de la buena procesabilidad del poliuretano termoplástico (TPU) del tipo éter uretano, se espera que el uso combinado de TPU con hidroxiapatita (HA), ayude en el desarrollo de compuestos TPU/HA vía mezclado en fundido con buena procesabilidad y desempeño mecánico que permita su uso como materiales para implantes ortopédicos.

4. OBJETIVOS.

4.1.Objetivo General.



Desarrollar una metodología en fundido para la preparación de materiales compuestos de poliéteruretano termoplástico/hidroxiapatita (TPU/HA) con buena procesabilidad y estudiar su desempeño mecánico.

4.2.Objetivos Particulares.

- 4.2.1. Estudiar el efecto de algunas condiciones de procesamiento tales como: (a) tipo de mezclador (por lotes o en continuo), (b) geometría de los elementos de mezclado, (c) temperatura del fundido, (d) velocidad de mezclado, (e) tiempo de residencia y (f) atmósfera de trabajo, sobre la integridad estructural y propiedades del TPU.
- 4.2.2. Determinar las condiciones para la obtención de compuestos TPU/HA mediante mezclado en fundido que favorezcan la buena procesabilidad y desempeño mecánico.

un MFI= 6 g/10min. Dado que el proveedor indica un rango de temperaturas de procesamiento de 180 – 220 °C para el TPU, una vez obtenido el MFI y su temperatura de procesamiento aproximada, se secó nuevamente el poliuretano termoplástico a las mismas condiciones durante el mismo tiempo y una vez seco el material se comenzó a procesar, sin embargo, la temperatura fue cambiada a 160 °C dado que el material fluía demasiado complicando el proceso, por lo que se decidió realizar las pruebas a dos temperaturas 160 y 170 °C.

Tabla 5.1. Condiciones de procesamiento para el poliuretano termoplástico.

	Rotor	T °C	RPM	Muestra	t₁ (min)	Muestra	t₂ (min)
 CAM	CAM	170	60	1.1	10	1.2	12
	CAM	170	100	2.1	10	2.2	12
	CAM	160	60	3.1	10	3.2	12
	CAM	160	100	4.1	10	4.2	12
 Roller	ROLLER	160	60	5.1	10	5.2	12
	ROLLER	160	100	6.1	10	6.2	12
	ROLLER	170	60	7.1	10	7.2	12
	ROLLER	170	100	8.1	10	8.2	12

En una segunda etapa, se prepararon muestras mediante mezclado en fundido en un extrusor doble husillo acoplado al motor del equipo Brabender, donde las condiciones de procesamiento como temperatura de fundido y velocidad de los husillos fueron variadas para obtener las muestras de TPU procesado sin carga como se muestra en la Tabla 5.2. La configuración de los husillos no fue cambiada, dado que este equipo cuenta sólo con un par de husillos los cuales tienen únicamente zona de transporte en su configuración y es fija. El poliuretano termoplástico fue secado durante 2 horas en un deshumidificador con aire recirculado. Una vez seco el material, este se alimentó al extrusor con ayuda de un dosificador con una velocidad de 15 g/min. De los filamentos obtenidos se realizaron placas por moldeo por compresión y de estas, se cortaron muestras para su caracterización. Algunas condiciones de procesamiento fueron tomadas de acuerdo a los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas previamente al TPU y la literatura consultada.

Tabla 5.2. TPU puro y procesado en extrusor a distintas condiciones.

Muestra TPU	T °C	RPM
1	160	100
2	160	60
3	170	60
4	170	100

5.2.1.2. Obtención y Caracterización de Compuestos Poliéteruretano Termoplástico-Hidroxiapatita.

Se obtuvieron compuestos TPU-HA mediante la metodología de mezclado en fundido en un equipo de extrusión doble husillo, [84] con dos distintas velocidades de husillo (100 y 60 rpm), siendo el material previamente secado durante 2 horas a 65 °C de acuerdo con las recomendaciones hechas por el proveedor para el caso del TPU, mientras que la HA fue secada durante 24 horas a 80 °C en una estufa de secado. Se estudió el efecto de la temperatura de procesamiento en donde se seleccionaron dos temperaturas 160 y 170 °C, estas temperaturas fueron tomadas debido a que, si sobrepasa dichas temperaturas, podría promoverse la degradación por ruptura hidrolítica de las cadenas del TPU. Una vez que los materiales fueron secados, se comenzó con la preparación de compuestos de poliuretano termoplástico e Hidroxiapatita de tamaño micrométrico con diferentes concentraciones de HA: 2.5, 5, 7.5, 10, 15 y 20 % en peso como se aprecia en la Tabla 5.3. La Hidroxiapatita se mezcló manualmente en una bolsa de plástico con el TPU y posteriormente la mezcla fue introducida en el dosificador para alimentar el extrusor. De los compuestos obtenidos, se elaboraron placas por compresión de 15x15 cm y 0.2 cm de espesor a una temperatura de 160 °C, aplicándoles una presión de 5 lbf/in² durante 1 minuto y después a 15 lbf/in² durante 4 minutos más, posteriormente las placas fueron enfriadas durante 8 minutos a una temperatura de 20 ± 5 °C. De las placas obtenidas se tomaron muestras para determinar el efecto de la concentración de partículas de HA y la velocidad de los husillos en la disminución de los aglomerados de partículas y adhesión de las de la Hidroxiapatita en la matriz del TPU mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). También se hizo un estudio del desempeño mecánico de los compuestos TPU/HA mediante

ensayos de tensión-elongación en una maquina universal de ensayos mecánicos, así como ensayos mediante análisis dinámico mecánico (DMA).

Tabla 5.3. Compuestos de poliuretano termoplástico/hidroxiapatita a diferentes concentraciones y variables de procesamiento.

Muestra TPU	T (°C)	RPM	Concentración de Hidroxiapatita (% en peso)
5	160	60	2.5
6	160	60	5
7	160	60	7.5
8	160	60	10
9	160	60	15
10	160	60	20
11	160	100	2.5
12	160	100	5
13	160	100	7.5
14	160	100	10
15	160	100	15
16	160	100	20

5.3. Técnicas de Caracterización.

5.3.1. Índice de Fluidez (MFI).

Se comenzó por caracterizar el poliuretano termoplástico mediante pruebas de fluidez en un plastómetro Dynisco polymer test modelo 2425IIC para obtener el índice de fluidez del TPU. Las pruebas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D1234 a tres diferentes temperaturas (190, 180 y 170 °C), dándole en cada caso 240 segundos de fundido en el barril, con una celda de carga de 2,16 Kg. Se realizaron 3 cortes cada 15 segundos del filamento fundido, obteniendo $MFI_{T190}=10.48$ g/10min, $MFI_{T180}=8.836$ g/10min y $MFI_{T170}=6$ g/10min. Cabe mencionar que el TPU fue secado durante dos horas en un deshumidificador a 65 °C para descartar la interferencia de la humedad durante la prueba.

5.3.2. Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXD).

La técnica de WAXD (*Wide Angle X-Ray Diffraction*) permite estudiar la disposición de los átomos o moléculas en el espacio, así como determinar el tamaño y la forma de las celdas unitarias de los cristales, la simetría de los arreglos atómicos y las coordenadas de cada átomo en la celda unitaria. Este análisis fue realizado con el fin de determinar la pureza de la hidroxiapatita micrométrica, comparándola con las señales de la carta cristalográfica del difractograma de la HA pura. Se utilizó un equipo de dispersión simultánea de Rayos X en ángulos altos (Siemens D-5000) con un voltaje de 35kV y una corriente de 25 mA, el intervalo de análisis fue de 20-80° en 2 Θ con paso angular de 0.06°.

5.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).

El TGA mide los cambios en la masa de un material en función de la temperatura, midiendo el cambio del peso de una muestra bajo condiciones isotérmicas o durante el enfriamiento o el calentamiento lineal. La caracterización se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico marca Thermal Analysis (TA Instruments modelo Q500) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en una atmósfera combinada de nitrógeno, desde 25 °C hasta 650 °C. Además, se realizó un segundo análisis termogravimétrico bajo las mismas condiciones, pero con una atmósfera oxidativa. Para cada caso se utilizaron 20 mg de muestra para cada análisis. Con esta prueba se pudo analizar el comportamiento de la descomposición térmica del TPU puro en atmósferas distintas.

5.3.4. Tiempo de Inducción a la Oxidación.

Es una técnica cualitativa de envejecimiento acelerado que determina la resistencia de un material a la descomposición oxidativa, determinada mediante la medición termo-analítica en un intervalo de tiempo de oxidación a una temperatura establecida. Este método usa la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para hacer comparaciones sobre la estabilidad de un material al ataque termo-oxidativo, debido a que la reacción ocurrida entre los polímeros y el oxígeno es una reacción exotérmica, por lo que el DSC es el método ideal para estudiar este proceso, dado que puede medir el flujo de calor generado en la reacción de oxidación,

detectando el inicio de la oxidación de nuestro material. [85] [86] [87] De acuerdo con la norma ASTM D 3895 la prueba de OIT consiste someter la muestra a un calentamiento en dos atmósferas distintas, comenzando el calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada en atmosfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de 20 mL/min. Una vez alcanzada la temperatura de prueba, se cambia a atmosfera de oxígeno con una velocidad de flujo de 50 mL/min, dándole una fase de estabilización a la muestra de 2 minutos, empezando en este punto el tiempo de inducción a la oxidación, conocido también como tiempo cero. La operación continúa hasta que se haya alcanzado la máxima exoterma, siendo en este punto el final de la prueba. [86] Para determinar el tiempo de inducción a la oxidación se extrapola la línea base hacia ambos lados, de igual manera se realiza una extrapolación en ambas exotermas del experimento, donde el punto inicial de la degradación oxidativa o tiempo cero del material es la intersección entre la línea base y el final de la exoterma de la fase de estabilización, mientras que la intersección entre la línea base y el inicio de la exoterma final es conocido como el tiempo final de la oxidación, por lo que el tiempo transcurrido desde el tiempo cero hasta el tiempo final se conoce como el tiempo de inducción a la oxidación como se observa en la Figura 5.2. [86]

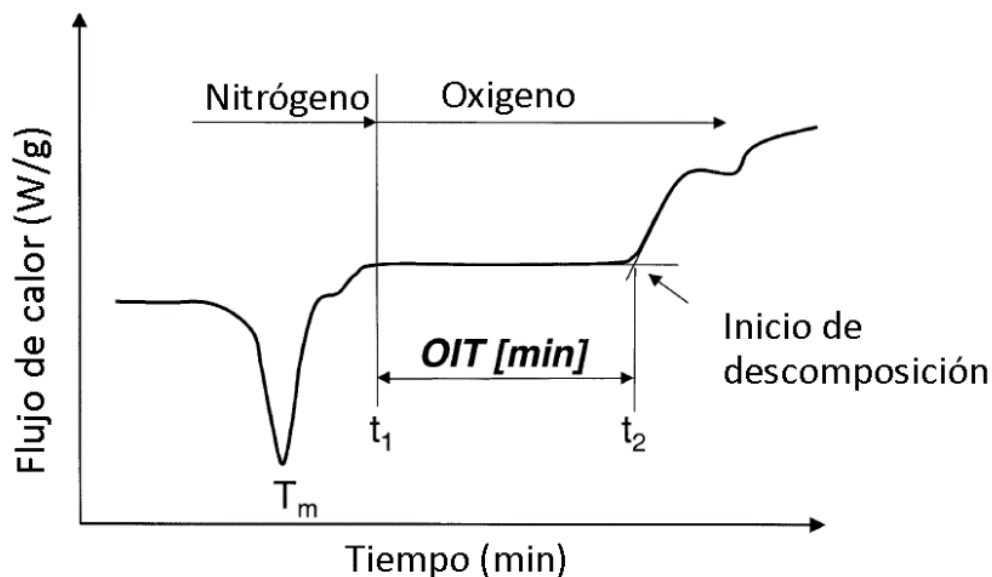


Figura 5.2. Diagrama que ejemplifica la determinación del tiempo de inducción a la oxidación (OIT), siendo el periodo de tiempo entre t_1 y t_2 (Imagen tomada y adaptada de [85]).

5.3.5. Reometría Oscilatoria de Platos.

En general, todos los cuerpos sufren deformaciones ya sean líquidos o sólidos. Sin embargo, los polímeros son conocidos por tener un comportamiento viscoelástico, es decir, posee porciones viscosas y elásticas, donde la parte viscosa obedece la ley de Newton, mientras que la porción elástica se comporta de acuerdo a la Ley de Hooke. Por lo tanto, cuando un polímero es sometido a un esfuerzo mecánico, la deformación solo se resetea en la parte elástica del polímero, mientras que la parte viscosa continuara parcialmente deformada.-Para ello, existen diferentes métodos reológicos para ayudarnos a determinar las propiedades viscoelásticas de un polímero, uno de ellos es la reometría oscilatoria, la cual consiste en someter un polímero (en nuestro caso el TPU) a un esfuerzo mecánico o deformación que varía de forma sinusoidal con el tiempo, mientras que el esfuerzo aplicado varía con la frecuencia utilizada, el cual presenta un desfase con respecto a la deformación. [88] [89]

Con la finalidad de estudiar los comportamientos viscoelásticos del poliuretano este fue analizado en un reómetro oscilatorio dinámico en estado fundido. Para los ensayos de reología se empleó un reómetro de deformación controlada MCR, Anton Paar equipado con geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro. Las muestras se colocaron directamente y se moldearon entre las placas, se analizaron a diferentes temperaturas de prueba, con una distancia de separación de las placas 1 mm. El ensayo se realizó con diferentes frecuencias angulares de 0.1-100 rad/s y de 0.562 rad/seg, con una deformación constante del 1%.

5.3.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC;) se basa en la medición cuantitativa del calor absorbido o liberado en una muestra cuando se le aplica calor, al enfriarse o al mantener una temperatura constante. Los resultados de esta técnica se expresan mediante termogramas, graficando en las ordenadas el flujo de calor por unidad de masa contra la temperatura de calentamiento en función del tiempo.

La prueba se realizó bajo condiciones no isotérmicas con la finalidad de identificar las modificaciones en la temperatura de transición vítrea y fusión del TPU, procesado bajo diferentes condiciones, en un calorímetro de barrido diferencial (TA Instruments modelo Q200). Se llevó a cabo un calentamiento con 13 mg del polímero puro en un intervalo de temperatura de -80 a 300 °C. Los análisis se hicieron bajo atmósferas de nitrógeno a una velocidad de 10 °C/min en un calentamiento único.

