



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Modificación de poliolefinas con poliésteres alifáticos
para obtener compositos para aplicaciones biomédicas**

Tesis que presenta

M. en C. Elzy del Carmen Alemán Espinosa

Para obtener el grado de

Doctora en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., 7 de abril de 2022



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Modificación de poliolefinas con poliésteres alifáticos para obtener compositos para aplicaciones biomédicas**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Elzy del Carmen Aleman Espinosa** y aprobada el **7 de abril de 2022** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de la tesis

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo
Miembro del Comité Tutorial

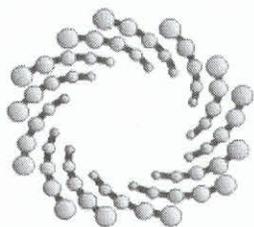
Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (número de beca 436174) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 023 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 7 días del mes de abril del año 2022, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo	Presidenta	UASLP
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Secretario	IPICYT
Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza	Sinodal externo	Colaboratorio iiiDEA
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Elzy del Carmen Alemán Espinosa

sobre la Tesis intitulada:

Modificación de poliolefinas con poliésteres alifáticos para obtener compositos para aplicaciones biomédicas

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 10:55 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 7 días del mes de abril de 2022.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Márcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Agradecimientos

A mi mamá Imelda, por todo el sacrificio que ha hecho para que yo pueda estudiar, por los valores que siempre me ha inculcado, por su motivación constante, pero más que nada, por su amor. A mi papa Plácido, por apoyarme económicamente y por sus consejos.

A mis hermanos, Estefanía, José y Eduardo porque, aunque en algunas ocasiones hemos tenido diferencias, siempre han estado ahí cuando los he necesitado y por su cariño. A mis sobrinos, Matías, Ximena y Emilio porque son muy importantes en mi vida, siempre que sonrían me alegran el día.

A mi novio Manuel, por ayudarme en momentos difíciles de mi vida, por motivarme a ser una mejor persona, por ser mi compañero de aventuras y por su cariño.

Al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios, asesor de mi tesis, por la oportunidad que me brindó para incorporarme a su equipo de trabajo, por su apoyo en la redacción de mi artículo, por sus enseñanzas, consejos y paciencia.

A mi comité tutorial, Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza y Dr. Jorge Roberto Oliva Uc por sus comentarios, consejos y aportaciones durante la realización y revisión del proyecto y por el tiempo dedicado a la revisión y corrección de esta tesis.

A mis amigos y compañeros del laboratorio Yareni, Dalia, Victoria, Eric, Mariana Gutiérrez, Alejandra, Miriam, Aracely, Valeria, Mauricio, Olga, Juan Carlos, Eduardo y Guadalupe, por los buenos momentos que hemos compartido y por su sincera amistad.

A mi amiga Jessica Márquez, por ayudarme cuando lo necesitaba y por sus consejos. Fuiste una mujer maravillosa siempre sonriente y ayudando a los demás, te recordare por siempre amiga.

Agradecimientos a Instituciones y apoyo técnico

A CONACyT, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado a través de la beca 436174.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y al apoyo técnico recibido por parte del personal del LINAN, en particular a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado, M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y M. en C. Ana Iris Peña Maldonado.

Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) y al apoyo técnico recibido por parte de I.Q María Guadalupe Ortega Salazar.

Al Dr. Francisco Medellín Rodríguez, por permitirme el acceso a su Laboratorio de Materiales (Ciencias Químicas, UASLP) para utilizar su equipo de análisis dinámico mecánico (DMA).

A la I.Q. Olga Dávalos Montoya y al M. en C. José Manuel Sustaita Rodríguez, por su apoyo y asesoría en el uso del equipo de análisis dinámico mecánico (DMA).

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos institucionales.....	iii
Acta de examen.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de tablas.....	x
Lista de figuras.....	xii
Anexos.....	xv
Abreviaturas.....	xvi
Resumen.....	xvii
Abstract.....	xviii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	
2.1 Histología del Hueso.....	3
2.2 Fracturas de la cadera.....	5
2.3 Prótesis de cadera.....	5
2.3.1 Materiales utilizados en implantes protésicos de cadera.....	6
2.4 Requisitos que deben cumplir los biomateriales.....	8
2.4.1 Propiedades mecánicas.....	8
2.4.2 Requerimientos no mecánicos.....	8
Biocompatibilidad.....	8
Alta resistencia a la corrosión y al desgaste.....	10
Osteointegración.....	10
2.5 Biomateriales Poliméricos.....	10
2.5.1 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).....	11
2.5.2 Polietileno de alta densidad (HDPE).....	12
2.5.3 Estructura y propiedades de la Policaprolactona (PCL).....	14
2.6 Poli(etilen)glicol (PEG).....	15
2.7 Cerámicas Bioactivas.....	16
2.7.1 Clasificación de las cerámicas bioactivas.....	17
2.7.2 Estructura y propiedades de la Hidroxiapatita (HA).....	19
2.7.3 Estructura y propiedades del Bioglass (BG).....	20
Bioactividad de clase A y clase B.....	22
2.8 Compositos.....	24
2.9 Polímeros reforzados con hidroxiapatita o bioglass.....	25

CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis.....	27
3.2 Objetivo General.....	27
3.3 Objetivos específicos.....	27

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos.....	28
4.2 Síntesis del Bioglass® 45S5.....	29
4.3 Preparación de los compositos.....	30
4.4 Técnicas de caracterización.....	32
4.4.1 Difracción de rayos X.....	33
4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	33
4.4.3 Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier..	34
4.4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	35
4.4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	35
4.4.6 Índice de Fluidez (MFI).....	37
4.4.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	39
4.4.8 Espectrometría de Emisión por Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).....	41

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Bioglass (BG).....	42
5.1.1 Análisis estructural del BG.....	42
5.1.2 Análisis físico-químico del BG.....	45
5.1.3 Análisis microscópico y químico elemental del BG.....	47
5.1.4 Análisis químico cuantitativo del BG.....	49
5.2 Caracterización de los polímeros (HDPE, UHMWPE y PCL).....	50
5.2.1 Análisis físico-químico de los polímeros.....	50
5.2.2 Análisis térmico de los polímeros.....	53
5.3 Caracterización de las mezclas de polietilenos (UHMWPE/HDPE)....	55
5.3.1 Análisis de las mezclas de polietilenos mediante SEM.....	55
5.3.2 Análisis térmico de las mezclas de polietilenos.....	56
5.3.3 Análisis del Índice de Fluidez de las mezclas de polietilenos....	58
5.3.4 Análisis de las propiedades mecánicas de las mezclas de polietilenos.....	59
5.4 Compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Bioglass.....	62
5.4.1 Análisis estructural de los compositos reforzados con BG.....	62
5.4.2 Análisis microscópico de los compositos reforzados con BG....	66
5.4.3 Análisis físico-químico de los compositos reforzados con BG...	68
5.4.4 Análisis térmico de los compositos reforzados con BG.....	70
a) Endotermas de fusión de los compositos reforzados con BG.....	70
b) Exotermas de cristalización de los compositos reforzados con BG	76
c) Efecto del PEG sobre los compositos reforzados con BG.....	80

5.4.5 Análisis del Índice de Fluidez de los compositos reforzados con BG.....	81
5.4.6 Análisis de las propiedades mecánicas de los compositos reforzados con BG.....	85
5.5 Hidroxiapatita (HA).....	87
5.5.1 Análisis estructural de la HA.....	87
5.5.2 Análisis físico-químico de la HA.....	88
5.5.3 Análisis microscópico de la HA.....	89
5.6 Compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Hidroxiapatita.....	90
5.6.1 Análisis estructural de los compositos reforzados con HA.....	90
5.6.2 Análisis microscópico de los compositos reforzados con HA....	95
5.6.3 Análisis físico-químico de los compositos reforzados con HA...	97
5.6.4 Análisis térmico de los compositos reforzados con HA.....	99
a) Endotermas de fusión de los compositos reforzados con HA.....	99
b) Exotermas de cristalización de los compositos reforzados con HA	102
5.6.5 Análisis del Índice de Fluidez de los compositos reforzados con HA.....	106
5.6.6 Análisis de las propiedades mecánicas de los compositos reforzados con HA.....	109
 CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	115
PERSPECTIVAS	117
BIBLIOGRAFÍA	118

Lista de tablas

Capítulo 2

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas del hueso.....	4
Tabla 2.2 Comparación de los materiales utilizados en las prótesis de cadera.....	7
Tabla 2.3 Clasificación de biomateriales en función de su interacción con el tejido circundante.....	9
Tabla 2.4 Propiedades del UHMWPE.....	12
Tabla 2.5 Propiedades del HDPE.....	13
Tabla 2.6 Propiedades del PCL.....	15
Tabla 2.7 Tipos de respuestas del tejido al implante.....	18
Tabla 2.8 Tipos de adhesión biocerámico-tejido y su clasificación.....	18
Tabla 2.9 Materiales bioactivos.....	23
Tabla 2.10 Clasificación de vidrio bioactivo en función de la composición	24

Capítulo 4

Tabla 4.1 Reactivos utilizados en el proyecto de investigación.....	28
Tabla 4.2 Diseño de experimentos para los compositos.....	31
Tabla 4.3 Formulaciones de los compositos poliméricos reforzados con HA.....	31
Tabla 4.4 Formulaciones de los compositos poliméricos reforzados con BG.....	32

Capítulo 5

Tabla 5.1 Intensidades de los picos característicos presentes en las 6 síntesis de Bioglass.....	44
Tabla 5.2 Análisis químico cuantitativo del Bioglass sintetizado.....	49
Tabla 5.3 Valores de T_m , ΔH_m y porcentaje de cristalinidad del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.....	58
Tabla 5.4 Valores de MFI para mezclas de polietilenos.....	59
Tabla 5.5 Parámetros mecánicos del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.....	60
Tabla 5.6 Valores de las intensidades relativas del plano (200) del polietileno.....	64
Tabla 5.7 Temperaturas y entalpías de fusión de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.....	72
Tabla 5.8 Temperaturas y entalpías de cristalización de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.....	78
Tabla 5.9 Temperaturas y entalpías de fusión de mezclas de BG, PCL, HDPE y UHMWPE con PEG.....	80

Tabla 5.10 Valores de MFI de los compositos con BG.....	82
Tabla 5.11 Parámetros mecánicos de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.....	86
Tabla 5.12 Valores de las intensidades relativas del plano (200) del polietileno.....	93
Tabla 5.13 Temperaturas y entalpias de fusión de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL.....	101
Tabla 5.14 Temperaturas y entalpias de cristalización de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL.....	104
Tabla 5.15 Valores de MFI de los compositos con HA.....	107
Tabla 5.16 Parámetros mecánicos de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL.....	110

Lista de figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 Esquema representativo de los distintos niveles de la estructuración jerárquica del hueso.....	3
Figura 2.2 (a) Los componentes individuales de un reemplazo total de cadera; (b) Los componentes se fusionaron en un implante; (c) El implante, ya que encaja en la cadera.....	6
Figura 2.3 Fórmula estructural del poli(etilen)glicol (PEG).....	16
Figura 2.4 Etapas de reacción, hidrolisis y policondensación, del precursor alcóxido TEOS.....	21
Figura 2.5 Diagrama ternario de $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ y regiones de bioactividad.....	22

Capítulo 4

Figura 4.1 Diagrama de la síntesis del Bioglass® 45S5 por el método sol-gel con ácido nítrico.....	30
Figura 4.2 Difractómetro de Rayos-X de la marca RIGAKU y modelo SmartLab	33
Figura 4.3 FEI modelo FIB Dual Beam Helios Nanolab 600.....	34
Figura 4.4 Espectrómetro FT-IR de la marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10.....	35
Figura 4.5 Termobalanza de la marca TA Instrument modelo Q500.....	35
Figura 4.6 (a) Diagrama de la técnica DSC, temperatura de la referencia (T_r) y temperatura de la muestra (T_m); (b) Termograma DSC.	36
Figura 4.7 Diagrama esquemático del plastómetro que muestra una vista en sección transversal de las partes importantes.....	38
Figura 4.8 Viscoelasticidad y módulo complejo.....	39
Figura 4.9 Partes principales del cuerpo central de un DMA.....	40
Figura 4.10 Equipo de ICP-OES, marca Varian modelo 730-ES.....	41

Capítulo 5

Figura 5.1 Comparación de difractogramas obtenidos para las 6 muestras sintetizadas de Bioglass (S3, S4, S5, S6, S7 y S8).....	43
Figura 5.2 Difractograma de rayos-X del Bioglass S3. La indexación fue hecha con base a las cartas cristalográficas mencionadas.....	45
Figura 5.3 Espectros de infrarrojo del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 y del Bioglass S3 con un barrido de número de onda entre 4000 a 500 cm^{-1} ...	46
Figura 5.4 Micrografías SEM a diferentes magnificaciones y espectro EDS para el Bioglass S3. La tabla insertada tiene los porcentajes atómicos de los elementos presentes en el Bioglass S3.....	48
Figura 5.5 Espectros de infrarrojo del HDPE y del UHMWPE con un barrido de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1}	51
Figura 5.6 Espectro de infrarrojo del PCL con un barrido de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1}	52

Figura 5.7 Curvas termogravimétricas del HDPE, UHMWPE y del PCL con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min de 30 a 600 °C.....	53
Figura 5.8 Endotermas de fusión del HDPE, UHMWPE y del PCL a 10 °C/min hasta 300 °C.....	54
Figura 5.9 Micrografías SEM de las diferentes mezclas de polietileno a) 10-90 UHMWPE-HDPE a 5000x, b) 20-80 UHMWPE-HDPE a 5000x y c) 30-70 UHMWPE-HDPE a 5000x.....	55
Figura 5.10 Endotermas de fusión del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.....	57
Figura 5.11 Curvas esfuerzo-deformación del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.....	60
Figura 5.12 Difractogramas de rayos-X de los compositos reforzados con BG. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.....	62
Figura 5.13 Interdifusión propuesta del cristalito de PCL y el polietileno.	65
Figura 5.14 Difractograma de rayos-X del composito U30H70C10BG3.1.....	66
Figura 5.15 Micrografías SEM de los compositos a) U10H90C5BG3.1, b) U30H70C5BG3.1, c) U10H90C10BG3.1 y d) U30H70C10BG3.1.....	67
Figura 5.16 Espectro EDS del composito U30H70C10BG3.1. En la tabla insertada se recoge la composición química elemental determinada del composito.....	68
Figura 5.17 Espectros de infrarrojo de los polímeros puros (HDPE, UHMWPE y PCL), el BG y del composito U30H70C10BG3.1.....	69
Figura 5.18 Termograma del composito con BG (U30H70C10BG3.1)....	71
Figura 5.19 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m1}	73
Figura 5.20 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m1}	74
Figura 5.21 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m2}	75
Figura 5.22 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m2}	75
Figura 5.23 Exoterma de cristalización de uno de los compositos de BG (U30H70C10BG3.1).....	77
Figura 5.24 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{c1}	79
Figura 5.25 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre ΔH_{c2}	80
Figura 5.26 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre MFI.....	83
Figura 5.27 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (BG), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre MFI.....	84
Figura 5.28 Diagramas de esfuerzo-deformación de los compositos reforzados con BG. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.....	85
Figura 5.29 Difractograma de rayos-X de la HA.....	88

Figura 5.30 Espectro de infrarrojo de la HA con un barrido de número de onda entre 4000 a 500 cm^{-1}	89
Figura 5.31 Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la HA, a) 50 000x y b) 100 000x.....	90
Figura 5.32 Difractogramas de rayos-X del HDPE, UHMWPE y la PCL puros.....	91
Figura 5.33 Difractogramas de rayos-X de los compositos reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.....	92
Figura 5.34 Representación esquemática de los planos (110) y (200) de una celda cristalina ortorrómbica.....	94
Figura 5.35 Difractograma de rayos-X del composito U30H70C10HA3.1.....	95
Figura 5.36 Micrografías SEM de los compositos a) U10H90C5HA3.1, b) U30H70C5HA3.1, c) U10H90C10HA3.1 y d) U30H70C10HA3.1.....	96
Figura 5.37 Espectro EDS del composito U30H70C10HA3.1. En la tabla insertada se recoge la composición química elemental determinada del composito.....	97
Figura 5.38 Espectro de infrarrojo del composito U30H70C10HA3.1 con un barrido de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1}	98
Figura 5.39 Endotermas de fusión de los compositos reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.....	100
Figura 5.40 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m1}	102
Figura 5.41 Exotermas de cristalización de los compositos reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.....	103
Figura 5.42 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre ΔH_{c1}	105
Figura 5.43 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre ΔH_{c2}	106
Figura 5.44 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre MFI.....	108
Figura 5.45 Curvas esfuerzo-deformación de los compositos reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.....	109
Figura 5.46 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre Modulo de Young.....	113
Figura 5.47 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre resistencia a la tracción....	113
Figura 5.48 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación polímero (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre alargamiento a la rotura....	114

Anexos

Anexo A: Análisis por SEM de las síntesis del Bioglass.....	131
Anexo B: Cálculos realizados en el software GlassPanacea.....	132
Anexo C: Análisis SEM de los compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Bioglass.....	134
Anexo D: Análisis SEM de los compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Hidroxiapatita.....	136
Anexo E: Artículo de Investigación.....	138

Abreviaturas

UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
HDPE	Polietileno de alta densidad
PCL	Policaprolactona
PEG	Poli(etilen)glicol
HA	Hidroxiapatita
BG	Bioglass
TEOS	Tetraetoxisilano
TEP	Fosfato de trietilo
DOE	Diseño de experimentos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DMA	Análisis dinámico mecánico
DRX	Difracción de rayos X
T_m	Temperatura de fusión
ΔH_m	Entalpia de fusión
MFI	Índice de fluidez
rel. pl.	Relación de polietilenos
T_c	Temperatura de cristalización
ΔH_c	Entalpia de cristalización

Resumen

MODIFICACIÓN DE POLIOLEFINAS CON POLIÉSTERES ALIFÁTICOS PARA OBTENER COMPOSITOS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Compositos poliméricos a base de polietilenos, como el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y policaprolactona (PCL) con un relleno cerámico de bioglass (BG) e hidroxiapatita (HA), fueron estudiados en términos de su comportamiento térmico y mecánico. Se prepararon dichos compositos con tres proporciones de polietileno (10/90, 20/80 y 30/70 % p/p de UHMWPE/HDPE) y tres contenidos de PCL (5, 7.5 y 10 % p/p). Los compositos obtenidos se caracterizaron mediante XRD, FTIR, SEM, DSC, MFI y DMA. Los resultados indican una interacción no química entre los polietilenos y la PCL; además, las transiciones térmicas de los compositos varían de los polímeros originales y dependen de la concentración de PCL. Los compositos reforzados con BG presentan tres transiciones de fusión, de las cuales, la más pronunciada se asocia con la cocrystalización del UHMWPE y del HDPE. Las dos transiciones menos intensas, que aparecieron a temperaturas más bajas, se asociaron con la interacción entre el BG, la PCL y los polietilenos. Los compositos reforzados con HA solo mostraron dos transiciones de fusión, una asociada a los polietilenos y otra de menor intensidad asociada a la PCL. El módulo de Young de los compositos reforzados con BG mostro un comportamiento frágil puramente elástico, mientras que la PCL aumentó el módulo de Young, produciendo compositos más rígidos con menor alargamiento a la rotura. El módulo de Young de los compositos reforzados con HA es mayor que el de los compositos reforzados con BG, lo que, a su vez, da lugar a materiales más rígidos. A diferencia de los compositos reforzados con BG, los reforzados con HA se ven afectados significativamente por la cantidad de PCL, así, los compositos con un 5% en peso de PCL mostraron el mayor valor de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Estos nuevos compositos poseen potencial para aplicaciones biomédicas y podrían ser evaluados, por ejemplo, como materiales para prótesis.

PALABRAS CLAVE: policaprolactona, UHMWPE/HDPE, bioglass, hidroxiapatita, comportamiento termo-mecánico.

Abstract

MODIFICATION OF POLYOLEFINS WITH ALIPHATIC POLYESTERS TO OBTAIN COMPOSITES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Polymeric composites based on polyethylene, high-density polyethylene (HDPE) and ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE), and polycaprolactone (PCL) with a ceramic filler like bioglass (BG) type and hydroxyapatite (HA), were studied in terms of their thermal and mechanical behavior. Composites with three polyethylene ratios (10/90, 20/80, and 30/70 % w/w of UHMWPE/HDPE) and three PCL content ratios (5, 7.5, and 10 % w/w) were made. The obtained composites were characterized by XRD, FTIR, SEM, DSC, MFI, and DMA. The results indicate a non-chemical interaction between polyethylene and PCL. Also, the thermal transitions of the composites vary from the parent polymers and depend on the PCL concentration. The BG-reinforced composites exhibit three melting transitions, the most pronounced associated with co-crystallization of both UHMWPE and HDPE. The two less intense transitions, which appeared at lower temperatures, were associated with the interaction between BG, PCL, and the polyethylene. The HA-reinforced composites showed only two melting transitions, one associated with polyethylene and one of lower intensity associated with PCL. The Young's modulus of the BG-reinforced composites exhibited purely elastic brittle behavior, whereas PCL increased the Young's modulus, producing stiffer composites with lower elongation at break. The Young's modulus of HA-reinforced composites is higher than those of BG-reinforced composites, which, in turn, gives stiffer materials. Unlike the composites reinforced with BG, those reinforced with HA are significantly affected by the PCL amount, thus composites with a 5 wt.% of PCL exhibited the highest value of tensile strength and elongation at break. These new composites may be attractive for biomedical applications and could be evaluated, for example, as materials for prostheses.

KEYWORDS: polycaprolactone, UHMWPE/HDPE, bioglass, hydroxyapatite, thermo-mechanical behavior

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La fractura de cadera es la manifestación clínica más importante de la osteoporosis, y aumenta exponencialmente con la edad; por encima de los 50 años, la incidencia en mujeres es el doble que la de los hombres (Clark et al., 2010). En este contexto, el desarrollo de métodos para la producción de prótesis de caderas para mujeres es una necesidad a cubrir en los próximos años. A lo largo de los años, se han realizado estudios para desarrollar prótesis de sustitución ósea, que utilizan metales, polímeros y cerámicas (Evans & Gregson, 1998) y (Long, M. & Rack, 1998). Sin embargo, en el caso de las piezas metálicas y cerámicas, son más rígidos que el hueso cortical humano, esto implica una limitación para su aplicación. Afortunadamente, los compositos poliméricos parecen ser capaces de ofrecer un equilibrio entre la resistencia (metales) y la tenacidad (cerámicas) como propiedades que pueden adaptarse mediante una cuidadosa selección del material y las condiciones de procesamiento (Ramakrishna et al., 2001). Los poliésteres alifáticos y las poliolefinas se han considerado candidatos ideales para utilizarse como materiales para desarrollar prótesis. Los poliésteres se utilizan debido a su alta capacidad de biodegradabilidad en contacto con tejidos vivos, en tanto que las poliolefinas se utilizan debido a su resistencia mecánica. Además, se pueden mejorar las propiedades mecánicas y de biocompatibilidad de estos polímeros mediante su reforzamiento con cargas minerales. La incorporación de cerámicas bioactivas en polímeros produce materiales híbridos, con cualidades aptas para aplicaciones biomédicas. Enfocados en esta idea, se propone en la presente tesis el estudio y desarrollo de compositos poliméricos para su potencial uso en prótesis de cadera; con base en poliolefinas, como el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) los cuales darán soporte a la estructura del composito, poliésteres como la policaprolactona (PCL) la cual se espera que sea degradada dejando espacios que potencialmente estarían ocupados por nuevas células de hueso en los compositos; y rellenos (hidroxiapatita o bioglass) los cuales ayudarían a promover el crecimiento celular en la parte interna

y externa de los compositos. Lo que diferenciará a estos compositos de otros reportados en la literatura, es que ayudarán a obtener prótesis de cadera formadas por una parte orgánica (células del hueso) y una parte sintética (polietilenos/rellenos).

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Histología del Hueso

La estructura jerárquica del hueso consta de cinco escalas de tamaño como se muestra en la Figura 2.1. La primera escala corresponde a la macroestructura, la cual comprende a los huesos cortical y esponjoso; la segunda es la microestructura, que varía en tamaño desde 10 a 500 μm y consta de osteonas y trabéculas individuales (Rho et al., 1998). Tamaños más pequeños, entre 1 a 10 μm , comprende a las lamelas que son estructuras delgadas que se asemejan a placas, y que forman la unidad estructural básica del hueso. La cuarta escala es la nanoestructura, que varía en tamaño, desde 500 nm hasta 1 μm y contiene conjuntos de fibra de colágeno compuestos, conformados a su vez, predominantemente, por fibrillas de colágeno con minerales implantados (Olszta et al., 2007). La escala final y más pequeña es la sub-nanoestructura, que cubre tamaños menores a los 500 nm. Este intervalo de tamaño cubre la estructura molecular de los elementos individuales, como las moléculas de colágeno, los cristales minerales óseos y las proteínas orgánicas no colágenas (Poinern et al., 2013).

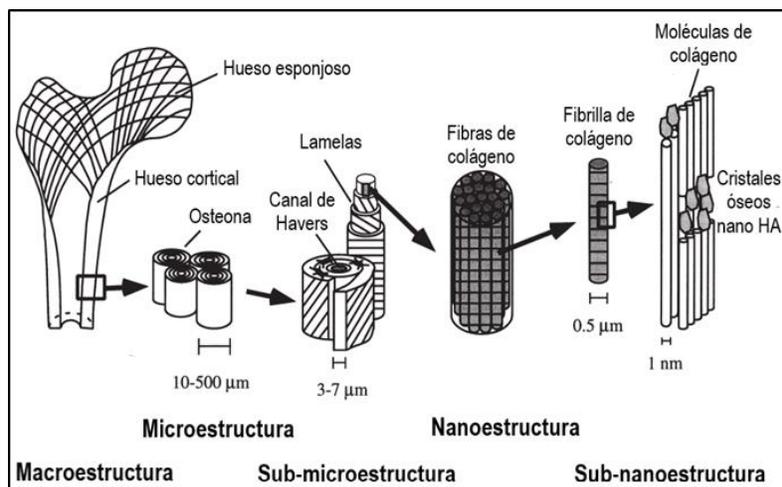


Figura 2.1 Esquema representativo de los distintos niveles de la estructuración jerárquica del hueso (Rho et al., 1998).

Al igual que otros tejidos conectivos, el tejido óseo o hueso contiene una abundante matriz de materiales intercelulares que rodean células muy separadas entre sí. En el hueso, la matriz se compone de 25% de agua, 25% de fibras proteínicas y 50% de sales minerales cristalizadas. Hay cuatro tipos de células en el tejido óseo: osteógenas, osteoblastos, osteocitos y osteoclastos (Tortora, G., & Derrickson, 2006).

A diferencia de otros tejidos conectivos, la matriz ósea contiene abundantes sales minerales inorgánicas, principalmente hidroxapatita (fosfato de calcio) y algo de carbonato de calcio, además de pequeñas cantidades de hidróxido de magnesio, fluoruro y sulfato. Cuando estas sales son depositadas en la estructura que forma las fibras de colágena de la matriz, se cristalizan y el tejido se endurece; los osteoblastos inician este proceso de calcificación o mineralización (Tortora, G., & Derrickson, 2006).

El papel principal de los minerales es proporcionar dureza y rigidez al hueso, mientras que el colágeno proporciona resistencia a la tracción y flexibilidad, es decir, se comporta como un elemento elastomérico. El agua se encuentra en cantidad suficiente en todos los huesos, ya que ninguna célula sobrevive sin agua. La cantidad de agua presente en el hueso determina el comportamiento mecánico (Murugan & Ramakrishna, 2005). Algunas propiedades biomecánicas de diferentes tipos de tejido del hueso se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas del hueso (Ramakrishna et al., 2001).

Tipo de tejido	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)
Hueso cortical (dirección longitudinal)	17.7	133
Hueso cortical (dirección transversal)	12.8	52
Hueso esponjoso	0.4	7.4

2.2 Fracturas de la cadera

La osteoporosis (OP) es una enfermedad caracterizada por una baja masa ósea y un deterioro estructural del tejido óseo que conduce a la fragilidad del hueso y una mayor susceptibilidad a las fracturas. Ocurre principalmente como resultado del envejecimiento normal, pero puede surgir como resultado del deterioro de la masa ósea máxima (Barrett-Connor et al., 2003).

En México, el 16% de las mujeres y el 6% de los hombres tienen OP en la cadera; y se estimó que 1 de cada 12 mujeres y 1 de cada 20 hombres mayores de 50 años sufrirán una fractura de cadera en 2006 (Clark et al., 2013). En consecuencia, con proyecciones reportadas por (Johansson et al., 2011) el número anual de fracturas de cadera en México aumentará de 29,732 en 2005 a 155,874 en 2050; sin embargo, si la incidencia específica de fracturas de cadera relacionada con la edad continúa con la tendencia observada en el mismo informe, por tanto el número de fracturas de cadera aumentaría en 46% adicional.

Aunque es posible que se fracture cualquier parte de la cintura pélvica, el término fractura de cadera generalmente se aplica a la de los huesos que participan en la articulación de ésta, ya sea cuello, cabeza o región trocantérea del fémur, así como los huesos que forman el acetábulo (Tortora, G., & Derrickson, 2006).

Las fracturas de la cadera suelen requerir tratamiento quirúrgico, cuyo objetivo es reparar y estabilizar la fisura, aumentar la movilidad y reducir el dolor. En ocasiones, la reparación se logra mediante el uso de clavos, tornillos y placas quirúrgicas para fijar la cabeza del fémur. En casos graves, puede ser necesario sustituir la cabeza femoral o el acetábulo con prótesis. La prótesis acetabular usualmente se fabrica con plástico, y la femoral, con metal. Las prótesis se fijan a las porciones saludables del hueso con tornillos y cemento acrílico (Tortora, G., & Derrickson, 2006).

2.3 Prótesis de cadera

Existen dos tipos de prótesis de cadera, la hemiartroplastia, que consiste en reemplazar la cabeza femoral con una prótesis y artroplastia total de la cadera, que implica el reemplazo tanto de la cabeza femoral como del acetábulo con prótesis

(Bhandari et al., 2019). La Figura 2.2 muestra los componentes principales de un reemplazo total de cadera, se observa que la cabeza femoral está anclada en el fémur por el vástago. La copa acetabular está anclada en la pelvis y está compuesta de una carcasa en la que se inserta un revestimiento que proporciona la superficie de articulación que soporta la carga (Archambault, 2012).

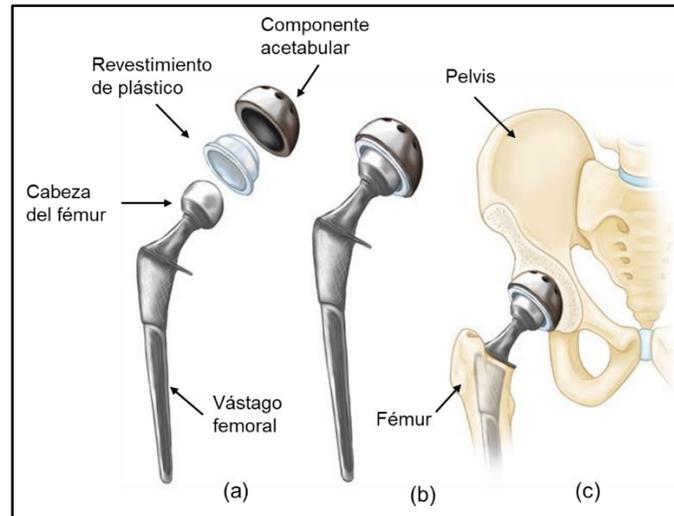


Figura 2.2 (a) Los componentes individuales de un reemplazo total de cadera; (b) Los componentes se fusionaron en un implante; (c) El implante, ya que encaja en la cadera.

2.3.1 Materiales utilizados en implantes protésicos de cadera

Los materiales desarrollados para implantes protésicos son validados por normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) y la International Standards Organization (ISO). Estas normas cubren propiedades físicas y químicas básicas las cuales están en permanente desarrollo para guiar a la industria en la fabricación de los implantes ortopédicos apoyados por los organismos científicos, técnicos y jurídicos (Morán et al., 2011).

Los materiales más utilizados para el diseño de implantes protésicos de cadera son cerámicas (alúmina, zirconia, zafiro, nitruro de titanio (TiN), nitruro de silicio (Si_3N_4) e hidroxiapatita), metales (titanio, aleaciones de titanio-aluminio-vanadio (Ti_6Al_4V), aleaciones de cobalto-cromo (CoCr), aleaciones de cobalto-cromo-molibdeno (CoCrMo)) y polietilenos, como el polietileno reticulado (XLPE) o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) (Grieco et al., 2018).

En la Tabla 2.2 se comparan algunos de los materiales utilizados, a la fecha, para las prótesis de cadera, en términos de sus ventajas y desventajas.

Tabla 2.2 Comparación de los materiales utilizados en las prótesis de cadera (Knight et al., 2011).

Prótesis	Ventajas	Desventajas
Metal-Polietileno	<ul style="list-style-type: none"> -Suficientes investigaciones que recomiendan su uso -Vida útil predecible -Económico 	<ul style="list-style-type: none"> -Liberación de partículas de polietileno -Inicia el aflojamiento aséptico
Metal-Metal	<ul style="list-style-type: none"> -Vida útil potencialmente más larga que el polietileno debido a que ofrece menor desgaste -Cabeza femoral más grande, por lo tanto, menor tasa de dislocación 	<ul style="list-style-type: none"> -Metalosis -Potencial cancerígeno -Efecto tóxico de los iones metálicos a la salud.
Cerámica-Cerámica	<ul style="list-style-type: none"> -Bajo coeficiente de fricción -Baja liberación de partículas -Material inerte 	<ul style="list-style-type: none"> -Costoso -Requiere la inserción de un experto para prevenir el daño temprano -Puede producir ruido con el movimiento

2.4 Requisitos que deben cumplir los biomateriales

El diseño y la selección de biomateriales dependen de la aplicación médica prevista y de sus características mecánicas y no mecánicas.

2.4.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas determinan el tipo de material que se seleccionará para cierta aplicación. La respuesta del material a las cargas o deformaciones cíclicas está determinada por la resistencia a la fatiga del material y esta propiedad determina el éxito a largo plazo del implante. Si un implante se fractura debido a una resistencia inadecuada o falta de coincidencia de propiedades mecánicas entre el hueso y el implante, esto se conoce como incompatibilidad biomecánica. Por lo anterior, se espera que el material reemplazado por hueso tenga un módulo elástico equivalente al del hueso. El módulo elástico del tejido óseo varía entre 4 y 30 GPa dependiendo del tipo de hueso y la dirección de medición (Lawrence Katz, 1980) (Murugan & Ramakrishna, 2005). Los materiales actualmente utilizados en implantes que presentan mayor rigidez que el hueso, evitan que el estrés necesario se transfiera al hueso adyacente, lo que da como resultado la reabsorción ósea alrededor del implante y, en consecuencia, el aflojamiento del implante mismo. Esta incompatibilidad biomecánica que conduce a la muerte de las células óseas se denomina "efecto de protección contra el estrés" (Sumner et al., 1998). Por lo anterior, algunos estudios sugieren utilizar materiales con módulo elástico más bajo (más flexible) que el hueso en los implantes (K. Wang, 1996).

2.4.2 Requerimientos no mecánicos

Biocompatibilidad

Se espera que los materiales utilizados en implantes sean no tóxicos y no causen reacciones inflamatorias o alérgicas en el cuerpo humano. El éxito de los biomateriales depende principalmente de la reacción del cuerpo humano al implante, y esto mide la biocompatibilidad de un material (Williams, 2008). Los dos factores principales que influyen en la biocompatibilidad de un material son la

respuesta del huésped inducida por el material y la degradación de los materiales en el cuerpo. Geetha y col., 2009 clasificaron varios biomateriales para prótesis de cadera según la respuesta en el cuerpo humano (ver Tabla 2.3). Cuando los implantes se exponen a tejidos y fluidos humanos, se producen varias reacciones entre el huésped y el material del implante y estas reacciones dictan la aceptabilidad de estos materiales. Los problemas relacionados a la biocompatibilidad son (1) trombosis, que implica la coagulación de la sangre y la adhesión de las plaquetas de la sangre a la superficie del biomaterial, y (2) la encapsulación del tejido fibroso de los biomateriales que se implantan en los tejidos blandos.