5.3.7. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC; *Gel Permeation Chromatography*), se trata de la filtración de una solución diluida de un polímero a través de una columna empacada con esferas de Poliestireno (PS) entrecruzado con diferentes tamaños de poro. Las moléculas pasan a través de la columna por transporte combinado dentro y a través de las esferas, en donde las cadenas del polímero de menor tamaño penetran todas las esferas de la columna, debido a que el tamaño de las moléculas es menor que el tamaño de los poros, mientras que las moléculas de mayor tamaño no lo hacen. Por GPC se pudo determinar el peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w), así como la distribución de pesos moleculares del TPU puro antes y después del procesamiento de algunas muestras. Lo anterior con la finalidad de determinar el efecto de las variables empleadas durante el procesamiento del poliuretano en el peso molecular del mismo. El equipo empleado fue un cromatógrafo (Waters modelo Alliance 2695) con un detector de UV Waters 996.

5.3.8. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

Es una técnica de caracterización en la cual se miden las propiedades viscoelásticas de los materiales. Ofrece la ventaja de obtener información de una respuesta a una onda sinusoidal del módulo de almacenamiento (E') de los compuestos para una mejor caracterización del material. Además, el DMA cuenta con distintos modos de deformación, dentro de los cuales se encuentra el módulo de compresión y que este a su vez cuenta con el modo de barrido de frecuencia el cual consiste en aplicar una temperatura constante con una frecuencia variante además de una carga de peso constante, por ejemplo. Dicho estudio nos permite observar el comportamiento viscoelástico de material en función de la frecuencia. [90] Para estos ensayos, se utilizó un analizador dinámico-mecánico (Thermal Analysis, TA Instruments, modelo Q800) en modo de tensión con una rampa de velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La frecuencia utilizada fue

de 1 MHz con una amplitud de 20%, en un intervalo de temperatura de 20 a 180 °C. Mientras que para las pruebas realizadas en modo barrido de frecuencia se utilizó una temperatura constante de 37.5 °C, con una carga de 0.01 MPa y una frecuencia variable de 1 a 3 Hz.

5.3.9. Microscopia Electrónica de Barrido.

La técnica de SEM implica un barrido de la muestra con un haz de electrones de alta energía obtenidos de un filamento de tungsteno, cuando el haz de electrones interactúa con la muestra produce una emisión de diferentes electrones (retrodispersos, secundarios, absorbidos, Augers, transmitidos y de rayos X), permitiendo obtener una imagen topográfica y proporcionar información de los elementos químicos de los materiales analizados. Con la finalidad de determinar la dispersión-distribución de partículas de Hidroxiapatita (HA) en los compuestos, se realizó un análisis de imágenes de la superficie de fractura en algunas de las muestras seleccionadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio FEI Quanta 300 3D, con un voltaje de 15 Kv y 10x.

5.3.10. Determinación de Resistencia a la Tensión y Elongación a la Ruptura.

De acuerdo con la norma ASTM D638 se utilizaron 5 probetas del tipo IV para cada muestra con las medidas especificadas en la norma. Se empleó una celda de carga de 500 Kg a una velocidad de 50.8 cm/min utilizando una máquina universal MTS crieterium 4301.

Con esta técnica nos permite determinar las propiedades mecánicas de los polímeros, en este caso nos fue útil para determinar la resistencia tensil y el % de elongación del poliuretano en función de las variables de proceso utilizadas.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el presente capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos de las evaluaciones realizadas a los materiales empleados en este trabajo, el capítulo consta de cuatro secciones. En la primer sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales utilizados, poliuretano termoplástico (TPU) e hidroxiapatita (HA). En la segunda sección, se presentan y discuten los resultados relacionados con el estudio del comportamiento térmico del poliuretano termoplástico bajo diferentes condiciones de prueba (temperatura, atmósfera). En la tercera sección describen los resultados obtenidos del estudio de la influencia de los parámetros de procesamiento en las propiedades y desempeño del TPU. Por último, en la cuarta sección, se presenta la discusión de las propiedades mecánicas de los compuestos de poliuretano termoplástico e hidroxiapatita.

6.1. Caracterización de los Materiales Utilizados

6.1.1. Caracterización de la Hidroxiapatita (HA) Mediante Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXD).

En la Figura 6.1 se muestran los difractogramas correspondientes a la HA (Figura 6.1b), mientras que en la Figura 6.1 a) se observa el patrón de difracción experimental obtenido en el análisis de la HA utilizada en este estudio. Podemos observar las señales características de la hidroxiapatita, donde los picos principales y con mayor intensidad se presentan en $2\theta = 31$ correspondiente al plano (210) perteneciente a fosfato de calcio, seguidos de dos picos de menor intensidad en $2\theta = 32$ y $32,5$ correspondientes a los planos (112) y (300), característicos de la HA [91]. A partir del difractograma obtenido se identificó la fase presente en la muestra de hidroxiapatita, coincidiendo los valores de distancias interplanares de todas las reflexiones con los valores reportados en la tarjeta No. 09.0432 de la Cartoteca de la ICDD. Verificando así la pureza del material.

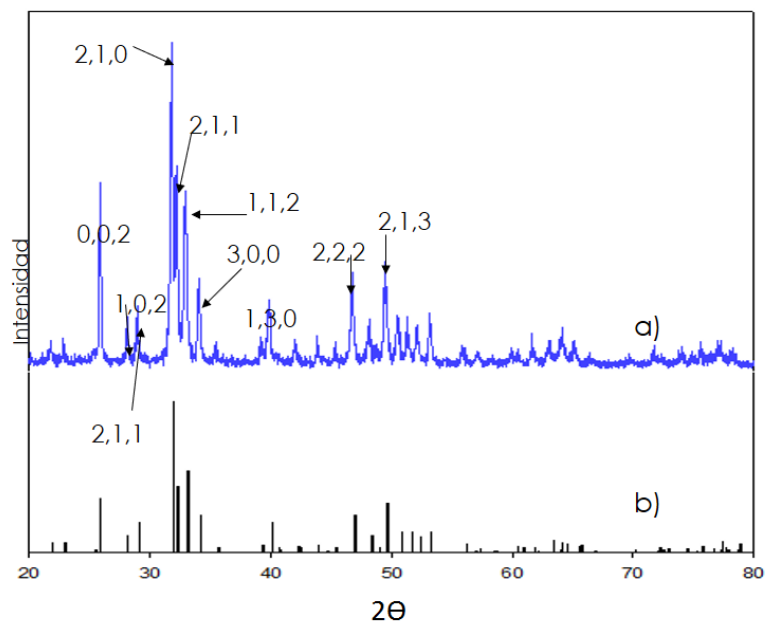


Figura 6.1. Difractogramas de la hidroxiapatita a) hidroxiapatita micrométrica, b) carta cristalográfica de hidroxiapatita.

6.1.2. Análisis de Infrarrojo ATR el Poliuretano Termoplástico TPU.

Con la finalidad de determinar el tipo de poliuretano con el que se trabajara se realizó un IR en modo ATR. En la Figura 5.3 se muestra el espectro del TPU sin procesar, y podemos observar las señales características del TPU tipo éter, las cuales se encuentran en 1000 cm^{-1} para el caso del enlace éter (C-O), $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ el enlace uretano (C=O), $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ para los propilos (CH_3), butilos (CH_2), metilos (CH), 3400 cm^{-1} NH (amida) perteneciente al enlace uretano. [92] Determinando que se trata de un poliuretano de tipo éter, ya que existen otros poliuretanos de uso médico como el poliéster uretano, donde la señal característica del enlace éster se encuentra alrededor de 1700 cm^{-1} , sin embargo, pudimos verificar que el TPU empleado en el presente estudio se trató de un TPU tipo éter.

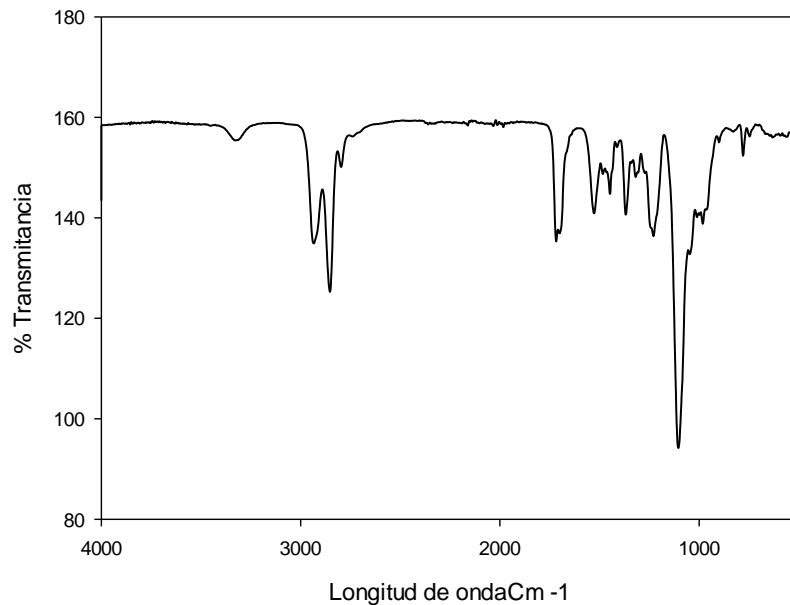


Figura 6.2. Espectro de TPU puro.

6.1.3. Estudio del Índice de Fluidez del Poliuretano Termoplástico.

Con la finalidad de determinar el índice de fluidez del poliuretano termoplástico a diferentes temperaturas y encontrar la más adecuada para su procesamiento donde la fluidez del material presente una fácil manipulación, se elaboraron pruebas de fluidez en un plastómetro Dynisco. En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas realizadas a diferentes temperaturas, con un peso de 2.16 Kg. De acuerdo con la hoja de datos de especificaciones técnicas del TPU [93] el MFI del poliuretano termoplástico bajo la norma ASTM D 1238 tiene un valor de 6 g/10 min a una temperatura de 165 °C con un peso de 2.16 Kg, por lo que al realizar el procesamiento del material se utilizaron las temperaturas de 160 y 170 °C para tratar de mantener un MFI similar durante el proceso, esto sin tomar en cuenta las demás condiciones de operación como la velocidad de rotores o husillos y los esfuerzos generados durante su elaboración. Además, podemos observar en la Tabla 6.1 que el poliuretano se ve seriamente afectado por el incremento de la temperatura, ya que al aumentar 10 °C la fluidez del material también incrementa y de acuerdo con el proveedor, el rango de temperatura para el procesamiento del TPU está entre 180-220 °C, sin embargo, si se utilizaran estas temperaturas, se podría dificultar la manipulación del material durante el procesamiento, de acuerdo con los resultados obtenidos. Además, el incremento de temperatura favorece una mayor movilidad

molecular, pudiendo provocar el rompimiento de cadenas del material, por lo que éste disminuirá su peso molecular, por lo que el polímero presentará una mayor fluidez.

Tabla 6.1. Resultados del índice de fluidez del TPU a diferentes temperaturas.

Temperatura de Prueba (°C)	MFI g/10 min
170	6
180	8.8
190	10.4

6.2. Estudio del Comportamiento Térmico del TPU.

Para determinar el método de procesamiento adecuado para los polímeros termoplásticos, es necesario determinar algunos parámetros importantes como la temperatura de operación, el tipo de equipo utilizado, tiempo de residencia, atmósfera, entre otros, asegurando así una buena procesabilidad. Para ello, es necesario realizar algunos estudios relacionados con el comportamiento térmico del polímero mediante diferentes técnicas y metodologías previo a su procesamiento. Un primer estudio a realizar puede ser, observar las transiciones térmicas del polímero con la finalidad de conocer los intervalos de temperatura en donde el material experimentará un cambio en su densidad, también se puede estudiar la temperatura a la cual comienza con su degradación. Para el presente estudio se realizaron pruebas mediante algunas técnicas de caracterización para determinar el comportamiento térmico del material, con la finalidad de poder conocer con mayor exactitud las condiciones de operación del poliuretano termoplástico y tener una idea aproximada de su comportamiento durante su procesamiento.

6.2.1. Degradación Térmica en Diferentes Ambientes de Prueba.

En la Figura 6.3 podemos apreciar los termogramas de la pérdida en peso correspondientes al poliuretano termoplástico en dos atmósferas distintas una de nitrógeno y la otra en atmósfera de oxígeno. De acuerdo con algunos trabajos reportados, la descomposición térmica de los poliuretanos de uso médico ocurre en dos etapas en presencia de nitrógeno, mientras que en una

atmósfera de oxígeno, estos presentan tres etapas. [94] En el termograma perteneciente a la atmósfera de nitrógeno, se pueden apreciar dos etapas de descomposición observando que la pérdida en peso comienza a los 200 °C aproximadamente y la primer caída se encuentra alrededor de los 290 °C y de acuerdo con Barick et al. [11] [54] [55] esta primer etapa está asociada con la degradación de los segmentos rígidos del TPU, la cual involucra la disociación química del enlace uretano para formar alcoholes e isocianatos, los cuales a su vez pueden dar origen a moléculas más pequeñas (aminas primarias, alquenos), mientras que la segunda etapa pertenece a una depolicondensación y degradación del polioliol, relacionados al segmento suave del poliuretano, así como algunos residuos carbonosos. Por otra parte, podemos observar que la descomposición del poliuretano termoplástico en atmósfera de oxígeno se presenta en tres etapas comenzando a una temperatura de 170 °C. Esto puede deberse a que de acuerdo con Szycher, [95] los grupos uretano cicloalifático comienzan su descomposición térmica a alrededor de los 160 °C en presencia de oxígeno. Además, se observa una primer caída notable alrededor de los 210 °C de la misma forma que en la atmósfera de nitrógeno. Esta caída corresponde a la descomposición termo-oxidativa del enlace uretano dando la formación de polioles e isocianatos los cuales a su vez en una segunda etapa de descomposición que se observa alrededor de los 300 °C, se ha asociado con el segmento suave y se debe a la descomposición oxidativa de la cadena de polioliol en gas oxígeno, para producir productos volátiles como aldehídos, cetonas, dióxido de carbono y agua, lo que retarda la formación de productos metaestables como carboimidias, urea sustituida entre otros y que los la volatilización completa de los alcoholes resultantes pueden reaccionar con grupos de isocianato los cuales se descomponen en la etapa final, quedando algunos productos volátiles y una pequeña cantidad de producto carbonizado, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos mediante TGA a los 500 °C quedó un residuo de 9 % en atmosfera de oxígeno, mientras que en atmosfera de nitrógeno el residuo final fue de 0.9%, perteneciente. [54]

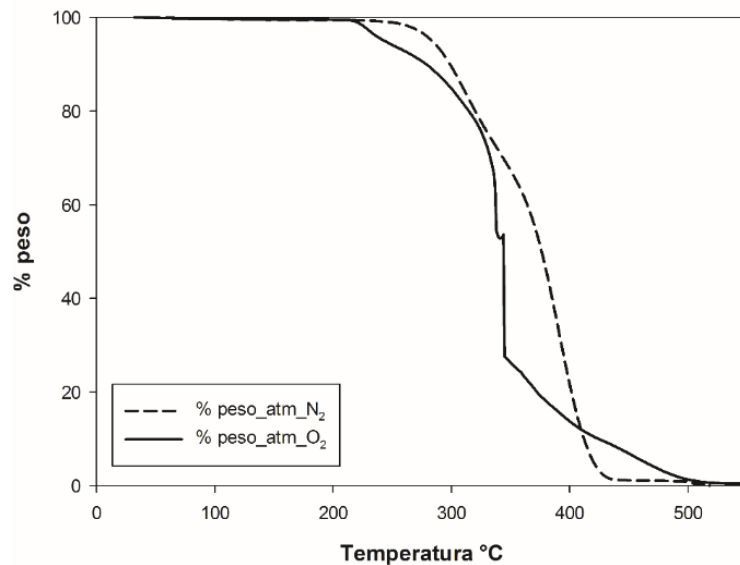


Figura 6.3. Termogramas de la pérdida en peso del poliuretano en atmósfera de nitrógeno y atmósfera de oxígeno.