Tabla 2.3 Clasificación de biomateriales en función de su interacción con el tejido circundante (Geetha et al., 2009).

Clasificación	Respuesta	Ejemplos
Materiales biotolerantes	Formación de cápsulas delgadas del tejido conectivo (0.1–10 μm) y la cápsula no se adhiere a la superficie del implante	Politetrafluoroetileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA), Ti, Co-Cr, etc.
Materiales bioactivos	Formación de tejido óseo alrededor del material del implante y se integra fuertemente con la superficie del implante	Bioglass, fosfato de calcio sintético que incluye HA
Materiales bioabsorbibles	Reemplazado por el tejido autólogo	Ácidos polilácticos y polímeros poliglicólicos e injertos óseos procesados, compuestos de todos los extractos de tejidos o proteínas y sistema de soporte estructural.

Alta resistencia a la corrosión y al desgaste

El período de servicio del material está determinado principalmente por su resistencia a la abrasión y al desgaste. La baja resistencia al desgaste y a la corrosión de los implantes en presencia de fluido corporal da como resultado la liberación de iones metálicos no compatibles. Se ha reportado que estos iones liberados causan reacciones alérgicas y tóxicas (Hallab et al., 2005). La baja resistencia al desgaste también provoca el aflojamiento del implante y se ha determinado que los restos del desgaste depositados en el tejido causan varias reacciones adversas (Sargeant & Goswami, 2006).

Osteointegración

La incapacidad de una superficie de implante para integrarse con el hueso adyacente y otros tejidos debido a micromovimientos, da como resultado el aflojamiento del implante (Viceconti et al., 2000). Se forma un tejido fibroso entre el hueso y el implante, si el implante no está bien integrado con el hueso (Viceconti et al., 2000). Por lo tanto, los materiales con una superficie adecuada son esenciales para que el implante se integre bien con el hueso adyacente.

2.5 Biomateriales Poliméricos

Un biomaterial es la denominación para cualquier compuesto (que no sea un medicamento) o combinación de moléculas sintéticas o naturales, que se pueden usar durante cualquier período de tiempo, como una entidad o como parte de un sistema que trata, corrige o reemplaza cualquier órgano, tejido o función del cuerpo humano (Marjanović-Balaban & Jelić, 2017). Hoy en día, el uso de biomateriales es enorme, desde implantes médicos hasta el suministro controlado de productos farmacéuticos y la ingeniería de tejidos funcionales.

La característica más importante de cualquier biomaterial es la biocompatibilidad. Según (Williams, 2008), la biocompatibilidad se define como la capacidad de un biomaterial para llevar a cabo la función deseada con respecto a una terapia médica, sin provocar ningún efecto local o sistémico indeseable en el receptor o beneficiario de esa terapia, pero generando la respuesta celular o del tejido más adecuada para esa situación específica, y optimizando clínicamente el rendimiento de la terapia.

Este requisito es indispensable ya que, de no ser así, al aplicar los materiales en los tejidos del cuerpo humano surgirían fenómenos de toxicidad o de rechazo que podrían provocar trombosis o coagulaciones de la sangre.

Los materiales sintéticos utilizados actualmente para aplicaciones biomédicas incluyen metales y sus aleaciones, polímeros, cerámicas y biomateriales de vidrio. Entre estos biomateriales, los polímeros son los más utilizados para aplicaciones biomédicas, esto debido a que tienen un gran parecido con los componentes del tejido natural como el colágeno. En algunos casos es posible lograr un enlace entre los polímeros sintéticos y los polímeros de tejidos naturales. Sin embargo, los polímeros pueden ser demasiado flexibles o demasiado débiles para satisfacer las demandas mecánicas en la cirugía ortopédica y pueden absorber líquidos e hincharse, lixiviar productos indeseables (por ejemplo, monómeros, rellenos, plastificantes, antioxidantes), dependiendo de la aplicación y el uso. Además, el proceso de esterilización (autoclave, óxido de etileno y co-irradiación) puede afectar las propiedades del polímero (Aherwar et al., 2015). Se han utilizado varios polímeros para aplicaciones ortopédicas como poli (metil metacrilato) (PMMA), polietileno (PE), poli(dimetilsiloxano) (PDMS), polipropileno (PP), polisulfona (PSU), policarbonato (PC), ácido poliglicólico (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL) y polidioxanona (PDS) (Navarro et al., 2008).

2.5.1 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) es un tipo de polietileno que tiene un peso molecular extremadamente alto (más de 1×10^6 g/mol) y posee mayor resistencia al desgaste, mejor biocompatibilidad, bajo coeficiente de fricción, es químicamente inerte y tiene mayor resistencia al impacto, en comparación con cualquier otro polímero (Barbour et al., 1999). Algunas aplicaciones industriales del UHMWPE son: guías de cadena, ruedas de estrella, camiones, tolvas, revestimientos para búnkeres, rodillos, implantes de rodilla, hombro y cadera, separadores de baterías de plomo ácido, tela balística, líneas de pesca y redes (Kelly, 2002).

El UHMWPE es un polímero semicristalino lineal (que no se ramifica) que se puede describir como un compuesto de dos fases, compuesto de fases amorfa y cristalina. La fase cristalina contiene cadenas plegadas en lamelas altamente orientadas, con una estructura cristalina ortorrómbica (L. Lin & Argon, 1994).

Sin embargo, la alta densidad de entrelazamiento entre las cadenas del UHMWPE genera una viscosidad en fundido extremadamente alta (hasta $1 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) y el índice de fluidez (MFI) casi es 0 (Y. Li et al., 2019). Por lo tanto, las moléculas de UHMWPE son difíciles de desplazar mientras se está fundiendo. Hasta ahora, muchos intentos se han dirigido a encontrar métodos de procesamiento adecuados para el UHMWPE. El método comúnmente utilizado es mezclar con polímeros de baja viscosidad, como polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), etc. (Lim et al., 2005), (X. Wang et al., 2006). A continuación, se muestra en la Tabla 2.4 algunas de las principales propiedades del UHMWPE.

Tabla 2.4 Propiedades del UHMWPE (Hussain et al., 2020).

Propiedad	Valor
Peso molecular (10^6 g/mol)	3.5-7.5
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	132-138
Módulo elástico (GPa)	0.5-0.8
Resistencia a la tracción (MPa)	39-48
Alargamiento a la rotura (%)	350-525

2.5.2 Polietileno de alta densidad (HDPE)

Este polietileno es ampliamente utilizado en aplicaciones médicas debido a su resistencia mecánica, bajo costo, excelente biocompatibilidad, fácil procesamiento y resistencia al ataque químico y biológico (P. Y. Chen et al., 2014). El HDPE también tiene otras aplicaciones, por ejemplo, en juguetes, asientos y sillas de auditorio, cajas, contenedores de alimentos, botellas para envasar alimentos,

detergentes, aceite y otros materiales domésticos, bidones industriales, depósitos de combustible para automóviles, varios tipos de geomembranas, sartenes, para revestir las cajas de camionetas u otros vehículos, en tuberías para transportar agua potable, gas, ácidos, hidrocarburos líquidos, aceites, agua salada y otros productos químicos y disolventes, revestimiento de cables y alambres, prótesis de cadera o rodilla y las películas de HDPE se usan en el envasado de alimentos, bolsas de comestibles y comerciales (McDaniel & DesLauriers, 2015).

Las propiedades mecánicas y térmicas del HDPE dependen de las cantidades relativas de las porciones cristalina y amorfa presentes en el polímero, el peso molecular y la ramificación. Las propiedades de las poliolefinas se han modificado mediante la adición de varios tipos de cargas para lograr las propiedades mecánicas y térmicas deseadas a un costo razonable. La adición de cargas a un polímero cambia su microestructura, propiedades térmicas como la cristalización y la transición vítrea, la reticulación, la división de fases y la orientación, que están estrechamente relacionadas con diversos tipos de movimientos moleculares (Kadhim, 2017). A continuación, se muestra la Tabla 2.5 con algunas de las principales propiedades del HDPE.

Tabla 2.5 Propiedades del HDPE (Hussain et al., 2020).

Propiedad	Valor
Peso molecular (10^6 g/mol)	0.05-0.25
Temperatura de fusión (°C)	130-137
Módulo elástico (GPa)	0.4-4.0
Resistencia a la tracción (MPa)	22-31
Alargamiento a la rotura (%)	10-1200

2.5.3 Estructura y propiedades de la Policaprolactona (PCL)

La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático compuesto por unidades repetitivas de hexanoato. Es un polímero semicristalino (cristalinidad alrededor de 69%) (Labet & Thielemans, 2009). Algunos ejemplos de sus aplicaciones son andamios para la ingeniería de tejidos, películas biodegradables para el envasado de alimentos, suturas quirúrgicas biodegradables, vendajes para heridas, vasos sanguíneos artificiales, conductos nerviosos, dispositivos para la liberación controlada de fármacos y también aplicaciones ortopédicas (compositos de PCL reforzados con fibras de vidrio) (Guarino et al., 2017).

La PCL posee la propiedad de ser miscible con muchos polímeros, tales como el poli(cloruro de vinilo), copolímero de estireno-acrilonitrilo, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(bisfenol-A) y otros policarbonatos, nitrocelulosa y butirato de celulosa y también es mecánicamente compatible con otros, como polietileno, polipropileno, hule natural, poli(acetato de vinilo) y copolímeros de poli(etileno-propileno)) (Labet & Thielemans, 2009).

La PCL se biodegrada en varios meses o varios años dependiendo del peso molecular, el grado de cristalinidad del polímero y las condiciones de degradación (Gross & Kalra, 2002).

La degradación de la PCL puede ser vía hidrolítica en medio ácido (W. J. Lin, 1999), por biodegradación de bacterias (Mergaert et al., 2000) o por enzimas (D. R. Chen et al., 2000). La PCL se degrada por hidrólisis de sus enlaces éster en el cuerpo humano y sufre un proceso de degradación en dos etapas: en primer lugar, la escisión hidrolítica no enzimática de los grupos éster, y en segundo lugar, cuando el polímero es más altamente cristalino y de bajo peso molecular (menos de 3000) éste experimenta una degradación intracelular, como lo demuestra la observación de la captación de fragmentos de PCL en los fagosomas de los macrófagos y las células gigantes y dentro de los fibroblastos (Woodward et al., 1985), lo que apoya la teoría de que la PCL puede ser completamente reabsorbida y degradada a través de un mecanismo intracelular una vez que el peso molecular se redujo a 3000 o menos (Woodruff & Hutmacher, 2010).

La degradación de la PCL se produce cuando el agua penetra en toda la matriz polimérica, provocando la hidrólisis de ésta. La escisión hidrolítica aleatoria de la cadena tendría lugar y produciría una reducción global del peso molecular. Si las moléculas de agua pueden difundirse en la matriz del polímero, la hidrólisis de las cadenas hará que los oligómeros se difundan hacia fuera, la erosión se producirá gradualmente y se alcanzará el equilibrio para este fenómeno de reacción-difusión (Woodruff & Hutmacher, 2010). A continuación, se muestra la Tabla 2.6 con algunas de las principales propiedades del PCL.

Tabla 2.6 Propiedades del PCL (Velde & Kiekens, 2001) y (Labet & Thielemans, 2009).

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	530-630 000
Temperatura de fusión (°C)	58-65
Módulo elástico (GPa)	0.21-0.44
Resistencia a la tracción (MPa)	20.7-42
Alargamiento a la rotura (%)	300-1000

2.6 Poli(etilen)glicol (PEG)

El UHMWPE tiene tan alto peso molecular que las maquinarias convencionales para procesamiento de termoplásticos, como las extrusoras e inyectoras, no pueden procesarlo, solo puede procesarse por compresión y extrusión RAM. Para mejorar la procesabilidad del UHMWPE se han incorporado pequeñas cantidades de poli(etilen glicol) (PEG) como aditivo (Xie & Li, 2007).

El PEG es un poliéter lineal o ramificado con un grupo hidroxilo en cada extremo (Figura 2.3), este polímero es altamente soluble en agua, así como en varios solventes orgánicos y está aprobado por la FDA para su administración en seres humanos (Wattendorf & Merkle, 2008). El PEG es inerte, no tóxico y no

inmunogénico, además es fácilmente desechado por el cuerpo a través del riñón o del hígado (Mayolo-Deloisa & Rito-Palomares, 2010).

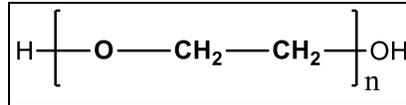


Figura 2.3 Fórmula estructural del poli(etilen)glicol (PEG).

El PEG con un peso molecular (PM) de 100 a 700 g/mol es líquido a temperatura ambiente, en tanto que el que tiene un PM entre 1000 y 2000 g/mol es un sólido blando, y el que tiene un PM mayor a 2000 g/mol es un sólido cristalino duro con punto de fusión alrededor de 63 °C (Thomas et al., 2014).

Los PEG tienen alta termosensibilidad con poco potencial redox. La degradación térmica del PEG por encima de los 195 °C puede minimizarse mezclando o copolimerizando PEG, de diferentes pesos moleculares, y manipulando el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea. La flexibilidad, la baja viscosidad de la masa fundida, el módulo elástico y la temperatura de transición vítrea del PEG promueven la plasticidad de la masa fundida extruida, por ello se utiliza ampliamente como auxiliar durante la extrusión de polímeros (D'souza & Shegokar, 2016) y (Tessmar & Göpferich, 2007).

2.7 Cerámicas Bioactivas

Las cerámicas bioactivas, son compuestos con carácter cerámico capaces de promover la actividad celular, es decir, la proliferación de células como los osteoblastos. Existen varias ventajas en la incorporación de cerámicas bioactivas en polímeros biodegradables, para producir materiales híbridos. En cuanto a los compuestos de matriz polimérica no degradable, las partículas de fosfato de calcio, como la hidroxiapatita (HA) o el fosfato tricálcico (TCP), mejoran la osteoconductividad y propiedades adhesivas en el hueso (Damien & Parsons, 1991).

Cabe señalar que alrededor del 60 % en peso del hueso está hecho de HA y por lo tanto es evidente el porqué la HA y fosfatos de calcio (por ejemplo, fosfato tricálcico beta (β -TCP), fosfato tricálcico alfa (α -TCP)) se han investigado intensamente como materiales para la ingeniería del tejido óseo (LeGeros & LeGeros, 2003).

2.7.1 Clasificación de las cerámicas bioactivas

Las cerámicas utilizadas para la reparación y reconstrucción de partes dañadas o enfermas del sistema musculo-esquelético, denominadas biocerámicas, pueden ser bioinertes (alúmina, zirconia), reabsorbibles (fosfato tricálcico), bioactivas (hidroxiapatita, vidrios bioactivos y vitrocerámicas), o porosas para el crecimiento hacia dentro del tejido (metales recubiertos con hidroxiapatita, alúmina). Las biocerámicas pueden ser monocristales (zafiro), policristalinas (alúmina o hidroxiapatita), vidrio (Bioglass®), vitrocerámicas (Ceravital® o A/W vitrocerámicas) o compositos (Bioglass® reforzado con fibras de acero inoxidable o polietileno-hidroxiapatita (PE-HA)) (Larry L Hench, 1991).

La evaluación de un material para ser usado en implantes o prótesis pasa necesariamente por el análisis del tipo de reacción que induce en la interacción biomaterial-tejido, la cual a su vez, determina el mecanismo de adhesión al tejido. Ningún material implantado en tejidos vivos es inerte; todos los materiales obtienen una respuesta de los tejidos vivos. Generalmente se acepta la existencia de cuatro clases de respuesta tisular y cuatro formas de adhesión del biomaterial al tejido (Larry L Hench, 1991). En las Tablas 2.7 y 2.8, se resumen tanto los tipos de respuesta del tejido como las formas de adhesión asociada a las cerámicas bioactivas.

Tabla 2.7 Tipos de respuestas del tejido al implante (Larry L Hench, 1991).

Material tóxico: tejido circundante muere.

Material no-tóxico y biológicamente inactivo (casi inerte): se forma un tejido fibroso de espesor variable.

Material no-tóxico y biológicamente activo (bioactivo): se forma un enlace interfacial.

Material no-tóxico y se disuelve: el tejido circundante lo reemplaza.

Tabla 2.8 Tipos de adhesión biocerámico-tejido y su clasificación (Larry L Hench, 1991).

Tipo de adhesión	Ejemplos
1. Los cerámicos densos, no porosos, casi inertes, se adhieren por crecimiento del hueso en las irregularidades superficiales por cementación del implante en el tejido o por ajuste a presión dentro del defecto ("fijación morfológica").	Al ₂ O ₃ (monocristalina y policristalina)
2. En los implantes inertes y porosos el hueso crece al interior y la adhesión es de tipo mecánica ("fijación biológica").	Al ₂ O ₃ (policristalina) y metales porosos recubiertos con hidroxiapatita
3. Los cerámicos, vidrios y vitrocerámicas densos, no porosos y reactivos superficialmente se adhieren directamente por enlace químico con el hueso ("fijación bioactiva").	Vidrios y vitrocerámicas bioactivas e hidroxiapatita
4. Los cerámicos reabsorbibles, densos, no porosos (o porosos), están diseñados para ser reemplazados lentamente por el hueso.	Sulfato de calcio, fosfato tricálcico y sales de fosfato de calcio

2.7.2 Estructura y propiedades de la Hidroxiapatita (HA)

La hidroxiapatita (HA) es uno de los materiales biocerámicos más utilizados en el campo de los biomateriales y la ingeniería de tejidos, ya que es el componente mineral mayoritario del hueso. La HA se presenta en forma de nanocristales con dimensiones aproximadas de 4 x 50 x 50 nm. Los minerales se unen indirectamente al colágeno a través de proteínas no colágenas como la osteocalcina, la osteopontina o la osteonectina, que constituyen aproximadamente el 3–5% del hueso y proporcionan sitios activos para la biomineralización y también para la unión celular (Murugan & Ramakrishna, 2005) (Suchanek & Yoshimura, 1998).

La HA natural y la HA sintética pueden diferir en su composición química y comportamiento. Se sabe que la mayoría de las HA sintéticas son estequiométricas, con una composición química de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Por el contrario, los huesos humanos no tienen HA pura o estequiométrica. Los huesos humanos contienen otros iones, principalmente CO_3^{2-} y trazas de Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- , F^- . La relación molar Ca/P en el hueso es inferior a 1.67, en comparación con una relación molar de 1.67 de Ca/P en la HA sintética (Murugan et al., 2006), (Suchanek & Yoshimura, 1998).

La HA es un cristal iónico que tiene una estructura hexagonal. Se ha demostrado que los planos (200) y (300) son bioactivos mientras que el plano (002) es bioinerte (Wu et al., 2005). Por lo tanto, se requiere una orientación cristalina específica para usar la HA como biomaterial.

Hasta ahora, hay muchos estudios sobre varias morfologías de cristales de HA con estructuras particulares, como nano-hojuela (He et al., 2008) nano-varillas (Padmanabhan et al., 2009) agujas (H. Li et al., 2007) esferas con forma de flor (Lin, K., 2009) nano-esferas (Qiu et al., 2008), etcétera. Además, los estudios anteriores sugirieron que muchos factores podrían afectar la morfología de los cristales de HA, incluyendo (pero sin limitarse a) la temperatura, el tiempo de reacción, el valor del pH, las concentraciones de calcio y fosfato solubles de las reacciones del sistema de reacción, los métodos de síntesis y el efecto de la presión (C. Chen et al., 2011).

2.7.3 Estructura y propiedades del Bioglass (BG)

Los vidrios bioactivos han demostrado un gran potencial tanto en la curación como en la regeneración de defectos óseos debido a su capacidad para soportar células de osteoblastos y unirse al tejido blando y duro (Wheeler et al., 1997). Una característica importante de los vidrios bioactivos es el desarrollo de una capa superficial biológicamente activa de HA e hidroxiapatita carbonatada (CHA) que permite la unión interfacial a los tejidos circundantes sin formación de cicatrices (Kokubo & Takadama, 2006).

El vidrio bioactivo se puede obtener principalmente por dos métodos de procesamiento: la fusión y la ruta sol-gel. El primer vidrio bioactivo y el más estudiado es el llamado Bioglass® 45S5 (BG), que contiene 45% SiO₂, 24.5% Na₂O, 24.4% CaO y 6% P₂O₅, todos referidos a porcentaje en peso (Cao & Hench, 1996).

Los vidrios de sílice obtenidos por el método sol-gel se preparan a partir de la policondensación de un alcóxido de Si, comúnmente, el tetraetilortosilicato (TEOS, C₈H₂₀O₄Si). La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente común, generalmente etanol, en presencia de un catalizador ácido o alcalino. La reacción de hidrólisis conduce a la formación de grupos silanol (Si-OH), mientras que la condensación produce enlaces siloxanos (Si-O-Si), resultando como productos de la reacción el agua y alcohol (Owens et al., 2016), como se observa en la Figura 2.4.

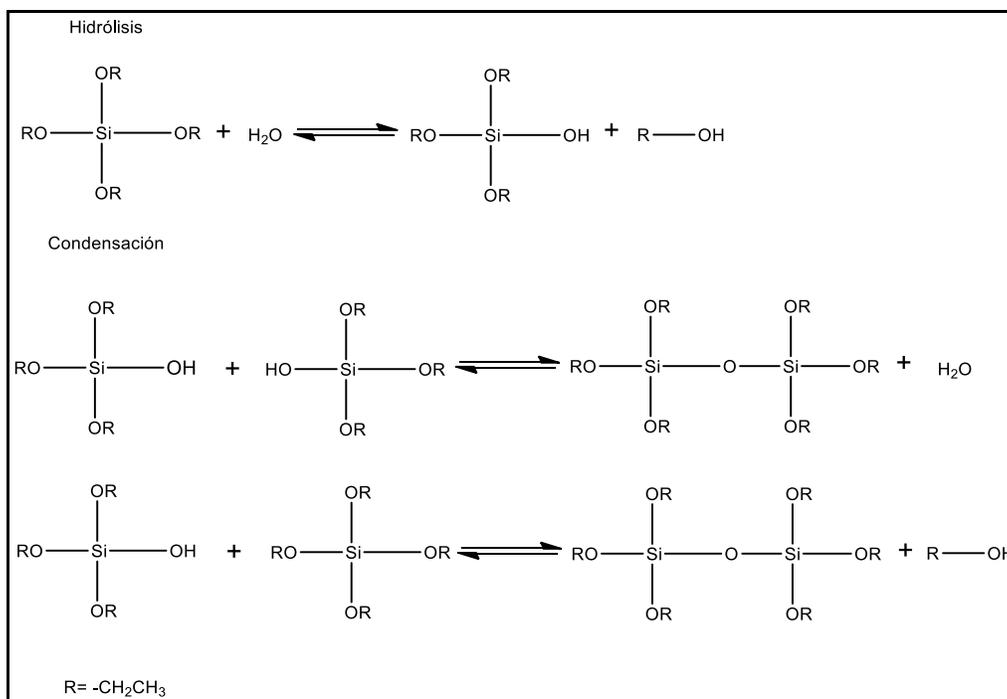


Figura 2.4 Etapas de reacción, hidrólisis y policondensación, del precursor alcóxido TEOS (Owens et al., 2016).

Durante el proceso de gelificación las partículas de sílice coloidales se unen entre sí y con los iones presentes, en el caso de sistemas multicomponentes, lo que da lugar al incremento en viscosidad y permite la formación de una red tridimensional porosa e interconectada.

El gel está húmedo debido al exceso de agua en los reactivos, y al agua y etanol producidos durante las reacciones de condensación. El proceso térmico (condensación continua en condiciones selladas) se usa para envejecer, secar y estabilizar el gel produciendo un vidrio nanoporoso. Como el agua y el alcohol se evaporan durante el secado, dejan atrás una red de poros interconectados. Los poros son los intersticios entre las nanopartículas fusionadas (S. Lin et al., 2009) y su tamaño depende de los precursores utilizados, la composición del vidrio y el pH de la reacción (Valliant et al., 2012).

En el diagrama ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ (Figura 2.5) se puede observar la dependencia composicional (% peso) de los vidrios bioactivos para establecer enlace con el hueso y los tejidos suaves. Todos los vidrios de la Figura 2.5 contienen 6% en peso constante de P_2O_5 . En la región A, los vidrios son bioactivos y se unen al hueso. En consecuencia, la región A se denomina límite bioactivo de unión ósea. Los biovidrios en la región B, se comportan como materiales de tipo 1, casi inertes y provocan una cápsula fibrosa en la interfaz implante-tejido. Los biovidrios dentro de la región C son reabsorbibles (se disuelven lentamente liberando iones que estimulan el crecimiento óseo) y desaparecen dentro de los 10 a 30 días de la implantación. Los biovidrios dentro de la región D no son técnicamente prácticos y, por lo tanto, no se han probado como implantes (Larry L Hench, 1991).

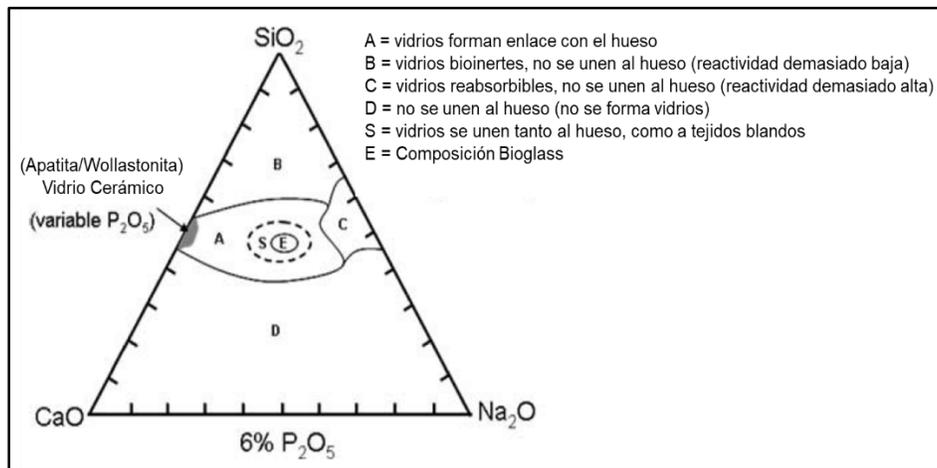


Figura 2.5 Diagrama ternario de $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ y regiones de bioactividad (Larry L. Hench, 2006).

Bioactividad de clase A y clase B

En la actualidad, el término materiales bioactivos se refiere generalmente a los biomateriales que tienen la capacidad de inducir y conducir la respuesta al sistema biológico al interactuar con ellos (Zhao, 2011). Hay dos clases de bioactividad, que dependen de la tasa de respuesta de los tejidos al implante (L.L. Hench, 1994). La velocidad de unión depende en gran medida de la composición y microestructura

de los materiales bioactivos. Las características de los materiales bioactivos osteoprodutores, Clase A se comparan con los materiales osteoconductores Clase B en la Tabla 2.9 (Larry L. Hench et al., 1998).

Tabla 2.9 Materiales bioactivos (Larry L. Hench et al., 1998).

Clase A	Clase B
Osteoprodutivo y osteoconductor	Solo osteoconductor
Unión rápida al hueso	Unión lenta al hueso
Mejora la proliferación ósea	No mejora la proliferación ósea
Se adhiere a los tejidos conectivos blandos	No se adhiere a los tejidos conectivos blandos

Cuando las partículas se implantan en el hueso para llenar un defecto óseo, los vidrios bioactivos de clase A producen hueso en todo el conjunto de partículas. Este comportamiento se denomina osteoproducción, definido por Wilson como "El proceso mediante el cual una superficie bioactiva es colonizada por células madre osteogénicas libres en el entorno del defecto óseo como resultado de una intervención quirúrgica" (Cao & Hench, 1996). Un material bioactivo de clase A exhibe osteoproducción y osteoconducción. La osteoconducción se define como "El proceso de migración ósea a lo largo de una superficie biocompatible" (Akademi, 1969).

Un material con bioactividad de clase B, como la HA sintética, exhibe osteoconducción pero no exhibe osteoproducción. Por lo tanto, un material bioactivo de Clase B conduce a un enlace muy lento con el hueso y una proliferación lenta e incompleta del hueso a través de un conjunto de partículas.

Las composiciones del biovidrio clase A se comparan con el biovidrio clase B en la Tabla 2.10 (Greenspan, 1999).

Tabla 2.10 Clasificación de vidrio bioactivo en función de la composición (Greenspan, 1999).

Compuesto	Bioactividad de clase "A" (% peso)	Bioactividad de clase "B" (% peso)
SiO₂	42-50	52-58
Na₂O	14-28	3-20
CaO	12-26	8-20
P₂O₅	3-9	3-12
Al₂O₃	0-1	0-3
MgO	0-3	0-12
K₂O	0-6	0-12
CaF₂	0-12	0-18

2.8 Compositos

Un composito consiste en dos o más constituyentes químicamente distintos que tienen una interfaz distinta, que los separa como partícula de refuerzo y matriz. Además, tiene una combinación única de propiedades que son notablemente diferentes de las propiedades de los constituyentes (Kar, 2016). A diferencia de las aleaciones metálicas, cada componente del composito conserva sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. En los compositos bicomponentes habituales, un material está presente en forma continua o discontinua (como filamento o partículas) y se llama refuerzo, el otro material siempre está presente en una fase continua y se llama matriz. Este último da forma al elemento final y transfiere parte de las cargas mecánicas al refuerzo. Algunas de las principales ventajas mecánicas de los compositos son su alta resistencia y rigidez específicas, combinadas con baja

densidad, en comparación con los materiales solos, lo que permite una reducción de peso en piezas terminadas (Affatato et al., 2015).

Los polímeros biocompatibles se han utilizado principalmente como matriz para compositos asociados con rellenos cerámicos en ingeniería de tejidos. Aunque las cerámicas son generalmente rígidas y frágiles, se sabe que los polímeros son flexibles y presentan baja resistencia mecánica y rigidez. Las resinas más usadas son los polímeros termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos tienen una buena biocompatibilidad debido a un buen enlace intermolecular, que se puede aumentar mediante la reticulación. La polisulfona (PSU) (Wenz et al., 1990), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), la poli(aril éter cetona) (PAEK) (Kurtz & Devine, 2007), la polieterimida (PEI) (Peluso et al., 1994) y el polietileno (PE) (Plumlee & Schwartz, 2009) tienen buenas propiedades mecánicas, baja absorción de agua y pueden esterilizarse debido a su resistencia química. Los polímeros termoestables, como el poliuretano, permiten productos más sofisticados debido a la menor viscosidad durante su fabricación (Costa et al., 2019).

2.9 Polímeros reforzados con hidroxiapatita o bioglass

El hueso es un composito natural que consta de componentes orgánicos que dan flexibilidad y un componente mineral inorgánico que proporciona resistencia y tenacidad, debido a estas características del hueso, recientemente se han generado materiales compuestos acoplando las propiedades de polímeros (HDPE y UHMWPE) con HA y BG, a fin de generar materiales con propiedades nuevas y sinérgicas que pueden ser utilizados para diseñar prótesis. Ejemplo de esto son los siguientes trabajos realizados.

El composito denominado HAPEX[®] fue desarrollado por (Wang, M., Ladizesky, N. H., Tanner, K. E., Ward, I. M., & Bonfield, 2000), el cual es HDPE reforzado con HA para aplicaciones de implantes esqueléticos con carga. En el HAPEX[®], la HA puede ser incorporada en el polietileno en un proceso de extrusión hidrostática a diferentes relaciones de extrusión después de un proceso de moldeo por compresión. La cantidad de reforzamiento (40% volumen de HA) produce un composito con

propiedades mecánicas que están dentro de los límites del hueso cortical humano junto con una ductilidad significativamente mejorada.

Por otro lado, (Q. Wang et al., 2009) obtuvieron composites de UHMWPE reforzados con hidroxiapatita de hueso bovino (BHA) con diferentes proporciones (10, 20, 30 y 40% en peso), fueron preparados mediante prensado térmico. Se utilizó un simulador de desgaste de articulación de cadera para investigar el comportamiento biotribológico de las copas acetabulares compuestas de UHMWPE/BHA contra cabezas femorales de una aleación CoCrMo con lubricación sinovial bovina a 37 ± 1 °C. Se descubrió que la adición de polvo de BHA al UHMWPE puede mejorar la dureza y el módulo de fluencia de los composites de UHMWPE/BHA y disminuir sus tasas de desgaste con la lubricación del líquido sinovial bovino. En el caso de la muestra cuyo contenido de partículas de relleno de BHA fue de 30% en peso, los composites de UHMWPE/BHA demostraron un buen diseño de las propiedades superficiales y biotribológicas.

Recientemente (Jeyachandran et al., 2020) desarrollaron composites de HDPE reforzado con BG para implantes ortopédicos. El BG (5, 10 y 20% en peso) se fundió con HDPE y posteriormente se extruyó para la fabricación de filamentos fundidos (FFF). Las pruebas de tracción de los filamentos fabricados revelan que son lo suficientemente rígidos como para resistir las fuerzas ejercidas durante el proceso de impresión. El módulo de tracción, flexión y compresión de las piezas de HDPE/BG impresas con FFF aumenta con la adición de relleno. La adición de BG a la matriz de HDPE mejora la resistencia a la flexión y a la compresión. Además, el comportamiento a la tracción y a la flexión de las impresiones FFF es comparable al de las piezas moldeadas por inyección.

CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La presencia de policaprolactona (PCL), debido a su composición química y naturaleza semicristalina, en mezclas de polietilenos (HDPE y UHMWPE) con cargas cerámicas (Hidroxiapatita o Bioglass), modificará las propiedades térmicas y mecánicas de dichos compositos poliméricos y promoverá el reforzamiento mecánico de éstos.

3.2 Objetivo General

Evaluar el efecto de la carga mineral (Hidroxiapatita o Bioglass® 45S5) en matrices poliméricas de policaprolactona con polietileno de ultra alto peso molecular y polietileno de alta densidad, y evaluar el efecto en sus propiedades mecánicas y térmicas.

3.3 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar Bioglass® 45S5 por el método sol-gel utilizando como catalizador ácido nítrico.
- 2) Determinar las propiedades estructurales, morfológicas y texturales del BG.
- 3) Analizar los polvos de BG obtenidos de la síntesis para determinar su composición química.
- 4) Establecer un protocolo para obtener compositos poliméricos con base en UHMWPE, HDPE, PEG y PCL, utilizando diferentes concentraciones de carga de HA y BG, mediante extrusión.
- 5) Determinar cuál es la influencia de la incorporación de diferentes porcentajes en peso de HA o BG en la mezcla UHMWPE/HDPE/PCL en las propiedades estructurales, morfológicas y térmicas de los compositos obtenidos.
- 6) Analizar el comportamiento mecánico de los compositos con HA y BG a una temperatura de 37 °C.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la lista de reactivos utilizados durante el desarrollo experimental del proyecto. Se describe la síntesis detallada del Bioglass® 45S5 obtenido por el método sol-gel utilizando como catalizador ácido nítrico. Así mismo se explica el procedimiento para obtener composites poliméricos con base en UHMWPE, HDPE y PCL utilizando diferentes concentraciones de carga, HA ó BG. Finalmente, se hace una introducción de los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas y las generalidades de las metodologías usadas en cada técnica.

4.1 Reactivos

Tabla 4.1 Reactivos utilizados en el proyecto de investigación.

Reactivo	Fórmula Empírica	Peso Molecular (g/mol)	Proveedor
Ácido nítrico al 70 % A.C.S.	HNO ₃	63.01	Fermont
Tetraetoxisilano ≥99.0% (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208.33	Sigma-Aldrich
Fosfato de trietilo (TEP) ≥99.8%	(C ₂ H ₅ O) ₃ PO	182.15	Sigma-Aldrich
Nitrato de calcio tetrahidratado 99.5% A.C.S.	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236.15	Fermont
Nitrato de sodio 99.3% A.C.S.	NaNO ₃	84.99	Fermont
Policaprolactona	(C ₆ H ₁₀ O ₂) _n	Mn = 80 000	Sigma-Aldrich

Polietileno de ultra alto peso molecular	$H(CH_2CH_2)_nH$	$M_w = 3\ 000\ 000-6\ 000\ 000\ g\ mol^{-1}$	Sigma-Aldrich
Polietileno de alta densidad	$H(CH_2CH_2)_nH$	copolímero con alto peso molecular	BRASKEM
Poli (etilen glicol) (PEG) 400	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	$M_n = 400$	Sigma-Aldrich
Hidroxiapatita	$Ca_5(OH)(PO_4)_3$	502.31	Sigma-Aldrich

Todos los reactivos se utilizaron tal cual se recibieron; es decir, no fueron purificados o tratados de forma alguna previo a su uso.