Por otra parte, en la Figura 6.4 se muestran las derivadas termogravimétricas de los análisis en ambas atmósferas, donde se aprecian los picos de temperatura donde ocurre la mayor velocidad de pérdida de masa y que estos concuerdan con los termogramas de pérdida en peso mostrados en la Figura 6.3. Para el caso del nitrógeno, se observan dos picos máximos correspondientes a las dos caídas de pérdida en peso.

Mientras que en la derivada en atmósfera de oxígeno se aprecian hasta seis picos, donde la mayor pérdida en peso ocurre en el pico perteneciente al uretano que es la molécula principal del TPU, sin embargo, a partir de este pico máximo observado en 325 °C la velocidad de pérdida de masa comienza a descender hasta su culminación. [95] De acuerdo con Barick y col. [54] estas señales excesivas pudieran pertenecer a alguna especie intermedia metaestable formada durante la oxidación o a productos ya carbonizados que continúan liberando volátiles hasta el final de la prueba.

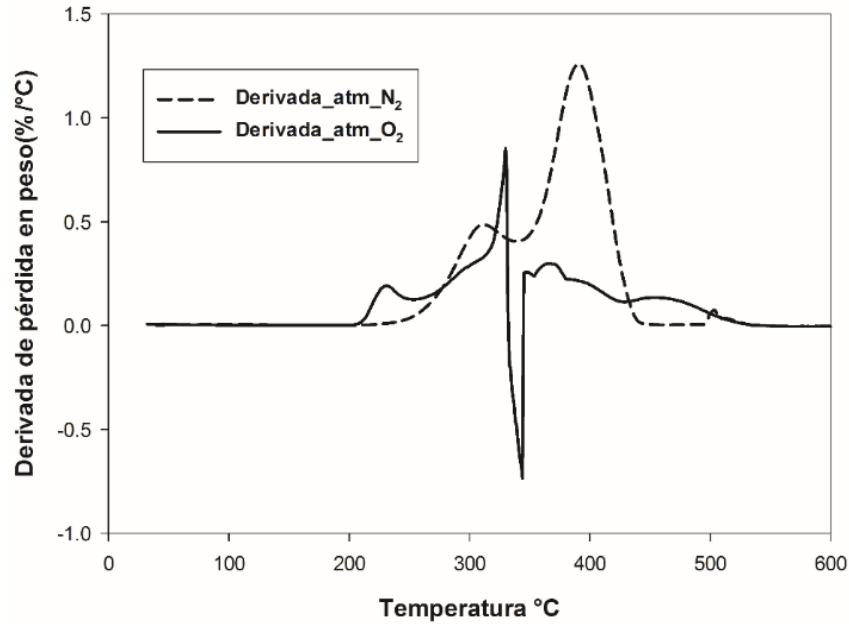


Figura 6.4. Derivada termogravimétrica del poliuretano en atmósfera de nitrógeno y atmósfera de oxígeno.

6.2.2. Estabilidad a la Oxidación.

La Figura 6.5 muestra los termogramas obtenidos de tiempo de inducción a la oxidación (TIO u OIT por sus siglas en inglés) mediante la técnica de DSC para el poliuretano termoplástico, evaluado a tres distintas temperaturas (160,170 y 180 °C). Podemos observar que, al incrementar la temperatura de prueba, el tiempo de inducción a la oxidación que presenta el material es menor, es decir, que para el caso el poliuretano evaluado a 160 °C, este puede permanecer estable por al menos 100 minutos sin sufrir cambio alguno en sus propiedades fisicoquímicas estando en presencia de oxígeno. Sin embargo, si aumentamos la temperatura de prueba a 170 °C, puede observarse que la oxidación del material ocurre alrededor de los 98 minutos, sin embargo, el termograma nos muestra dos exotermas, lo que podría indicar que la oxidación (onset) comienza a los 75 minutos. No obstante, la norma ASTM D 3895 indica que la exoterma más pronunciada será la que se tome en cuenta para extrapolarla y hacer el punto cruce con la línea base indicando así el tiempo de inducción a la oxidación, por lo que para este caso el TIO es de 98 minutos. Por otra parte, si la temperatura de prueba es elevada hasta los 180 °C, el poliuretano disminuye su tiempo de estabilización en presencia de oxígeno como lo muestra la

exoterma de la Figura 6.5. En dicha exoterma nos muestra el inicio de la oxidación del material a los 23 minutos. Lo que sugiere, que al estar el TPU sometido a temperaturas por encima de los 160 °C, tendrá como consecuencia un aumento en su movilidad molecular, incrementando el volumen libre y una mayor flexibilidad, disminuyendo su estabilidad térmica, por lo que el aumento de la temperatura, pudo incrementar la velocidad de degradación por oxidación del material. Siendo que, para este caso un mejor procesamiento del TPU sin dañar significativamente su estructura será a 160 °C, ya que como se mencionó no muestra señal alguna de oxidación por alrededor de 100 minutos. [86] [87]

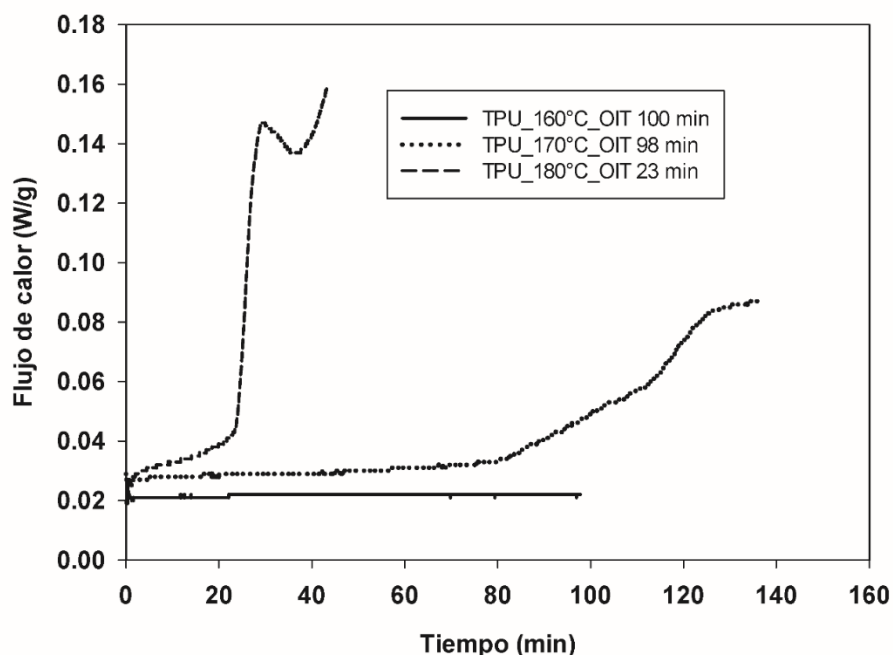


Figura 6.5. Termograma de Tiempo de Inducción a la Oxidación TPU puro a diferentes temperaturas.

6.2.3. Comportamiento Reológico.

En la Figura 6.6 podemos observar la gráfica de viscosidad compleja (η^*) vs frecuencia (ω), de las muestras obtenida mediante geometría de platos paralelos bajo condiciones isotérmicas, donde se realizó un ciclo con un tiempo total de 80 min a una frecuencia de $\omega= 0.562$ rad/s y

dos diferentes temperaturas (160 y 170 °C) el cual consta de 5 etapas. La muestra se calentó a 160 °C por un tiempo de 10 min, posteriormente se calentó hasta 170 °C a una velocidad de calentamiento de 1.8 °C/min y se mantuvo esta temperatura por 10 min.

Enseguida, la muestra se enfrió a 160 °C con la misma rampa de temperatura de 1.8 °C/min y nuevamente se llevó a 170 °C manteniéndola constante por 20 min y la última etapa se disminuyó la temperatura a 160 °C dejándolo por 10 min hasta el final de la prueba, esto con la finalidad de ver el comportamiento reológico del material al ser sometido a un ciclo de condiciones isotérmicas. Se puede apreciar que durante la primera etapa la $|\eta^*|$ disminuye en función de la frecuencia y el tiempo, por lo que podemos decir que en esta etapa la viscosidad compleja depende de estas dos variables, ya que en la etapa 2 y 3 la η^* disminuye considerablemente comparado con la primera etapa, esto se puede deber a la degradación del material durante el calentamiento (170 °C) y enfriamiento (160 °C). Además, en la tercera etapa se puede apreciar un ligero aumento en la viscosidad compleja en comparación con la etapa 2, por lo cual se pudiera decir que en este caso la viscosidad depende más de la temperatura que de la frecuencia si se comparan estas dos etapas. Por otra parte, al comparar la etapa 4 y 5 con la etapa 1, la viscosidad continúa disminuyendo, lo que también pudiera deberse a la degradación del material. Sin embargo, al observar el comportamiento de la etapa 2 y 4 (170 °C) estas tienen el mismo comportamiento, solo que diferentes viscosidades por los diferentes pesos moleculares que pudieran tener el TPU después de los tratamientos térmicos. No obstante, este comportamiento similar nos pudiera decir que la temperatura es un factor influyente sobre el material, ya que las etapas 3 y 5 (160 °C) muestran también un comportamiento similar entre ellas, es decir una misma tendencia, donde no muestran cambios considerables en función del tiempo sino más bien en función de la temperatura y que la disminución de la viscosidad compleja varía en función de la degradación que sufre el material durante el experimento.

De igual manera, de acuerdo con estos resultados, se puede recomendar procesar el material a 160 °C.

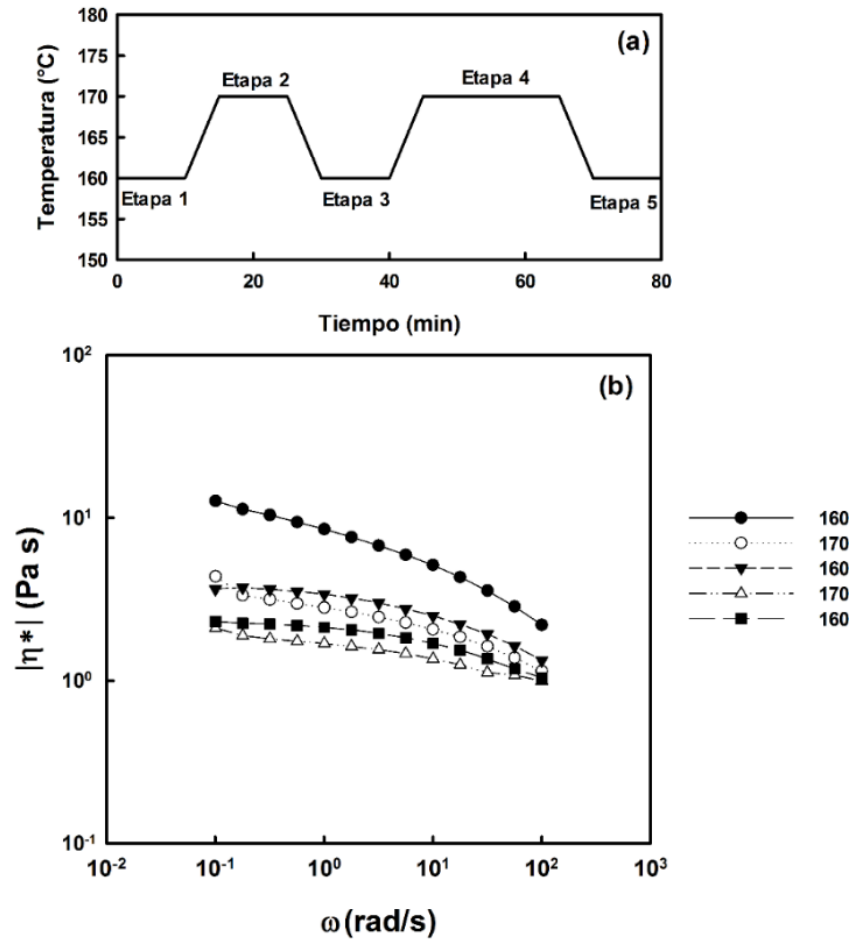


Figura 6.6. Influencia del historial térmico en el comportamiento reológico del TPU. (a) protocolo de temperatura empleado y (b) curvas de $\log |\eta^*|$ vs $\log \omega$ bajo el siguiente procedimiento: Etapa 1 (●) 160 °C, Etapa 2 (○) 170 °C, Etapa 3 (▼) 160 °C, Etapa 4 (Δ) 170 °C y Etapa 5 (■) 160 °C. Se utilizó una muestra moldeada por compresión para el experimento completo.