4.2 Síntesis del Bioglass® 45S5

La síntesis del Bioglass® 45S5 (BG) se llevó a cabo por el método sol-gel reportado por Chen (Q. Z. Chen et al., 2010). Así, para obtener 20 g de BG, se mezclaron 34.0 mL de TEOS, 3.1 mL de TEP, 13.9 g de nitrato de sodio ($NaNO_3$) y 21.0 g de nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$). Para lograr un sol claro, la relación molar entre el agua y los cuatro precursores químicos se estableció en 10. Para comenzar con la hidrólisis del TEOS, se adicionaron 76 mL de la solución de HNO_3 (0.1 M). Cada sustancia química se añadió de forma razonablemente lenta a la solución acuosa de HNO_3 a temperatura ambiente. Cada compuesto en la secuencia se añadió sólo cuando la solución anterior se volvió transparente, y luego se agitó durante 1 h. El sol obtenido se almacenó a temperatura ambiente durante 7 días en un molde de politetrafluoroetileno. El gel formado después de los 7 días se secó a 60 y 200 °C durante 72 y 40 h respectivamente, el gel se estabilizó a 600 °C durante 5 h y se sinterizó a 1000 °C durante 2 h. La Figura 4.1 describe el procedimiento para la preparación del sol-gel con HNO_3 .

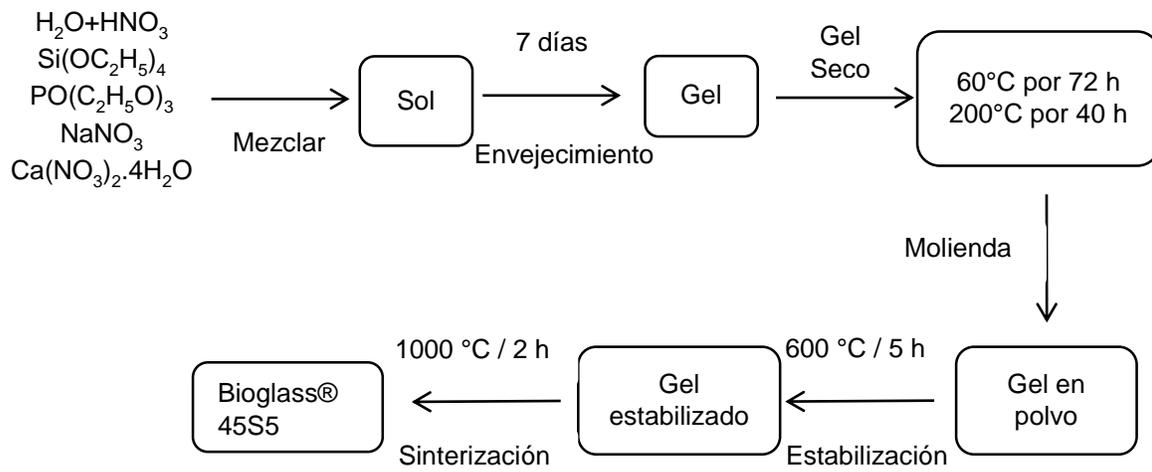


Figura 4.1 Diagrama de la síntesis del Bioglass® 45S5 por el método sol-gel con ácido nítrico.

Se determinaron las condiciones experimentales óptimas para la síntesis del BG. Por lo que se hicieron 6 síntesis para conseguir la cantidad necesaria requerida. Su designación fue S3, S4, S5, S6, S7 y S8.

4.3 Preparación de los compositos

Para la obtención de los compositos poliméricos con diferentes cantidades de HA y BG, se decidió utilizar un diseño de experimentos (DOE) factorial de tres niveles; así, se escogieron tres factores a evaluar: relación polietilenos (UHMWPE/HDPE), concentración de PCL en la mezcla total y concentración de BG o HA en la mezcla total. Para el DOE se utilizó el programa Minitab14.

Se utilizaron las relaciones de UHMWPE/HDPE (10/90, 20/80 y 30/70) como referencia. Los parámetros y niveles se definen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Diseño de experimentos para los compositos.

Factores	Niveles		
Relación UHMWPE/HDPE	10/90	20/80	30/70
Concentración de PCL en la mezcla total	5%	7.5%	10%
Concentración de BG o HA en la mezcla total	1.3%	3.1%	5%

Las mezclas resultantes para los compositos reforzados con HA en este diseño experimental fueron 15 mezclas, de modo similar; se obtuvieron para los compositos reforzados con BG. Los detalles de las formulaciones de los compositos poliméricos y su identificación se presentan en la Tabla 4.3 y en la Tabla 4.4.

Tabla 4.3 Formulaciones de los compositos poliméricos reforzados con HA.

Hidroxiapatita (% peso de la mezcla total)	Relación en peso UHMWPE:HDPE	PCL (% peso de la mezcla total)	Identificación de la Muestra
3.1	10-90	5	U10H90C5HA3.1
1.3	20-80	5	U20H80C5HA1.3
5.0	20-80	5	U20H80C5HA5
3.1	30-70	5	U30H70C5HA3.1
1.3	10-90	7.5	U10H90C7.5HA1.3
5.0	10-90	7.5	U10H90C7.5HA5
3.1	20-80	7.5	U20H80C7.5HA3.1
3.1	20-80	7.5	U20H80C7.5HA3.1
3.1	20-80	7.5	U20H80C7.5HA3.1
1.3	30-70	7.5	U30H70C7.5HA1.3
5.0	30-70	7.5	U30H70C7.5HA5
3.1	10-90	10	U10H90C10HA3.1
1.3	20-80	10	U20H80C10HA1.3
5.0	20-80	10	U20H80C10HA5
3.1	30-70	10	U3070C10HA3.1

Tabla 4.4 Formulaciones de los compositos poliméricos reforzados con BG.

Bioglass (% peso de la mezcla total)	Relacion en peso UHMWPE:HDPE	PCL (% peso de la mezcla total)	Identificación de la Muestra
3.1	10-90	5	U10H90C5BG3.1
1.3	20-80	5	U20H80C5BG1.3
5.0	20-80	5	U20H80C5BG5
3.1	30-70	5	U30H70C5BG3.1
1.3	10-90	7.5	U10H90C7.5BG1.3
5.0	10-90	7.5	U10H90C7.5BG5
3.1	20-80	7.5	U20H80C7.5BG3.1
3.1	20-80	7.5	U20H80C7.5BG3.1
3.1	20-80	7.5	U20H80C7.5BG3.1
1.3	30-70	7.5	U30H70C7.5BG1.3
5.0	30-70	7.5	U30H70C7.5BG5
3.1	10-90	10	U10H90C10BG3.1
1.3	20-80	10	U20H80C10BG1.3
5.0	20-80	10	U20H80C10BG5
3.1	30-70	10	U3070C10BG3.1

Los compositos se obtuvieron mezclando HDPE, UHMWPE, PEG y PCL reforzados con HA o BG, en diferentes proporciones en peso, en una extrusora de doble husillo marca Maris modelo TM 20 HT, para obtener 200 g totales de la mezcla. El perfil de temperatura de la extrusora se estableció en 190 °C, 200 °C y 190 °C en la zona de alimentación, mezclado y salida, respectivamente; la velocidad de rotación de los husillos fue de 125 rpm. Los filamentos de polímero obtenidos a partir de la extrusión se cortaron posteriormente en una peletizadora y los pellets obtenidos se almacenaron para su posterior caracterización.

4.4 Técnicas de caracterización

En esta sección se describen brevemente los principios de las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de este trabajo y el método experimental utilizado.

4.4.1 Difracción de rayos X

Procedimiento experimental: Los patrones de difracción de rayos X del Bioglass sintetizado, de la Hidroxiapatita y de los compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con HA o BG se obtuvieron mediante el Difractómetro de Rayos-X de la marca RIGAKU y modelo SmartLab (Figura 4.2), que utiliza una fuente de radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, con una longitud de onda de 1.54 \AA , un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 44 mA en un intervalo de medición de 2θ entre 10 y 90° . Con el propósito de identificar las fases presentes en el Bioglass, se usó el programa PowderCell 2.4 (Kraus & Nolze, 2000), que permite realizar refinamientos Rietveld a partir de patrones de difracción y datos cristalográficos de las fases que coexisten en las muestras.



Figura 4.2 Difractómetro de Rayos-X de la marca RIGAKU y modelo SmartLab.

4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Procedimiento experimental: Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizó el análisis morfológico y el análisis de composición química elemental de la HA y el BG. La caracterización de los materiales se realizó en el equipo FEI modelo FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 (Figura 4.3) con una resolución nominal de 0.9 nm , en condiciones de alto vacío. La HA y el BG fueron suspendidos en alcohol isopropílico y se sonicaron durante 15 min. , después se tomó una muestra de la solución y se colocó directamente sobre el pin y se dejó secar el alcohol isopropílico. También se realizó el análisis morfológico y el análisis de composición química elemental de los compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con HA

o BG. La caracterización de los materiales se realizó en el equipo FEI modelo ESEM QUANTA FEG-250 con una resolución nominal de 3.0 nm, en condiciones de bajo vacío con presión de trabajo 80 Pa, y voltaje de 8 KVe. Las muestras fueron montadas directamente sobre una cinta adhesiva de carbono en un porta muestra de aluminio (pin) para su análisis y recubiertas con material altamente conductor (Oro), con la finalidad de evitar la acumulación de carga que desvíe el haz electrónico y pueda distorsionar la imagen.



Figura 4.3 FEI modelo FIB Dual Beam Helios Nanolab 600.

4.4.3 Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier

Procedimiento experimental: La identificación de las especies químicas presentes en el BG sintetizado, en la Hidroxiapatita y en los composites de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con HA o BG se realizó mediante el Espectrómetro FT-IR de la marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 (Figura 4.4), en la modalidad de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente en el intervalo de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , lo que corresponde a la región del infrarrojo medio, se utilizaron 64 scans para cada muestra con una resolución de 4 cm^{-1} .



Figura 4.4 Espectrómetro FT-IR de la marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10.

4.4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Procedimiento experimental: Para realizar el análisis de estabilidad térmica del HDPE, UHMWPE y PCL se utilizó una Termobalanza de la marca TA Instrument modelo Q500 (Figura 4.5). Se utilizaron muestras con un peso entre 11 y 17 mg. Las muestras se sometieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura comprendido de 30 hasta 600 °C, en atmosfera inerte, utilizando nitrógeno con un flujo de 60 mL/min.



Figura 4.5 Termobalanza de la marca TA Instrument modelo Q500.

4.4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la técnica experimental de calorimetría diferencial de barrido se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente

vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico (desprende calor) o endotérmico (absorbe calor), el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas (SURINACH et al., 1992). En los termogramas de DSC el eje de las abscisas representa la temperatura del sistema, que se va modificando y el eje de las ordenadas representa el flujo de calor por unidad de tiempo (Figura 4.6). Los picos positivos se deben a fenómenos endotérmicos y los negativos a procesos exotérmicos.

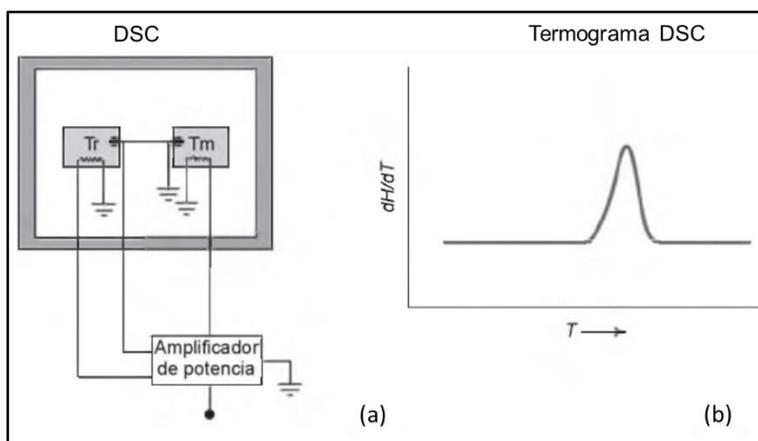


Figura 4.6 (a) Diagrama de la técnica DSC, temperatura de la referencia (T_r) y temperatura de la muestra (T_m); (b) Termograma DSC (Goberna & Faraldos, 2011).

Con los gráficos que surgen de la técnica de DSC, se pueden obtener datos adicionales a las temperaturas características del polímero, por ejemplo, el porcentaje de cristalinidad del mismo. El cociente de la entalpia de fusión del polímero (ΔH_m) y la entalpia del material totalmente cristalino (ΔH°_m), es la fracción del polímero que es cristalino y multiplicando por cien se obtiene el porcentaje de cristalinidad.

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \quad (4.1)$$

$$\% \text{ de cristalinidad} = (x_c)(100) \quad (4.2)$$

Procedimiento experimental: Las propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y temperatura de cristalización) de las mezclas de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y de los composites de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con HA o BG fueron determinadas por medio de un calorímetro diferencial de barrido TA Instrument modelo DSC Q2000 con un sistema de enfriamiento a base de nitrógeno. Se utilizaron muestras de 10 ± 1 mg las cuales fueron colocadas en el porta-muestras de aluminio. Las muestras se enfriaron hasta -70 °C, después las muestras se calentaron a 20 °C/min hasta 250 °C, siendo el propósito borrar la historia térmica de las muestras. Posteriormente, se realizó el enfriamiento hasta los -70 °C, para continuar con el calentamiento de las muestras a 10 °C/min hasta los 250 °C.

4.4.6 Índice de Fluidez (MFI)

El principio básico empleado en la prueba del índice de flujo de fusión (MFI) según cualquiera de los estándares es el de determinar la velocidad de flujo del polímero fundido a través de un plastómetro de extrusión estrechamente definido cuyas partes importantes se muestran en la Figura 4.7. El cilindro es de acero endurecido y está equipado con calentadores controlados para operar a la temperatura requerida con una precisión de ± 0.5 °C. El pistón está hecho de acero y el diámetro de su cabeza es 0.075 ± 0.015 mm menos que el diámetro interno del cilindro, que es de 9.5 mm. El capilar (matriz) tiene un diámetro interno de 2.095 ± 0.005 mm o $1.180 \text{ mm} \pm 0.005$ mm (según el procedimiento utilizado) y es de acero templado. Todas las superficies del equipo que entran en contacto con el polímero fundido están altamente pulidas (Shenoy & Saini, 1986).

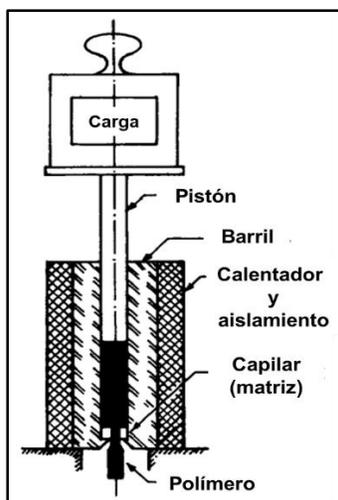


Figura 4.7 Diagrama esquemático del plastómetro que muestra una vista en sección transversal de las partes importantes.

El índice de fluidez (MFI) se define básicamente como el peso del polímero (g) extruido en 10 min a través de un capilar de un diámetro y una longitud específica por una presión aplicada a través de una carga en condiciones de temperatura prescritas. ASTM D1238 especifica los detalles de las condiciones de prueba para los polímeros de uso común. Las condiciones de prueba incluyen temperaturas entre 125 y 300 °C y diferentes cargas aplicadas de 0.325 a 21.6 kg dando presiones de 0.46 a 30.4 kg/cm². Las especificaciones se han seleccionado de manera que proporcionen valores de MFI entre 0.15 y 25 para obtener resultados confiables (Shenoy & Saini, 1986).

Procedimiento experimental: El análisis del índice de fluidez de las mezclas de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y de los composites de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con HA o BG, se realizó mediante el Plastómetro de la marca Dynisco y modelo LMI según la norma ASTM D1238 (Procedimiento A). Para ello, primero se adicionaron 4 g del composite en un cilindro a una temperatura de 190 °C. A continuación, se aplicó un peso de 5 Kg a la parte superior del pistón para impulsar la fusión a través de una matriz capilar al final del cilindro (dado con un capilar de 2.095 mm de diámetro).

4.4.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica de análisis térmico que mide las propiedades de los materiales a medida que se deforman bajo un esfuerzo periódico. Específicamente, en DMA se aplica un esfuerzo sinusoidal variable y se mide la deformación sinusoidal resultante. Si el material que se está evaluando es puramente elástico, la diferencia de fase entre las ondas sinusoidales de esfuerzo y deformación es 0° (es decir, están en fase). Si el material es puramente viscoso, la diferencia de fase es de 90° . Sin embargo, la mayoría de los materiales del mundo real, incluidos los polímeros, son viscoelásticos y presentan una diferencia de fase entre esos extremos. Esta diferencia de fase, junto con las amplitudes de las ondas de esfuerzo y deformación, se utiliza para determinar una variedad de parámetros fundamentales del material, incluido el módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E''), módulo complejo (E^*), $\tan \delta$, viscosidad compleja y dinámica, resistencia al impacto, temperatura de transición vítrea, fluencia, módulo de Young y curvas esfuerzo-deformación (Norder, 1998). El diagrama de la Figura 4.8 muestra la relación entre varios de estos parámetros.

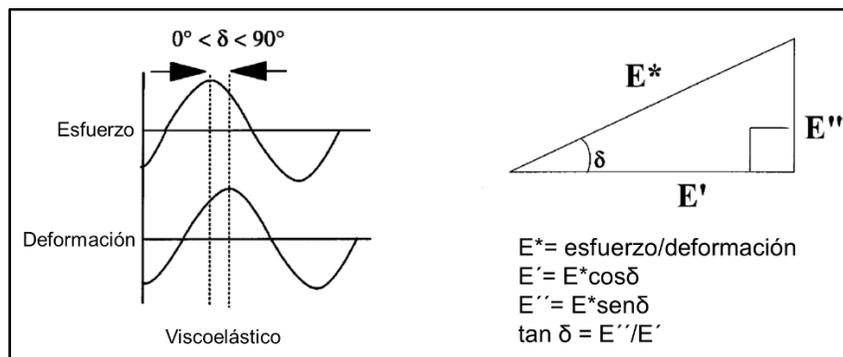


Figura 4.8 Viscoelasticidad y módulo complejo (Norder, 1998).

La mayoría de las mediciones de DMA se realizan utilizando una frecuencia única y una amplitud de deformación (deformación) constante mientras se varía la temperatura. Las mediciones, en las que se varía la amplitud de la deformación o en las que se utilizan múltiples frecuencias, proporcionan más información.

El analizador dinámico mecánico está formado por cinco componentes fundamentales (ver Figura 4.9). Esos componentes son el motor de accionamiento (que suministra la fuerza de deformación sinusoidal al material de muestra), el sistema de guía y soporte del eje de accionamiento (que transfiere la fuerza del motor de accionamiento a las mordazas que sujetan la muestra), el detector de desplazamiento de alta sensibilidad (que mide la deformación de la muestra que se produce bajo la fuerza aplicada), el sistema de control de temperatura (horno) y las mordazas de la muestra (Norder, 1998).

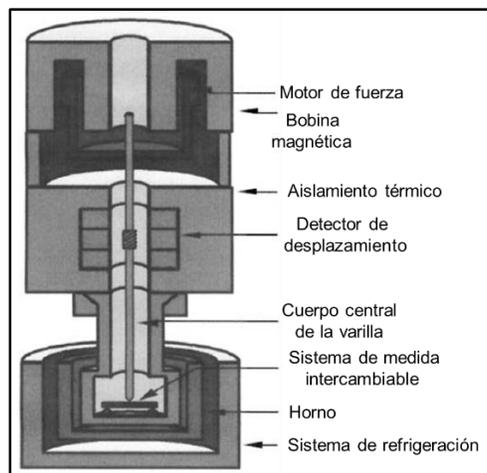


Figura 4.9 Partes principales del cuerpo central de un DMA (Menard, 1999).

Procedimiento experimental: Las propiedades mecánicas (módulo de Young, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura) de los composites de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con HA o BG se evaluaron mediante un reómetro de la marca TA Instruments modelo Q800 en el modo fuerza controlada a una temperatura de 37 °C con una isoterma de 5 min y con una rampa de fuerza de 3 a 15 N/min. Las muestras se evaluaron mediante probetas con dimensiones de 20 X 6 X 0.25 mm obtenidas mediante una prensa hidráulica marca MTI Corporation modelo EQ-HP-88V.

4.4.8 Espectrometría de Emisión por Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente

Procedimiento experimental: Para determinar la composición química de los polvos de BG sintetizados se utilizó un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) como fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES, marca Varian modelo 730-ES (Figura 4.10). En particular, el procedimiento consistió en pesar determinada cantidad de muestra en un tubo de centrífuga de 50 mL, se le añadió cierta cantidad de mililitros de HNO_3 y HCl , después se colocó en baño maría y se dejó reaccionar por determinado tiempo, posteriormente se añadió cierta cantidad de mililitros de HF y se dejó reaccionar por determinado tiempo, finalmente se retiró del baño maría, se dejó enfriar y se aforo con agua desionizada. Posteriormente una alícuota de la muestra se llevó a análisis químico por ICP-OES.



Figura 4.10 Equipo de ICP-OES, marca Varian modelo 730-ES.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas en el capítulo 4. En la primera sección se muestran y discuten los resultados sobre las propiedades estructurales, físico-químicas y composición química del Bioglass sintetizado. En la segunda sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los polímeros (HDPE, UHMWPE y PCL) y de las mezclas de polietilenos (UHMWPE/HDPE). En la tercera sección se describen y discuten los resultados sobre las propiedades estructurales, físico-químicas, térmicas y mecánicas de los diferentes compositos reforzados con Bioglass. Finalmente, en la última sección se describen y discuten los resultados sobre las propiedades estructurales, físico-químicas, térmicas y mecánicas de los diferentes compositos reforzados con Hidroxiapatita.

5.1 Bioglass (BG)

5.1.1 Análisis estructural del BG

En la Figura 5.1, se presentan los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las 6 muestras de Bioglass sintetizadas (S3, S4, S5, S6, S7 y S8). Al compararlos se observa que los picos que aparecen en cada patrón son los mismos indicando que su composición de fases es similar. No obstante, se observan pequeñas diferencias existentes entre las intensidades de los picos característicos presentes.

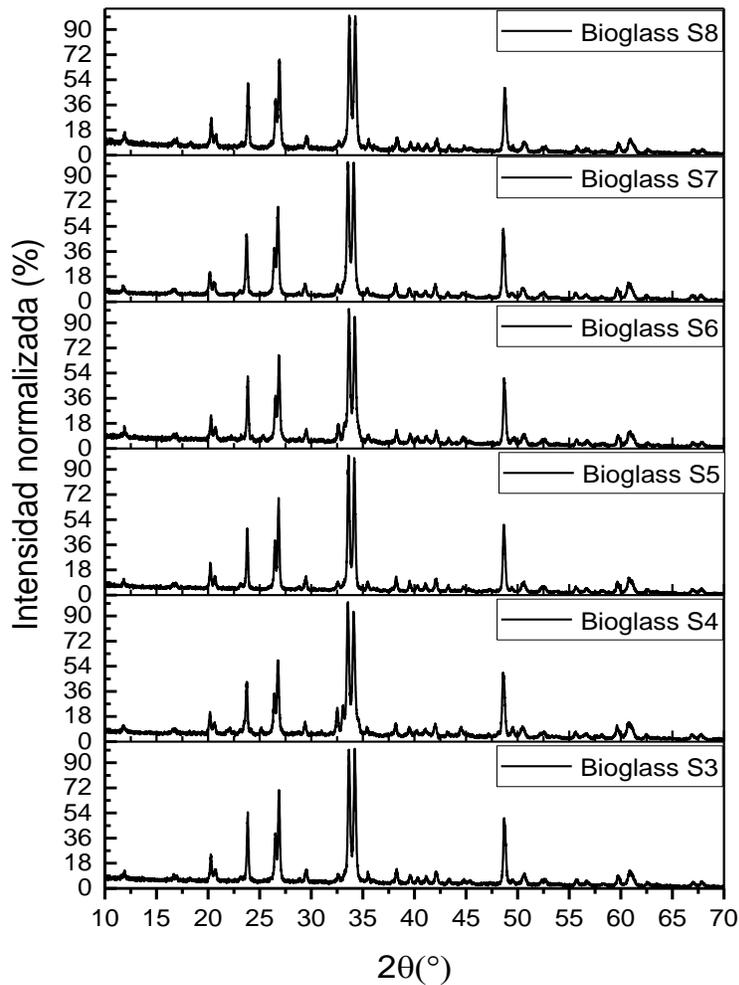


Figura 5.1 Comparación de difractogramas obtenidos para las 6 muestras sintetizadas de Bioglass (S3, S4, S5, S6, S7 y S8).

En la Tabla 5.1 se comparan las intensidades de los picos característicos presentes en las 6 síntesis de Bioglass (S3, S4, S5, S6, S7 y S8). Los resultados indican diferencias poco notorias en las intensidades de algunas reflexiones. En particular, las familias de planos (202), (211) y (220) de la muestra S3 presentan un aumento en la intensidad, mientras que las intensidades correspondientes a la muestra S4 disminuyen. Estas diferencias en intensidades revelan que las muestras S3 y S4 tienen diferente tamaño de partículas cristalinas.

Tabla 5.1 Intensidades de los picos característicos presentes en las 6 síntesis de Bioglass.

Angulo 2θ (°)	Plano (hkl)	Intensidad S3	Intensidad S4	Intensidad S5	Intensidad S6	Intensidad S7	Intensidad S8
20.32	003	24.33	21.37	23.18	23.88	21.22	26.96
23.87	202	54.64	42.73	47.84	51.72	48.35	51.67
26.92	211	70.50	58.30	69.53	66.89	68.04	68.61
33.68	024	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
34.27	220	100.00	93.16	98.24	94.43	99.75	99.77
48.78	404	50.34	49.51	50.51	50.48	52.42	48.33

La Figura 5.2 muestra el patrón de difracción del Bioglass S3, se seleccionó esta muestra para caracterizar más a detalle debido a que tiene picos bien definidos e intensos, típicos de partículas grandes y altamente cristalinas. Con el objetivo de identificar las fases presentes en el BG sintetizado, se realizó el refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X del Bioglass S3. El análisis reveló como fase cristalina primaria al $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, de acuerdo con la carta cristalográfica # 04-012-8759, también se observó la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, de acuerdo con la carta cristalográfica # 032-1053. No se observaron picos adicionales en el patrón de difracción de rayos X, por lo que esto corresponde a un patrón típico de BG (Boccaccini et al., 2007).

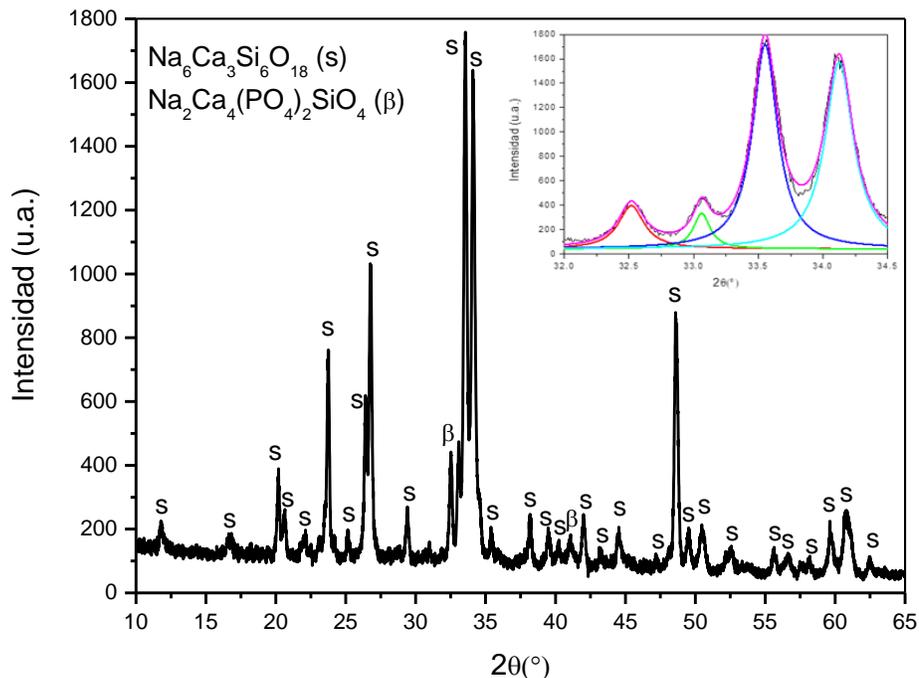


Figura 5.2 Difractograma de rayos-X del Bioglass S3. La grafica insertada muestra las deconvoluciones del patrón de difracción de rayos-X del Bioglass S3 en el intervalo de ángulos de 2θ de 32.0° a 34.5° .

En la Figura 5.2 (inserto) se muestra el resultado de las deconvoluciones del patrón de difracción de rayos-X del Bioglass S3 en ángulos de 2θ de 32.0° a 34.5° . El análisis reveló cómo algunos planos de la fase cristalina $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ se superponen con algunos planos de la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ del Bioglass S3. La superposición de estos planos causa el ensanchamiento de los picos que están en los ángulos de 2θ de 32.0° a 34.5° .

5.1.2 Análisis físico-químico del BG

La espectroscopia de infrarrojo fue utilizada para corroborar la descomposición del nitrato de calcio hidratado y del nitrato de sodio a 1000°C , y al mismo tiempo para verificar la obtención del BG. En la Figura 5.3 se muestran los espectros del nitrato

de calcio hidratado, nitrato de sodio y del Bioglass S3. Los espectros de infrarrojo obtenidos son similares a lo reportado por Chen y col. (Q. Z. Chen et al., 2010), con la diferencia de que se sólo se observa una banda asociada al fosfato cristalino a los 617 cm^{-1} , en tanto que la muestra obtenida por Chen mostró dos señales a 627 y 615 cm^{-1} .

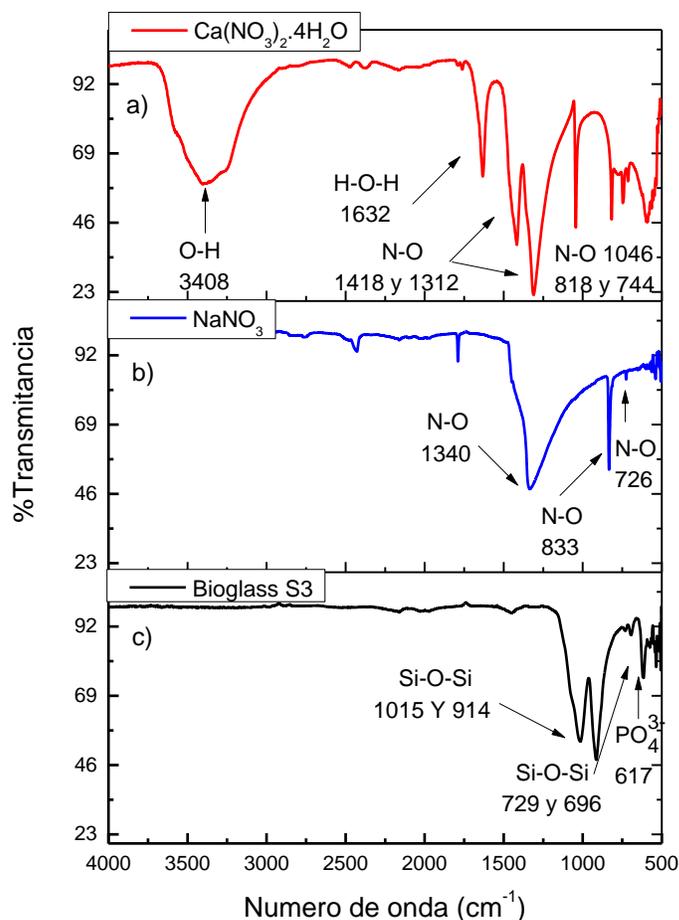


Figura 5.3 Espectros de infrarrojo del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 y del Bioglass S3 con un barrido de número de onda entre 4000 a 500 cm^{-1} .

En el caso del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Figura 5.3 a), el espectro muestra una banda ancha a 3408 cm^{-1} , que corresponde al modo de alargamiento del enlace O-H. En tanto que la banda a 1632 cm^{-1} se atribuye al modo de deformación del O-H del H_2O . También se observa la presencia de tres bandas a 1418 , 1312 y 1046 cm^{-1} , que

corresponden al modo de alargamiento del enlace N-O. Las dos bandas que aparecen en 818 y 744 cm^{-1} corresponden al modo de flexión del enlace N-O fuera de plano y en el plano, respectivamente.

En la Figura 5.3 b) se muestra el espectro del NaNO_3 . Se observa una banda intensa y ancha a 1340 cm^{-1} la cual se atribuye al modo de alargamiento del enlace N-O. Las dos bandas a 833 y 726 cm^{-1} corresponden al modo de flexión fuera de plano del enlace N-O (Smith, 1998) y (Badertscher, M., Bühlmann, P., & Pretsch, 2009).

En la Figura 5.3 c) se muestra el espectro del Bioglass S3, confirmándose la descomposición de los dos nitratos, ya que desaparecen las bandas de absorción de dichos grupos funcionales (1312-1418 cm^{-1}). La formación de las especies Si-O-Si y PO_4^{3-} se pueden atribuir a las fases cristalinas observadas en los resultados de difracción de rayos X. Adicionalmente, las dos bandas a 1015 y 914 cm^{-1} , corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico del enlace Si-O del grupo Si-O-Si, respectivamente. También se observan dos bandas a 729 y 696 cm^{-1} , que corresponden al alargamiento simétrico del Si-O-Si que bisecta el plano de los tetraedros de SO_4^{4-} de la estructura cristalina del silicato debido al movimiento interno del oxígeno (Molster & Kemper, 2005) y (Huang, 1999); en tanto que la banda a 617 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión del PO_4^{3-} .

5.1.3 Análisis microscópico y químico elemental del BG

Se usó microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de indagar en la microestructura del BG sintetizado; con este fin, se tomaron imágenes del Bioglass S3 con el equipo descrito en la sección de metodología. En la Figura 5.4 a) se puede observar que el Bioglass S3 está constituido por partículas irregulares con diferentes longitudes, desde 0.24 hasta 261.06 micrómetros. La Figura 5.4 b) es un acercamiento de la imagen anterior, en ésta se observa que las partículas tienen una estructura porosa no uniforme. La Figura 5.4 c) es un acercamiento a mayor

escala y se pueden observar microesferas que se funden y forman huecos entre ellas. Esta morfología se considera adecuada para interactuar con polímeros ya que esto promovería el anclaje mecánico a las superficies poliméricas. Además, se obtuvo el espectro EDS que se muestra en la Figura 5.4 d) con el fin de determinar la composición química elemental del Bioglass S3. Los elementos encontrados fueron carbono (C), oxígeno (O), sodio (Na), silicio (Si), fósforo (P) y calcio (Ca) que corresponden a la composición química del BG.

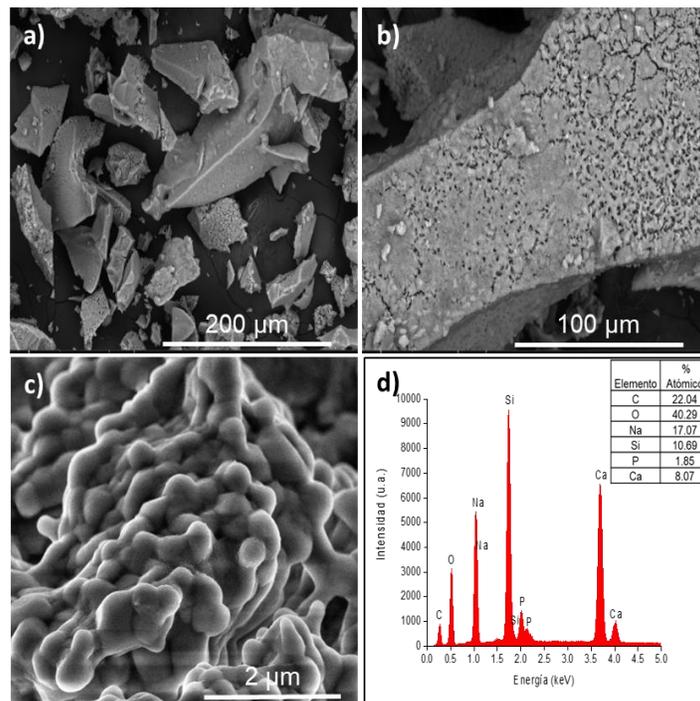


Figura 5.4 Micrografías SEM a diferentes magnificaciones y espectro EDS para el Bioglass S3. La tabla insertada tiene los porcentajes atómicos de los elementos presentes en el Bioglass S3.

Para el caso de las síntesis de Bioglass (S4, S5, S6, S7 y S8) se observó una microestructura similar, las micrografías obtenidas mediante el equipo FEI modelo ESEM QUANTA FEG-250 se muestran en el anexo A.

5.1.4 Análisis químico cuantitativo del BG

Todos los biovidrios (Bioglass) producidos en este trabajo de tesis fueron formulados teniendo como base la composición del Bioglass® 45S5 (45% SiO₂, 24.5% Na₂O, 24.5% CaO y 6% P₂O₅ (% peso). Se utilizó el software GlassPanacea con la finalidad de corroborar la formulación del BG, así como la precisión en el cálculo de las proporciones relativas de los reactivos químicos empleados en la síntesis. Los cálculos realizados en el software GlassPanacea se presenta en el anexo B.

La composición química del BG se determinó mediante ICP-OES, como se describió en la sección 4. Los resultados de la composición química en bulto del BG sintetizado se muestran en la Tabla 5.2, junto con el porcentaje en peso esperado para un Bioglass de tipo B, de acuerdo con la clasificación reportada (Greenspan, 1999). El Bioglass tipo B corresponde a un compuesto con mayor contenido de SiO₂ (superior al 50%) respecto al Bioglass tipo A (contenido de SiO₂ entre 42 y 50% p/p), y que es capaz de crear enlaces con el hueso mediante el desarrollo de una capa superficial biológicamente activa de HA y CHA (Kokubo & Takadama, 2006).

Tabla 5.2 Análisis químico cuantitativo del Bioglass sintetizado.

Compuesto	Clasificación “B” bioactividad, % en peso	Composición determinada por ICP-OES, % en peso
SiO₂	52-58	57.07
Na₂O	3-20	9.42
CaO	8-20	19.75
P₂O₅	3-12	4.42
Al₂O₃	0-3	0.034

MgO	0-12	0.01
K₂O	0-12	0.24

A partir de los valores reportados en la Tabla 5.2, el BG sintetizado se puede considerar como bioactivo, lo cual es atractivo para obtener compositos que podrían ser usados para aplicaciones biomédicas ya que podrían promover la proliferación celular.

5.2 Caracterización de los polímeros (HDPE, UHMWPE y PCL)

5.2.1 Análisis físico-químico de los polímeros

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de cada uno de los polímeros (HDPE, UHMWPE y PCL), para comprender su estructura química y proporcionar información útil sobre su interacción en los compositos.

El HDPE y el UHMWPE tienen la misma estructura química y ramificación similar, debido a esto presentan espectros de infrarrojo con bandas análogas, además de que su principal diferencia es del peso molecular que es de varios órdenes. En la Figura 5.5 a) presenta el espectro del HDPE, se observan dos bandas intensas a 2915 y 2848 cm^{-1} que corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace C-H del grupo CH_2 , también se observa una banda que corresponde al modo de flexión en tijera del grupo CH_2 a 1472 cm^{-1} . Se presenta además una banda que corresponde al modo de balanceo del grupo CH_2 en el número de onda de 719 cm^{-1} (Smith, 1998).

En la Figura 5.5 b) se muestra el espectro de infrarrojo del UHMWPE y se observan las mismas bandas del modo de alargamiento asimétrico y simétrico del enlace C-H del grupo CH_2 presentes en el espectro de infrarrojo del HDPE. Además, se

presentas dos bandas, una banda a 1471 cm^{-1} que se atribuye al modo de flexión en tijera del grupo CH_2 y una banda a 717 cm^{-1} que se atribuye al modo de balanceo del grupo CH_2 (Smith, 1998). Como se puede apreciar, ambos espectros son prácticamente iguales y el pequeño desplazamiento observado en las bandas en 1471 y 717 cm^{-1} se podrían asociar a la diferencia de peso, ya que en el caso del UHMWPE el tamaño de las cadenas poliméricas incrementan los entrelazamientos entre éstas y por tanto su movilidad es reducida, lo cual impacta ligeramente las vibraciones de los enlaces referidos.

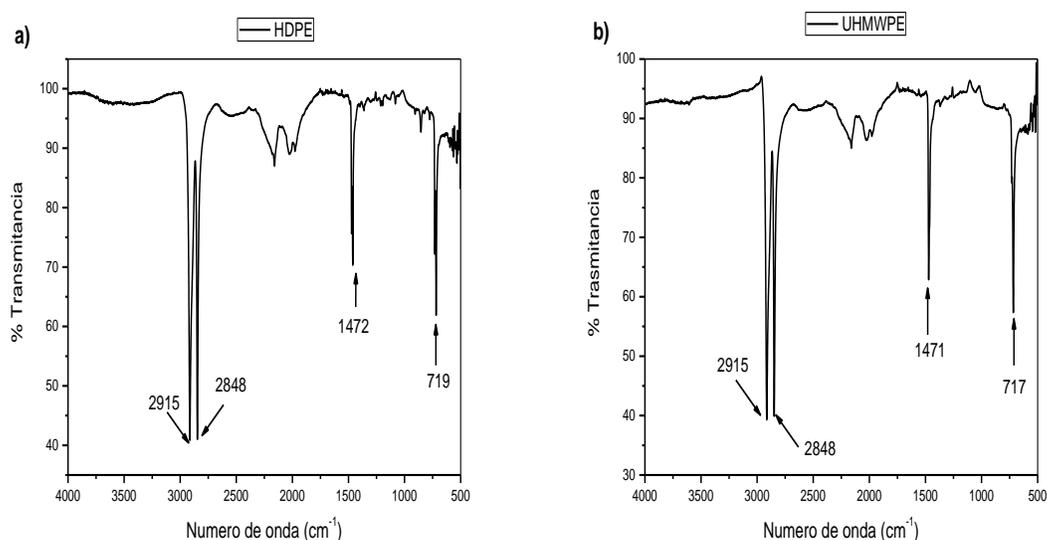


Figura 5.5 Espectros de infrarrojo del HDPE y del UHMWPE con un barrido de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1} .

En la Figura 5.6 se muestra el espectro del PCL, en éste se observan dos bandas a 2945 y 2869 cm^{-1} que corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace C-H del grupo CH_2 , además se observa una banda intensa a 1724 cm^{-1} asignada a las vibraciones de alargamiento $\text{C}=\text{O}$. Las bandas de balanceo del grupo CH_2 se observan a 1472 , 1419 , 1394 y 1362 cm^{-1} . La banda a 1293 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de alargamiento de C-O y C-C. Las bandas de absorción a 1240 y 1161 cm^{-1} corresponden al modo de alargamiento

asimétrico y simétrico del enlace C-O-C, respectivamente. (Elzein et al., 2004) y (Abdelrazek et al., 2016).

Dada la estructura química del PCL, que contiene 5 metilenos (-CH₂-), ocurrirá la interacción con los polietilenos, HDPE y UHMWPE, mediante atracciones tipo Van der Waals. Mientras que el grupo éster podrá interactuar con los rellenos cerámicos mediante interacciones electrostáticas.

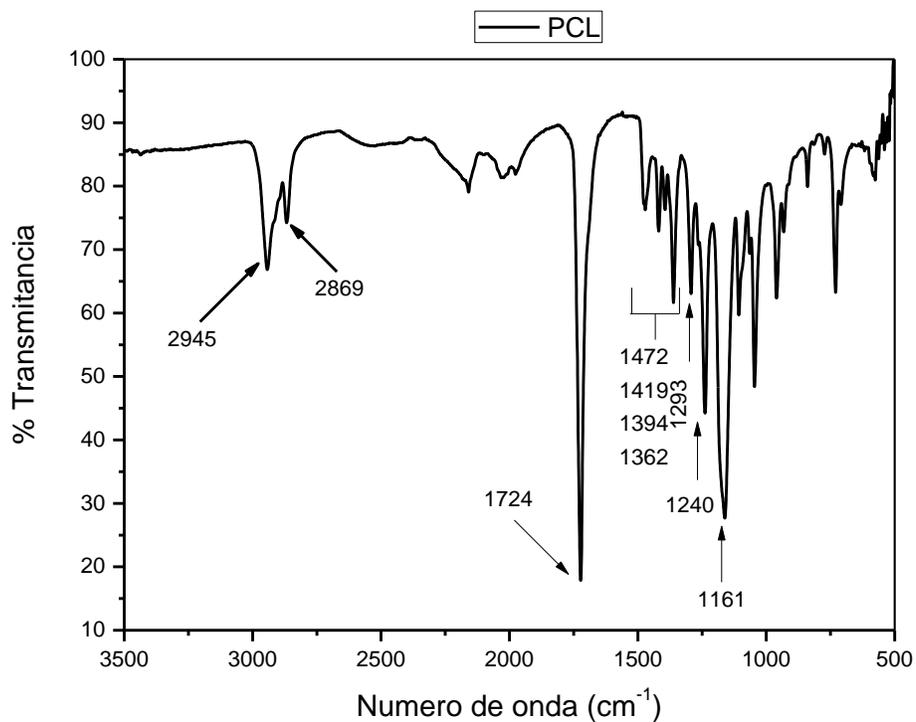


Figura 5.6 Espectro de infrarrojo del PCL con un barrido de número de onda entre 4000 y 500 cm⁻¹.

5.2.2 Análisis térmico de los polímeros

Para obtener los compositos poliméricos fue necesario determinar la temperatura adecuada para llevar a cabo la extrusión de la mezcla polimérica (HDPE, UHMWPE y PCL). Para ello, se realizó el análisis térmico de los polímeros.

En la Figura 5.7 se muestran los termogramas del HDPE, UHMWPE y PCL, obtenidos mediante TGA. En dichos termogramas se observa que la muestra de PCL inicia su pérdida de peso a los 340 °C y se degrada totalmente a los 449 °C, la muestra de HDPE inicia su pérdida de peso a los 374 °C y se degrada totalmente a los 476 °C y la muestra de UHMWPE inició su pérdida de peso a los 410 °C y se degradó totalmente a los 481 °C.

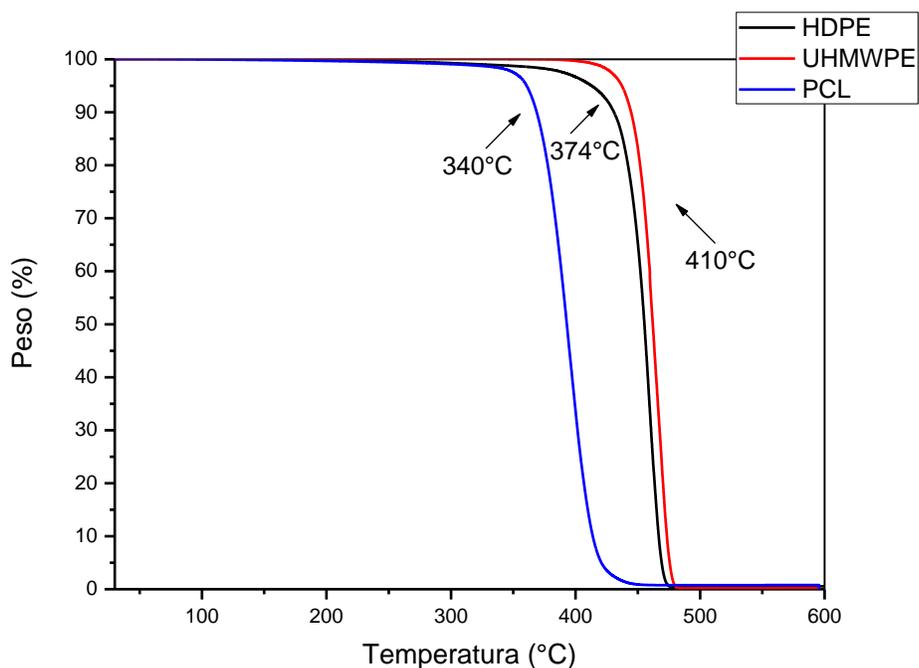


Figura 5.7 Curvas termogravimétricas del HDPE, UHMWPE y del PCL con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min de 30 a 600 °C.

Los termogramas anteriores nos indican que la temperatura máxima a la cual se podrán extruir las muestras debe ser 300 °C, considerando que la temperatura de la masa fundida suele estar por encima de la temperatura registrada por la extrusora, alrededor de 25 °C.

En la Figura 5.8 se muestran los termogramas obtenidos por DSC de los polímeros puros. Se observan que los tres polímeros tienen endotermas de fusión, las cuales se asocian a la cristalinidad de éstos. Los valores de las temperaturas de fusión son 56.3 °C para el PCL, 130.1°C para el HDPE y 132.6 °C para el UHMWPE.

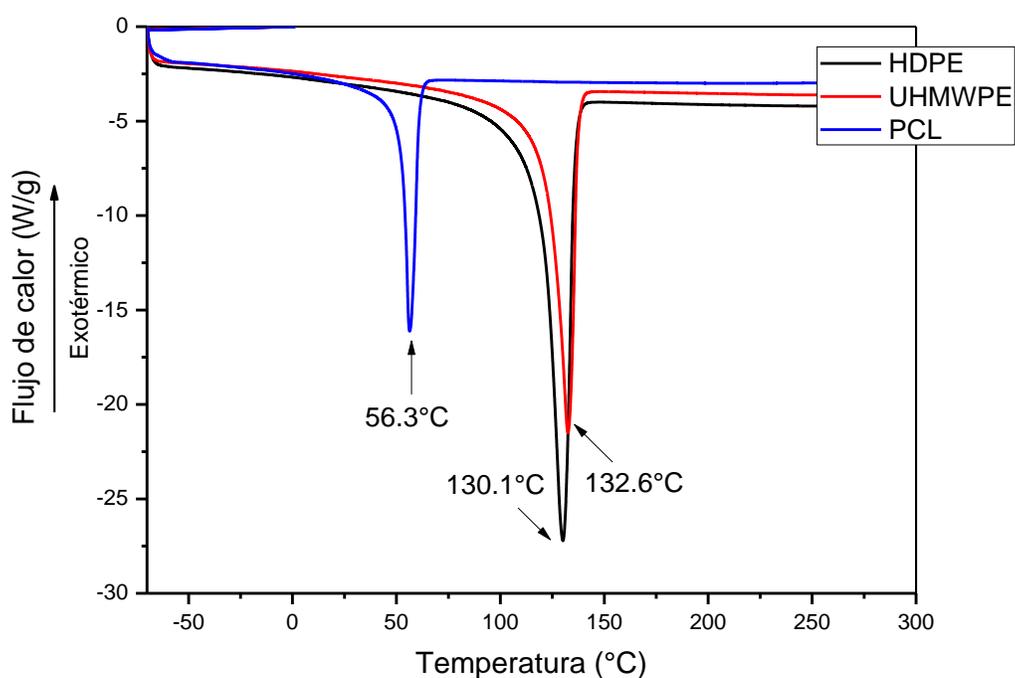


Figura 5.8 Endotermas de fusión del HDPE, UHMWPE y del PCL a 10 °C/min hasta 300 °C.

Por otro lado, el calor asociado a dicha fusión es diferente para cada una de las muestras. En el caso de los polietilenos, el calor de fusión es mayor para el HDPE que el del UHMWPE, lo cual prevé una mayor cristalinidad en el HDPE, lo cual se debe a un arreglo más regular (estructurado) de las cadenas poliméricas que tienen

mayor movilidad que las cadenas del UHMWPE, por la diferencia de pesos moleculares. Por otro lado, considerando como referencia la resistencia térmica (inicio de degradación) de 300 °C y dadas las temperaturas de fusión del HDPE, UHMWPE y PCL se eligió como temperatura máxima de extrusión 200 °C, ya que por debajo de esta temperatura las matrices poliméricas estarán en su estado fundido y se podrán procesar en la extrusora sin sufrir degradación térmica.

5.3 Caracterización de las mezclas de polietilenos (UHMWPE/HDPE)

5.3.1 Análisis de las mezclas de polietilenos mediante SEM

En la Figura 5.9 se muestran las imágenes obtenidas por SEM de las mezclas de polietileno, con las tres proporciones utilizadas (10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE). Se observa una morfología diferente cuando aumenta el contenido de UHMWPE, obteniendo una superficie porosa con patrones como de coral. Esta diferencia de morfología se puede atribuir a cierta incompatibilidad entre ambos polietilenos, especialmente con el 30% p/p de UHMWPE, que tiende a crear aglomeraciones y discontinuidades (poros) debido a la gran diferencia de peso molecular con el HDPE.

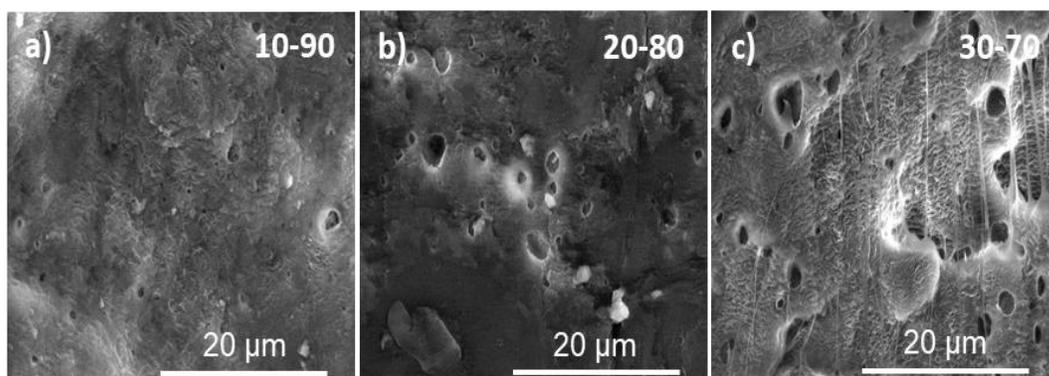


Figura 5.9 Micrografías SEM de las diferentes mezclas de polietileno a) 10-90 UHMWPE-HDPE a 5000x, b) 20-80 UHMWPE-HDPE a 5000x y c) 30-70 UHMWPE-HDPE a 5000x.

Para mejorar la procesabilidad del UHMWPE y la interacción entre ambos polietilenos se utilizó PEG debido a su baja viscosidad, propiedad lubricante y, como se mencionó, dada su estructura química tendrá cierta compatibilidad con estos polietilenos. Por lo anterior, el PEG estaría actuando como lubricante interno de los polietilenos al inducir el deslizamiento de las cadenas poliméricas. Lo anterior se debe a que el bajo peso molecular del PEG, aunado a su estado líquido, le facilita su difusión al interior de las matrices de los polietilenos, incrementando el volumen libre que facilita el movimiento de éstas; es decir, actúa como un plastificante.

La reducción de la viscosidad se atribuye a la alineación de las cadenas de PEG en las moléculas vecinas de las mezclas de polietilenos debido a las interacciones más fuertes entre las cadenas, lo que reduce el entrelazamiento de las cadenas además de que contribuye a la alineación de éstas. Al alinear la cadena de los polietilenos, se incrementa el movimiento de las cadenas poliméricas y, por tanto, se reduce la viscosidad en fundido (Ahmad et al., 2011).

5.3.2 Análisis térmico de las mezclas de polietilenos

En la Figura 5.10 se muestran los endotermas de fusión del HDPE y UHMWPE puros, así como los endotermas de fusión de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE. En estos resultados, las mezclas de polietileno muestran una sola endoterma de fusión (pico agudo), muy probablemente debido a una cocrystalización. El fenómeno de cocrystalización tiene lugar cuando parte del segmento de la cadena de un polímero se difunde y cristaliza en las lamelas del otro polímero. La cocrystalización también es posible porque los valores de la temperatura de fusión de los dos polietilenos son casi iguales, y esto permite que se produzca la formación de cristales al mismo tiempo (Lim et al., 2005). También se observa que la combinación de UHMWPE con la matriz de HDPE provocó el ensanchamiento de los endotermas de fusión, lo que indica la posibilidad de una distribución de tamaño de cristalito ligeramente más amplia.

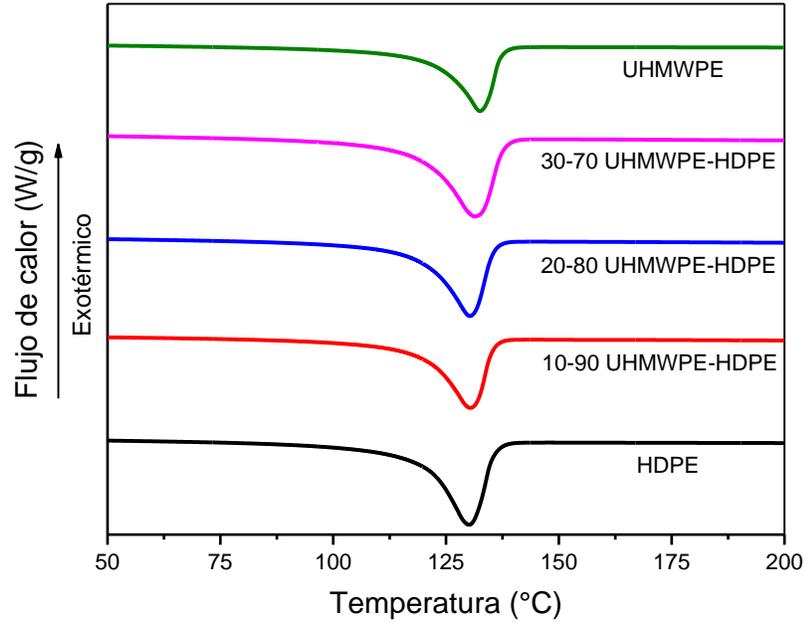


Figura 5.10 Endotermas de fusión del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.

La Tabla 5.3 muestra la temperatura de fusión (T_m), la entalpia de fusión (ΔH_m) y el porcentaje de cristalinidad del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE. El valor utilizado de la entalpia de fusión del polietileno totalmente cristalino (ΔH°_m) es de 293 J/g (Lim et al., 2006).

Tabla 5.3 Valores de T_m , ΔH_m y porcentaje de cristalinidad del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.

Muestra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	% Cristalinidad
HDPE	130.1	181.9	62.08
10-90 UHMWPE-HDPE	130.32	148.9	50.82
20-80 UHMWPE-HDPE	130.41	139.4	47.58
30-70 UHMWPE-HDPE	131.42	165.4	56.45
UHMWPE	132.6	125.6	42.87

De la Tabla 5.3, la entalpia de fusión para UHMWPE es menor en comparación con HDPE, esto se atribuye a las regiones amorfas y menor movilidad que permita la regularidad de las cadenas del UHMWPE, como consecuencia de la longitud de sus cadenas. Cuanto más larga es la cadena, más evidente es este fenómeno y, por tanto, disminuye la entalpia de fusión y el grado de cristalinidad en comparación con el HDPE. Esto está de acuerdo con la tendencia observada por Zhu y col. (Zhu et al., 1995). En la tabla también se puede observar que las mezclas de polietileno tienen un aumento en la temperatura de fusión respecto al polietileno de alta densidad, al aumentar el contenido de UHMWPE, esto es debido a que la temperatura de fusión del UHMWPE es más alta que la del HDPE. El peso molecular es la principal razón de las diferencias entre estos polímeros. El UHMWPE con un peso molecular $3 \times 10^6 - 6 \times 10^6$ g/mol es notoriamente mayor que el del HDPE. Por lo tanto, con su estructura cristalina y la longitud de sus cadenas poliméricas que generan una gran cantidad de entrelazamientos entre ellas, se necesita más energía para destruir la estructura supermolecular intrincada del UHMWPE.

5.3.3 Análisis del Índice de Fluidéz de las mezclas de polietilenos

El UHMWPE tiene un índice de fluidez (MFI) bajo debido principalmente a su elevado peso molecular, lo cual produce una elevada viscosidad en el estado fundido. La intención de mezclar UHMWPE con HDPE fue para mejorar la

procesabilidad del UHMWPE. La Tabla 5.4 muestra los resultados de MFI obtenidos para las mezclas de polietilenos. En general, el MFI aumenta con la fracción de HDPE, esto es posible debido a la reducida interacción interfacial entre las moléculas de UHMWPE y HDPE, lo que da como resultado una distribución de cizallamiento desigual en todas las mezclas, y a que algunas fracciones del UHMWPE son arrastradas más fácilmente en el estado fundido por las cadenas del HDPE.

Tabla 5.4 Valores de MFI para mezclas de polietilenos.

UHMWPE (% peso de la mezcla total)	HDPE (% peso de la mezcla total)	Identificación de la Muestra	Prueba (g/10 min)				Promedio (g/10 min)
			1	2	3	4	
30	70	U30H70	-	-	-	-	-
20	80	U20H80	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
10	90	U10H90	0.520	0.510	0.520	0.490	0.510

En el caso de la muestra U30H70, no fue posible determinar el valor de MFI debido a su alta viscosidad, esto se debe a que la muestra tiene mayor cantidad de UHMWPE, cuyo peso molecular está entre $3 \times 10^6 - 6 \times 10^6$ g/mol, que es notoriamente mayor que el HDPE (peso molecular aproximado 250,000 g/mol).

5.3.4 Análisis de las propiedades mecánicas de las mezclas de polietilenos

La curva esfuerzo-deformación del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE se muestra en la Figura 5.11. En estos resultados, se observa que el módulo de Young del HDPE es mayor que el del UHMWPE y el módulo de Young de las mezclas de polietilenos aumenta ligeramente al aumentar el contenido de HDPE. Lo cual es consistente con los resultados de DSC que mostraron que la cristalinidad del UHMWPE es menor que la del HDPE, lo que implica que la porción de material amorfo es mayor en el UHMWPE.

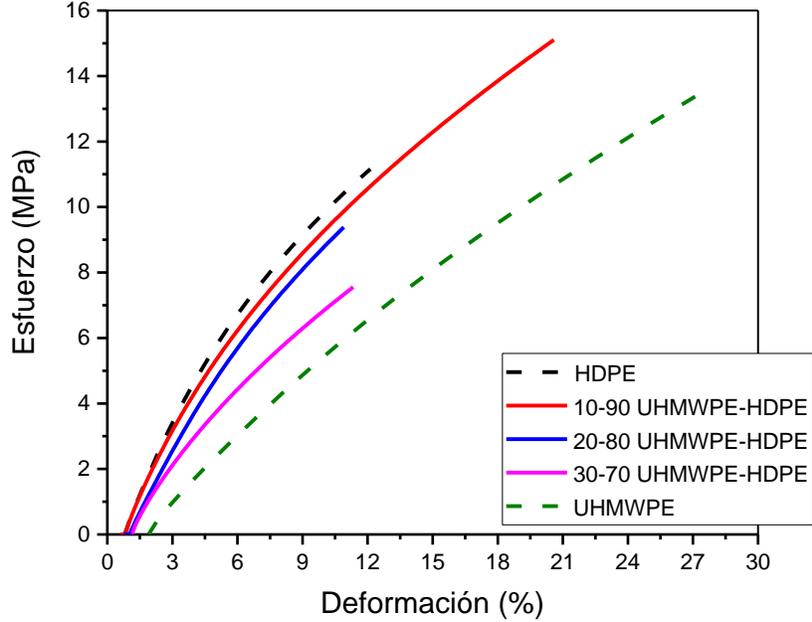


Figura 5.11 Curvas esfuerzo-deformación del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.

La Tabla 5.5 muestra el módulo de Young, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas de polietilenos.

Tabla 5.5 Parámetros mecánicos del HDPE y UHMWPE puros y de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
HDPE	1.58	11.16	12.13
10-90 UHMWPE-HDPE	1.45	15.10	20.59
20-80 UHMWPE-HDPE	1.30	9.38	10.91
30-70 UHMWPE-HDPE	1.13	7.55	11.33
UHMWPE	0.89	13.62	27.73

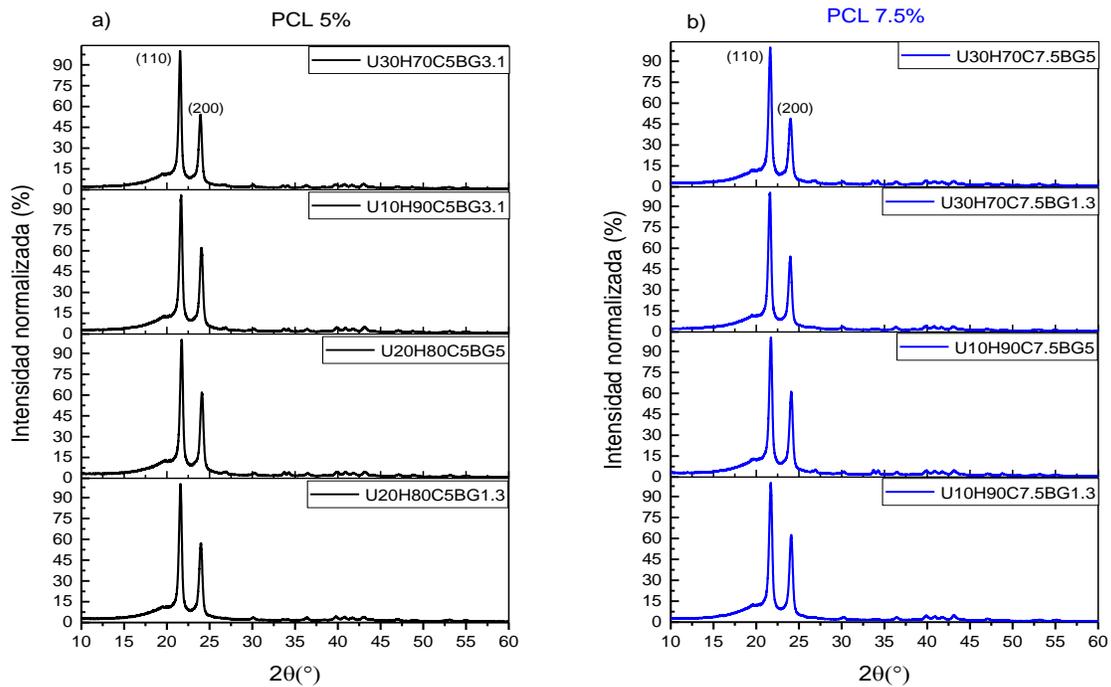
Los resultados de la Tabla 5.5 muestran que el módulo de Young del HDPE es mayor que el del UHMWPE, debido a que el HDPE tiene mayor cristalinidad y es capaz de soportar más esfuerzo debido a que las cadenas de polímero están mejor empaquetadas. Cuando se aplicó un esfuerzo al HDPE, éste se transmitió primero por las regiones cristalinas, posteriormente disminuyó la flexibilidad y se produjo una alta resistencia a la deformación. Por tanto, la cristalinidad puede incrementar significativamente la rigidez del HDPE, lo que da como resultado un módulo de Young más alto. Un resultado similar fue observado por Lim y col. (Lim et al., 2005), quienes encontraron una relación en la que el módulo de Young aumentaba casi linealmente al aumentar la cristalinidad. En el caso de las mezclas 10-90 UHMWPE-HDPE, 20-80 UHMWPE-HDPE y 30-70 UHMWPE-HDPE el módulo de Young aumenta ligeramente al aumentar el contenido de HDPE. Existe la posibilidad de que la organización de cadenas de HDPE que tienen esferulitas bien organizadas en las lamelas restrinja la movilidad de la cadena y mejore la rigidez.

Además, también se observa en la Tabla 5.5 que la resistencia a la tracción del UHMWPE fue mayor que la del HDPE. Esto se debe principalmente al entrelazado de las cadenas. El UHMWPE con sus cadenas de polímero más largas tiene más entrelazamientos, lo que incrementa la resistencia al deslizamiento de la cadena. Por lo tanto, se requiere una fuerza de tracción mayor para provocar el deslizamiento de las moléculas, lo que provocó un aumento en la resistencia a la deformación y valores de deformación más altos. En la mezcla 10-90 UHMWPE-HDPE se observó un aumento en la resistencia a la tracción con el aumento de la concentración de HDPE (90%) y es mayor al valor de HDPE y UHMWPE puros. El incremento indicó una buena interacción entre los polietilenos, lo que provocó alargamiento a la rotura mayor al HDPE puro.

5.4 Compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Bioglass

5.4.1 Análisis estructural de los compositos reforzados con BG

En la Figura 5.12 se presentan los difractogramas para las diferentes muestras de compositos generados, y se presentan asociados de acuerdo al contenido de PCL en los compositos.



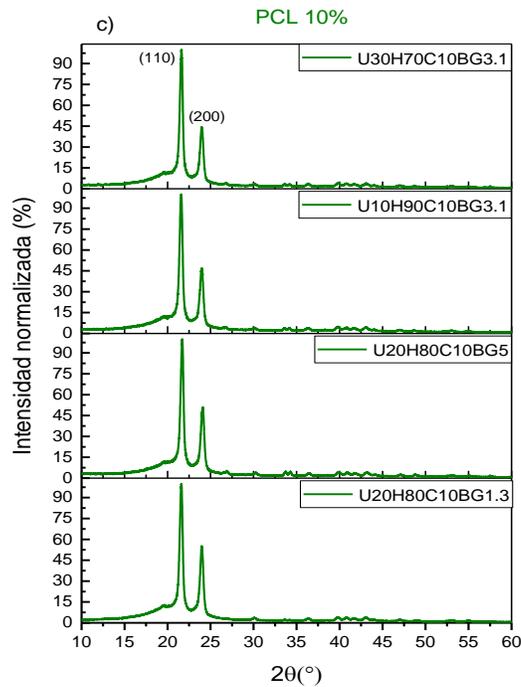


Figura 5.12 Difractogramas de rayos-X de los compositos reforzados con BG.

a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.

Como se puede observar en la Figura 5.12, los compositos presentan picos de polietileno agudos con una intensidad notoria. Es importante mencionar que los picos correspondientes al polietileno no se desplazan, independientemente de la composición del composito. Sin embargo, la intensidad del plano (200) cambia respecto a la intensidad del plano (110) dependiendo tanto de la relación polietilenos (UHMWPE/HDPE) como del contenido de PCL, como se resume en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Valores de las intensidades relativas del plano (200) del polietileno.

Identificación de la Muestra	Intensidad relativa plano (200)
U10H90C5BG3.1	0.62
U20H80C5BG1.3	0.57
U20H80C5BG5	0.62
U30H70C5BG3.1	0.54
U10H90C7.5BG1.3	0.63
U10H90C7.5BG5	0.61
U20H80C7.5BG3.1	0.53
U30H70C7.5BG5	0.49
U10H90C10BG3.1	0.47
U20H80C10BG1.3	0.55
U20H80C10BG5	0.51
U3070C10BG3.1	0.44

En la Tabla 5.6 se observa que cuando el contenido de PCL aumentó de 5 hasta 10% p/p, la intensidad del pico correspondiente al plano (200) se reduce. Lo anterior implica que el polietileno interactúa con el proceso de cristalización de PCL, probablemente debido a la interdifusión de la cadena polimérica de los cristalitas de cada polímero. Existe baja interacción del HDPE con la PCL, esto puede deberse a que el HDPE tiene un alto grado de cristalinidad y su interacción con la PCL es más difícil. Podemos considerar que el proceso de cristalización de la PCL se modifica debido a la alta viscosidad del UHMWPE, que reduce la movilidad de la PCL o la difusión de la cadena, promoviendo una estructura cristalina menos perfecta. Por tanto, la PCL cristalizaría entre la estructura lamelar del UHMWPE debido a su concentración y al tamaño de la cadena polimérica. La interacción propuesta se muestra en la Figura 5.13.