En la Figura 6.7 se observa el gráfico el módulo elástico (G') vs temperatura (T), tomando como referencia la metodología reportada por Joong et al. [96]. Para la presente prueba, se calentó la muestra desde 110 °C hasta 170 °C con una velocidad de calentamiento de 1.8 °C/min y una frecuencia constante $\omega = 0.562$ rad/s, con una amplitud de 1%. Posteriormente, la muestra fue enfriada desde 170 hasta 110 °C. En la Figura 6.7 podemos apreciar que, como es de esperarse durante el calentamiento el módulo comienza a disminuir conforme la temperatura se

incrementa. Sin embargo, podemos observar que el comportamiento reológico del material durante el proceso de calentamiento es muy distinto al comportamiento que muestra durante el enfriamiento, es decir existe histéresis en las pruebas, lo cual indica que el estado morfológico del material cambia durante el enfriamiento, es decir sufre algún reacomodo en su estructura principal.

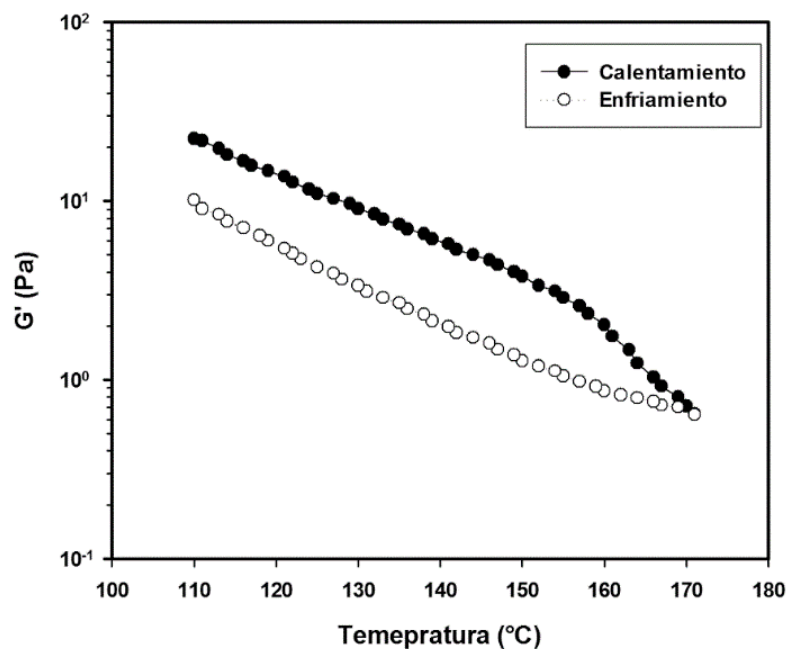


Figura 6.7. Variaciones del G' del TPU en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de $1.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un barrido de frecuencia de 0.562 rad/s .

En la Figura 6.8 se observa la variación de G' respecto al tiempo, en condiciones isotérmicas a dos distintas temperaturas 160 y $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una frecuencia $\omega=0.562\text{ rad/s}$ y una amplitud de $\gamma=1\%$. Se puede apreciar que durante la prueba realizada a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ comienza a disminuir el módulo del TPU de forma lineal en función del tiempo a una temperatura constante, sin embargo, la disminución de G' desde su inicio hasta el fin de la prueba no disminuye considerablemente como en el caso de la muestra de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se puede apreciar que al incrementar la temperatura de prueba el módulo elástico disminuye desde el inicio de la prueba, así como la viscosidad del material y que G' disminuye considerablemente hasta por un orden

de magnitud respecto a la evolución del tiempo. Además, el comportamiento reológico del material se muestra diferente respecto al de 160 °C como se observa en la gráfica, es decir, la curva de 170 °C disminuye su G' de una forma no uniforme, mientras que la muestra experimental de 160 °C disminuye linealmente con la evolución del tiempo. Esto puede indicar nuevamente que un efecto de degradación ocurre en el material y pudiera estar relacionado con cambios morfológicos en la estructura, donde la relajación de las moléculas es mayor, disminuyendo los dominios cristalinos del TPU. Además, algunos autores concuerdan con que sus propiedades dependen del historial térmico del poliuretano y de algunos otros factores tales como; la estructura y cristalinidad de los segmentos suaves y rígidos, la naturaleza de la interface entre el dominio de los segmentos la distribución de peso molecular del segmento suave y rígido, además, de que se ha demostrado que durante el procesamiento en fundido la longitud del bloque y la distribución de los segmentos suave y rígido de la estructura principal puede cambiar como resultado del intercambio de reacciones entre los grupos uretano. [96] [97] [98]

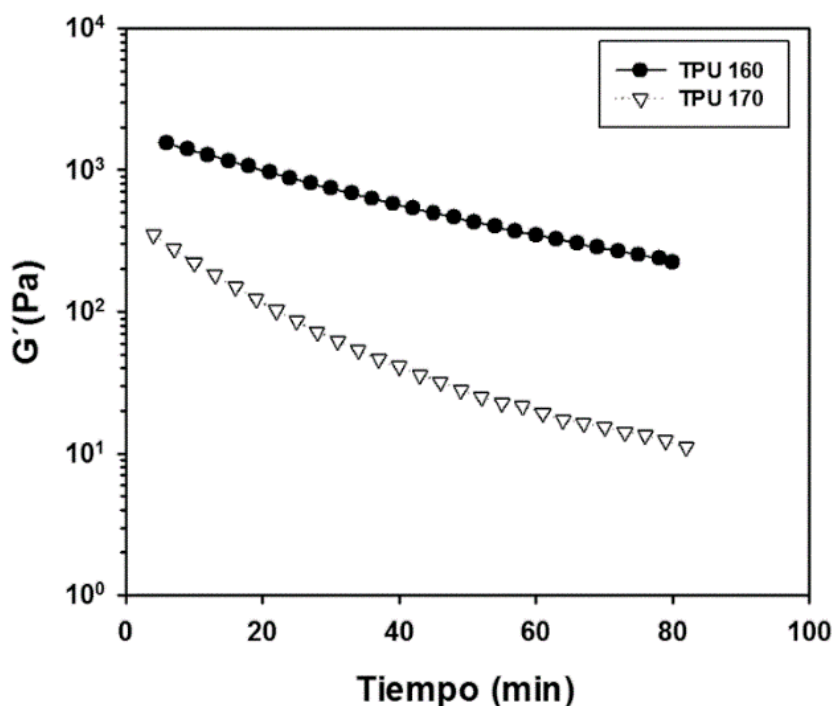


Figura 6.8. Variaciones de G' del TPU evaluado a diferentes temperaturas (160 y 170 °C) y una frecuencia angular $\omega=0.562$ rad/s.

6.3. Estudio del Efecto de las Condiciones de Procesamiento Sobre la Integridad Estructural del TPU.

6.3.1. Estudio de la Degradación Térmica del Poliuretano Termoplástico en Función de las Condiciones de Procesamiento.

Con la finalidad de determinar que metodología de mezclado en fundido utilizada (lotes y continuo) es más factible para el procesamiento del TPU sin que se vean afectadas sus propiedades y que cause el menor daño estructural posible, se determinaron mediante un análisis de GPC, los posibles cambios de peso molecular para las muestras procesadas por ambas metodologías. De las dieciséis muestras procesadas en la cámara interna de mezclado (Brabender) bajo diferentes condiciones de operación, se seleccionaron solo 4 muestras, para su posterior análisis. Se eligieron para fines comparativos, dos muestras procesadas con rotores tipo CAM y dos procesadas con rotores tipo ROLLER, las cuales se muestran en la Figura 6.9. Al compararlas entre sí, observamos como las muestras a) y d) procesadas a mayor velocidad (100 rpm) presentan un color que pudiera relacionarse con un mayor grado de degradación, mientras que las otras dos muestras b) y c) procesadas a 60 rpm, presentan un color similar a la muestra del TPU sin procesar.

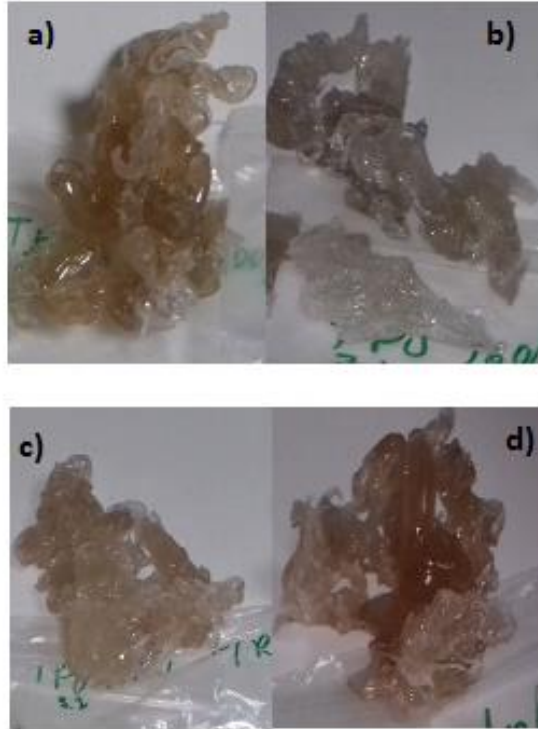


Figura 6.9. Muestras obtenidas por lotes mediante mezclado en fundido en equipo tipo Brabender. a) 2.1 (100 rpm, 160 °C, t=10 min rotores CAM), b) 3.2 (60 rpm, 160 °C, 10 min, rotores CAM), c) 5.1 (60 rpm, 170 °C, t=10 min, rotores ROLLER), d) 8.2 (100 rpm, 170 °C, t=12 min, rotores ROLLER).

Debido a la degradación cualitativa y cuantitativa (Tabla 6.2) observada en las muestras de TPU procesadas por lotes (Brabender) en atmósfera de oxígeno y con el fin de contrarrestar esta degradación atribuida a una posible oxidación por parte de una atmósfera no controlada, se decidió utilizar un ambiente inerte en la cámara del equipo para evitar dicha degradación. Sin embargo, en el producto obtenido se presentó una cantidad de burbujas significativa, que pudieran atribuirse al nitrógeno encapsulado entre el TPU, dado que el espacio entre los rotores permite dicha acumulación de nitrógeno en la cámara, por lo cual, al no tener una salida, el nitrógeno queda atrapado en el material como se aprecia en la Figura 6.10. Por dicha razón, se decidió continuar trabajando en atmósfera de oxígeno.






Figura 6.10. Muestra obtenida por lotes mediante mezclado en fundido en equipo tipo Brabender bajo atmosfera de N_2 , procesada a 100 rpm, 160 °C, t=10 min rotores CAM.

En la Tabla 6.2, se muestran los resultados obtenidos mediante GPC para los poliuretanos procesados, realizando un análisis de la pérdida en peso de cada muestra en comparación con el peso molecular obtenido para el TPU sin procesar.

Al analizar los resultados de las dos muestras de poliuretano procesadas con rotores CAM se aprecia, que el incremento en la velocidad de operación de 60 a 100 rpm disminuye el peso molecular de 205,900 g/PM (TPU puro) a 146, 069 y 187,389 g/PM, tal vez debido a los esfuerzos de corte generados por la variación de la velocidad y que a su vez aumentan la temperatura dentro de la cámara de mezclado debido a que la fricción ejercida sobre el poliuretano pudiera ser mayor, involucrando un rompimiento de cadenas en el material. Para las muestras procesadas con rotores tipo ROLLER, tanto la variación del tiempo de residencia, así como el incremento de la velocidad de los rotores, incrementan la pérdida del peso molecular, ya que al compararlo con el TPU sin procesar vemos una disminución del peso molecular en peso de alrededor de un 40% para el caso de la muestra procesada a 170 °C, a 100 rpm (8.2) pudiera deberse, a que la configuración de los rotores utilizados ejercen mayores esfuerzos de corte, generando un aumento en la temperatura de la cámara de mezclado y en combinación con un tiempo de residencia mayor (12 min), afectaron de manera significativa la degradación del material, siendo las condiciones de la muestra 8.2, las más drásticas y las menos indicadas para el procesamiento del poliuretano.

Debido a que los productos obtenidos mediante el procesamiento del TPU en la cámara interna de mezclado tipo Brabender no fueron los deseados se optó por realizar el procesamiento del poliuretano mediante una metodología en continuo (extrusión) para analizar la influencia en el peso molecular del TPU.

Tabla 6.2. Tabla comparativa de los pesos moleculares del TPU procesado mediante metodologías por lotes (cámara tipo Brabender) y en continuo (extrusión).

	Metodología	Muestra TPU	Mn (g/PM)	Mw(g/PM)	D	T °C	rpm	Tiempo (min)
Brabender		TPU puro	91,600	205,900	2.25	-	-	
		2.1	69,558	146,069	2.10	160	100	10
		3.2	85,817	187,389	2.18	160	60	12
		5.1	78,821	159,622	2.03	170	60	10
		8.2	60,132	119,459	1.99	170	100	12
Extrusor		1	80,614	173,674	2.15	160	100	
		2	79,718	181,751	2.28	160	60	
		3	78,019	176,637	2.26	170	60	
		4	82,365	161,637	1.96	170	100	

En el caso de las muestras procesadas mediante una metodología en continuo a 160 °C (muestra 1 y 2), se observa en la Tabla 6.2 que el incremento de la velocidad de los husillos, aumenta la pérdida en peso del TPU y pudiera deberse a que los esfuerzos de corte resultantes de la variación de la velocidad, provocaron que la temperatura aumentara dentro del barril trayendo consigo la generación de sitios activos para la ruptura de las cadenas del TPU, teniendo como resultado dicha disminución en el peso molecular tanto en número como en peso.

Al incrementar la temperatura de operación del extrusor, se observa que el poliuretano se ve afectado en mayor medida en su peso molecular, como es el caso de las muestras 3 y 4 procesadas a 170 °C, donde la pérdida en peso para ambas muestras fue alrededor de entre 30,000 y 40,000 g/PM, respectivamente. De la misma forma, el aumento en la velocidad de los

husillos para la muestra 4, generó una fricción mayor dentro del barril, lo que, a su vez provocó la disminución significativa de la viscosidad del filamento dificultando su extrusión. Se puede observar en la Tabla 6.2 que la disminución en su Mw fue de las más relevantes de las muestras procesadas mediante extrusión perdiendo alrededor de un 21.5% con respecto al Mw del TPU. Por lo que se pudiera asumir que el incremento de la temperatura afecta en mayor grado la degradación del material, aún más que el aumento de la velocidad de los husillos. De acuerdo a los resultados obtenidos, se determinó que las muestras procesadas por extrusión, presentaron menor degradación por pérdida en peso molecular, ya que como se pudo observar, para el caso del sistema por lotes, las muestras presentaron una pérdida en peso de hasta un 40%, mientras que la mayor disminución presentada en las muestras extruidas fue de 21.5%, por lo que se decidió emplear esta metodología para continuar con la elaboración de los compuestos de TPU/HA.