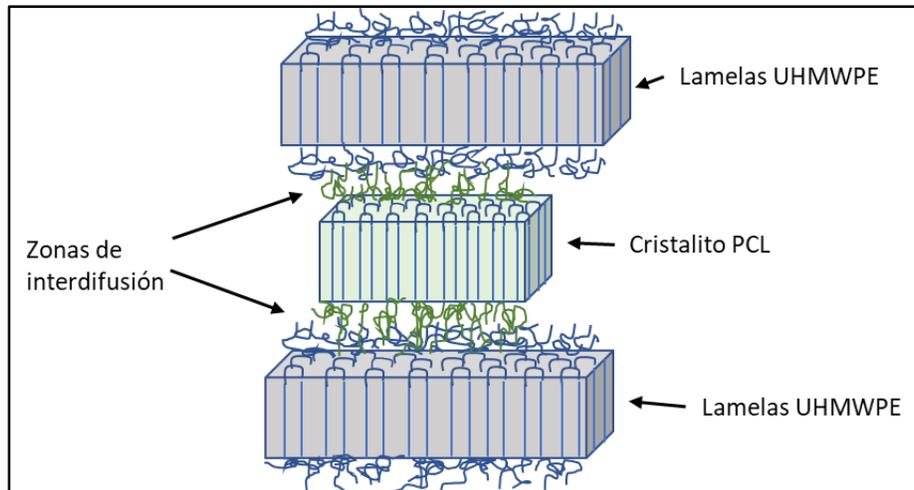


Figura 5.13 Interdifusión propuesta del cristalito de PCL y el polietileno.

La aparición de los distintos picos característicos correspondientes al polietileno, PCL y al BG muestra que no hay interferencia de los planos cristalinos y esto indica que no hay interacciones químicas entre ellos, de primer orden, es decir que no se establezcan enlaces químicos, de transformación de fase o que exista alguna sustitución intersticial entre ellos.

En la Figura 5.14, se muestra el patrón de difracción de rayos X del compuesto U30H70C10BG3.1. Este compuesto se caracteriza por la aparición de picos de polietileno agudos e intensos en ángulos de 2θ de 21.6° y 24° correspondientes a los planos de cristal ortorrómbico (110) y (200), respectivamente (Sui et al., 2009). Fue posible monitorear la presencia del BG adentro del compuesto, debido a que se observaron picos del BG poco intensos en los ángulos de 2θ de 26.4° , 26.9° , 33.7° y 34.2° (Figura 5.2). En concordancia con la Figura 5.12 la cantidad de PCL y la interacción que hay entre el UHMWPE y el HDPE modifica la intensidad del pico de polietileno en el plano (200), lo que puede atribuirse a la modificación de la cristalinidad de la matriz.

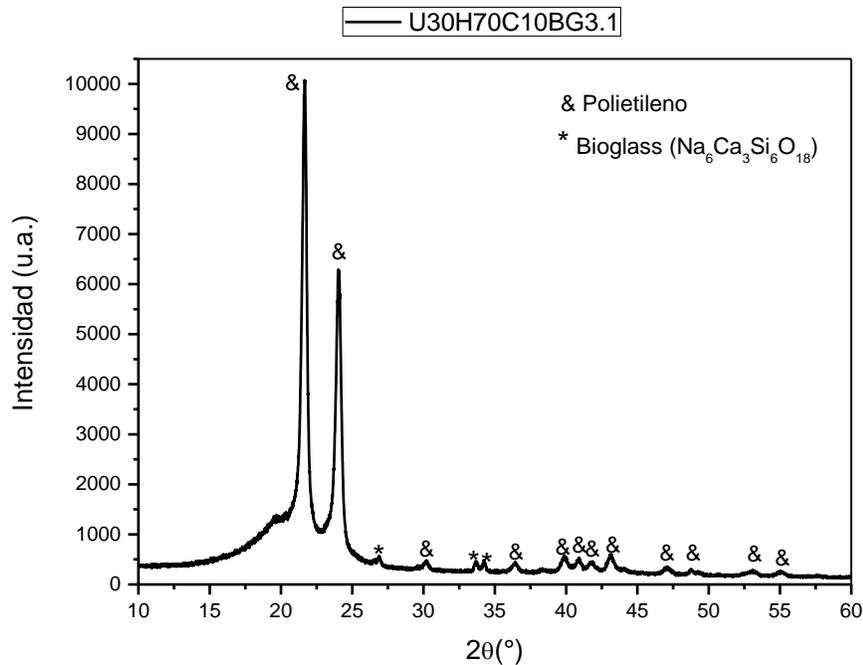


Figura 5.14 Difractograma de rayos-X del compuesto U30H70C10BG3.1.

5.4.2 Análisis microscópico de los compositos reforzados con BG

En la Figura 5.15 se presentan las imágenes, obtenidas por SEM, de los compositos U10H90C5BG3.1, U30H70C5BG3.1, U10H90C10BG3.1 y U30H70C10BG3.1 los cuales tienen PCL 5 y 10% p/p y relaciones en peso UHMWPE:HDPE de 10:90 y 30:70. Hay claramente una presencia de tres fases, dos fases pertenecen a las partículas de UHMWPE dispersas en la matriz de HDPE y en la tercera fase se observan superficies relativamente lisas que corresponden a la PCL. La matriz de HDPE son numerosas lamelas, las cuales son paralelas entre sí y están muy compactadas. Al mostrarse las lamelas en una forma compactada origina que los compositos tengan una morfología cristalina.

En la Figura 5.15 también se observa que la morfología cambia en función de los contenidos de PCL y UHMWPE. La presencia de PCL redujo las zonas de aglomerado que aparecieron en las mezclas de polietileno (Figura 5.9), lo que sería indicativo de interacción con el UHMWPE.

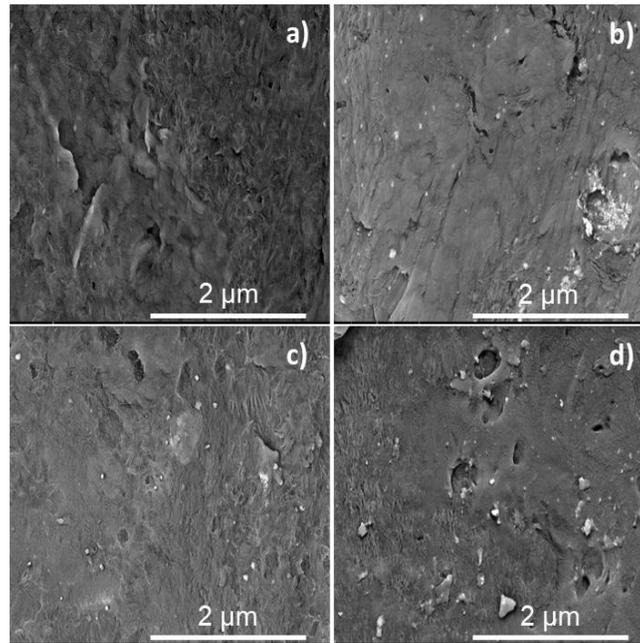


Figura 5.15 Micrografías SEM de los compositos a) U10H90C5BG3.1, b) U30H70C5BG3.1, c) U10H90C10BG3.1 y d) U30H70C10BG3.1.

Para el caso de los demás compositos reforzados con BG se observó una microestructura similar, las micrografías obtenidas se muestran en el Anexo C.

Se realizó el análisis EDS del composito U30H70C10BG3.1 que se presenta en la Figura 5.16 con el fin de determinar su composición química elemental. El espectro EDS confirma, la dispersión de partículas de BG en la matriz polimérica. La tabla insertada en la Figura 5.16 recoge los porcentajes atómicos de los elementos presentes en el composito, lo que es congruente con el análisis de fases de los difractogramas; esta tabla representa el promedio de 10 espectros obtenidos para distintas zonas del composito, seleccionadas de manera aleatoria. Para determinar si hay una buena distribución homogénea de las partículas de BG sería necesario

realizar mapeos elementales. El mapeo elemental permite examinar zonas extensas del material, haciendo distinción de los elementos presentes en la muestra.

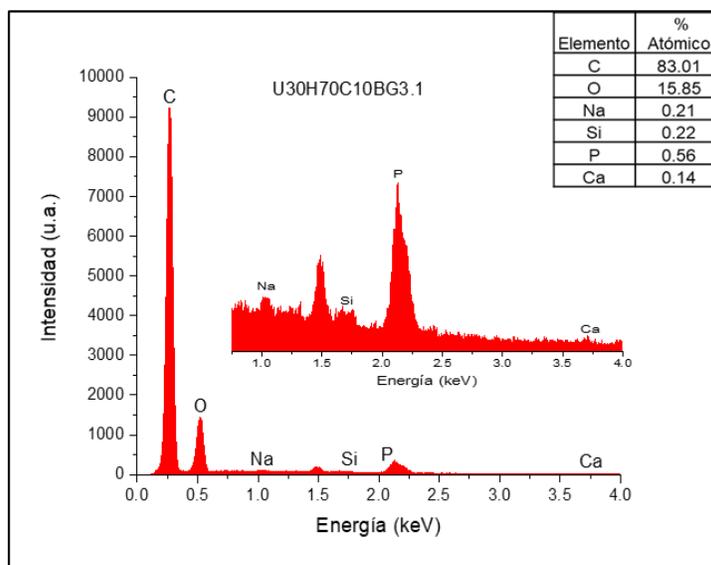


Figura 5.16 Espectro EDS del compuesto U30H70C10BG3.1. En la tabla insertada se recoge la composición química elemental determinada del compuesto.

5.4.3 Análisis físico-químico de los compósitos reforzados con BG

Los espectros obtenidos, mediante FTIR, de cada uno de los polímeros puros del compuesto (HDPE, UHMWPE y PCL) y el BG sintetizado se compararon con la muestra U30H70C10BG3.1 para determinar cambios en las vibraciones moleculares de los polímeros puros y el BG, estos son reportados en la Figura 5.17.

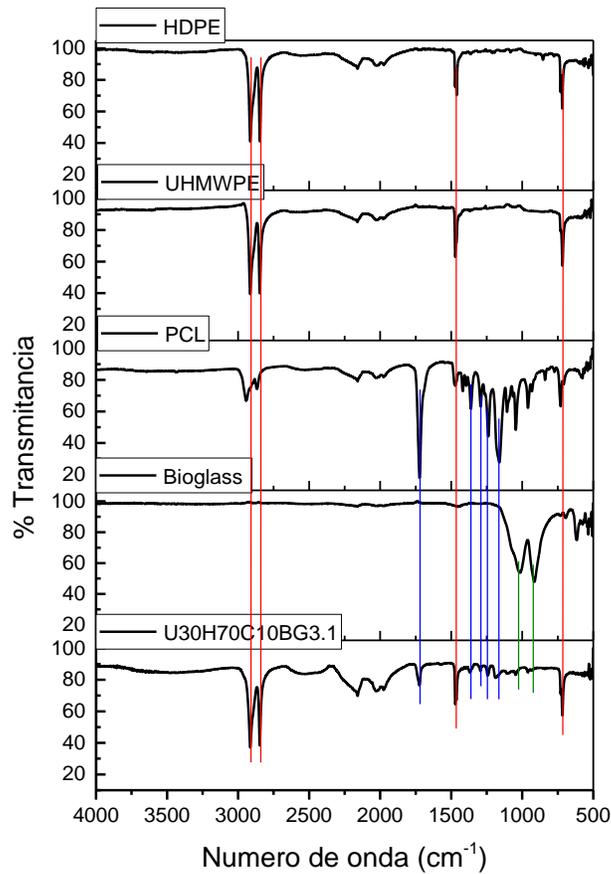


Figura 5.17 Espectros de infrarrojo de los polímeros puros (HDPE, UHMWPE y PCL), el BG y del compuesto U30H70C10BG3.1.

En la Figura 5.17 se muestra el espectro correspondiente al compuesto U30H70C10BG3.1, en éste se observan claramente las bandas típicas de los polímeros puros (ver líneas rojas y azules), incluso aquellas que corresponden al Bioglass (BG) (ver líneas verdes) en el compuesto.

En la Figura 5.17 se observan todas las bandas características correspondientes al HDPE y al UHMWPE. Se pueden ver dos bandas intensas a 2915 y 2848 cm^{-1} que corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace C-H del grupo CH_2 , también se observa una banda que corresponde al modo

de flexión en tijera del grupo CH₂ a 1472. Se presenta además una banda que corresponden al modo de balanceo del grupo CH₂ a 719 cm⁻¹.

También se observan algunas bandas características del PCL. Se observa una banda intensa a 1724 cm⁻¹ asignada a las vibraciones de alargamiento C=O. Bandas de balanceo del grupo CH₂ se observan a 1420 y 1367 cm⁻¹ y una banda a 1293 cm⁻¹ que se asignan a las vibraciones de alargamiento de C-O y C-C. Se presentan, además, bandas de absorción a 1240 y 1188 cm⁻¹, estas bandas corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace C-O-C. Fue posible monitorear la presencia del BG en la superficie del composito ya que al hacer un acercamiento al espectro de infrarrojo se observaron bandas características del BG. Se presentaron dos bandas a 1045 y 935 cm⁻¹, estas bandas corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace Si-O del grupo Si-O-Si.

No hay desplazamiento de las bandas, lo que implica que no se produjo interacción química entre materiales. Además, no se observaron nuevas bandas, lo que confirma la falta de enlace químico entre los diferentes materiales.

5.4.4 Análisis térmico de los compositos reforzados con (BG)

a) Endotermas de fusión de los compositos reforzados con BG

A continuación, se discuten los resultados del comportamiento térmico de los compositos con diferentes porcentajes en peso de BG y PCL, obtenido mediante DSC, conforme se describió en la sección de metodología. En la Figura 5.18 se presenta el termograma del composito (U30H70C10BG3.1), el cual es representativo de los compositos con BG.

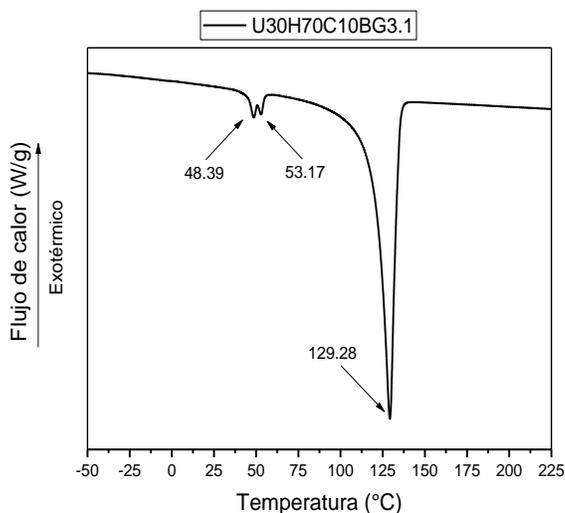


Figura 5.18 Termograma del compuesto con BG (U30H70C10BG3.1).

Como se aprecia en el termograma, los composites exhiben dos temperaturas de fusión, cuyas temperaturas son menores (48.39 y 53.17 °C) que la del PCL puro (56.3 °C), además, también exhibe la transición de fusión a temperatura ligeramente más baja que la del UHMWPE (132.6 °C) y del HDPE (130.1 °C) puros. Lo anterior implica que existe cierta compatibilidad entre los componentes, (PCL, HDPE y UHMWPE) y por ello se desplazan los valores de temperatura de fusión.

La transición de fusión más pronunciada, a 129.28 °C, se asocia a la co-cristalización del UHMWPE y el HDPE. En tanto que las dos transiciones menos intensas y que aparecen a menor temperatura (48.39 y 53.17 °C), podrían asociarse con la estructura del PCL, cuyo arreglos regulares estarían influenciados por la presencia de los polietilenos y del BG, por ello se tienen 2 transiciones que difieren en temperatura de fusión (longitud de las zonas regulares más cortas, para el caso de la menor temperatura de fusión) pero que tienen valores cercanos de entalpía de fusión (alrededor de 0.6 J/g, en promedio) dada la misma naturaleza química (PCL). En la Tabla 5.7 se presentan los valores de las temperaturas y entalpías de fusión de cada transición encontrada en los diferentes composites con BG.

Tabla 5.7 Temperaturas y entalpias de fusión de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.

Identificación de la Muestra	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	T _{m3} (°C)	ΔH _{m3} (J/g)
U10H90C5BG3.1			50.51	0.53	129.96	140.20
U20H80C5BG1.3	45.98	0.36	52.20	0.49	129.46	139.50
U20H80C5BG5	43.53	0.20			129.68	144.30
U30H70C5BG3.1	44.45	0.11	50.41	0.19	129.37	138.90
U10H90C7.5BG1.3	46.62	0.91	52.64	1.18	129.28	133.50
U10H90C7.5BG5	46.23	0.65	51.70	0.79	129.27	134.70
U20H80C7.5BG3.1	46.06	0.56	50.95	0.38	128.98	138.80
U20H80C7.5BG3.1	46.40	0.58	52.12	0.52	129.57	138.30
U20H80C7.5BG3.1	46.83	0.57	51.92	0.31	129.70	127.80
U30H70C7.5BG1.3	49.18	1.37	53.89	0.90	129.54	143.60
U30H70C7.5BG5	45.32	0.07	49.62	0.16	129.59	131.20
U10H90C10BG3.1	48.11	0.70	52.80	0.49	129.36	141.10
U20H80C10BG1.3	47.52	0.72	52.79	0.56	129.32	134.20
U20H80C10BG5	48.32	0.70	52.89	0.19	129.21	123.30
U30H70C10BG3.1	48.39	1.57	53.17	0.76	129.28	125.90

Para correlacionar los resultados obtenidos de los termogramas de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL, se llevó a cabo el análisis estadístico utilizando el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL. Las variables de respuesta del diseño de experimentos fueron: T_{m1} y T_{m2}. En este estudio se excluyó el análisis estadístico de la transición de fusión asociada a los polietilenos (T_{m3}) debido a que el modelo no se ajusta a los datos. El coeficiente de determinación (R²) es bajo y las gráficas de residuos no cumplen con los supuestos del modelo.

En la Figura 5.19 se aprecian tres gráficas en las cuales se representa T_{m1} en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas se muestran los niveles de cada factor evaluado. Se observa que tanto la cantidad de relleno como la relación de polietilenos no tienen un efecto significativo sobre la T_{m1}, ya que la variación en la pendiente de las gráficas correspondientes a los factores evaluados es mínima. En

tanto que la cantidad de PCL tiene un efecto significativo en la T_{m1} , incrementando el valor de ésta a medida que se incrementó la cantidad de PCL en los compositos.

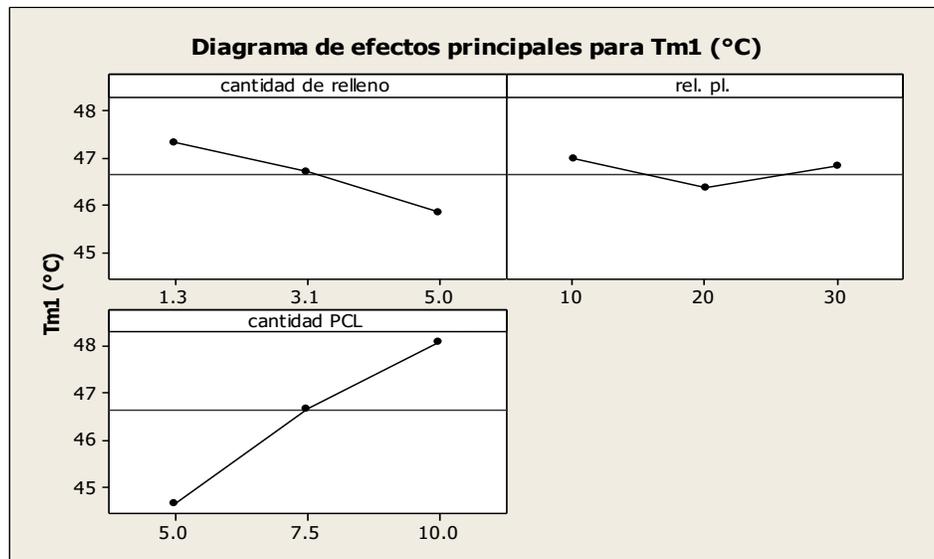


Figura 5.19 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m1} .

En la Figura 5.20 se muestra el efecto que tiene la interacción entre los factores sobre la T_{m1} . Como se puede apreciar en la figura, existe una interacción entre la cantidad de BG y la cantidad de PCL y afectan a la T_{m1} , incrementando su valor a medida que las cantidades de PCL y BG aumentan, especialmente cuando la cantidad de éste es de 3.1 y 5 %.

En cuanto a la interacción entre el contenido de relleno (BG) y la relación de polietilenos (rel. pl.) se puede observar que con 3.1 y 5 % de BG, independientemente de la relación de polietilenos que se tenga, la T_{m1} en los compositos disminuye, esto se debe a que las partículas de BG impiden o limitan la movilidad de las cadenas del PCL, lo que dificulta que las cadenas se organicen en una estructura cristalina ordenada. Aunque cuando la cantidad de BG es menor (1.3 % en peso), el comportamiento es distinto ya que prácticamente no tiene efecto cuando la cantidad de UHMWPE es de 10 o 20 % en peso respecto al HDPE, el

valor de la T_{m1} se mantiene y aumenta cuando el contenido de UHMWPE aumentó al 30% en peso, lo cual podría ser indicativo de una potencial interacción preferencial del BG con dicho polietileno que con el HDPE.

La interacción entre la cantidad de PCL y la relación de polietilenos tiene un efecto sinérgico sobre T_{m1} , ya que su valor aumenta a medida que la cantidad de PCL y la relación de polietilenos aumentan, lo cual podría asociarse con un efecto de co-cristalización entre los polietilenos y el PCL, induciendo un arreglo mejor e incluso un movimiento restringido de la porción de PCL por la estructura regular de los polietilenos.

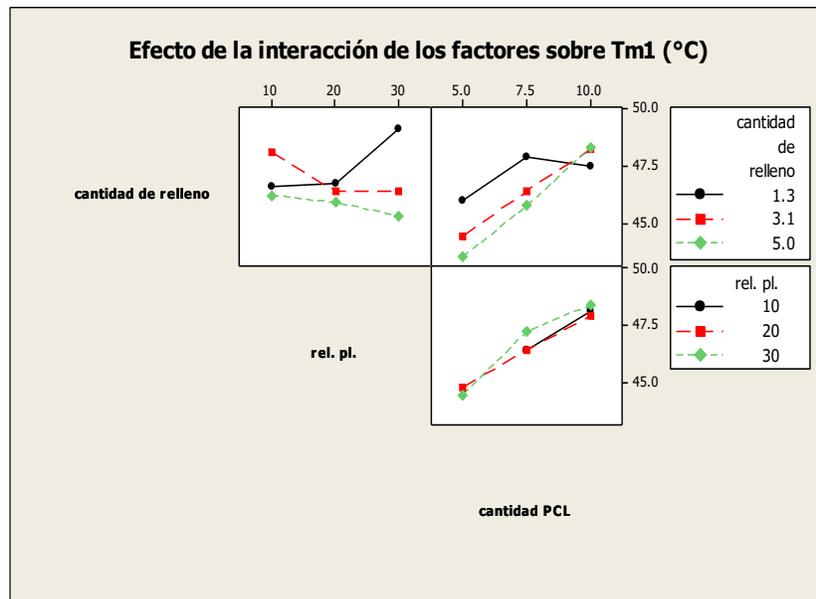


Figura 5.20 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m1} .

En la Figura 5.21 se muestra el efecto individual que tiene cada factor evaluado sobre la T_{m2} . Los resultados indican que de modo similar a T_{m1} la cantidad de PCL es un factor significativo para T_{m2} , y en este caso, también lo tiene la cantidad de relleno. Cabe señalar que el efecto sobre T_{m2} de cada uno de los factores es inverso, es decir mientras que cuando éstos aumentan, la T_{m2} disminuye con la cantidad de relleno y aumenta con la cantidad de PCL.

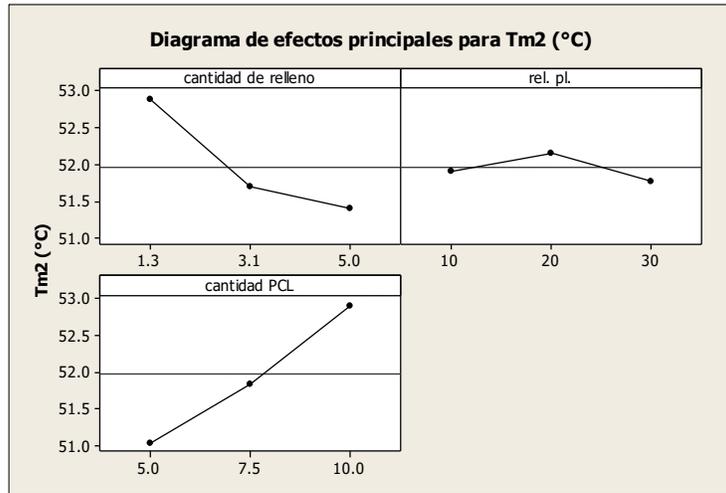


Figura 5.21 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre Tm₂.

En la Figura 5.22 se muestra el efecto que tiene la interacción de los factores a evaluar sobre la Tm₂.

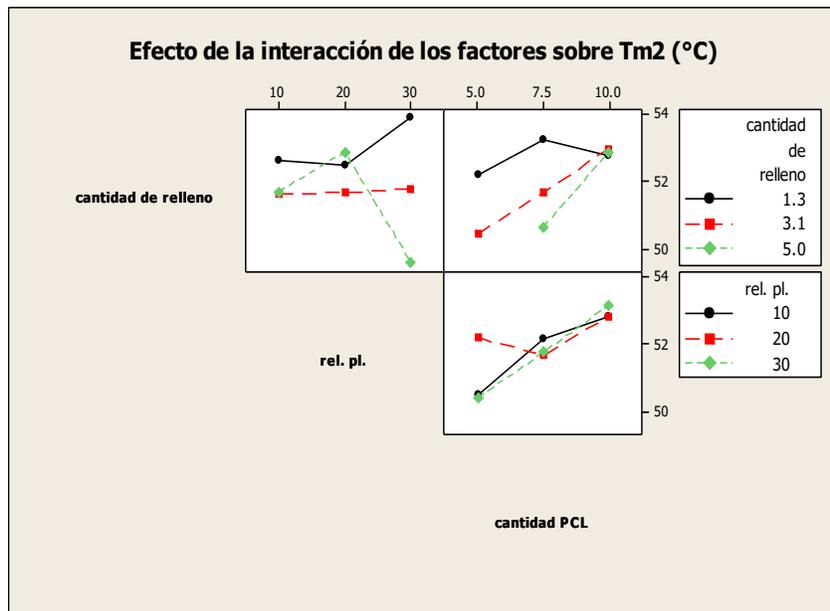


Figura 5.22 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre Tm₂.

Es posible observar que los resultados obtenidos al estudiar T_{m2} son similares a los encontrados en T_{m1} ; ya que la temperatura de fusión disminuye a medida que la cantidad de BG aumenta y la relación de polietilenos disminuye, esto se debe a que el volumen libre de las cadenas de los polietilenos se reduce a medida que aumenta el contenido de BG, lo que conduce a una disminución del movimiento de las cadenas de los polietilenos.

Además, es posible observar que T_{m2} se incrementa de manera significativa a medida que la cantidad de PCL aumenta. El valor más alto de T_{m2} se obtiene cuando la cantidad de BG es de 1.3 % peso y la cantidad de PCL es de 10 % peso.

b) Exotermas de cristalización de los compositos reforzados con BG

En la Figura 5.23 se presenta la exoterma de cristalización de uno de los compositos (U30H70C10BG3.1), la cual es representativa de los demás compositos. Los compositos muestran dos transiciones exotérmicas asociadas a procesos de cristalización, la transición de cristalización más pronunciada puede atribuirse a los polietilenos (T_{c2}) y la transición de cristalización menos pronunciada puede atribuirse a la PCL (T_{c1}). También, se puede observar que los compositos exhiben una pequeña exoterma de cristalización asimétrica alrededor de 88 °C asociado a la interacción de los polietilenos con la PCL. La asimetría de la exoterma puede deberse a que la PCL es parcialmente miscible con los polietilenos, esto genera que se formen cristales de diferentes tamaños en los compositos inducidos por las cadenas de la PCL, también puede deberse a una mayor velocidad de nucleación y a una menor velocidad de crecimiento de cristales del UHMWPE. La velocidad de crecimiento de los cristales depende de la velocidad de movimiento de la cadena. Cuanto más larga sea la cadena, menor será la velocidad de cristalización debido al movimiento más restringido de las cadenas (Zhu et al., 1995).

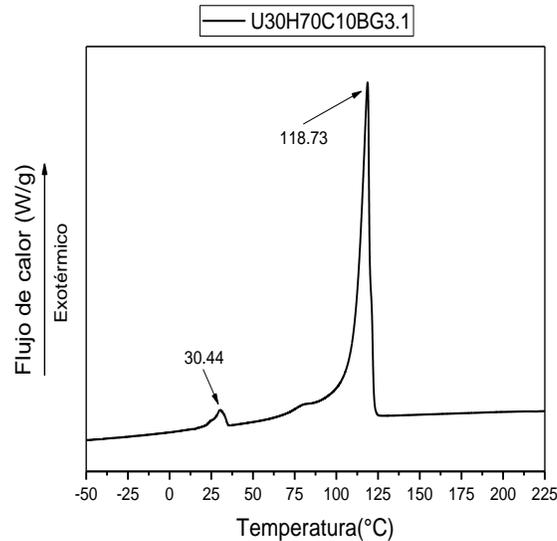


Figura 5.23 Exoterma de cristalización de uno de los compositos de BG (U30H70C10BG3.1).

Los termogramas del PCL, HDPE y UHMWPE puros exhiben una sola transición exotérmica de cristalización. Se determinó la temperatura de cristalización (T_c) de 24.52 °C, con una entalpia de cristalización (ΔH_c) 58.14 J/g, para el PCL, un valor de T_c de 105.48 °C con ΔH_c de 197.8 J/g para el HDPE; y la T_c de 111.10 °C con ΔH_c de 144.8 J/g para el UHMWPE. En cuanto a los compositos reforzados con BG, en la Tabla 5.8 se puede observar que los compositos tienen una exoterma de cristalización atenuada (T_{c1}) con valores cercanos a la temperatura de cristalización del PCL y que al aumentar la relación de los polietilenos en los compositos se produce un ligero aumento de T_{c1} . También se puede observar una exoterma de cristalización pronunciada (T_{c2}) con valores más altos a la temperatura de cristalización de los polietilenos. Esto se debe a que las largas cadenas del UHMWPE son propensas a enredarse, las cadenas pueden "congelarse" y formar núcleos de cristal incluso a una temperatura más alta, lo que conduce a un aumento de la temperatura de cristalización (Zhu et al., 1995) y al hecho de que las partículas de BG actúan como un agente nucleante, promoviendo la formación de cristalitas de los polietilenos. En cuanto a los valores en las entalpías de cristalización se puede observar que las que están asociadas a T_{c1} fueron significativamente

menores que la del PCL (alrededor de 2.1 J/g, en promedio), mientras que las entalpías de cristalización que están asociadas a T_{c2} fueron mayores que la del HDPE y menores que la del UHMWPE (alrededor de 150.2 J/g, en promedio).

Tabla 5.8 Temperaturas y entalpías de cristalización de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.

Identificación de la Muestra	$T_{c1}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{c1}(\text{J/g})$	$T_{c2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{c2}(\text{J/g})$
U10H90C5BG3.1	17.89	0.10	118.00	155.80
U20H80C5BG1.3	18.08	0.79	119.03	165.00
U20H80C5BG5	19.26	0.77	118.47	153.00
U30H70C5BG3.1	22.67	0.45	119.07	154.30
U10H90C7.5BG1.3	23.38	2.61	118.99	162.70
U10H90C7.5BG5	26.83	2.05	118.51	144.70
U20H80C7.5BG3.1	28.35	0.57	119.11	146.80
U20H80C7.5BG3.1	25.63	1.70	118.84	150.20
U20H80C7.5BG3.1	28.05	1.44	118.45	146.40
U30H70C7.5BG1.3	25.35	3.79	118.73	154.50
U30H70C7.5BG5	25.21	4.85	118.46	144.50
U10H90C10BG3.1	30.01	2.26	118.81	145.20
U20H80C10BG1.3	27.04	3.02	118.94	152.30
U20H80C10BG5	29.89	2.85	118.79	145.10
U30H70C10BG3.1	30.44	4.85	118.73	133.10

Para complementar la interpretación de los resultados obtenidos de los exotermas de cristalización de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL, se llevó a cabo el análisis estadístico con el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno, relación de polietilenos y cantidad de PCL. Las variables de respuesta del diseño de experimentos fueron: T_{c1} y ΔH_{c2} . En este estudio se excluyó el análisis estadístico de la transición exotérmica asociada a los polietilenos (T_{c2}) debido a que el modelo no se ajusta a los datos. El coeficiente de determinación (R^2) es bajo y las gráficas de residuos no cumplen con los supuestos del modelo.

En la Figura 5.24 se observan tres gráficas en las cuales se representa T_{c1} en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas se muestran los niveles de cada factor evaluado. En la Figura 5.24 se logra apreciar que tanto la cantidad de relleno como la relación de polietilenos no tienen efecto significativo sobre el valor de T_{c1} de los compositos; ya que no hay una variación notoria en la pendiente de las gráficas correspondientes a los factores evaluados. Mientras que la cantidad de PCL fue la única variable que afectó T_{c1} , aumentando su valor cuando se incrementó la cantidad de PCL en el composito.

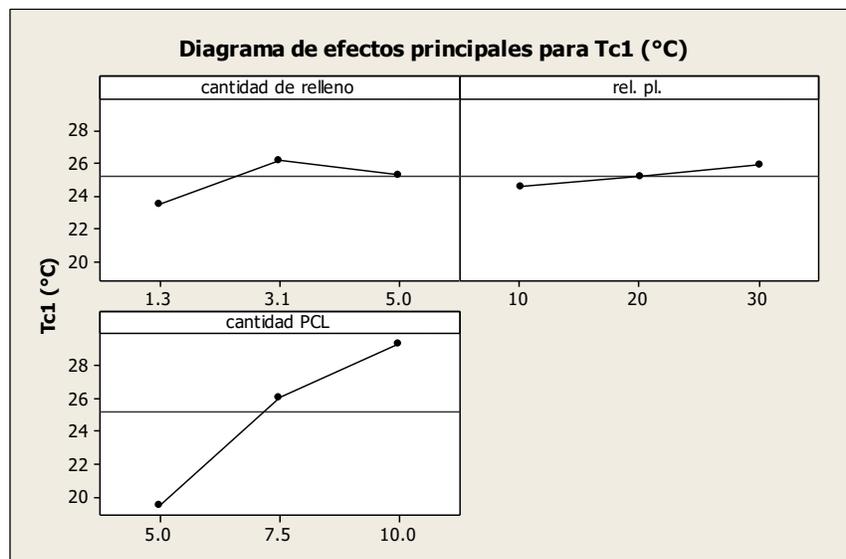


Figura 5.24 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{c1} .

En la Figura 5.25 se logra apreciar que tanto la cantidad de relleno y la cantidad de PCL tienen efecto significativo sobre el valor de ΔH_{c2} de los compositos. Los compositos con una cantidad de BG de 1.3 % peso y 5 % peso de PCL exhiben el mayor valor de ΔH_{c2} .

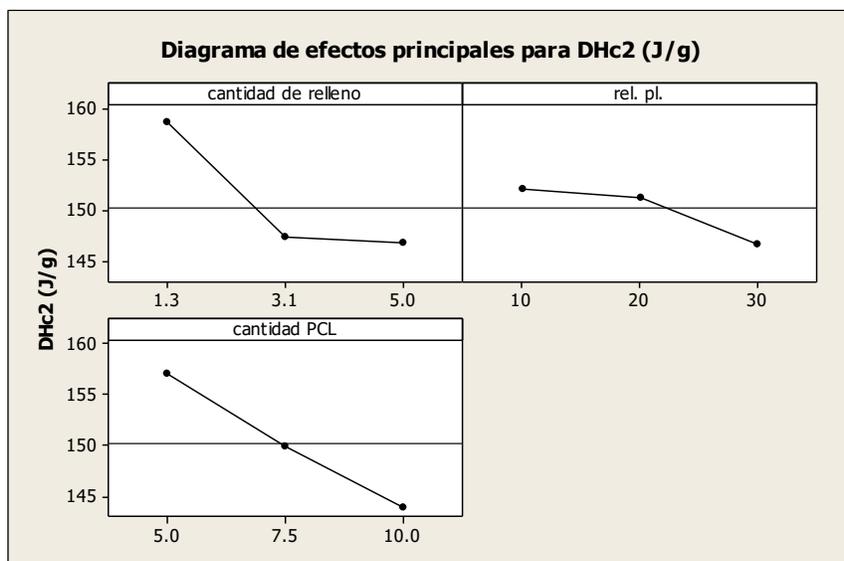


Figura 5.25 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre ΔH_{c2} .

c) Efecto del PEG sobre los composites reforzados con BG

Para dilucidar los efectos del PEG sobre el comportamiento de cristalización de la matriz polimérica (UHMWPE/HDPE/PCL) en presencia del BG y solos, se realizaron mezclas de los componentes con las proporciones que tendrían en el composite y se caracterizaron mediante DSC. Las mezclas realizadas y su comportamiento térmico se resumen en la Tabla 5.9, a continuación.

Tabla 5.9 Temperaturas y entalpías de fusión de mezclas de BG, PCL, HDPE y UHMWPE con PEG.

Identificación de la Muestra	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	T _{m3} (°C)	ΔH _{m3} (J/g)
PEG	7.71	95.99				
BG/PEG	6.60	42.14				
PCL/PEG	0.83	0.13	54.53	42.72		
HDPE/PEG					129.94	152.70
UHMWPE/PEG	4.21	0.57			133.69	117.60

En la Tabla 5.9 se observa que el PEG tiene un efecto mínimo sobre las transiciones térmicas del PCL, HDPE y UHMWPE, ya que los valores de las temperaturas de fundido de las mezclas son prácticamente iguales a las de los materiales puros. No obstante, en las mezclas de PCL/PEG y UHMWPE/PEG se presentan dos transiciones de fusión, la transición de fusión a mayor temperatura de las mezclas está asociada al PCL y al UHMWPE, respectivamente, en tanto que la transición a menor temperatura se atribuye al PEG, aunque su valor de temperatura de fusión se redujo respecto al valor del PEG puro, posiblemente debido a que la movilidad del PEG se redujo mediante la adición de una pequeña cantidad de los otros polímeros, especialmente con el PCL, cuyo peso molecular es notoriamente menor que el del UHMWPE. Lo anterior es indicio de la interacción del PEG con el PCL, mediante sus grupos funcionales (hidroxilos y éster), y mediante interacciones de Van der Waals con las regiones alifáticas (-CH₂-) de ambos polímeros, que en el HDPE se manifiesta como una sola transición, mientras que con el UHMWPE se determinó un valor cercano al PEG, debido a la menor interacción, por efecto de menor difusión intracadena, debido al alto peso molecular de dicho polietileno.

5.4.5 Análisis del Índice de Fluidéz de los compositos reforzados con BG

La medición del Índice de Fluidéz (MFI) de los compositos reforzados con BG se realizó para evaluar la facilidad de flujo de los compositos. En la Tabla 5.10 se resumen los valores obtenidos.

Tabla 5.10 Valores de MFI de los compositos con BG.

Identificación de la Muestra	Prueba (g/10 min)				Valor promedio (\pm desviación estándar)
	1	2	3	4	
U10H90C5BG3.1	0.490	0.530	0.520	0.510	0.513 \pm 0.017
U20H80C5BG1.3	0.270	0.240	0.270	0.250	0.258 \pm 0.015
U20H80C5BG5	0.350	0.340	0.330	0.350	0.343 \pm 0.010
U30H70C5BG3.1	-	-	-	-	-
U10H90C7.5BG1.3	0.360	0.360	0.320	0.320	0.340 \pm 0.023
U10H90C7.5BG5	0.740	0.790	0.740	0.740	0.753 \pm 0.025
U20H80C7.5BG3.1	0.440	0.450	0.430	0.430	0.438 \pm 0.010
U20H80C7.5BG3.1	0.440	0.430	0.420	0.460	0.438 \pm 0.017
U20H80C7.5BG3.1	0.450	0.440	0.450	0.440	0.445 \pm 0.006
U30H70C7.5BG1.3	-	-	-	-	-
U30H70C7.5BG5	-	-	-	-	-
U10H90C10BG3.1	1.300	1.260	1.270	1.340	1.293 \pm 0.036
U20H80C10BG1.3	0.590	0.600	0.620	0.600	0.603 \pm 0.013
U20H80C10BG5	0.550	0.580	0.560	0.550	0.560 \pm 0.014
U3070C10BG3.1	-	-	-	-	-

Se aprecia que al aumentar la cantidad de PCL se incrementa el valor del MFI, es decir, se reduce la viscosidad de flujo en fundido del composito, en especial cuando se tiene HDPE al 90 % peso. En cuanto al efecto del contenido de BG, se aprecia que con 5 % de PCL el valor de MFI aumenta, pero con 10 % de PCL el MFI se reduce ligeramente. Lo anterior podría ser indicativo de que el BG se asocia de manera diferente con la matriz polimérica.

También se puede observar que la fluidez de los compositos se ve ligeramente favorecida con un mayor porcentaje en peso de BG. Esto es debido a que las partículas de BG reducen la fricción en el interior del flujo de la matriz polimérica, mediante la separación de las cadenas poliméricas, en especial con el PCL, lo que exhibe una menor restricción al flujo del material fundido.

En el caso de los compositos con mayor cantidad de polietileno de ultra alto peso molecular (relación en peso 30-70 de UHMWPE:HDPE), no fue posible determinar el valor del índice de fluidez debido a que el UHMWPE tiene una alta viscosidad.

Para complementar la interpretación de los resultados obtenidos del Índice de Fluidez de los compositos reforzados con BG, se llevó a cabo el análisis estadístico con el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL. La variable de respuesta fue el MFI.

En la Figura 5.26 se muestra el efecto que tiene cada factor a evaluar sobre MFI.

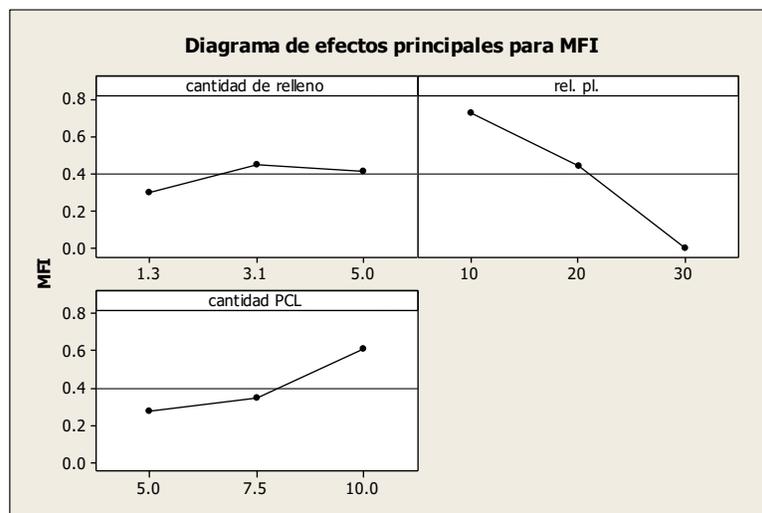


Figura 5.26 Efecto de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre MFI.

Los resultados indican que la relación de polietilenos es un factor significativo para el MFI. Se observa que los compositos tienen un MFI alto cuando tienen una relación de polímero de 10-90 UHMWPE-HDPE, lo cual es congruente con el hecho de que al incrementar el contenido del polietileno de muy alto peso molecular, se reduce la movilidad del composito, y por tanto el valor de MFI.

En la Figura 5.27 se muestra el efecto que tiene la interacción de los factores a evaluar sobre el MFI.

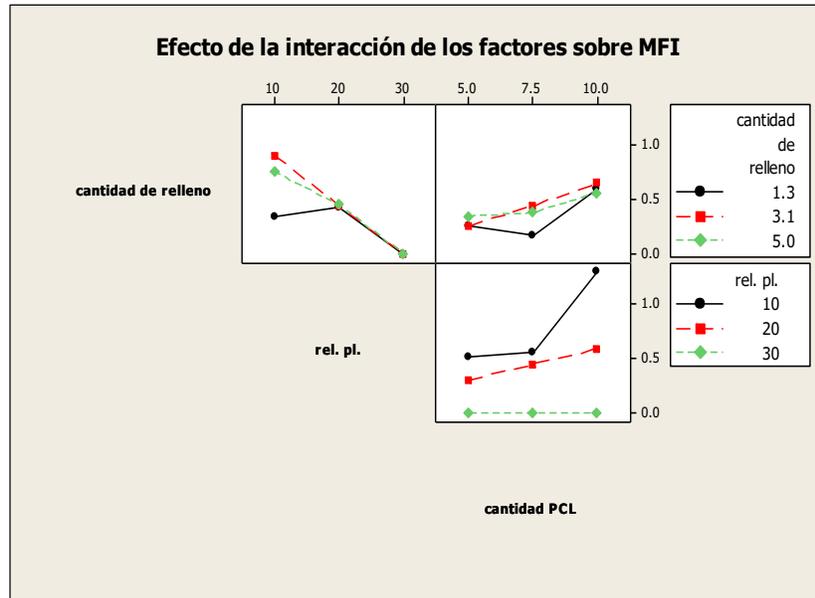


Figura 5.27 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (BG), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre MFI.

Los resultados indican que MFI se ve afectado por la interacción de la relación de polietilenos y la cantidad de PCL de manera sinérgica, en tanto que las interacciones de la cantidad de BG con los otros dos factores no tienen efecto sobre MFI. El índice de fluidez de los compositos disminuye a medida que la relación de polietilenos aumenta, especialmente con la relación de polietilenos 30-70 UHMWPE-HDPE. También se puede observar que el índice de fluidez de los compositos aumenta con la cantidad de PCL, en especial cuando se tiene al 10 % peso.

5.4.6 Análisis de las propiedades mecánicas de los composites reforzados con BG

En la Figura 5.28 se presentan los diagramas de esfuerzo-deformación de los composites reforzados con BG, y se presentan asociados de acuerdo al contenido de PCL en los composites.

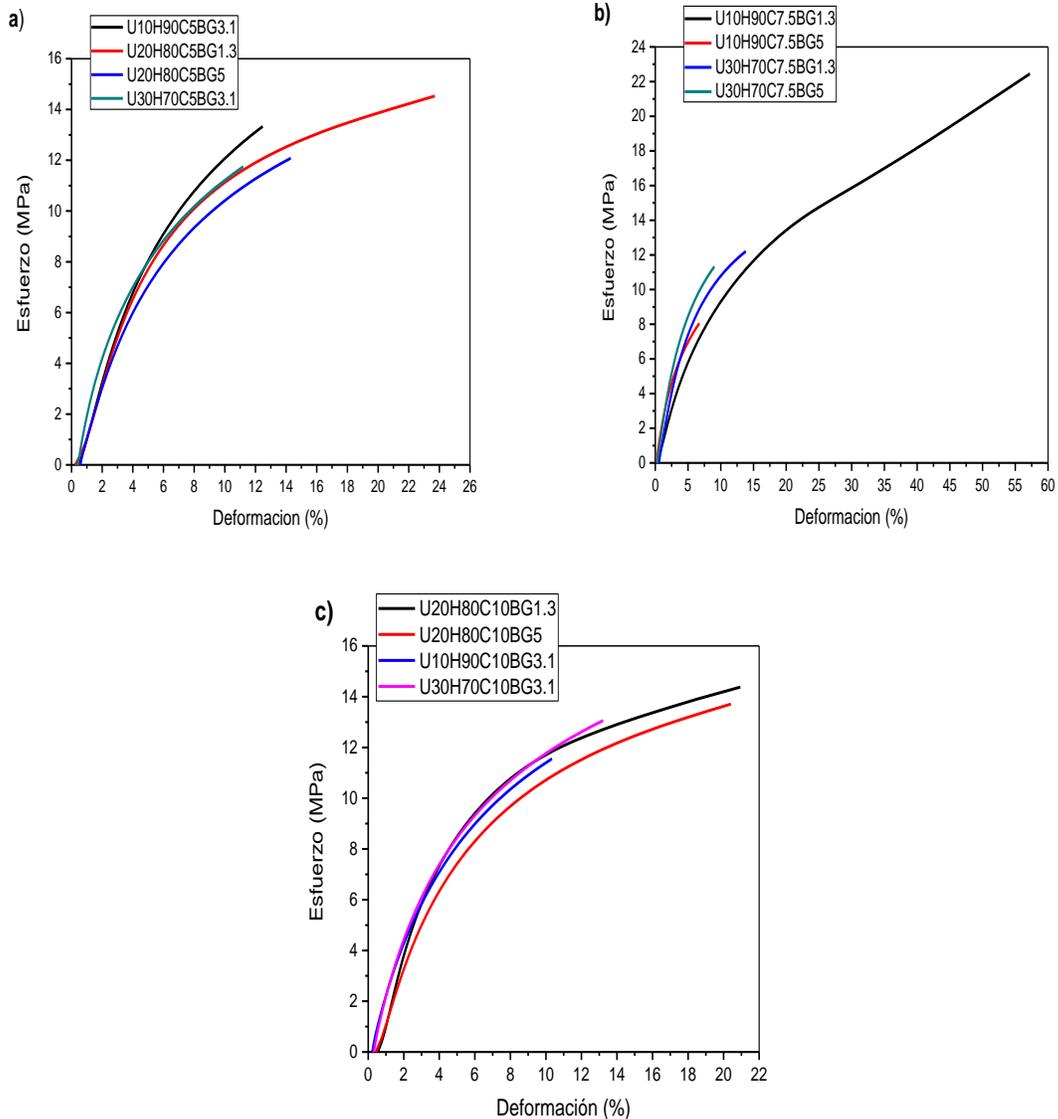


Figura 5.28 Diagramas de esfuerzo-deformación de los composites reforzados con BG. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.

En estos resultados, se observa que el módulo de Young de los compositos es similar, y que en general el comportamiento mecánico es similar, es decir, tiene un comportamiento elástico-plástico, aunque preferencialmente elástico. La excepción a la similitud en el comportamiento mecánico es el composito U10H90C7.5BG1.3 el cual tiene un módulo de Young ligeramente menor y presenta una deformación plástica mayor. Al momento, no se tiene una explicación plausible para dicho comportamiento.

La Tabla 5.11 muestra el módulo de Young, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.

Tabla 5.11 Parámetros mecánicos de los compositos con diferentes cantidades de BG y PCL.

Identificación de la Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
U10H90C5BG3.1	2.11	13.33	12.47
U20H80C5BG1.3	1.84	14.53	23.70
U20H80C5BG5	1.98	12.08	14.30
U30H70C5BG3.1	2.27	11.75	11.21
U10H90C7.5BG1.3	1.36	22.45	57.23
U10H90C7.5BG5	1.97	8.05	6.73
U20H80C7.5BG3.1	1.72	7.62	7.07
U20H80C7.5BG3.1	2.08	8.27	5.97
U20H80C7.5BG3.1	2.13	9.40	6.91
U30H70C7.5BG1.3	2.03	12.21	13.83
U30H70C7.5BG5	2.30	11.33	9.03
U10H90C10BG3.1	2.16	11.55	10.34
U20H80C10BG1.3	2.50	14.38	20.94
U20H80C10BG5	2.03	13.71	20.41
U30H70C10BG3.1	2.41	13.06	13.22

Los resultados de la Tabla 5.11 muestran que la PCL aumenta el módulo de Young, produciendo compositos más rígidos, comparando los primeros 4 valores de la tabla con los últimos 4 valores de ésta. En los compositos U20H80C10BG5 y U30H70C10BG3.1 se observa un aumento en la resistencia a la tracción y en el alargamiento a la rotura. Este efecto podría atribuirse a la interacción entre PCL y

UHMWPE. La incorporación de pequeñas cantidades de UHMWPE conduce a materiales más rígidos y, en consecuencia, aumenta el valor del módulo de Young, pero el PCL contiene una cadena alifática que tiene más movilidad y flexibilidad que al entrelazarse con las cadenas del UHMWPE aumenta la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura sin perder elasticidad (mayor módulo de Young) ya que el UHMWPE es el polímero que impone el comportamiento mecánico del composito.

Se ha informado que el deslizamiento entre los cristalitos de PCL y UHMWPE puede ocurrir bajo una evaluación de estrés cíclico como DMA (Lozano-Sánchez et al., 2018). Así, tales fenómenos podrían tener lugar en las muestras U20H80C10BG5 y U30H70C10BG3.1, donde la cantidad de ambos polímeros es suficiente para exhibir dicho deslizamiento, promoviendo el alargamiento de las cadenas poliméricas.

En la Tabla 5.11 también se puede observar que los módulos de Young de los compositos aumentan con el contenido de BG, mientras que la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura disminuyen. Este incremento puede atribuirse al aumento en la densidad de nucleación que origina el BG. Al aumentar la densidad de nucleación hay mayor homogeneidad y cohesión entre las esferulitas, lo cual hace que el material, presente una mayor resistencia a la deformación, es decir, mayor módulo.

5.5 Hidroxiapatita (HA)

5.5.1 Análisis estructural de la HA

La Figura 5.29 muestra el patrón de difracción de la Hidroxiapatita (HA), se observan picos cristalinos poco definidos y con baja intensidad.

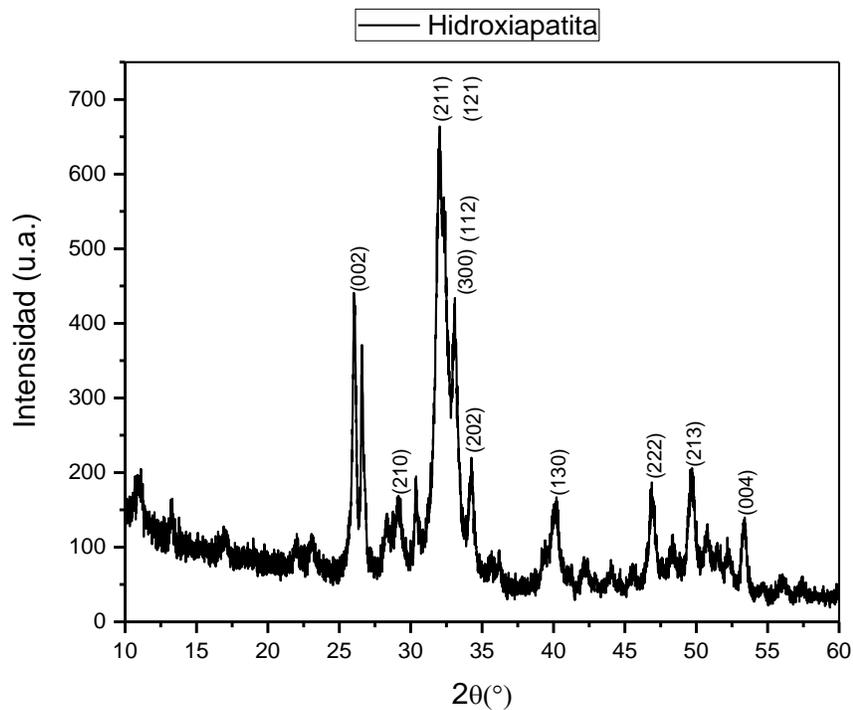


Figura 5.29 Difractograma de rayos-X de la HA.

El análisis reveló como fase cristalina $\text{Ca}_{4.866}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0.708}$, de acuerdo con la carta cristalográfica # 01-074-9775. No se observaron picos adicionales en el patrón de difracción de rayos X, es decir que corresponde a un patrón típico de la HA (Panda et al., 2003).

5.5.2 Análisis físico-químico de la HA

En la Figura 5.30 se muestra el espectro de infrarrojo de la HA. Se observa una banda a 3406 cm^{-1} correspondiente a la vibración de alargamiento O-H, también se presenta una banda a 1021 cm^{-1} que corresponde al modo de alargamiento del PO_4^{3-} y tres bandas a 629 , 600 y 560 cm^{-1} que corresponden al modo de flexión del PO_4^{3-} .

A partir del espectro de infrarrojo, se puede observar que existe una serie de diferencias importantes entre la HA y el BG, la primera es que la HA tiene mayor cantidad de fosfato que el BG y la segunda es que la HA no tiene silicatos.

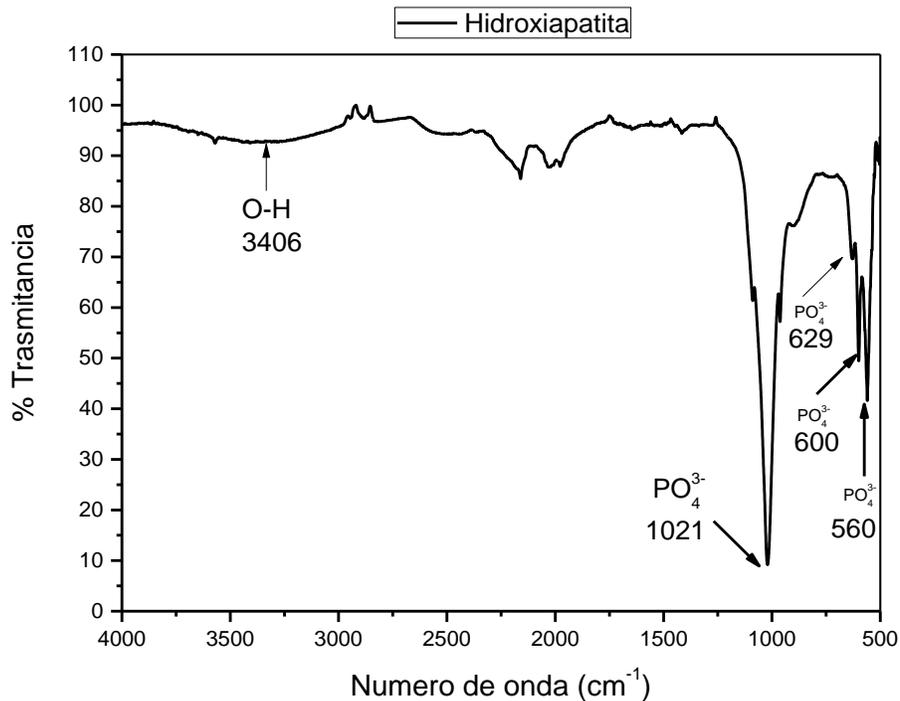


Figura 5.30 Espectro de infrarrojo de la HA con un barrido de número de onda entre 4000 a 500 cm⁻¹.

5.5.3 Análisis microscópico de la HA

Se usó SEM con el fin de indagar en la microestructura característica de la HA; con este fin, se tomaron imágenes de la HA mediante el microscopio electrónico de barrido. En la Figura 5.31 a) se puede observar que las partículas de HA son finas y se combinan formando aglomerados, tienen diferentes longitudes, desde 0.04 hasta 4.59 micrómetros. La Figura 5.31 b) es un acercamiento de la imagen anterior, en ésta se observa que las partículas de la HA tienen una forma acicular (forma de

aguja). La Figura 5.31 c) es el espectro EDS de la HA, en este análisis los elementos encontrados fueron oxígeno (O), carbono (C) y un pequeño porcentaje de calcio (Ca) y fósforo (P).

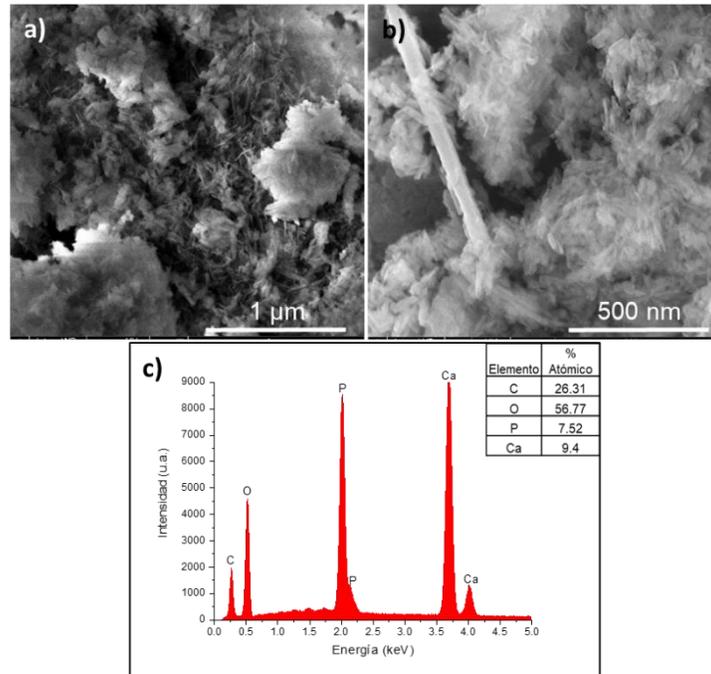


Figura 5.31 Micrográficas SEM a diferentes magnificaciones de la HA, a) 50 000x y b) 100 000x, c) espectro EDS de la HA, en la tabla insertada se recoge la composición química elemental de la HA.

5.6 Compositos de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Hidroxiapatita

5.6.1 Análisis estructural de los compositos reforzados con HA

En la Figura 5.32 se comparan los patrones de difracción de rayos X de los polietilenos y la PCL. Los resultados muestran que estos polímeros tienen una estructura semicristalina, evidenciada por los picos bien definidos, de alta intensidad observados, que corresponden a la parte cristalina, y señales anchas y de baja intensidad que corresponden a la parte amorfa.

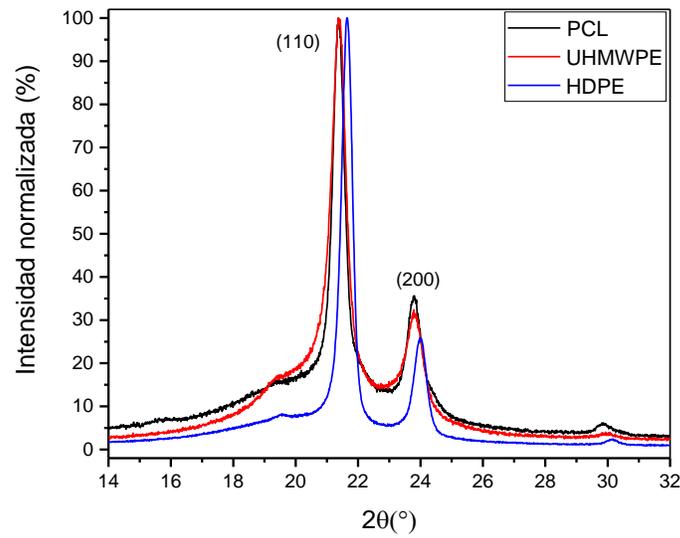


Figura 5.32 Difractogramas de rayos-X del HDPE, UHMWPE y la PCL puros.

En la Figura 5.33 se presentan los difractogramas para las diferentes muestras de compositos generados, y se presentan asociados de acuerdo al contenido de PCL en los compositos.

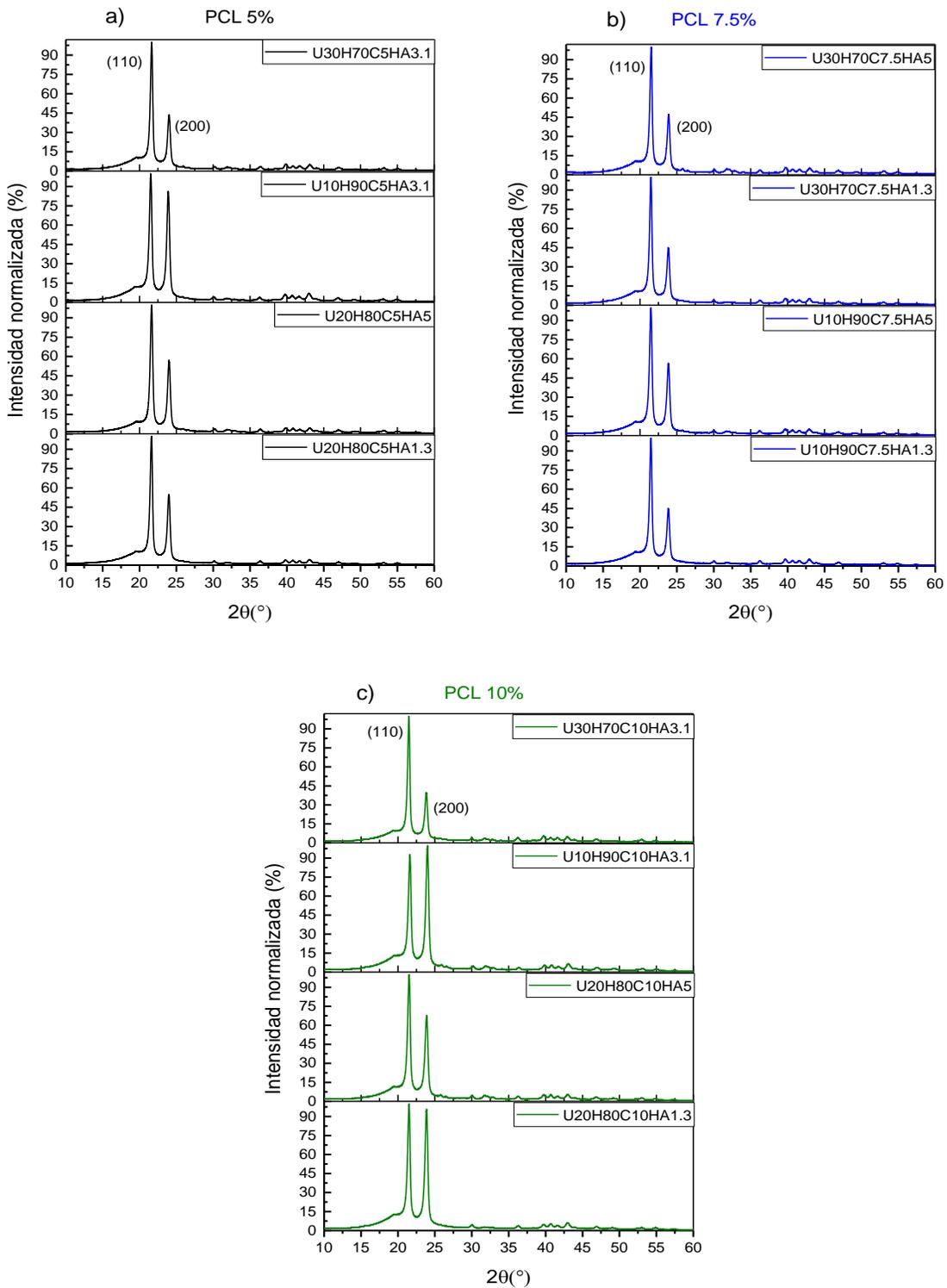


Figura 5.33 Difractogramas de rayos-X de los composites reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.

Como se puede observar en la Figura 5.33, los compositos presentan picos de los planos de difracción (110) y (200) cuya celda unitaria es ortorrómbica (Sui et al., 2009) a 21.6° y 24° de 2θ , respectivamente, tanto para la PCL como para los polietilenos. Es importante mencionar que los picos correspondientes a los polietilenos y a la PCL no se desplazan, independientemente de la constitución del composito. Sin embargo, la intensidad del plano (200) cambia respecto a la intensidad del plano (110) dependiendo de la relación de polietilenos UHMWPE/HDPE, como se muestra en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12 Valores de las intensidades relativas del plano (200) del polietileno.

Identificación de la Muestra	Intensidad relativa plano (200)
U10H90C5HA3.1	0.86
U20H80C5HA1.3	0.55
U20H80C5HA5	0.57
U30H70C5HA3.1	0.44
U10H90C7.5HA1.3	0.45
U10H90C7.5HA5	0.57
U30H70C7.5HA1.3	0.45
U30H70C7.5HA5	0.47
U10H90C10HA3.1	1.00
U20H80C10HA1.3	0.96
U20H80C10HA5	0.68
U3070C10HA3.1	0.40

En la Tabla 5.12 se observa que cuando la relación de polietilenos UHMWPE/HDPE disminuye, la intensidad del pico correspondiente al plano (200) aumenta. Esto se debe a que al aumentar la cantidad de HDPE, los granos que conforman a los compositos tendieron a agruparse en una orientación preferente por el plano (200). Los planos de difracción (110) y (200) de una celda unitaria ortorrómbica se representan esquemáticamente en la Figura 5.34.

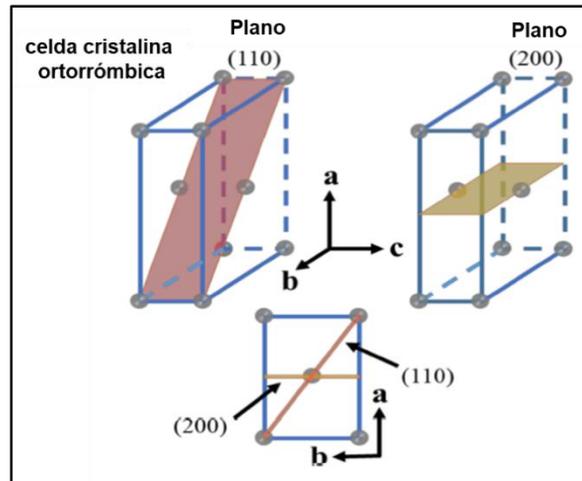


Figura 5.34 Representación esquemática de los planos (110) y (200) de una celda cristalina ortorrómbica (Lozano-Sánchez et al., 2018).

La aparición de los distintos picos característicos correspondientes a los polietilenos, la PCL y a la HA indica que no hay interferencia de los planos cristalinos y esto indica que no hay interacciones químicas entre ellos, de primer orden, es decir que no se establecen enlaces químicos, de transformación de fase o que exista alguna sustitución intersticial entre ellos.

En la Figura 5.35, se muestra el patrón de difracción de rayos X del compuesto U30H70C10HA3.1. Este compuesto se caracteriza por la aparición de picos de polietileno agudos e intensos en ángulos de 2θ de 21.6° y 24° correspondientes a los planos de cristal ortorrómbico (110) y (200), respectivamente (Sui et al., 2009). Fue posible monitorear la presencia de la HA adentro del compuesto, debido a que se observaron picos de la HA poco intensos en los ángulos de 2θ de 25.8° , 31.8° , 32.1° y 49.4° (Figura 5.29), lo cual confirma la incorporación de la HA en la matriz polimérica. La intensidad reducida de sus picos se debe a la relativa baja cantidad de ésta.

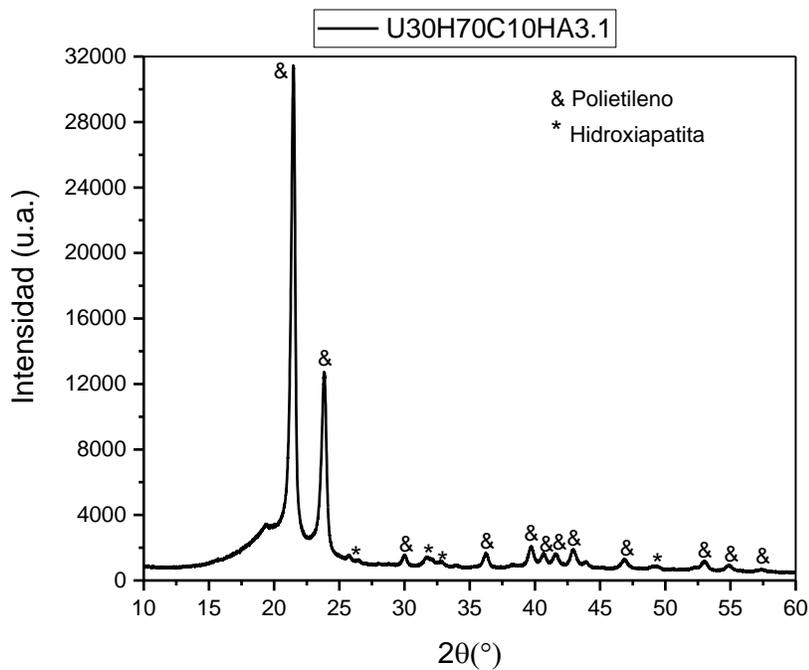


Figura 5.35 Difractograma de rayos-X del compuesto U30H70C10HA3.1.

5.6.2 Análisis microscópico de los composites reforzados con HA

En la Figura 5.36 se presentan las imágenes, obtenidas por SEM, de los composites U10H90C5HA3.1, U30H70C5HA3.1, U10H90C10HA3.1 y U30H70C10HA3.1 los cuales tienen PCL al 5 y 10% peso y relaciones en peso UHMWPE:HDPE de 10:90 y 30:70.