6.3.2. Evolución de las Transiciones Térmicas del TPU en Función de la Metodología de Mezclado.

Para determinar los cambios en las transiciones térmicas del poliuretano, derivadas de los diferentes métodos de procesamiento, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) se realizó un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde -100 hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Podemos observar en la Figura 6.11. los termogramas correspondientes al primer calentamiento del TPU sin procesar y a los poliuretanos procesados, donde se muestra una T_g en -73 °C para todos los casos y que pertenece a los segmentos suaves del polímero, indicando que esta transición permanece casi constante a pesar de que el TPU fue procesado bajo diferentes condiciones. Además, se observan dos picos endotérmicos de fusión para el caso del TPU sin procesar, uno alrededor de los 15 °C y otro en 105 °C y que corresponden a la fusión de los dominios del segmento suave y a los dominios del segmento rígido respectivamente. Se ha reportado en la literatura que para el caso de la endoterma que aparece alrededor de los 105 °C es debida a una pequeña fracción de los segmentos rígidos confinados en los microdominios que forman cristales imperfectos durante el enfriamiento del material. [99] Además, se pueden apreciar dos ligeras endotermas alrededor de 175 y 225 °C y que de acuerdo con algunos autores, [99] [54]

pertenecen a la temperatura de fusión de una pequeña parte de cristales del segmento rígido originalmente presentes en la matriz del TPU, lo cual es una fuerte evidencia de que esta pequeña parte de los segmentos rígidos fue capaz de formar estructuras cristalinas aun con los diferentes grados de organización que presenta el TPU debido a la distribución en las longitudes del segmento rígido y que de acuerdo con Aurilia et al. [100] estos dependen del historial térmico y que a su vez pudieran llegar a crear un solo pico endotérmico como se puede apreciar en las endotermas de los poliuretanos extruidos bajo diferentes condiciones de procesamiento, en donde la endoterma observa alrededor de los 160 °C desaparece por completo. Además, se menciona que estas endotermas también pudieran llegar a fusionarse en una sola si se le diera un tratamiento de templado al poliuretano. [99] [54] [100] [101]

Por otra parte, la temperatura de fusión de los segmentos rígidos (T_{m_r}) disminuye desde 105 °C hasta alrededor de los 80 °C una vez que el poliuretano ha sido procesado, bajo diferentes condiciones establecidas, esto puede deberse a que los segmentos rígidos pudieran estar formando cristales menos estables o más delgados por lo que estos funden a menor temperatura. Además, de la influencia de la disminución del peso molecular y rompimiento de cadenas durante la extrusión. Se puede apreciar que la temperatura de fusión de los segmentos suaves (T_{m_s}) desaparece, en todas las muestras procesadas, lo que pudiera sugerir que necesitan algún enfriamiento controlado para que puedan formar algún tipo de cristal estos segmentos o bien, que estos dependen del historial térmico tal como lo indica la desaparición de la endoterma observada alrededor de los 175 °C una vez que los materiales fueron procesados. [100]

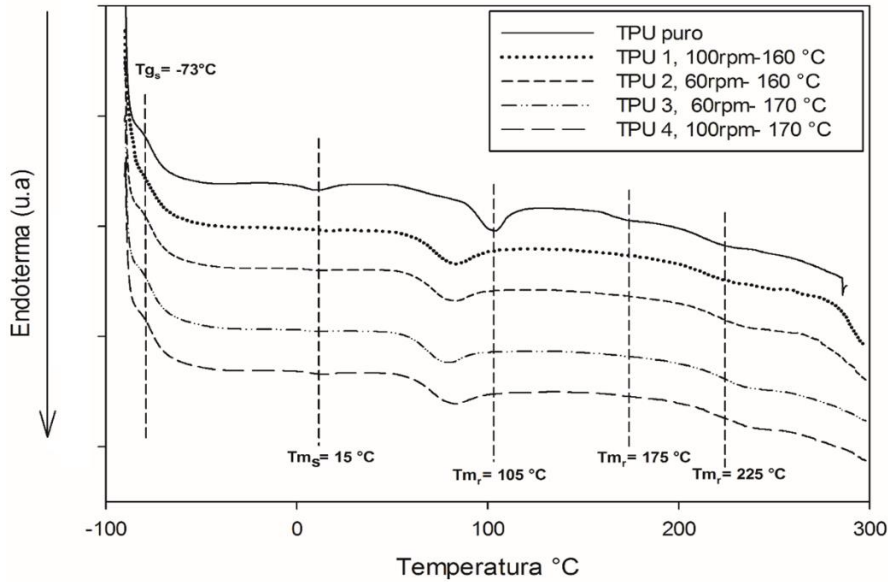


Figura 6.11. Termogramas de DSC del primer calentamiento de poliuretano termoplástico puro y poliuretanos elaborados bajo diferentes condiciones de procesamiento.

6.3.3. Comportamiento Elástico del Poliuretano Termoplástico.

Con la intención de aproximar el comportamiento elástico del poliuretano bajo condiciones de prueba de una posible aplicación como cojinete en artroplastia total de rodilla, se realizó una prueba de DMA en modo compresión con barrido de frecuencia. Se trató de emular el ambiente de una prueba de aplicación a una temperatura fija de 37.5 °C similar a la del cuerpo humano, aplicando una carga de 0.01 MPa y una frecuencia de variable de 1 a 3 Hz, que van de la frecuencia de una caminata humana baja, pasando por la promedio hasta una actividad atlética (3 Hz). [102]

En la Figura 6.12 podemos apreciar la gráfica de las muestras de TPU procesadas bajo distintas condiciones, donde se observa la respuesta del módulo de almacenamiento conforme la frecuencia es incrementada.

Podemos apreciar que el módulo de almacenamiento de los poliuretanos procesados bajo diferentes condiciones disminuye en todo el intervalo de frecuencia en comparación con el TPU sin procesar (TPU puro), esto debido a la degradación del material durante su procesamiento trayendo consigo la fragmentación de las cadenas del polímero. También, se observó que a bajas

frecuencias el E' es menor y puede ser debido a que el tiempo de relajación es mayor lo que combinado con el menor peso molecular, para el caso de los TPU procesados, tiende a presentarse un menor módulo de almacenamiento. [103] Sin embargo, el interés para este estudio fue el observar que el módulo de almacenamiento mantuviera una pendiente aproximada a 0 y que no se viera afectada por la variación de la frecuencia. Como podemos apreciar en la gráfica, la mayoría de las muestras permanecieron con una pendiente cercana a cero solo la muestra procesada a 100 rpm y 170 °C (TPU 4), que además de presentar un módulo de almacenamiento cercano al del TPU original fue la que se vio más afectada por esta variación, lo que pudiera deberse a que al incrementar la frecuencia, el tiempo de relajación del polímero es menor por lo que este incrementará su elasticidad, ya que pudiera estar originando un reacomodo estructural de los segmentos rígidos provocando que aumente E' y que esto pudiera verse relacionado con el menor cambio en peso molecular de acuerdo con los resultados de GPC.

Por otra parte, al observar el comportamiento del TPU procesado a 100 rpm y 160 °C (TPU 1), vemos que tiene un E' cercano al TPU original y no se ve severamente afectado por el efecto de la frecuencia, por lo que se pudiera decir que la muestra TPU 1 es la más aceptable para la aplicación que se busca darle. Lo anterior se debe a que si comparamos con el resto de las muestras se observa un ligero aumento en el módulo que está relacionado con un menor tiempo de relajación al incrementar la frecuencia.

De acuerdo con Lafortune [104] la frecuencia promedio con que un humano realiza una caminata es de 1.2 Hz, por lo que si un material mantuviera sus propiedades sin sufrir cambio alguno en función de la variación de la frecuencia pudiera ser apto para su aplicación como cojinete en una artroplastia total de rodilla. En nuestro caso, el poliuretano de la muestra 1 (TPU 1), fue el que sufrió menor cambio en su módulo elástico, sin embargo, aun faltaría que pudiera cumplir con otras características para poder asegurar que se pueda usar como implante ortopédico, las cuales se pueden analizar en un futuro. [105] [103]

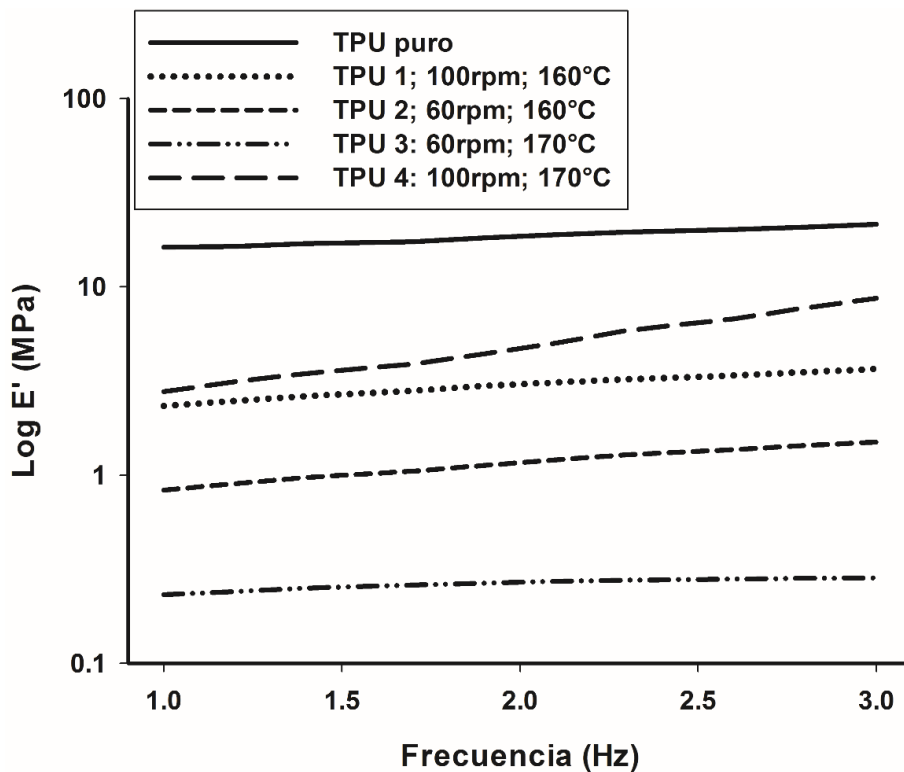


Figura 6.12. Grafica de barrido de frecuencia mediante DMA para los TPU procesados bajo diferentes condiciones de operación.

6.4. Estudio de las Propiedades Dinámico-Mecánicas y Mecánicas de los Compuestos TPU/HA Obtenidos Mediante Extrusión.

6.4.3. Estudio de la Dispersión de la Hidroxiapatita en el TPU.

Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) se analizaron los compuestos de TPU/HA para determinar la disminución del tamaño de partícula de los aglomerados de la hidroxiapatita en el poliuretano. Las muestras analizadas fueron procesadas a una temperatura de 160°C, bajo dos diferentes velocidades de mezclado (60 y 100 rpm) y con dos distintos contenidos de HA (10 y 15% w HA), observadas en las micrografías de la Figura 6.13. Analizando las micrografías de la muestra 8 (160 °C, 60 rpm) y 14 (160 °C, 100 rpm), ambas con 10 % en peso de HA, se observa que el incremento de la velocidad favoreció la reducción del tamaño de partícula, como se aprecia en la micrografía de la muestra 14. En algunos trabajos [105] [103] se ha reportado

la incorporación de nanotubos de carbono y arcillas modificadas en la matriz del TPU obteniendo una buena distribución, así como una buena adhesión interfacial polímero partícula, por lo que se puede decir que en el caso de los compuestos de TPU/HA existió una pobre adhesión interfacial quizá debido a la mala incorporación de las partículas en el poliuretano durante el procesamiento.

En las micrografías de las muestras 9 y 15 con una mayor concentración de HA (15%) se aprecia que, de la misma forma que en el caso anterior, al incrementar la velocidad de operación de 60 rpm a 100 rpm, influye en la disminución del tamaño de las partículas, además, de que la muestra 9 presenta una gran aglomeración de HA que además se aprecian en la superficie, así como los huecos dejados por el desprendimiento de las partículas al momento de fracturar la muestra para su análisis. Estas porosidades presentes en la matriz del TPU por la HA, nos indica que no existe una fuerte adhesión interfacial, lo que se verá reflejado en sus propiedades mecánicas finales. Por otra parte, la muestra 15, presentó una mejor distribución de la HA de acuerdo a lo que se aprecia en la Figura 6.13 de la muestra 15, así como una mejor incorporación de la HA en el poliuretano. Por lo que se puede asumir que el incremento de la velocidad de los husillos, aun sin contar con zonas de mezclado, ayudó de manera efectiva sobre la desaglomeración de las partículas en la matriz del TPU.