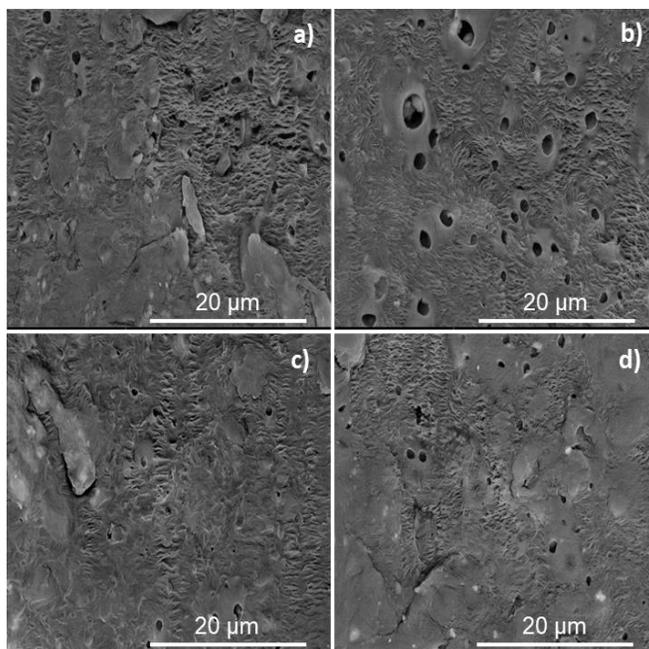


Figura 5.36 Micrografías SEM de los compositos a) U10H90C5HA3.1, b) U30H70C5HA3.1, c) U10H90C10HA3.1 y d) U30H70C10HA3.1.

De manera análoga a los compositos reforzados con BG, la microestructura de los compositos reforzados con HA también presentan numerosas lamelas de los polietilenos, las cuales son paralelas entre sí y están muy compactadas, además se observan superficies relativamente lisas que corresponden al PCL. Sin embargo, se observa una morfología diferente cuando aumenta el contenido de UHMWPE, obteniendo una superficie porosa. Esta diferencia de morfología se puede atribuir a cierta incompatibilidad entre ambos polietilenos, especialmente con el 30% peso de UHMWPE, que tiende a crear aglomeraciones y discontinuidades (poros) debido a la gran diferencia de peso molecular con el HDPE.

En la Figura 5.36 se muestran imágenes de electrones retrodispersados, que se tomaron para tratar de identificar la presencia de HA. Fue posible observar una distribución razonable de las partículas de HA en la matriz polimérica.

Para el caso de los demás compositos reforzados con HA se observó una microestructura similar, las micrografías obtenidas se muestran en el anexo D.

Así mismo, se adquirió el espectro EDS del compuesto U30H70C10HA3.1 que se presenta en la Figura 5.37 con el fin de determinar su composición química elemental. El espectro EDS confirma, la dispersión de partículas de HA en la matriz polimérica. La tabla insertada en la Figura 5.37 recoge los porcentajes atómicos de los elementos presentes en el compuesto, lo que es congruente con el análisis de fases de los difractogramas; esta tabla representa el promedio de 10 espectros obtenidos para distintas zonas del compuesto, seleccionadas de manera aleatoria. Para determinar si hay una distribución homogénea de las partículas de HA, sería necesario realizar mapeos elementales.

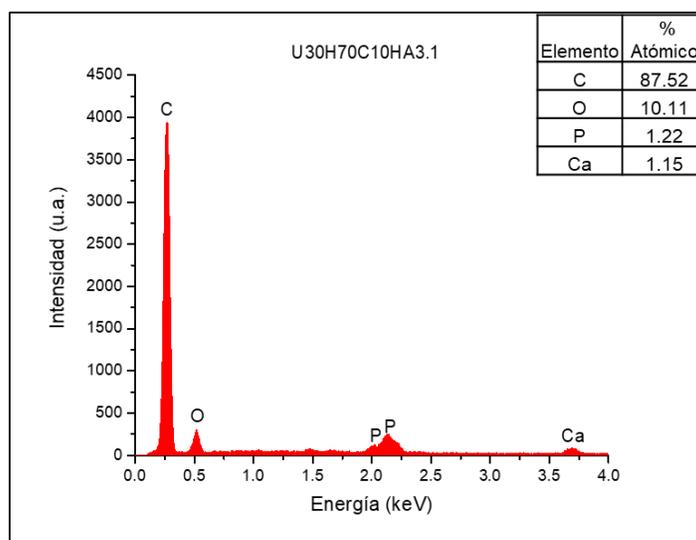


Figura 5.37 Espectro EDS del compuesto U30H70C10HA3.1. En la tabla insertada se recoge la composición química elemental determinada del compuesto.

5.6.3 Análisis físico-químico de los compósitos reforzados con HA

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) fue utilizada con el propósito de analizar a detalle la presencia de UHMWPE, HDPE, PCL y HA en los compósitos. Se discute el espectro de infrarrojo del compuesto U30H70C10HA3.1, el cual se muestra en la Figura 5.38, y que es representativo de los compósitos generados.

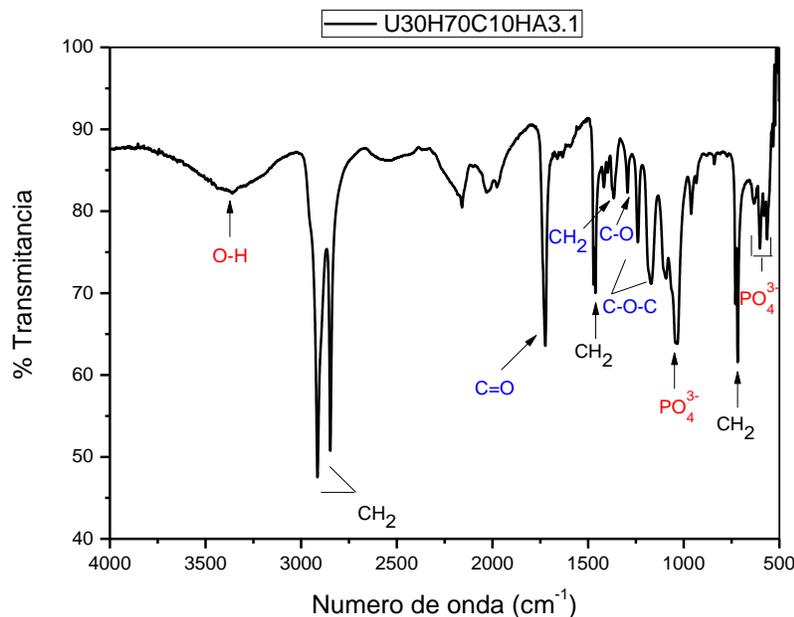


Figura 5.38 Espectro de infrarrojo del compuesto U30H70C10HA3.1 con un barrido de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1} .

En la Figura 5.38 se observan todas las bandas características correspondientes al HDPE y al UHMWPE. Se pueden ver dos bandas intensas a 2915 y 2842 cm^{-1} que corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace C-H del grupo CH_2 , también se observa una banda que corresponde al modo de flexión en tijera del grupo CH_2 a 1470 cm^{-1} . Se presenta además una banda que corresponden al modo de balanceo del grupo CH_2 a 711 cm^{-1} .

También se observan algunas bandas características del PCL, así, la banda intensa a 1726 cm^{-1} es asignada a las vibraciones del alargamiento del $\text{C}=\text{O}$. Una banda de balanceo del grupo CH_2 se observa a 1370 cm^{-1} y la banda a 1296 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de alargamiento de C-O y C-C, respectivamente. Además, se observan bandas de absorción a 1241 y 1168 cm^{-1} , las cuales corresponden al modo de alargamiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace C-O-C. Fue posible monitorear la presencia de la HA en la superficie del compuesto ya que al hacer un acercamiento al espectro de infrarrojo se observaron bandas

características de la HA. Se observó una banda a 3360 cm^{-1} correspondiente a la vibración de alargamiento O-H y bandas a 1030, 632, 601 y 565 cm^{-1} que corresponden a la vibración del PO_4^{3-} .

No hay desplazamiento de las bandas, lo que implica que no se produjo interacción química entre materiales. Además, no se observaron nuevas bandas, lo que confirma la ausencia de enlace químico entre los diferentes materiales.

5.6.4 Análisis térmico de los composites reforzados con HA

a) Endotermas de fusión de los composites reforzados con HA

En la Figura 5.39 se presentan las endotermas de fusión para las diferentes muestras de composites generados, y se presentan asociados de acuerdo al contenido de PCL en los composites. A diferencia de los composites reforzados con BG, los reforzados con HA solo muestran dos transiciones de fusión, este comportamiento se puede atribuir a que la dispersión de las partículas de HA en la matriz polimérica pudo verse afectada por la forma, tamaño y la distribución del tamaño de las partículas de HA (Šupová, 2009).

Es preciso tener presente que las partículas de HA son finas y tienen una forma acicular (Figura 5.31), debido a esto tienden a combinarse para formar aglomerados. Para formar composites de polímeros y biocerámicas de alta calidad y alto rendimiento, los aglomerados o agregados de partículas deben descomponerse durante el procesamiento del composite en partículas que estén suficientemente dispersas en la matriz del polímero (M. Wang, 2003).

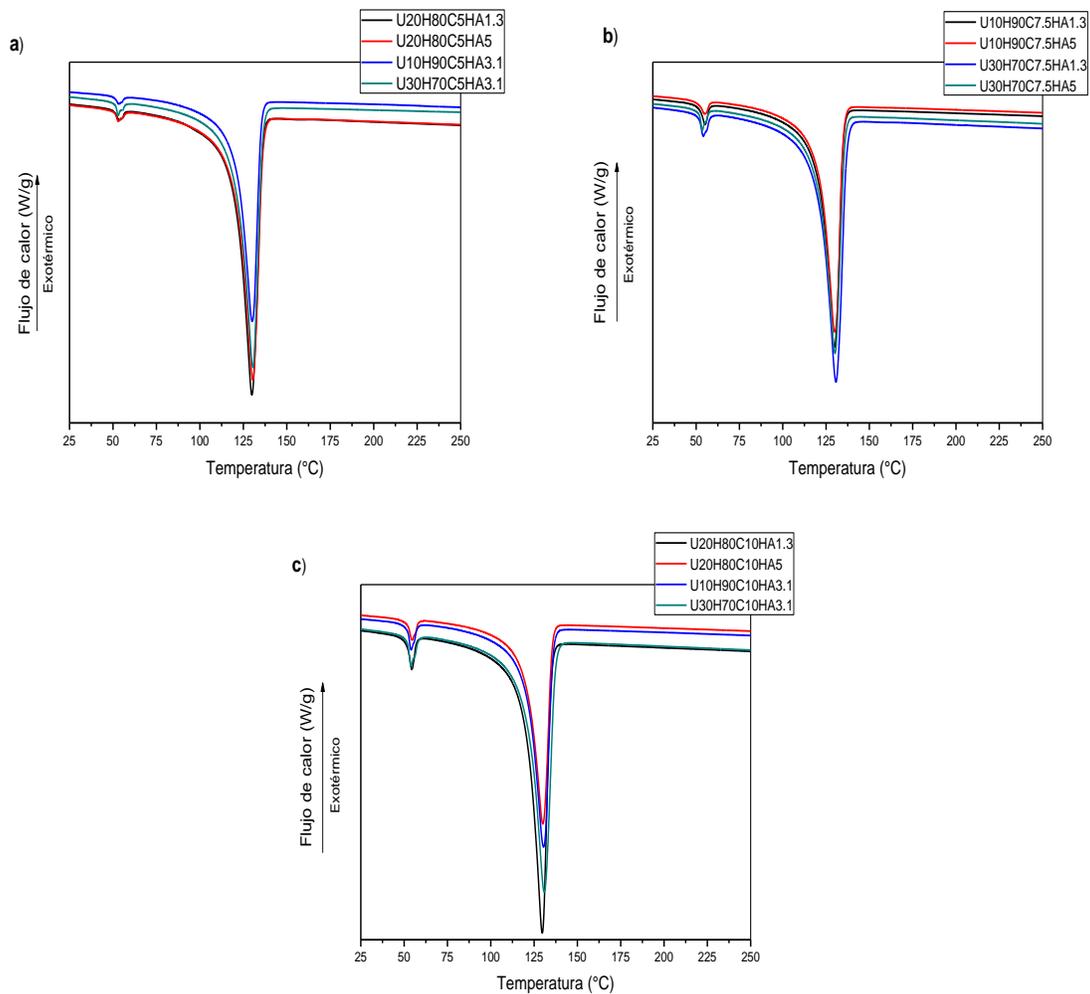


Figura 5.39 Endotermas de fusión de los composites reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.

En la Tabla 5.13 se presentan los valores de las temperaturas y entalpías de fusión de cada transición encontrada. Los resultados indican que las temperaturas de fusión de los composites no se vieron afectadas significativamente, sin embargo, las entalpías de fusión del PCL (50.03 J/g), del HDPE (181.9 J/g) y del UHMWPE (125.6 J/g) puros se vieron afectadas al ser comparadas con las obtenidas en los composites. Las entalpías de fusión que están asociadas a T_{m1} fueron menores que el PCL (alrededor de 4 J/g, en promedio), mientras que las entalpías de fusión que están asociadas a T_{m2} fueron menores que la del HDPE y mayores que la del UHMWPE (alrededor de 135 J/g, en promedio), estas diferencias pueden atribuirse

a que la presencia de partículas de HA afecta la movilidad de las moléculas de PCL y su interacción con los otros componentes; en tanto que ello no ocurre con las cadenas de HDPE y UHMWPE, en términos de su temperatura de fusión, aunque sí afecta el calor de fusión y por tanto se genera un cambio en la cristalinidad de los compositos, tal y como se observa en los resultados de difracción de rayos X.

Tabla 5.13 Temperaturas y entalpías de fusión de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL.

Identificación de la Muestra	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)
U10H90C5HA3.1	53.37	1.86	130.10	138.70
U20H80C5HA1.3	53.50	2.01	129.99	131.00
U20H80C5HA5	52.92	2.11	130.43	135.30
U30H70C5HA3.1	53.01	2.14	130.49	128.60
U10H90C7.5HA1.3	55.15	4.46	129.82	138.20
U10H90C7.5HA5	54.99	3.57	130.05	131.70
U20H80C7.5HA3.1	53.19	4.28	129.58	160.30
U20H80C7.5HA3.1	53.64	2.78	130.48	124.30
U20H80C7.5HA3.1	53.85	2.99	130.40	138.50
U30H70C7.5HA1.3	54.18	4.40	130.76	136.80
U30H70C7.5HA5	53.66	3.94	130.16	139.80
U10H90C10HA3.1	54.03	5.36	130.44	115.60
U20H80C10HA1.3	54.50	6.23	129.71	138.10
U20H80C10HA5	54.74	5.88	130.10	130.10
U30H70C10HA3.1	53.97	6.48	130.93	137.30

Para complementar la interpretación de los resultados obtenidos de los endotermas de fusión de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL, se llevó a cabo el análisis estadístico con el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL. La variable de respuesta fue la T_{m1}. En este estudio se excluyó el análisis estadístico de la transición de fusión asociada a los polietilenos (T_{m2}) debido a que el modelo

no se ajusta a los datos. El coeficiente de determinación (R^2) es bajo y las gráficas de residuos no cumplen con los supuestos del modelo.

En la Figura 5.40 se aprecian tres gráficas en las cuales se representa T_{m1} en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas se muestran los niveles de cada factor evaluado. Se observa que tanto la cantidad de HA, la cantidad de PCL y la relación de polietilenos tienen un efecto significativo sobre la T_{m1} . La interacción de los polietilenos y la HA con la PCL conduce a un pequeño cambio del punto de fusión de la PCL a una región de temperatura más baja. Esto indica que la estructura se cambia y se forman cristales de bajo punto de fusión.

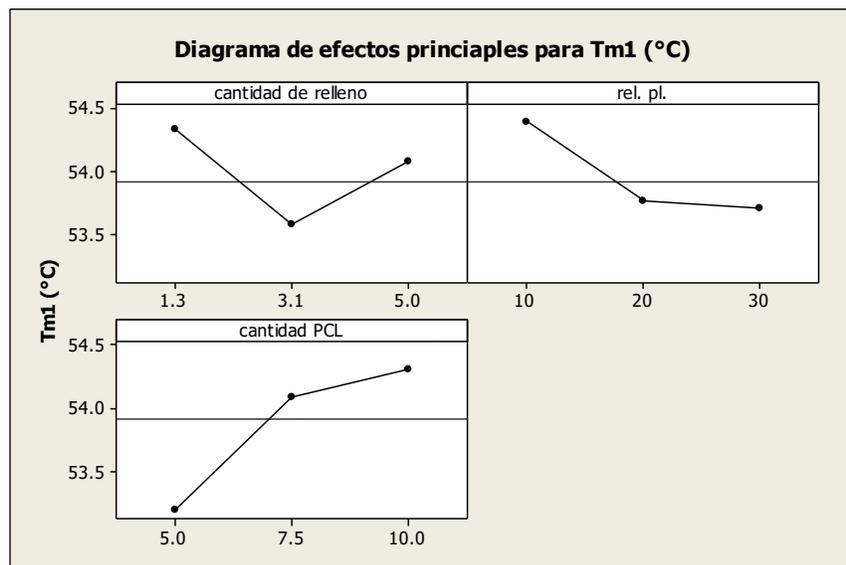


Figura 5.40 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre T_{m1} .

b) Exotermas de cristalización de los composites reforzados con HA

En la Figura 5.41 se presentan los exotermas de cristalización de los composites reforzados con HA. Al igual que los composites reforzados con BG, los composites reforzados con HA exhiben dos transiciones de cristalización, con la diferencia de que T_{c1} (alrededor de 35.9 °C, en promedio) y ΔH_{c2} (alrededor de 156.9 J/g, en

promedio) de la HA tiene valores más altos, esto puede atribuirse a que las partículas de BG y las partículas de HA tienen una forma, tamaño y distribución del tamaño de las partículas diferente, esto genera una interacción distinta con los polímeros fundidos durante el procesamiento del composito. Esto último podría asociarse a su vez con la presencia de silicatos en el caso del BG, los cuales no están presentes en la HA, y ello podría derivar en que ésta es capaz de tener un efecto nucleante más significativo que el BG, aunque ambos rellenos son capaces de inducir la nucleación, y la eficiencia depende de su tamaño y distribución.

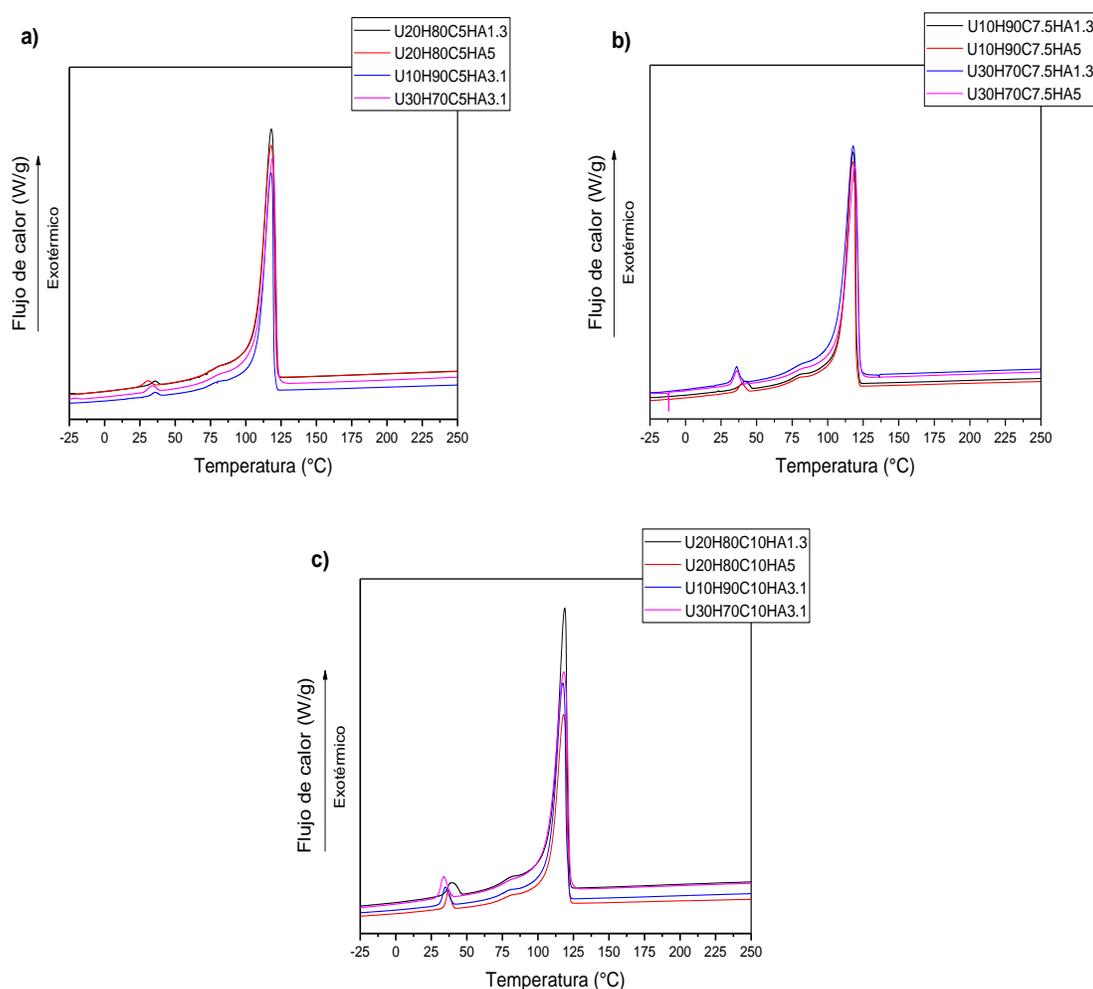


Figura 5.41 Exotermas de cristalización de los compositos reforzados con HA. a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.

En la Tabla 5.14 se puede observar que los compositos con HA tienen una exoterma de cristalización atenuada (T_{c1}) con valores más altos que la temperatura de cristalización del PCL, también se observa una exoterma de cristalización pronunciada (T_{c2}) con valores más altos a la temperatura de cristalización de los polietilenos.

La T_{c1} muestra valores más altos que la temperatura de cristalización del PCL, aunque no necesariamente es debido al efecto nucleante de la HA, ya que algunas partículas de la HA tienden a formar aglomerados. El tamaño de estos aglomerados aumenta al incrementar la cantidad de HA en la matriz polimérica. En cuanto a los valores en las entalpías de cristalización se puede observar que las que están asociadas a T_{c1} fueron significativamente menores que la PCL (alrededor de 3.5 J/g, en promedio), esto se debe a que las partículas de HA provocan que la PCL tenga alta viscosidad y, por lo tanto, se reduce la movilidad de las cadenas del polímero. A su vez, la movilidad restringida de las cadenas del polímero conduce a una disminución de la cristalinidad; mientras que las entalpías de cristalización que están asociadas a T_{c2} fueron menores que el HDPE y mayores que el UHMWPE (alrededor de 156.9 J/g, en promedio).

Tabla 5.14 Temperaturas y entalpías de cristalización de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL.

Identificación de la Muestra	T_{c1} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	T_{c2} (°C)	ΔH_{c2} (J/g)
U10H90C5HA3.1	35.20	1.09	117.65	166.70
U20H80C5HA1.3	35.35	0.84	118.02	152.70
U20H80C5HA5	30.24	1.59	117.95	152.60
U30H70C5HA3.1	33.35	2.16	118.96	146.90
U10H90C7.5HA1.3	41.54	3.41	117.87	162.80
U10H90C7.5HA5	39.24	2.47	117.59	157.50
U20H80C7.5HA3.1	34.99	3.51	119.44	168.40
U20H80C7.5HA3.1	35.42	2.49	117.73	148.60
U20H80C7.5HA3.1	35.69	2.99	117.45	161.40
U30H70C7.5HA1.3	35.84	6.01	117.90	164.20

U30H70C7.5HA5	36.03	3.94	118.93	153.40
U10H90C10HA3.1	34.99	5.48	117.52	138.70
U20H80C10HA1.3	38.90	4.96	118.88	159.00
U20H80C10HA5	37.35	5.45	118.10	156.40
U30H70C10HA3.1	33.68	6.41	118.15	163.80

Para complementar la interpretación de los resultados obtenidos de los exotermas de cristalización de los composites con diferentes cantidades de HA y PCL, se llevó a cabo el análisis estadístico con el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno, relación de polietilenos y cantidad de PCL. Las variables de respuesta fueron ΔH_{c1} y ΔH_{c2} . En este estudio se excluyó el análisis estadístico de T_{c1} y T_{c2} debido a que el modelo de regresión no se ajusta a los datos, es decir no puede describir adecuadamente la relación funcional entre los factores experimentales y las variables de respuesta.

En la Figura 5.42 se muestra el efecto que tiene cada factor a evaluar sobre ΔH_{c1} . A diferencia de los composites reforzados con BG, los reforzados con HA se ven afectados significativamente con la cantidad de PCL, en donde los composites con una cantidad de 10 % peso de PCL son los que tienen mayor valor ΔH_{c1} .

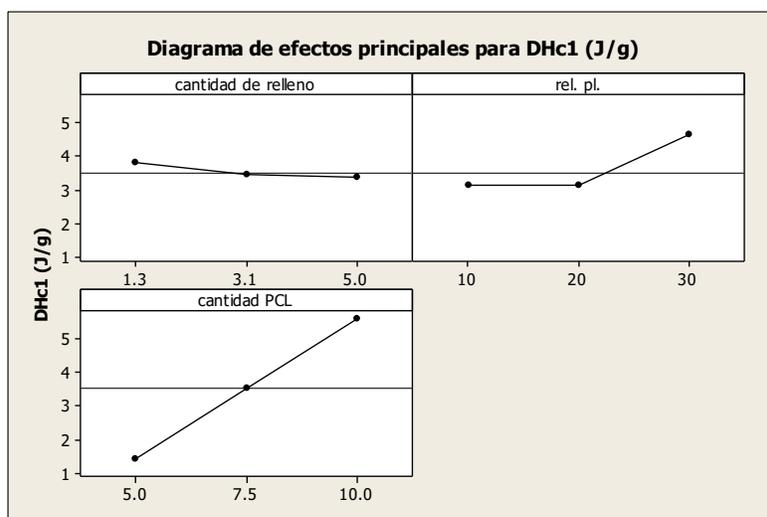


Figura 5.42 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre ΔH_{c1} .

En la Figura 5.43 se muestra el efecto que tiene la interacción de los factores a evaluar sobre ΔH_{c2} . Los resultados indican que ΔH_{c2} se ve afectada por la interacción de la relación de polietilenos y la cantidad de PCL, debido a que se observa un punto de intersección entre estos factores lo que demuestra una posible interacción antagónica, al tener un 7.5 % peso de PCL. La interacción de la cantidad de HA con la relación de polietilenos y con la cantidad de PCL no tienen efecto alguno sobre ΔH_{c2} .

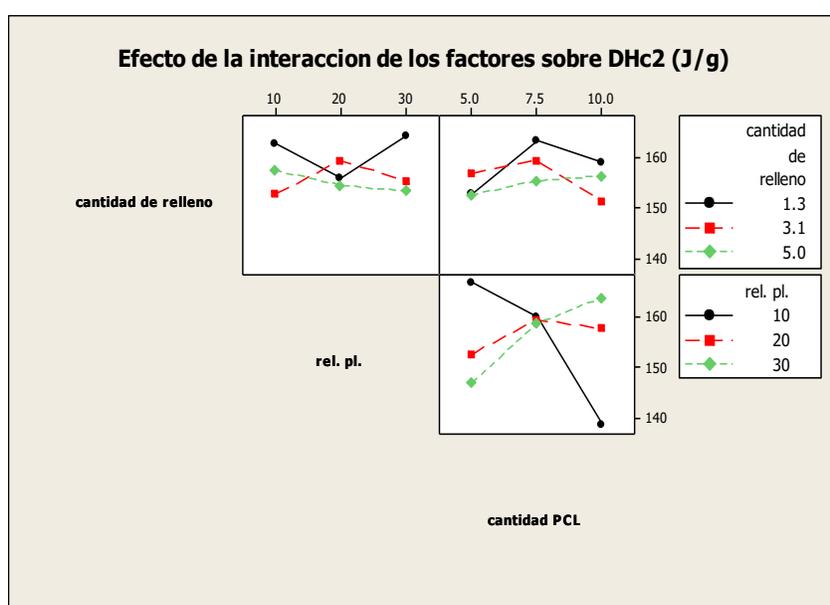


Figura 5.43 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre ΔH_{c2} .

5.6.5 Análisis del Índice de Fluidez de los composites reforzados con HA

La evaluación del Índice de Fluidez (MFI) de los composites reforzados con HA se realizó para medir la facilidad de flujo de los composites. En la Tabla 5.15 se observa que la presencia de PCL modifica el valor de MFI, el cual aumenta al incrementar el contenido de ésta; debido a un efecto plastificante, el cual a su vez sería indicativo

de la asociación del PCL con la matriz de polietileno de alta densidad, lo que reduce la viscosidad del composito.

Tabla 5.15 Valores de MFI de los compositos con HA.

Identificación de la Muestra	Prueba (g/10 min)				Valor promedio (\pm desviación estándar)
	1	2	3	4	
U10H90C5HA3.1	0.510	0.510	0.520	0.510	0.513 \pm 0.005
U20H80C5HA1.3	0.110	0.110	0.100	0.100	0.105 \pm 0.006
U20H80C5HA5	0.010	0.010	0.020	0.010	0.013 \pm 0.005
U30H70C5HA3.1	-	-	-	-	-
U10H90C7.5HA1.3	0.560	0.570	0.530	0.540	0.550 \pm 0.018
U10H90C7.5HA5	0.630	0.610	0.630	0.610	0.620 \pm 0.012
U20H80C7.5HA3.1	0.180	0.170	0.160	0.160	0.168 \pm 0.010
U20H80C7.5HA3.1	0.180	0.190	0.170	0.170	0.178 \pm 0.010
U20H80C7.5HA3.1	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040 \pm 0
U30H70C7.5HA1.3	-	-	-	-	-
U30H70C7.5HA5	-	-	-	-	-
U10H90C10HA3.1	0.840	0.800	0.780	0.820	0.810 \pm 0.026
U20H80C10HA1.3	0.320	0.330	0.320	0.330	0.325 \pm 0.006
U20H80C10HA5	0.240	0.220	0.230	0.220	0.228 \pm 0.010
U30H70C10HA3.1	-	-	-	-	-

En cuanto al efecto de la HA, éste depende de la relación de polietilenos que exista; así por ejemplo, con 90 % de HDPE, el valor de MFI se incrementa, ya que menor contenido de UHMWPE facilitaría el libre movimiento de las cadenas poliméricas del composito en su conjunto. En tanto que con 80 % de HDPE el valor de MFI se redujo, independientemente del contenido de PCL que se tenga en el composito; esto podría interpretarse como la influencia del UHMWPE en la movilidad del composito. Cabe señalar que la reducción del valor de MFI para esta relación de polietilenos es mayor con el menor contenido de PCL, debido al efecto plastificante que tiene ésta, como ya se mencionó.

Finalmente, el 70 % de HDPE es insuficiente para contrarrestar el efecto del UHMWPE y los valores de MFI no se pudieron determinar.

Para complementar la interpretación de los resultados obtenidos del Índice de Fluididad de los compositos reforzados con HA, se llevó a cabo el análisis estadístico con el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL. La variable de respuesta fue el MFI.

En la Figura 5.44 se muestra el efecto que tiene la interacción de los factores a evaluar sobre MFI.

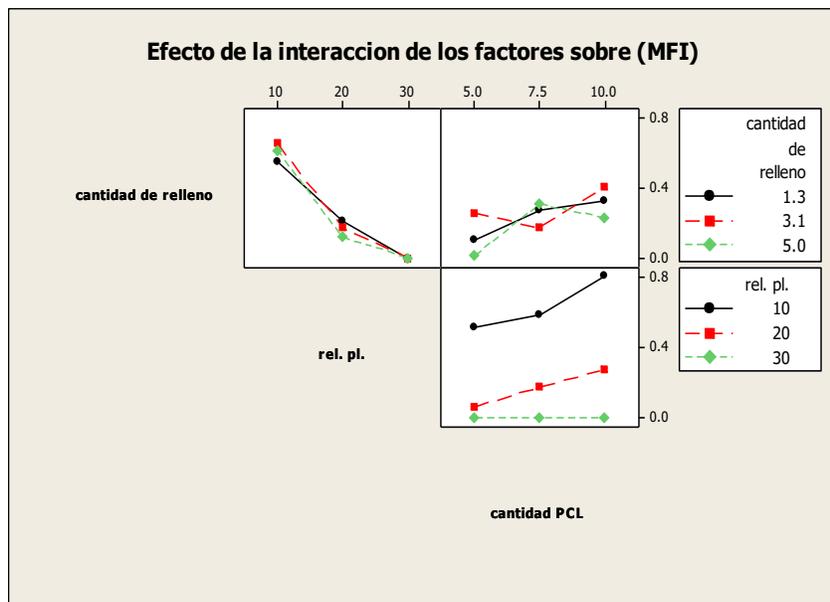


Figura 5.44 Efecto de la interacción de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre MFI.

Los resultados obtenidos al estudiar los compositos reforzados con HA son similares a los encontrados en los composito reforzados con BG; ya que el MFI se ve afectado por la interacción de la relación de polietilenos y la cantidad de PCL de manera sinérgica, en tanto que las interacciones de la cantidad de HA con los otros dos factores no tienen efecto sobre el MFI. El MFI de los compositos disminuye a medida que la relación de polietilenos aumenta, especialmente con la relación de polietilenos 30-70 UHMWPE-HDPE, también se puede observar que el MFI de los compositos aumenta con la cantidad de PCL, en especial cuando se tiene al 10 %

peso, con la diferencia en que el MFI de los composites reforzados con HA es menor que los composites reforzados con BG.

5.6.6 Análisis de las propiedades mecánicas de los composites reforzados con HA

Las curvas esfuerzo-deformación de los composites con diferentes cantidades de HA y PCL se muestran en la Figura 5.45.

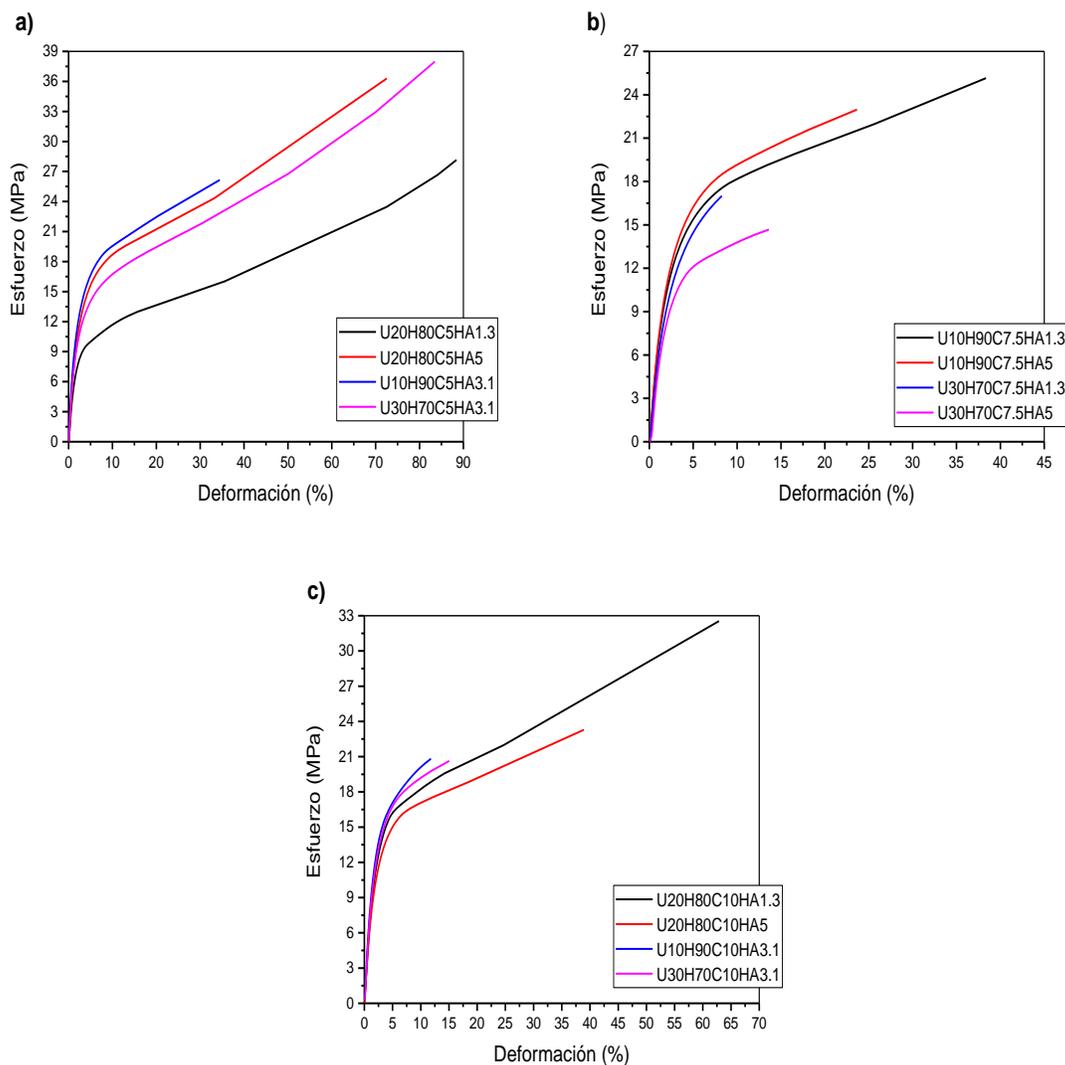


Figura 5.45 Curvas esfuerzo-deformación de los composites reforzados con HA.

a) 5 %, b) 7.5 % y c) 10 % en peso de PCL.