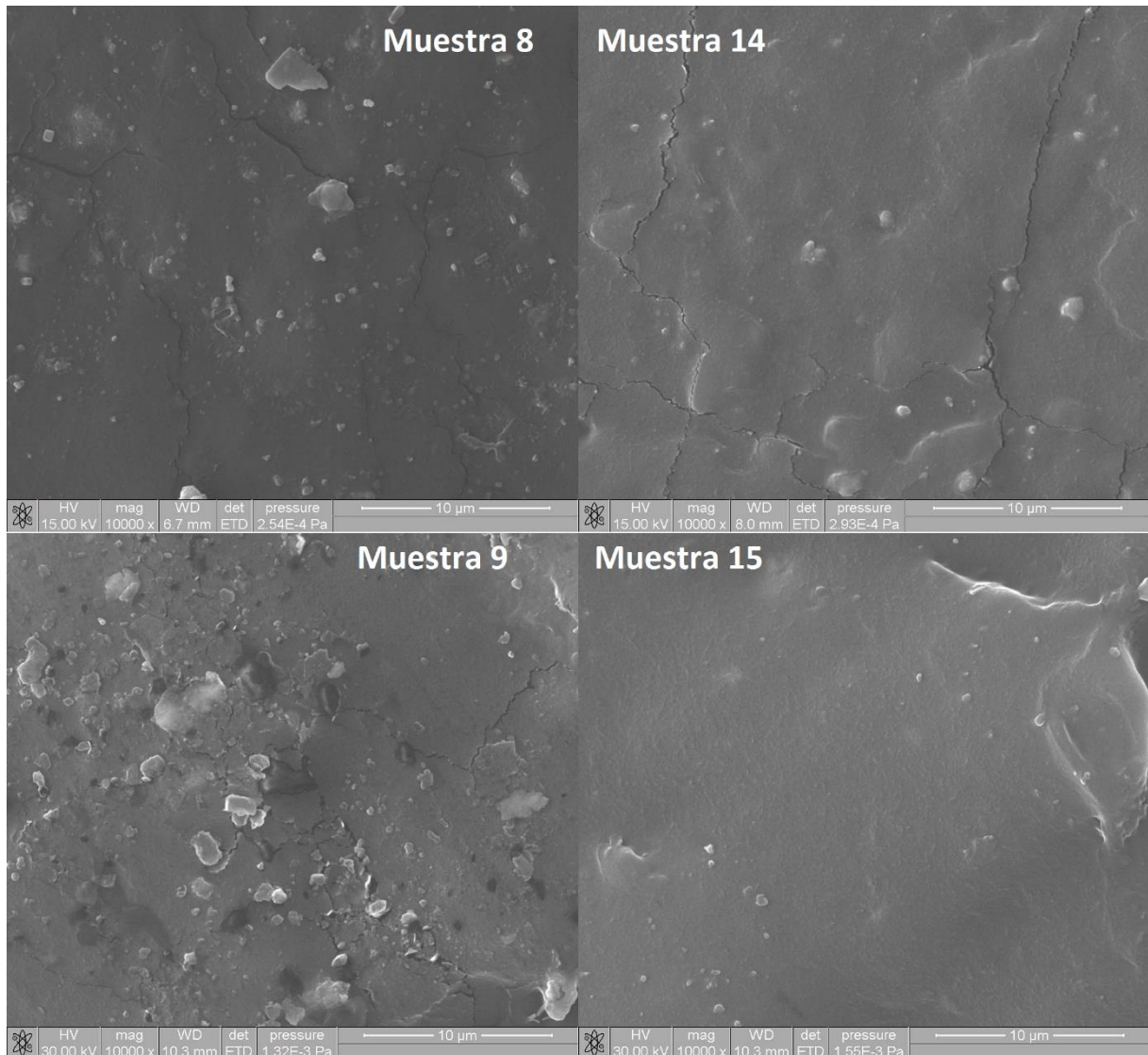


Figura 6.13. Micrograffías de los compuestos de TPU/HA procesados a 160 °C, Muestra 8 (60 rpm) y 14(100 rpm) ambas con 10% HA, Muestra 9(60 rpm) y 15 (100 rpm) ambas con 15%HA.

6.4.4. Estudio del Comportamiento Elástico de los Compuestos TPU/HA.

Para determinar el comportamiento viscoelástico de los compuestos, se realizó un análisis dinámico mecánico (DMA). En la Figura 6.14 a) y 6.14 b), se muestran los gráficos del módulo de almacenamiento de los compuestos analizados, así como del TPU puro, en un intervalo de temperatura de ~30 hasta ~150 °C. Se puede observar que el módulo de almacenamiento

aumenta con la concentración de HA. Además, se puede generalizar y decir que el módulo empieza a disminuir entre los 60 y los 75 °C, lo cual corresponde a la fusión de los segmentos rígidos del TPU, de acuerdo con los resultados obtenidos en la sección 6.3.1 como lo es para el caso de los poliuretanos TPU 1 y TPU 2, en los cuales se observa que su caída comienza alrededor de los 60 °C para ambos casos y que estos corresponden con el intervalo de fusión mostrado en los termogramas de la Figura 6.9 que va desde los 60 hasta los 100 °C teniendo el pico máximo de fusión en los 90 °C, por lo cual se pudiera corroborar que esta transición efectivamente pertenece a los segmentos rígido el TPU. También se aprecian en las Figuras 6.14. a) y b), que la caída perteneciente a la fusión de los segmentos rígidos en los compuestos TPU/HA no presenta un desplazamiento considerable, lo cual pudiera deberse a que no existe una interacción molecular entre los materiales, es decir, no crean algún tipo de enlace entre ellos y que al incrementar la concentración de HA, el módulo elástico incrementará, sin embargo, para el caso de la muestra TPU 15 (15%HA), pareciera que llegó a una saturación, lo que provocó una disminución en G' y que esto pudiera deberse a que no existió una buena distribución de partículas. Sin embargo, el módulo elástico del TPU procesado, así como de los compuestos y del TPU puro a temperatura ambiente, es demasiado bajo comparándolo con el valor del módulo elástico reportado para el cartílago humano [106] [107], así como los materiales utilizados en estas aplicaciones, por lo que el poliuretano se vería limitado, de momento para competir con estos materiales, Por lo que se sugiere continuar con el estudio del reforzamiento del TPU con otro tipo de partículas. En la Tabla 6.3, podemos apreciar los valores del módulo elástico correspondientes para diferentes materiales.

Tabla 6.3. Módulo elástico para materiales y partes del cuerpo humano.

Parte del cuerpo o material	Modulo elástico (MPa)
Cartílago	24
Tendón	50
UHMWPE	1000
Hueso humano	2100
TPU	8

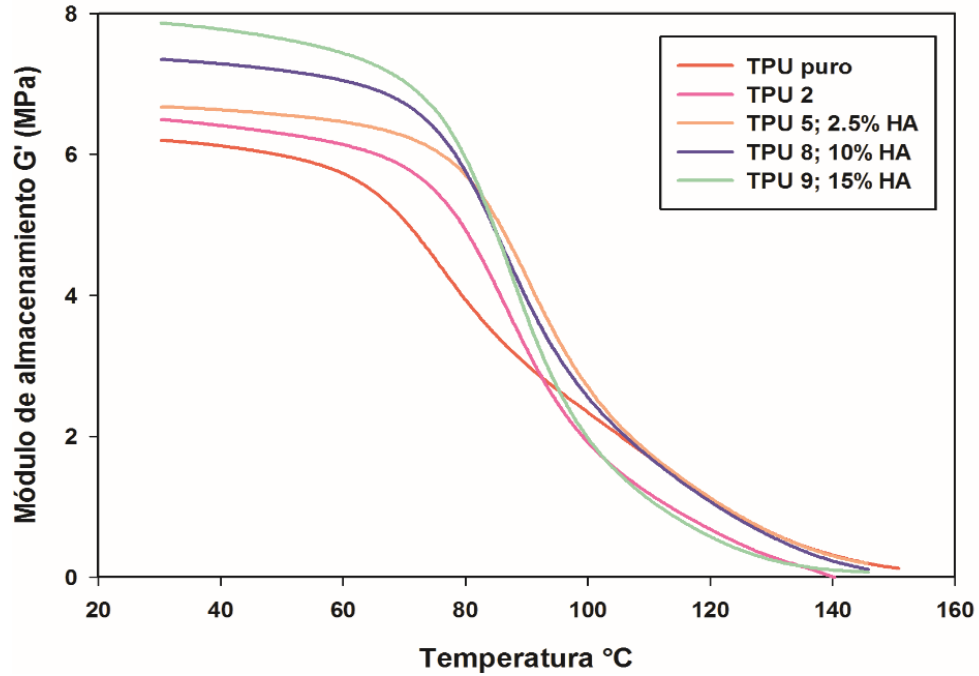


Figura 6.14 a). Termogramas DMA de módulo de almacenamiento TPU, TPU/HA procesadas a $T=160\text{ °C}$ y 60 RPM.

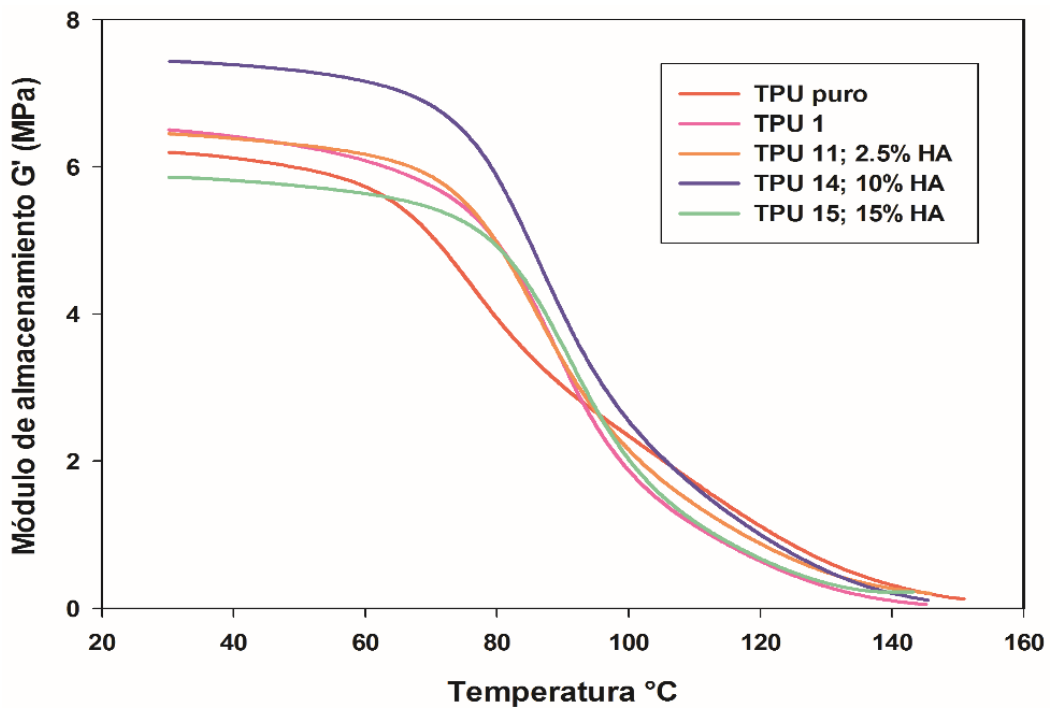


Figura 6.14 b). Termogramas DMA de módulo de almacenamiento TPU, TPU/HA procesadas a $T=160\text{ °C}$ y 100 RPM.

6.4.5. Análisis de las Propiedades Mecánicas de los Compuestos TPU/HA.

En la Figura 6.15 a) se muestra un gráfico comparativo de la resistencia a la tensión (RT) del TPU puro, el TPU sin HA, procesado a 160 °C y 60 rpm y a 160 °C y 100 rpm, así como los compuestos TPU/HA procesados a las condiciones que se indican.

Se puede observar que el procesamiento, en los TPU sin HA, disminuye la RT del TPU, de 20 a 15 MPa (procesados a 160 °C y 60 rpm) y de 20 a 11 MPa (procesados a 160 °C y 100 rpm). Se asume que esta disminución en la RT es debida a la disminución en el M_w del TPU durante el procesamiento (Tabla 6.2). Este efecto del M_w en la RT será mayor entre mayor sea el “corte” (o cizallamiento) que se ejerza sobre el material durante el procesamiento, y ese “corte” el cual aumenta con la velocidad de mezclado (60 vs 100 en este caso).

Por otra parte, al comparar las muestras con HA, procesadas a las mismas condiciones (160 C/ 60 rpm; o 160 C/ 100 rpm), se observa que en todos los casos la RT disminuye al aumentar el contenido de HA. Se observa que en las muestras procesadas a las 2 diferentes condiciones, las muestras con 2.5 % de HA, la RT es igual o ligeramente superior a la del TPU puro. Esto puede deberse, a que al incorporar hidroxiapatita al poliuretano, la elasticidad de los compuestos se incrementará, por esta razón, es que se aprecia un ligero incremento comparándolos con el TPU original, ya que, como se observó en los resultados obtenidos mediante SEM, solo presentaron una ligera adhesión interfacial entre el TPU y la HA o de lo contrario, si existiera una fuerte unión polímero-partícula, el incremento de la RT sería mucho mayor como se ha reportado en otros trabajos donde la RT se incrementó hasta un 118 % con la incorporación de un 5% en peso de arcillas modificadas, mientras que al incorporar arcillas sin modificar aumentó hasta un 78% en comparación el TPU sin partículas. [105] [108] [109]

De acuerdo con los resultados obtenidos, el TPU sin procesar, así como la mayoría de los compuestos TPU/HA, se encuentran dentro de los valores límites de los cartílagos de rodilla reportados en la literatura, y de acuerdo con un estudio realizado [110], la resistencia a la tensión del cartílago en edades de 40 años en adelante presenta valores de entre 10-30 MPa, por lo que, esta propiedad lo pudiera hacer candidato al TPU como posible implante ortopédico, donde su rango de RT fue de entre 10-23 MPa.

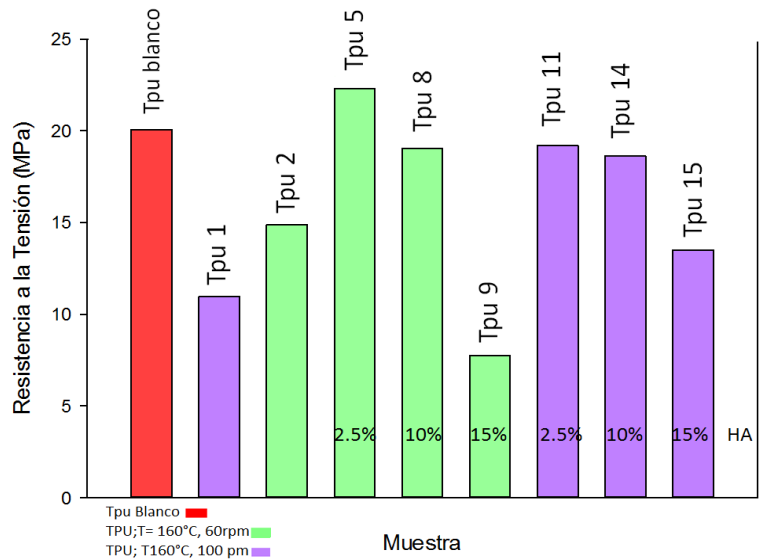


Figura 6.15 a). Gráfica comparativa de resistencia a la tensión de TPU puro, TPU procesado y compuestos TPU/HA.

En la Figura 6.15 b) se muestra una gráfica comparativa del % de elongación de las mismas muestras de la Figura 6.15 a). En este caso, se observa que en general, todas las muestras presentan una elongación de 710 +/- 30 %. La única muestra que presenta una elongación visiblemente más baja es la misma que a la vez presenta la RT más baja, es decir, la muestra con 15% de HA, procesada a 160 °C y 60 rpm lo cual pudiera deberse a los aglomerados de partículas de HA en la matriz del polímero, ya que como se vio en la sección 6.4.1 la poca compatibilidad entre polímero-partícula generó la creación de huecos en el compuesto, lo que pudo ser factor para que la resistencia tensil disminuyera en mayor proporción que el resto de las muestras. Al agregar algún tipo de carga al TPU, tanto al RT como el % elongacional comienzan a incrementarse, sin embargo, llega un punto en el que estas comienzan a disminuir, como puede apreciarse en la Figura 6.15 que al incorporar más de 2.5% en peso de HA las propiedades se mantienen o disminuyen, lo que se puede ser debido a la aglomeración de partículas en la matriz y su mala distribución y dispersión dentro del polímero, lo cual una vez más coincidió con las micrografías de la sección 6.4.1 y de acuerdo con lo reportado en la literatura, puede ser debido a una mala distribución de las partículas, que permanecen aglomerados lo que ocasiona una transferencia de esfuerzos irregulares y puede ser atribuido

principalmente a la aglomeración de las partículas más que al contenido de la carga, ya que la incorporación de partículas comienza a depositarse en regiones del polímero que ya fueron afectadas por otras partículas, por lo tanto, el aumento del módulo será menor. Además, la elongación del TPU así como de sus compuestos, le permitiría reducir la presión entre los componentes de alguna prótesis, ya que, su flexibilidad le permitiría tomar la forma del implante acoplándose de manera que el desgaste sería menor, tal como se reportó en 2007, por Schwarts [111], quien determinó que un menor desgaste en un TPU que el que se presenta en el polietileno de ultra alto peso molecular UHWMPE, al estar en contacto con una aleación de metal utilizada en un implante de cadera y que fue atribuido a la capacidad del TPU de ajustarse a la curvatura del implante, reduciendo la presión de contacto entre los materiales y relacionándolo con el mayor % elongacional del TPU (550%), dado que el % elongacional obtenido para el UHWMPE fue de 325 %.

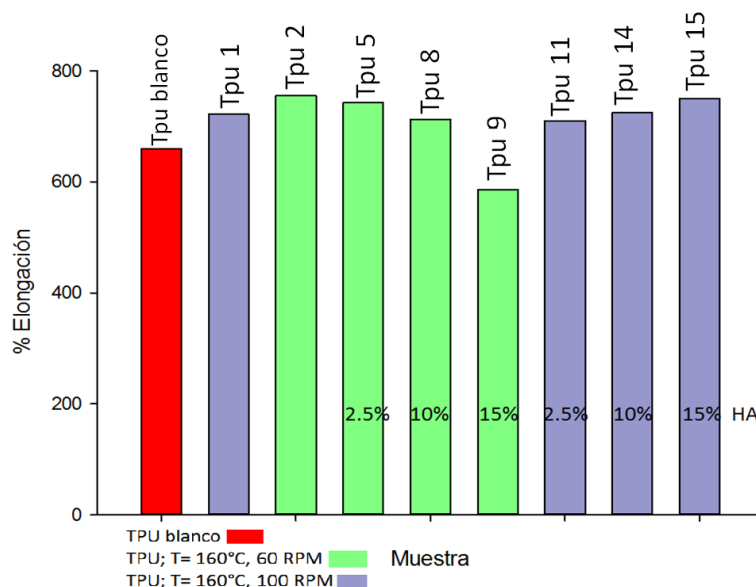


Figura 6.15 b). Gráfica comparativa de elongación de TPU, TPU procesado y compuestos TPU/HA.

7. CONCLUSIONES

Se estudió el comportamiento térmico del poliuretano termoplástico (TPU) del tipo éter, con la finalidad de obtener parámetros para su procesamiento que minimicen la degradación termomecánica y oxidativa del polímero. Los factores principales que afectan la estabilidad termo-oxidativa del TPU son la temperatura y la atmósfera de trabajo, más que los esfuerzos de corte generados durante el procesamiento, ya que al utilizar temperaturas mayores a 170 °C se dificulta la procesabilidad del material fundido dada su menor viscosidad y con ello presentándose mayores cambios estructurales, trayendo consigo un efecto de memoria en la estructura del TPU, además de su mayor susceptibilidad a la degradación termo-oxidativa. La degradación térmica del poliuretano termoplástico es un proceso muy complejo, que implica variables como la cantidad y tipos de enlaces presentes en la estructura química y sus interacciones tanto inter como intramoleculares.

Las variables de procesamiento fueron determinadas de acuerdo con los resultados obtenidos del estudio del comportamiento térmico del TPU. Además, se determinó mediante el análisis de peso molecular de las muestras obtenidas por lotes y en continuo en fundido, que las muestras extruidas (continuo) presentaron menor pérdida de peso. A partir de estos resultados, se determinó que las condiciones de operación que afectan en menor cantidad la pérdida de peso del TPU en un sistema en continuo fueron a una temperatura de 160 °C en atmósfera oxidativa.

De los compuestos elaborados, con diferentes concentraciones de hidroxiapatita, se analizó la incorporación de las partículas en el TPU, donde se concluyó que la aglomeración de partículas de HA observada en las micrografías de SEM pudo deberse a que los husillos del extrusor contaban solo con elementos de transporte, aunque la variación de la velocidad de los husillos ayudó a disminuir un poco el tamaño de estos aglomerados. Además, la mala incorporación de la HA con el poliuretano, resultó en un sistema no compatible, con una pobre adhesión interfacial ya que se observaron partículas de HA sobre la superficie del TPU, así como huecos en la matriz del poliuretano producto de la fractura criogénica de las muestras.

De los resultados obtenidos mediante el análisis del desempeño mecánico de los compuestos, se determinó que, debido a la mala incorporación, así como la mala distribución y dispersión de las partículas de HA en el poliuretano, las propiedades mecánicas no se incrementaron como se esperaba y que el aumento de la concentración de HA por encima de 10% en peso afecta la

resistencia a la tensión y el porcentaje elongacional de los compuestos dada la sobresaturación del sistema.

8. TRABAJO A FUTURO

Como trabajo futuro, se propone continuar con la investigación sobre la incorporación de partículas de hidroxiapatita de tamaño nanométrico (nHA) mediante mezclado en fundido por extrusión. Además, se analizará el método de procesamiento en continuo (extrusión) modificando la configuración de los husillos incorporando elementos de mezclado y esperar que no afecte de manera significativa la disminución del peso molecular del poliuretano termoplástico. Con las nuevas configuraciones propuestas, se esperaría que al incorporar las partículas de nHA en la matriz del poliuretano. Además, como continuación del presente trabajo, se realizarán pruebas de bioactividad en los compuestos, mediante un fluido fisiológico simulado.

Se propone continuar con el estudio para el desarrollo de sistemas de nanocompuestos de TPU/nHA, con la incorporación de nanopartículas de plata (nAg) y grafeno, esperando una mejora en las propiedades físicas y mecánicas y que la incorporación de nAg, promueva propiedades antimicrobianas de los nanocompuestos.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Mark y H. F., Encyclopedia of polymer science and technology, 3 ed., New York: Wiley-Interscience, 2001.
- [2] G. Wood, The ICI Polyurethanes Book, New York: John Wiley and Sons, 1990.
- [3] Y. Li, Z. Ren, M. Zhao, H. Yang y B. Chu, «Multiphase structure of segmented polyurethanes: effects of hard-segment flexibility,» *Macromolecules*, n° 26, pp. 612-622, 1992.
- [4] Q. W. Lu, Hernandez-Hernandez, y M. E.; Macosko, C. W., «Explaining the Abnormally High Flow Activation Energy of Thermoplastic Polyurethanes.,» *Polymer*, pp. 3309-3318, 2003.
- [5] M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, second edition ed., 2013.
- [6] Caracciolo, P. C., . A. A y Gustavo, Poliuretanos biomédicos: síntesis, propiedades, procesamiento y aplicaciones., Imprensa da Universidade de Coimbra, 2015, pp. 148-180.
- [7] J. P. Santerre, K. Woodhouse, G. Laroche y R. S. Labow, «Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials.,» *Biomaterials*, n° 26, pp. 7457-7470, 2005.
- [8] Antonio Gonzales-Jimenez, . M. A. Malnierca y P. Posadas Bernal, «Biomateriales Elastoméricos en ingeniería tisular,» *Revista de plásticos modernos*, vol. 107, n° 690, pp. 21-21, 2014.
- [9] P. Vermetter, H. J. Grossoesser, G. Laroche y R. Guidoin, *Biomedical Applications of Polyurethanes*, Georgetown, Texas, USA: Eureka.com Landes Bioscience, 2001.
- [10] D. A.K. Barick, «Tripathy Mater.,» *Sci. Eng. A*, vol. 3, n° 527, pp. 812-823, 2010.

- [11] A. K. Barick y D. K. Tripathy, «Preparation and characterization of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube nanocomposites.,» Rubber Technology centre, Indian Institute of technology, Kharagpur, pp. 721- 302.
- [12] G. A., A. . M. F. González y T. R., «Hacia nuevos biomateriales: aportes desde el campo de la química macromolecular,» Anales de la Real Sociedad Española de Química, pp. 22-32, 2001.
- [13] C. A., Actualizaciones en Cirugía Ortopédica y Traumatología, Barcelona, España: Ed. Masoon, 2003.
- [14] W. D. F, Smith R. y Olive R., Proceedings of the 5th European Conference on Biomaterials., Amsterdam: P. Christel, A. Meunier AJC, Lee editors, 1986.
- [15] T. S.H, Introduction to biomaterials engineering and processing In: Engineering Materials for biomedical applications., vol. I, World Scientific, 2004, pp. 1-4.
- [16] R. B. D, A perspective in titanium biocompatibility. En titanium in medicine. Material Surface Science Engineering Biological response and medical applications, Berlin: P. Singen Verlag, 2001, pp. 1-12.
- [17] Clavel S, M. Nolla y L. R. Meseguer , «Biomateriales en Cirugía Ortopédica.,» En: Fundación SECOT. Ciencias básicas aplicadas a la Cirugía Ortopédica, pp. 293-306, 1999.
- [18] C. A., A. Actualizaciones en Cirugía Ortopédica y Traumatología. Actualizaciones Fundación SECOT 3., Barcelona (España): Madsson, 2003.
- [19] L. M. J. M. Ordoñez, Artroplastia de rodilla, Editorial Médica Panamericana, 1998, pp. 12-33.
- [20] «<http://drdelucasycadenas.com/tratamientos/tratamiento-de-artrosis/protesis-de-rodilla/>».

- [21] D. J. M., «Long term effects of aliminia components in total hip prostheses,» Clin. Orthop., n° 282, pp. 47-52, 1992.
- [22] «<http://www.migrosdental.com/protesisFijaMetalCeramica.php>».
- [23] Sumner. D. R. y J. O. Galante, «Advances in osseointegration or cementless total hip replacement,» Current Opinion in Orthopadies, n° 3, pp. 427-435, 1992.
- [24] M. Jasty, Polymethylmetacrylate. En hip and knee Reconstruction, J. J. C. y. col, Ed., Illinois, 1995, pp. 43-47.
- [25] G. B. E., J. D. Chang; y S. Li, The role of polyethylene properties in osteolysis after total hip replacement, Rosemont, Illinois: Inst. Course Lectures, DJ Pritchard, 1996.
- [26] B. j., «Orthopedic materials in research and practice,» de Corrosion an degradation, Livingstone, New York, Churchill, 1998, pp. 235-268.
- [27] A. D. C., «polyethylene wear and osteolysis following total kenee replacement,» Instructional Course Lectures, n° 46, pp. 205-213, 1997.
- [28] Wright T. M y C. Rimnac, «The prolem of surface damage in polyethylene total knee components,» Clin. Orthop., n° 205, pp. 67-74, 1986.
- [29] P. C. Caracciolo, F. Buffa, V. Thomas, Y. K. Vohra y A. G., «Biodegradable polyurethanes: Comparative study of electrospun scaffod and films.,» J. Appl. Polym. Sci., n° 121, pp. 3292-3299, 2011.
- [30] S. NG, Y. Z. Pan, L. Li y H. C. Bin, «Nanocomposites for bone tissue regeneration,» Nanomedicine, pp. 639-653, 2013.
- [31] Gaharwar A, P. Schexnailder . y G. Schmidt , Introduction to Polymer Nanocomposite Biomateriasl For Tissue Repair. in Nanobiomaterials Handbook, 2011.
- [32] W. Hu y J. Koberstein, «The effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer,» J. Polym. Sci.: PartB: Polym. Phys. , n° 32, pp. 437-446, 1994.

- [33] J. Koberstein y R. Stein, «Small-angle X-ray scattering studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers.,» *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, n° 21, 1983.
- [34] C. Hepburn, «Trends in polyurethane elastomer technology,» *Iran. J. Polym. Sci.*, pp. 84-110, 1992.
- [35] D. Martin, .. G. M. Renwick, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy y M. G. Meijs, «Effect of soft segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers.,» *J. Appl. Polym. Sci.*, n° 60, pp. 557-571, 1996.
- [36] G. Oertel, *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials Processing, Applications, Properties*, 2 ed., Hanser: Munich, 1993, pp. 7-116.
- [37] S. Yun, H. Im y K. J., «The effect of different hard segments in polyurethane on the electrical conductivity of polyurethane grafted multiwalled carbon nanotube/polyurethane nanocomposites.,» *Synth. Met.*, n° 161, pp. 1361-1367, 2001.
- [38] X. Chen, J. Zou, X. Wu, F. Xue y J. Wang, «Mechanical and thermal properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes and multiwalled carbon nanotube-polyurethane composites,» *J. Appl. Polym. Sci.*, n° 114, pp. 3407-3413, 2009.
- [39] I. Romero-Ibarra, E. Bonilla-Blancas, A. Sánchez-Sólis y O. Manero, «Influence of the morphology of barium sulfate nanofibers and nanospheres on the physical properties of polyurethane nanocomposites,» *Eur. Polym. J.*, n° 48, pp. 670-676, 2012.
- [40] D. Lee y H. Tsai, «Phase separation in segmented polyurethanes,» *J.*, n° 3, pp. 221-225, 1996.
- [41] B. Chu, T. Gao, T. Li, J. Wang, C. R. Desper y C. Byrne, «Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: Effects of soft segment length and structure.,» *Macromolecules.*, n° 25, pp. 5724-5729, 1992.
- [42] Y. Tsai, T. L. Yu y Y. H. Tseng, «Physical properties of crosslinked polyurethane,» *Polym. Int.*, n° 47, pp. 445-450, 1998.

- [43] I. R. Clemiston, Castable Polyurethane elastomers, Boca Raton FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [44] W. Kuran, M. Sobczak, T. Listos, C. Debek y Z. Florjanczyk, «New route to oligocarbonate diols suitable for the synthesis of polyurethane elastomers,» Polymer, n° 41, pp. 8531-8541, 2000.
- [45] E. Bajsic, V. Rek y A. Agic, «Thermal degradation of polyurethane elastomers: Determination of kinetic paramets,» J. Elast. Plast, n° 35, pp. 311-323, 2003.
- [46] B. d'Arilas, L. Rueda, K. de la Caba, I. Mondragón y A. Eceiza, «Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI,» Polym. Eng. Sci., n° 48, pp. 519-529, 2008.
- [47] C. Prisacariu, Polyurethane elastomers, from morphology to mechanical aspects, New York: Springer. Verlag/Wien, 2011.
- [48] P. Król, «Linear Polyurethanes,» VSP, Leiden, 2008.
- [49] N. Hasirci, High performance biomaterials, Lancaster PA,: M. Sycher, 1991, pp. 71-90.
- [50] K. Yoon, S. T. Yoon y O. O. Park, «Damping properties and transmission loss of polyurethane. I. Effect of soft and hard segment compositions,» J. Appl. Polym. Sci., n° 75, pp. 604-611, 2000.
- [51] S. a. Guelcher, «Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine,» Tissue Eng. Part B. Rev., n° 14, pp. 3-17, 2008.
- [52] Ayer Burke y N. Hasirci, Biomaterials: Polyurethanes in Biomedical Applications, SpringerUS, 2004.
- [53] M. Szycher, Blood Compatible Materials and Devices., 1991.
- [54] D. T. A.K. Barick, «Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding,» Materials Science and Engineering A, n° 557, pp. 812-823, 2009.

- [55] C. M. Berta, G. Lindsay, , G. Pans y Camino, Polym. Degrad. Stab, pp. 1179-1191, 2006.
- [56] T. Osswald y J. P. Henandéz Ortíz, «Polymer Processing. Modeling and Simulation.,» Hanser Publishers, 2006.
- [57] H. F. .. Giles, «Extrusion : The Definitive Processing Guide».
- [58] L. Corporation, Extrusion Guide: Lubrizol LifeScience Polymers, Links Science To Life, The lubrizol Corporation, Berkeshire Hathaway company, 2014.
- [59] V.J.R.R. Pita, E. Sampaio y E. Monteiro., «Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing,» Polymer Testing, vol. 21, pp. 545-550, 2002.
- [60] B. Finnigan, P. Halley, R. Truss, K. Campbell y M. Darren, «Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates,» Polymer, vol. 45, pp. 2249-2260, 2003.
- [61] A. Barick y D. K. Tripathy, «PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES,» 18 International conference on composite materials.
- [62] G. Abraham, P. M. Frontini, y T. R. Cuadrado, «Physical and mechanical behavior of sterilized biomedical segmented polyurethanes,» J. Appl. Polym. Sci, vol. 6, n° 65, pp. 1193-1203, 1997.
- [63] B. LU J. X. FLAUTRE, K. ANSELME, P. HARDOUIN, A. GALLUR , M. DESCAMPS y B. THIERRY, «Role on interconnections in porous bioceramics on bones recolonization in vitro and in vivo,» J. of Mat. Scie Mat. in. Med, n° 10, pp. 111-120, 1999.
- [64] B. A. L., «Amorphous calcium phosphate: the contention of bone.,» Journal of Dental Research, vol. 76, n° 8, pp. 1433-1439, 1997.

- [65] H. S. f., CRC Handbook of Bioactive Ceramics, U.S.A: CRC Press, 1990.
- [66] J. e. a. Gallo, «Poor survival of ABG I hip prosthesis in younger patients,» Biomedical Papers of the medical faculty of Universiti Palacky, vol. 152, pp. 163-168, 2008.
- [67] B. RATNER y A. Hoffman, Biomaterials science : an introduction to materials in medicine., Academic Press, 1996, p. 473.
- [68] CAO W. y L. L. HENCH, «Bioactive Materials.,» Ceram. Intl., nº 22, pp. 493-507, 1996.
- [69] v. B. ., C. A. Habibovic P, J. E. Barralet, U. Gbureck, C. J. Doillon y D. C. Bassett , «Osteoconduction and osteoinduction of lowtemperature 3D printed bioceramic implants.,» Biomaterials, vol. 29, pp. 944-953, 2008.
- [70] L. M. RODRÍGUEZ-LORENZO y M. Vallet-Regí, «Controlled crystallization of calcium phosphate apatites,» Chem. Mater, nº 12, pp. 2460-2465, 2000.
- [71] J. PARKS y R. LAKES, Biomaterials : an introduction., New York: Plenum PRESS, 1992.
- [72] Liu, Changsheng, Shen, Wei, Chen y Jianguo, «Solution property of calcium phosphate cement hardening body,» Materials Chemistry and Physics, vol. 58, nº 1, pp. 78-82, 1999.
- [73] R. W. Rice, «The porosity dependence of physical properties of materials: A summary review,» Key. Eng. Mater., nº 1, p. 115, 1996.
- [74] W. M. Sigmund, N. S. Bell y L. Bergstrom, «Novel powder-processing methods for advanced ceramics,» J. Am. Ceram. Soc, nº 7, p. 1557, 2000.
- [75] N. Kivrak y A. C. Tas, «Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate,» J. Am. Ceram. Soc., nº 81, p. 2245, 1998.

- [76] P. Layrolle, A. Ito y T. Tateishi, «Sol-gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics,» J. Am. Ceram. Soc, n° 81, p. 1421, 1998.
- [77] D. Tadic y M. Epple, «Mechanically stable implants of synthetic bone mineral by,» Biomaterials, n° 24, p. 4565, 2003.
- [78] Karen Cantero, C. Nuño, M. T. Fuentes. y J. Gutiérrez, «CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE MATERIALES SINTETICOS CON APLICACIONES ÓSEAS,» XII Encuentro; Participación de la mujere en la ciencia.
- [79] L.-S. Hao-Yang Mi, L. Wan-Ju, P. Xiang-Fang, . S. Palumbo y X. Jing, «Thermoplastic polyurethane/hydroxyapatite electrospun scaffolds for bone tissue engineering: effects of polymer properties and particle size.,» wiley periodicals inc, pp. 1434-1444, 2014.
- [80] Peng F, Y. XH y W. M., «In vitro cell performance on hydroxyapatite particles/ poly(L-lactic acid) nanofibrous sacaffolds whit an excellent particle along nanofiber orientation.,» acta biomater., vol. 7, pp. 2585-2592, 2011.
- [81] t. a. t. p. Characterization of poly L-Lactide/Hydroxyapatite composite: Chemical, «Carmen Albano, Gema Gónzales, Jordana Palacios, Arquímides Karam, Reina Verónica Castillo, María Covis.,» Facultad de ingenieria, 2013.
- [82] K. A. S. G. Tetteh, R. M. Delaine-Smith, G. C. Reilli y I. U. Rehman; , «Electrospun polyurethane/hydroxyapatite bioactive Scaffolds for bone tissue engineering: The role Electrospun polyurethane/hydroxyapatitebioactive,» j o u r n a l of the mechanical behavior of biomedical materials, vol. 39, pp. 95-110, 2014.
- [83] «Material Science and Enginnering B,» pp. 1435-1447, 2011.
- [84] S.-V. S. L. I. Castelan-Velazco, L. F. Ramos-deValle y J. Mendez-Nonell, «Morphology and Osteogenetic Characteristics of Polyamide/NanoHydroxyapatite Biocomposites.,» Polymer Bulletin, n° 62, pp. 99-110, 2009.
- [85] G. W. E. e. al., Thermal Analysis of Plastics. They & Practic, Hanser, 2004.

- [86] A. D. 3895-07, «Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry,» ASTM, 2008.
- [87] M. Toledo, «<http://www.mt.com>,» [En línea]. Available: <http://www.mt.com/int/es/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/glen-2015-02-polymer1502.html>. [Último acceso: miércoles Junio 2017].
- [88] Orlando Rojas, M. Isabel Briceño y J. Avedaño, «Fundamentos de Reología,» UNIVERSIDAD DE LOS ANDES, Facultad de Ingeniería Química.
- [89] Marcela Mucci, L. Sánchez, M. Criado y G. Bianchi, «Desarrollo de fluidos viscoelásticos para la estimulación de pozos,» JORNADAS SAM/ CONAMET/ SIMPOSIO MATERIA, 2003.
- [90] J. C. D. Toribio, COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE, Madrid, 2009.
- [91] J. Gonzalez, D. M. Escobar y C. . P. Ossa, «Producción y caracterización de cuerpos porosos de hidroxiapatita sintética.,» Fac. Ing. Univ. Antioquia, n° 43, pp. 56-66, 2008.
- [92] c. guignot, N. Betz , B. Legendre, A. Le Moel y N. Yagoubi, «Degradation of segments poly(etherurethane) Tecoflez induce by electron beam irradiation: Characterization and evaluation,» nuclear Instrument and Methods in Physics Research B, pp. 100-107, 2001.
- [93] L. T. EG-80A, Hoja de datos de seguridad, 2016.
- [94] Y. K. Laércio Gomes Lage, «Thermal Degradation of Biomedical Polyurethanes- A kinetic study using high-resolution thermogravimetry,» pp. 910-919, 2000.
- [95] P. D. Michael Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC press, 1999.
- [96] P. J. Y. a. C. D. Han, «Effect of Thermal History on the Rheological Behavior of Thermoplastic Polyurethanes.,» American Chemical Society, pp. 2171-2183, 2000.
- [97] G. L. a. D. M. Kalyon, «Rheology and Extrusion of Medical Grade Thermoplastic Polyurethane,» Polymer Engineering and Science, vol. 43, n° 12, pp. 1863-1877, 2003.

- [98] J. S. Abouzahr and G. L. Wilkes, *Appl. Polymer Science*, vol. 25, p. 2695, 1984.
- [99] D. K. t. Arunma Kumar Barick, «Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites,» *Material Science Engineerin*, pp. 1435-1447, 2011.
- [100] P. ., F. Marco Aurilia, L. Sorrentino, M. Lavorgna y S. Iannace, «Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: The role of the interfaces,» *European Polymer Journal*, pp. 925-936, 2011.
- [101] A. K. Barick y D. K. Tripathy, «Preparation and characterization of thermoplastic Polyurethane/Carbon Nanotube Nanocomposites,» 18 International Conference on Composite Materials.
- [102] Pachi, Aikaterini, Ji y Tianjian., «Frequency and velocity of people walking,» *The Structural Engineer*, vol. 83, 2005.
- [103] A. K. Barick y D. K. Tripathy , «Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocomposites prepared by melt compounding,» *Composites Part A*, vol. 41, pp. 1471-1482, 2010.
- [104] L. M. A. y CAVANAGH,, «THREE-DIMENSIONAL KINEMATICS OF THE HUMAN KNEE DURING WALKING».
- [105] D. K. T. Aruna k. Barick, «Effect of Organoclay on the Morphology, Mechanical Thermal, and Rheological Properties of Organophilic Montmorillonite Nanoclay Based Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Prepared by Melting Blending,» *Polymer Enginerring and Science*, pp. 484-498, 2010.
- [106] M. Yuehuei H. An, *Mechanical Testing of Bone and the Bone-Implant Interface*, CRC PRESS, 1999.
- [107] B. Bartel, «Stresses in Polyethylene Components of Contemporary Total Knee Replacements,» *Clinical Orthopaedics and related research*, n° 317, pp. 76-82, 1995.

- [108] M. Studebaker, Reinforcement of elastomers, Ed. G. Kraus Wiley interscience publishers , 1965.
- [109] S. C. J. Asim Pattanayak, «Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays:effects of soft segments on properties,» polymer, vol. 46, pp. 5183-5193, 2005.
- [110] G. E. KEMPSON, «Relationship between the tensile properties of articular cartilage from the human knee and age,» Annals of the Rheumatic Diseases,, n° 41, pp. 508-511, 1982.
- [111] C. J. Schwartz, «Development and testing of a novel joint wear simulator and investigation of the viability of an elastomeric polyurethane for total-joint arthroplasty devices,» WEAR, pp. 331-339, 2007.
- [112] D. K. T. Aruna Kumar Barick, «Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites,» Materials Science and Engineering: B, vol. 176, pp. 1435-1447, 2011.
- [113] K. T., An introduction to Bioceramics. Adv. Series in Ceramics., L.L. Hench & J. Wilson, World Scientific Pub. Co: Singapore, 1993.
- [114] S. Coopers y A. Tobolsky, «Properties of linear elastomeric polyurethanes,» J. Appl. Polym. Sci., n° 10, pp. 1837-1844, 1966.
- [115] K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press LLC, 1999.
- [116] Luis Gonzalo Sequeda, S. J. Peromo, O. L. Gómez, J. M. Díaz y S. J. Gutiérrez, «Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como sustituto óseo,» Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm, vol. 1, n° 41, pp. 50-66, 2012.

- [117] A. K. Barick y D. K. Tripathy, «Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding,» *Materials Science Engineering*, pp. 812-823, 2010.
- [118] A. K. Barick y D. K. Tripathy, «Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding,» *Material Science and Engineering: A*, vol. 557, pp. 812-823, 2010.
- [119] B. Finnigan, D. Cookson, S. King, D. Martin, P. Halley, R. Truss, P. Casey, K. Jack y K. Campbell, *Macromolecules*, pp. 7386-7396, 2005.