En estos resultados, se observa que el módulo de Young de los composites es similar, son materiales más rígidos que los composites reforzados con BG, esto puede deberse a que la HA no sólo actúa como agente nucleante, sino también como carga. Además, los composites reforzados con HA presenta una deformación plástica más pronunciada que con BG, esto puede deberse a que las partículas de HA tienen mayor efecto plastificante que el BG, es decir no causan discontinuidades en la transferencia del esfuerzo, lo cual explica que las fracturas de los composites reforzados con HA ocurran a altos porcentajes de elongación.

La Tabla 5.16 muestra el módulo de Young, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de los composites con diferentes cantidades de HA y PCL.

Tabla 5.16 Parámetros mecánicos de los composites con diferentes cantidades de HA y PCL.

Identificación de la Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
U10H90C5HA3.1	6.24	26.15	34.45
U20H80C5HA1.3	4.08	28.15	88.42
U20H80C5HA5	5.46	36.29	72.54
U30H70C5HA3.1	5.26	37.99	83.50
U10H90C7.5HA1.3	5.94	25.15	38.36
U10H90C7.5HA5	5.73	22.97	23.66
U20H80C7.5HA3.1	5.94	14.78	3.61
U20H80C7.5HA3.1	6.27	18.52	6.58
U20H80C7.5HA3.1	6.69	21.83	13.93
U30H70C7.5HA1.3	4.94	17.00	8.26
U30H70C7.5HA5	4.70	14.67	13.63
U10H90C10HA3.1	6.29	20.82	11.82
U20H80C10HA1.3	5.79	32.54	62.87
U20H80C10HA5	5.61	23.29	38.91
U30H70C10HA3.1	6.16	20.64	15.05

Los resultados de la Tabla 5.16 muestran que los módulos de Young de los composites reforzados con HA son mayores que los composites reforzados con BG; obteniendo materiales más rígidos. Esto es debido a que el área superficial de la

HA es significativamente mayor que la del BG. Medellín-Castillo, N. A., y col., reportaron el área superficial específica de la hidroxiapatita de grado analítico (Sigma-Aldrich, número CAS: 1306-06-5) utilizada en el presente trabajo, la cual tiene un valor de 62.9 m²/g (Medellin-Castillo et al., 2014) y el área superficial específica del BG sintetizado en este trabajo se obtuvo utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 a 77 K, el cual tiene un valor de 0.77 m²/g.

Por otro lado, Joseph y col., estudiaron el efecto que tiene el área superficial y la morfología de la HA en el control de la reología y procesabilidad de composites de HDPE/HA. Encontraron que la HA al tener un área superficial grande necesita mayor cantidad de matriz polimérica para mojar la superficie, lo que hace que haya menos matriz polimérica disponible para el flujo de cizallamiento (Joseph et al., 2002).

La Tabla 5.16 muestra que la adición de HA conduce a una disminución de la resistencia a la tracción. La disminución de la resistencia a la tracción se debe en parte a la inmiscibilidad y la incompatibilidad inherente entre la HA (polar) y los polietilenos (no polar). A medida que se aplica tensión a los composites, la falta de adhesión interfacial entre la HA y los polietilenos limita el proceso de transferencia de tensión. Cuanto menor sea la adhesión de los polietilenos a la HA, menor será la tensión a la que se produce el desprendimiento. Además, con un alto contenido de HA, se forman agregados, que pueden provocar fallas a tensiones más bajas.

No hay que olvidar que la presencia del PEG es importante para la unión o adherencia de las partículas de HA y los polímeros. Esto se debe a que la adherencia depende de la polaridad de la HA y los grupos polares disponibles de los polímeros. Además, cabe señalar que hay una Interacción débil entre los polietilenos y la HA, mientras que el contacto entre los grupos C=O del PCL y la HA tienen una importante interacción por las fuerzas de van der Waals.

Todos los compositos con 5 y 10 % en peso de PCL mostraron un aumento en el alargamiento a la rotura. Una dispersión uniforme de partículas de HA condujo a un área interfacial matriz polimérica/HA muy grande, que cambia la movilidad molecular, el comportamiento de relajación y las propiedades mecánicas y térmicas finales de los compositos.

Para complementar la interpretación de los resultados obtenidos de los ensayos de tracción de los compositos con diferentes cantidades de HA y PCL, se llevó a cabo el análisis estadístico con el programa Minitab. Se evaluaron tres factores: cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL. Las variables de respuesta fueron: módulo de Young, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.

En la Figura 5.46 se aprecian tres gráficas en las cuales se representa módulo de Young en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas se muestran los niveles de cada factor evaluado. Se observa que tanto la relación de polietilenos y la cantidad de PCL tienen poco efecto sobre el módulo de Young. En tanto que la cantidad de HA tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el módulo de Young, en donde los compositos con 3.1 % peso de HA son los que tienen mayor valor de módulo de Young. Estos resultados se deben a que el módulo de Young de los compositos reforzados con HA depende de dos factores, el primer factor es el grado de dispersión de la HA en la matriz polimérica (UHMWPE/HDPE/PCL) y el segundo factor es la adhesión en la interfase HA-matriz polimérica.

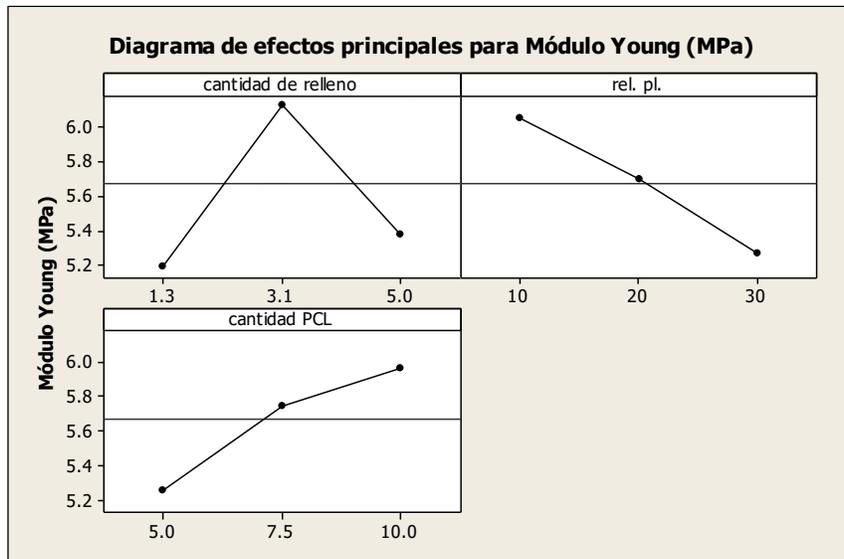


Figura 5.46 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre Modulo de Young.

En la Figura 5.47 se logra apreciar que la cantidad de PCL tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la tracción de los compositos. Los compositos con una cantidad de PCL de 5 % peso muestran mayor valor de la resistencia a la tracción.

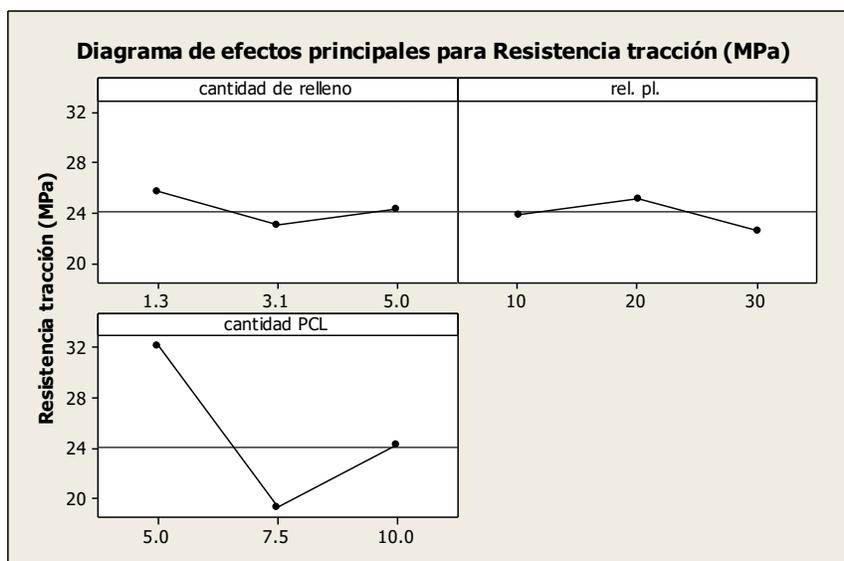


Figura 5.47 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre resistencia a la tracción.

En tanto que la cantidad de relleno y la relación de polietilenos no tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la tracción.

En la Figura 5.48 se muestra el efecto que tiene cada factor a evaluar sobre alargamiento a la rotura. Los compositos reforzados con HA se ven afectados significativamente con la cantidad de PCL y la cantidad de HA en donde los compositos con una cantidad de 5 % peso de PCL y 1.3 % peso de HA son los que tienen mayor valor alargamiento a la rotura.

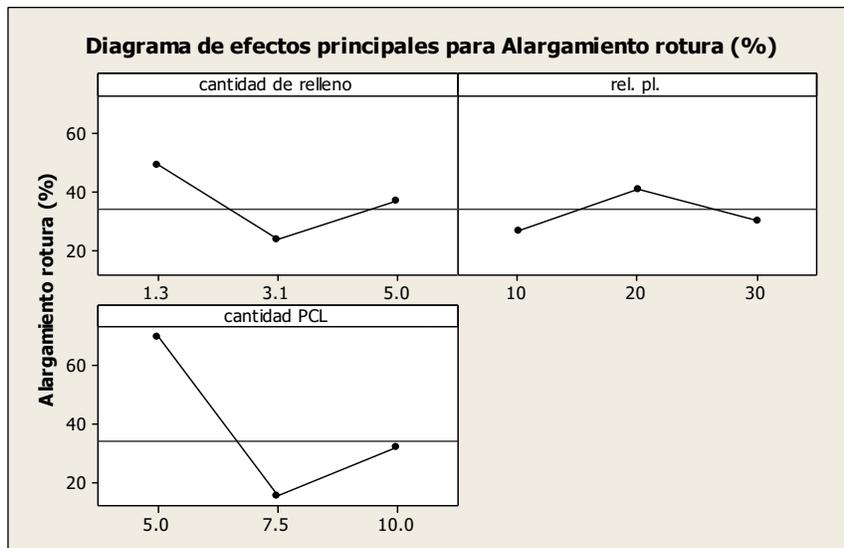


Figura 5.48 Efecto de la cantidad de relleno (HA), relación de polietilenos (UHMWPE/HDPE) y cantidad de PCL sobre alargamiento a la rotura.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la hidroxiapatita (HA) y el bioglass (BG por sus siglas en inglés) en matrices poliméricas de PCL con UHMWPE y HDPE, en términos de sus comportamiento mecánico y térmico. A partir de los resultados obtenidos, las principales conclusiones son las siguientes:

1. La interacción interfacial entre las partículas de UHMWPE y la matriz de HDPE, genera una distribución de cizallamiento desigual en la mezcla de éstos, y por tanto algunas fracciones del UHMWPE fueron arrastradas más fácilmente en el estado fundido por las cadenas del HDPE, mejorando su procesabilidad.
2. El PEG es capaz de introducirse entre las cadenas de los polietilenos lo que reduce el entrelazamiento de éstas y facilita su procesabilidad.
3. La presencia del UHMWPE modifica la morfología de las mezclas de polietilenos debido a la gran diferencia de peso molecular respecto al HDPE, debido a cierta incompatibilidad entre ambos polietilenos.
4. El entrelazamiento de las cadenas poliméricas del UHMWPE y su interacción con las cadenas del HDPE, modifican la temperatura de fusión de éste, ya que se necesita más energía para destruir la estructura supermolecular intrincada del UHMWPE.
5. La cristalinidad de las mezclas de polietileno disminuye al aumentar el contenido de UHMWPE, debido a las regiones amorfas del UHMWPE.
6. El módulo de Young de las mezclas de polietilenos aumentó ligeramente al aumentar el contenido de HDPE, esto es debido a que las esferulitas bien

organizadas en lamelas del HDPE restringen la movilidad de la cadena incrementando la rigidez y por tanto su módulo de Young.

7. La intensidad de los planos de las zonas regulares de los polietilenos, (110) y (200), depende del contenido de PCL, debido a que el polietileno interactúa con el proceso de cristalización de PCL, mediante la interdifusión de la cadena polimérica de los cristalitos de cada polímero.

8. La presencia del BG impide o limita la movilidad de las cadenas de los polietilenos y la PCL, lo que dificulta que las cadenas se organicen en una estructura cristalina ordenada. En tanto que los compositos reforzados con HA solo tienen dos transiciones de fusión, debido a la forma, tamaño y la distribución del tamaño de las partículas de HA en la matriz polimérica.

9. El comportamiento termorreológico (MFI) se afecta por la interacción de la relación de polímero y la cantidad de PCL de manera sinérgica. El MFI disminuye a medida que la relación de polímero aumenta, ya que la difusión entre cadenas de los polietilenos es reducida por la alta densidad de entrelazamientos del UHMWPE. En tanto que el MFI aumenta con la cantidad de PCL, debido a que la interdifusión entre cadenas de los polietilenos y el PCL tiene lugar.

10. Las propiedades de tracción de los compositos dependen de la interacción entre la PCL y el UHMWPE. La incorporación de pequeñas cantidades de UHMWPE conduce a materiales más rígidos y, en consecuencia, aumenta el valor del módulo de Young, pero la PCL contiene una cadena alifática que tiene más movilidad y flexibilidad que al entrelazarse con las cadenas del UHMWPE aumenta la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura.

11. Los módulos de Young de los compositos reforzados con HA son mayores que los compositos reforzados con BG; debido a que el área superficial de la HA es significativamente mayor que la del BG.

12. Es posible modular las características térmicas y mecánicas acorde a los requisitos de aplicaciones específicas, mediante la relación de polietilenos y la cantidad de PCL.

13. En el caso de aplicaciones biomédicas como prótesis, este tipo de compositos podrían aportar procesabilidad, resistencia mecánica y capacidad de anclaje celular a través de la presencia de PCL y de rellenos bioactivos como la HA y el BG. En este sentido, la mejor combinación para ello sería el composito con una relación 20-80 de UHMWPE-HDPE y 10% de PCL, reforzados con HA.

PERSPECTIVAS

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, se plantean las siguientes perspectivas:

- Cultivar osteoblastos de hueso humano en los compositos con una relación 20-80 de UHMWPE-HDPE y 10% de PCL, reforzados con HA o BG en medio DMEM en una incubadora a 37 °C bajo una humedad del 95% y un 5% de CO₂.
- Realizar ensayos de viabilidad celular (kit de viabilidad bacteriana LIVE/DEAD) para estudiar si hay efectos citotóxicos sobre los osteoblastos de hueso humano que se cultivarán en los compositos con una relación 20-80 de UHMWPE-HDPE y 10% de PCL, reforzados con HA o BG.
- Obtener mediante extrusión filamentos de los compositos con una relación 20-80 de UHMWPE-HDPE y 10% de PCL, reforzados con HA o BG con buenas propiedades de viabilidad celular, para ser procesados en una impresora 3D y encontrar los parámetros de operación adecuados para obtener prototipos de prótesis de cadera.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelrazek, E. M., Hezma, A. M., El-khodary, A., & Elzayat, A. M. (2016). Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(1), 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>
- Affatato, S., Ruggiero, A., & Merola, M. (2015). Advanced biomaterials in hip joint arthroplasty. A review on polymer and ceramics composites as alternative bearings. *Composites Part B: Engineering*, 83, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.07.019>
- Aherwar, A., K Singh, A., & Patnaik, A. (2015). Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis. *AIMS Bioengineering*, 3(1), 23–43. <https://doi.org/10.3934/bioeng.2016.1.23>
- Ahmad, M., Wahit, M. U., Kadir, M. R. A., & Dahlan, K. Z. M. (2011). Influence of processing aids and hydroxyapatite as fillers on flow behaviour and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene/high density polyethylene composites. *Key Engineering Materials*, 471–472, 827–832. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.471-472.827>
- Akademi, A. (1969). *Chapter 3 BIOACTIVE GLASSES* Larry L . Hench and * Orjan Andersson.
- Archambault, N. (2012). Case Study: Total Hip Arthroplasty. In *Exposure* (Issue July). <https://doi.org/10.2788/31286>
- Badertscher, M., Bühlmann, P., & Pretsch, E. (2009). Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. In *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. (4th ed.). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Barbour, P. S. M., Stone, M. H., & Fisher, J. (1999). A study of the wear resistance of three types of clinically applied UHMWPE for total replacement hip prostheses. *Biomaterials*, 20(22), 2101–2106. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00096-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00096-4)
- Barrett-Connor, E., Black, D., Bonjour, J. P., Dequeker, J., Ehrlich, G. E., Eis, S. R.,

- Genant, H. K., Gennari, C., Johnell, O., Kanis, J., Liberman, U. A., Masri, B., Mautalen, C. A., Meunier, P. J., Miller, P. D., Morii, H., Poor, G., Reid, I., Sankaran, B., ... Khaltaev, N. (2003). Prevention and management of osteoporosis. *World Health Organization - Technical Report Series*.
- Bhandari, M., Einhorn, T. A., Guy-Att, G., Schemitsch, E. H., Zura, R. D., Sprague, S., Frihagen, F., Guerra-Farfán, E., Klein-Lugtenbelt, Y. V., Poolman, R. W., Rangan, A., Bzovsky, S., Heels-Ansdell, D., Thabane, L., Walter, S. D., & Devereaux, P. J. (2019). Total hip arthroplasty or hemiarthroplasty for hip fracture. *New England Journal of Medicine*, *381*(23), 2199–2208. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1906190>
- Boccaccini, A. R., Chen, Q., Lefebvre, L., Gremillard, L., & Chevalier, J. (2007). Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics. *Faraday Discussions*, *136*, 27–44. <https://doi.org/10.1039/b616539g>
- Cao, W., & Hench, L. L. (1996). Bioactive materials. *Ceramics International*, *22*(6), 493–507. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00126-3)
- Chen, C., Huang, Z., Yuan, W., Li, J., Cheng, X., & Chi, R. (2011). Pressure effecting on morphology of hydroxyapatite crystals in homogeneous system. *CrystEngComm*, *13*(5), 1632–1637. <https://doi.org/10.1039/c0ce00090f>
- Chen, D. R., Bei, J. Z., & Wang, S. G. (2000). Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, *67*(3), 455–459. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00145-7)
- Chen, P. Y., Chen, C. C., Harmon, J. P., & Lee, S. (2014). The effect of gamma radiation on hardness evolution in high density polyethylene at elevated temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, *146*(3), 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.039>
- Chen, Q. Z., Li, Y., Jin, L. Y., Quinn, J. M. W., & Komesaroff, P. A. (2010). A new sol-gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics. *Acta Biomaterialia*, *6*(10), 4143–4153. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.04.022>

- Clark, P., Carlos, F., & Vázquez Martínez, J. L. (2010). Epidemiology, costs and burden of osteoporosis in Mexico. *Archives of Osteoporosis*, 5(1–2), 9–17. <https://doi.org/10.1007/s11657-010-0042-8>
- Clark, P., Tamayo, J. A., Cisneros, F., Rivera, F. C., & Valdés, M. (2013). Epidemiology of osteoporosis in Mexico. Present and future directions. In *Revista de Investigacion Clinica*.
- Costa, R. R. C. da, Almeida, F. R. B. de, Silva, A. A. X. da, Domiciano, S. M., & Vieira, A. F. C. (2019). Design of a polymeric composite material femoral stem for hip joint implant. *Polímeros*, 29(4). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02119>
- D'souza, A. A., & Shegokar, R. (2016). Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 13(9), 1257–1275. <https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1182485>
- Damien, C. J., & Parsons, J. R. (1991). Bone graft and bone graft substitutes: a review of current technology and applications. *Journal of Applied Biomaterials : An Official Journal of the Society for Biomaterials*, 2(3), 187–208. <https://doi.org/10.1002/jab.770020307>
- Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., & Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.001>
- Evans, S. L., & Gregson, P. J. (1998). Composite technology in load-bearing orthopaedic implants. *Biomaterials*, 19(15), 1329–1342. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00217-2)
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- Goberna, C., & Faraldos, M. (2011). Tecnicas de Analisis y Caracterización de Materiales. In 39. CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científica.

http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498

- Greenspan, D. C. (1999). Bioactive glass: mechanisms of bone bonding. *Tandläkartidningen* *Árk*, *91*(8), 1–32. http://www.tandlakartidningen.se/media/927/Greenspan_8_1999.pdf
- Grieco, P. W., Pascal, S., Newman, J. M., Shah, N. V., Stroud, S. G., Sheth, N. P., & Maheshwari, A. V. (2018). New alternate bearing surfaces in total hip arthroplasty: A review of the current literature. *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, *9*(1), 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcot.2017.10.013>
- Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, *297*(5582), 803–807. <https://doi.org/10.1126/science.297.5582.803>
- Guarino, V., Gentile, G., Sorrentino, L., & Ambrosio, L. (2017). Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst658>
- Hallab, N. J., Anderson, S., Stafford, T., Glant, T., & Jacobs, J. J. (2005). Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty. *Journal of Orthopaedic Research*, *23*(2), 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.orthres.2004.09.001>
- He, D., Xiao, X., Liu, F., & Liu, R. (2008). Chondroitin sulfate template-mediated biomimetic synthesis of nano-flake hydroxyapatite. *Applied Surface Science*, *255*(2), 361–364. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.151>
- Hench, L.L. (1994). Bioactive Ceramics: Theory and Clinical Applications. In *Bioceramics* (Vol. 7, Issue July). Butterworth-Heinemann Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-042144-5.50005-4>
- Hench, Larry L. (2006). The story of Bioglass®. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *17*(11), 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>
- Hench, Larry L., Wheeler, D. L., & Greenspan, D. C. (1998). Molecular Control of Bioactivity in Sol-Gel Glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *13*(1–3), 245–250. <https://doi.org/10.1023/a:1008643303888>

- Hench, Larry L. (1991). Bioceramics: from concept to clinic. *J Am Ceram Soc.* 1993;72:93-98. *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 1487–1510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x>
- Huang, Y. (1999). Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chemistry of Materials*, 11(5), 1210–1217. <https://doi.org/10.1021/cm980403m>
- Hussain, M., Naqvi, R. A., Abbas, N., Khan, S. M., Nawaz, S., Hussain, A., Zahra, N., & Khalid, M. W. (2020). Ultra-high-molecular-weight-polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: A concise review. *Polymers*, 12(2), 1–28. <https://doi.org/10.3390/polym12020323>
- Jeyachandran, P., Bontha, S., Bodhak, S., Balla, V. K., Kundu, B., & Doddamani, M. (2020). Mechanical behaviour of additively manufactured bioactive glass/high density polyethylene composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 108(April), 103830. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103830>
- Johansson, H., Clark, P., Carlos, F., Oden, A., McCloskey, E. V., & Kanis, J. A. (2011). Increasing age- and sex-specific rates of hip fracture in Mexico: A survey of the Mexican institute of social security. *Osteoporosis International*, 22(8), 2359–2364. <https://doi.org/10.1007/s00198-010-1475-z>
- Joseph, R., McGregor, W. J., Martyn, M. T., Tanner, K. E., & Coates, P. D. (2002). Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites. *Biomaterials*, 23(21), 4295–4302. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00192-8)
- Kadhim, L. F. (2017). Mechanical properties of high density polyethylene/chromium trioxide under ultraviolet rays. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(10), 2517–2526.
- Kar, K. K. (2016). Composite materials: processing, applications, characterizations. In *Chemical and Engineering News* (Vol. 82, Issue 35). <https://doi.org/10.1021/cen-v082n035.p034>
- Kelly, J. M. (2002). Ultra-high molecular weight polyethylene. *Journal of*

- Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 42(3), 355–371.
<https://doi.org/10.1081/MC-120006452>
- Knight, S. R., Aujla, R., & Biswas, S. P. (2011). 100 Years of Operative History Er Ci Us E on Er Al. *Orthopaedic Reviews*, 3, 2–4. <https://doi.org/10.4081/or.2011.16>
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27(15), 2907–2915.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- Kraus, W., & Nolze, G. (2000). POWDE POWDERCELL for Windows, v. 2.4. *Federal Institute for Materials Research and Testing*, 44.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
- Kurtz, S. M., & Devine, J. N. (2007). PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*, 28(32), 4845–4869.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.013>
- Labet, M., & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: A review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484–3504.
<https://doi.org/10.1039/b820162p>
- Lawrence Katz, J. (1980). Anisotropy of young's modulus of bone (reply). In *Nature* (Vol. 288, Issue 5787, p. 196). <https://doi.org/10.1038/288196d0>
- LeGeros, R. Z., & LeGeros, J. P. (2003). Calcium phosphate bioceramics: Past, present and future. *Key Engineering Materials*, 240–242, 3–10.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.240-242.3>
- Li, H., Huang, W., Zhang, Y., & Zhong, M. (2007). Biomimetic synthesis of enamel-like hydroxyapatite on self-assembled monolayers. *Materials Science and Engineering C*, 27(4), 756–761. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.08.002>
- Li, Y., He, H., Ma, Y., Geng, Y., & Tan, J. (2019). Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2(1), 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.08.004>

- Lim, K. L. K., Mohd Ishak, Z. A., Ishiaku, U. S., Fuad, A. M. Y., Yusof, A. H., Czigany, T., Pukanszky, B., & Ogunniyi, D. S. (2005). High-density polyethylene/ultrahigh-molecular-weight polyethylene blend. I. The processing, thermal, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *97*(1), 413–425. <https://doi.org/10.1002/app.21298>
- Lim, K. L. K., Mohd Ishak, Z. A., Ishiaku, U. S., Fuad, A. M. Y., Yusof, A. H., Czigany, T., Pukanszky, B., & Ogunniyi, D. S. (2006). High density polyethylene/ultra high molecular weight polyethylene blend. II. Effect of hydroxyapatite on processing, thermal, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *100*(5), 3931–3942. <https://doi.org/10.1002/app.22866>
- Lin, K., et al. (2009). A facile one-step surfactant-free and low-temperature hydrothermal method to prepare uniform 3D structured carbonated apatite flowers. *Crystal Growth & Design*, *9*(1), 177–181.
- Lin, L., & Argon, A. S. (1994). Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, *29*(2), 294–323. <https://doi.org/10.1007/BF01162485>
- Lin, S., Ionescu, C., Pike, K. J., Smith, M. E., & Jones, J. R. (2009). Nanostructure evolution and calcium distribution in sol-gel derived bioactive glass. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(9), 1276–1282. <https://doi.org/10.1039/b814292k>
- Lin, W. J. (1999). Comparison of thermal characteristics and degradation properties of ϵ -caprolactone copolymers. *Journal of Biomedical Materials Research*, *47*(3), 420–423. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19991205\)47:3<420::AID-JBM18>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19991205)47:3<420::AID-JBM18>3.0.CO;2-7)
- Long, M. & Rack, H. R. (1998). Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, *19*(18), 1621–1639. <https://doi.org/10.1002/acp.2350080606>
- Lozano-Sánchez, L. M., Bagudanch, I., Sustaita, A. O., Iturbe-Ek, J., Elizalde, L. E., Garcia-Romeu, M. L., & Elías-Zúñiga, A. (2018). Single-point incremental forming of two biocompatible polymers: An insight into their thermal and

- structural properties. *Polymers*, 10(4), 1–22.
<https://doi.org/10.3390/polym10040391>
- Marjanović-Balaban, Ž., & Jelić, D. (2017). Polymeric biomaterials in clinical practice. *Biomaterials in Clinical Practice: Advances in Clinical Research and Medical Devices*, 101–117. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68025-5_4
- Mayolo-Deloisa, K. P., & Rito-Palomares, M. (2010). Proteínas PEGiladas: producción, purificación y aplicaciones. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(1), 17–27.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382010000100003&lng=es&nrm=iso&tlng=en
- McDaniel, M. P., & DesLauriers, P. J. (2015). Ethylene Polymers, HDPE. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Issue 14).
<https://doi.org/10.1002/0471238961.0809070811091919.a01.pub3>
- Medellin-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Perez, R. O., Flores-Cano, J. V., & Berber-Mendoza, M. S. (2014). Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4014–4021.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.105>
- Menard, K. P. (1999). DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction. In *Journal of Practical Oncology* (Vol. 25, Issue 6). CRC Press.
- Mergaert, J., Ruffieux, K., Bourban, C., Storms, V., Wagemans, W., Wintermantel, E., & Swings, J. (2000). In vitro biodegradation of polyester-based plastic materials by selected bacterial cultures. *Journal of Polymers and the Environment*, 8(1), 17–27. <https://doi.org/10.1023/A:1010168011209>
- Molster, F., & Kemper, C. (2005). Crystalline silicates. *Space Science Reviews*, 119(1–4), 3–28. <https://doi.org/10.1007/s11214-005-8066-x>
- Morán, D., Navarro, N., García, N., & Caballero, R. (2011). *Artículo Protcad*. v. https://sudocument.ulpgc.es/bitstream/10553/6318/1/0514198_00025_0003.p

df

- Murugan, R., & Ramakrishna, S. (2005). Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology*, 65(15-16 SPEC. ISS.), 2385–2406. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.022>
- Murugan, R., Ramakrishna, S., & Panduranga Rao, K. (2006). Nanoporous hydroxy-carbonate apatite scaffold made of natural bone. *Materials Letters*, 60(23), 2844–2847. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.104>
- Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O., & Planell, J. A. (2008). Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*, 5(27), 1137–1158. <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>
- Norder, B. (1998). Dynamic mechanical analysis of polymers, some practical applications. *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*, 3(January), 3575–3580.
- Olszta, M. J., Cheng, X., Jee, S. S., Kumar, R., Kim, Y. Y., Kaufman, M. J., Douglas, E. P., & Gower, L. B. (2007). Bone structure and formation: A new perspective. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 58(3–5), 77–116. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>
- Owens, G. J., Singh, R. K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C. M., Mahapatra, C., Kim, H. W., & Knowles, J. C. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>
- Padmanabhan, S. K., Balakrishnan, A., Chu, M. C., Lee, Y. J., Kim, T. N., & Cho, S. J. (2009). Sol-gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods. *Particuology*, 7(6), 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.06.008>
- Panda, R. N., Hsieh, M. F., Chung, R. J., & Chin, T. S. (2003). FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nanoparticles synthesized by hydroxide-gel technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(2), 193–199. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00257-3)

- Peluso, G., Petillo, O., Ambrosio, L., & Nicolais, L. (1994). Polyetherimide as biomaterial: preliminary in vitro and in vivo biocompatibility testing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5(9–10), 738–742. <https://doi.org/10.1007/BF00120367>
- Plumlee, K., & Schwartz, C. J. (2009). Improved wear resistance of orthopaedic UHMWPE by reinforcement with zirconium particles. *Wear*, 267(5–8), 710–717. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.11.028>
- Poinern, G. E. J., Brundavanam, R. K., & Fawcett, D. (2013). Nanometre Scale Hydroxyapatite Ceramics for Bone Tissue Engineering. *American Journal of Biomedical Engineering*, 3(6), 148–168. <https://doi.org/10.5923/j.ajbe.20130306.04>
- Qiu, C., Xiao, X., & Liu, R. (2008). Biomimetic synthesis of spherical nano-hydroxyapatite in the presence of polyethylene glycol. *Ceramics International*, 34(7), 1747–1751. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.001>
- Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., & Leong, K. W. (2001). *Biomedical applications of polymer-composite materials : a review*. 61.
- Rho, J. Y., Kuhn-Spearing, L., & Zioupos, P. (1998). Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical Engineering and Physics*, 20(2), 92–102. [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(98\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(98)00007-1)
- Sargeant, A., & Goswami, T. (2006). Hip implants: Paper V. Physiological effects. *Materials and Design*, 27(4), 287–307. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.10.028>
- Shenoy, A. V., & Saini, D. R. (1986). Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I. *Advances in Polymer Technology*, 6(1), 1–58. <https://doi.org/10.1002/adv.1986.060060101>
- Smith, B. C. (1998). Infrared spectral interpretation: a systematic approach. In *CRC press* (1st ed.). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Suchanek, W., & Yoshimura, M. (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants.

- Journal of Materials Research*, 13(1), 94–117.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0015>
- Sui, G., Zhong, W. H., Ren, X., Wang, X. Q., & Yang, X. P. (2009). Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 404–412.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.016>
- Sumner, D. R., Turner, T. M., Igloria, R., Urban, R. M., & Galante, J. O. (1998). Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness. *Journal of Biomechanics*, 31(10), 909–917.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(98\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(98)00096-7)
- Šupová, M. (2009). Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(6), 1201–1213.
<https://doi.org/10.1007/s10856-009-3696-2>
- SURINACH, S., BARO, M., BORDAS, S., CLAVAGUERA, N., & CLAVAGUERA-MORA, M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31(1), 11–17.
- Tessmar, J. K., & Göpferich, A. M. (2007). Customized PEG-derived copolymers for tissue-engineering applications. *Macromolecular Bioscience*, 7(1), 23–39.
<https://doi.org/10.1002/mabi.200600096>
- Thomas, A., Müller, S. S., & Frey, H. (2014). Beyond poly(ethylene glycol): Linear polyglycerol as a multifunctional polyether for biomedical and pharmaceutical applications. *Biomacromolecules*, 15(6), 1935–1954.
<https://doi.org/10.1021/bm5002608>
- Tortora, G., & Derrickson, B. (2006). Principios de Anatomía y Fisiología Información de Novedades. In *Médica Pananméricana*.
- Valliant, E. M., Turdean-Ionescu, C. A., Hanna, J. V., Smith, M. E., & Jones, J. R. (2012). Role of pH and temperature on silica network formation and calcium incorporation into sol-gel derived bioactive glasses. *Journal of Materials*

- Chemistry*, 22(4), 1613–1619. <https://doi.org/10.1039/c1jm13225c>
- Velde, K. Van De, & Kiekens, P. (2001). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 99(12), 483.
- Viceconti, M., Muccini, R., Bernakiewicz, M., Baleani, M., & Cristofolini, L. (2000). Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration. *Journal of Biomechanics*, 33(12), 1611–1618. [https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(00\)00140-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(00)00140-8)
- Wang, M., Ladizesky, N. H., Tanner, K. E., Ward, I. M., & Bonfield, W. (2000). Hydrostatically extruded HAPEXTM. *Journal of Materials Science*, 35(4), 1023–1030. <https://doi.org/10.1023/A:1004731315328>
- Wang, K. (1996). The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering A*, 213(1–2), 134–137. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10243-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10243-4)
- Wang, M. (2003). Developing bioactive composite materials for tissue replacement. *Biomaterials*, 24(13), 2133–2151. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00037-1)
- Wang, Q., Liu, J., & Ge, S. (2009). Study on Biotribological Behavior of the Combined Joint of CoCrMo and UHMWPE/BHA Composite in a Hip Joint Simulator. *Journal of Bionic Engineering*, 6(4), 378–386. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(08\)60139-0](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(08)60139-0)
- Wang, X., Li, H., & Jin, R. (2006). Synchronous toughening and reinforcing of polypropylene with ultrahigh-molecular-weight polyethylene via melt blending: Mechanical properties, morphology, and rheology. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 3498–3509. <https://doi.org/10.1002/app.22319>
- Wattendorf, U., & Merkle, H. P. (2008). PEGylation as a tool for the biomedical engineering of surface modified microparticles. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(11), 4655–4669. <https://doi.org/10.1002/jps.21350>
- Wenz, L. M., Merritt, K., Brown, S. A., Moet, A., & Steffee, A. D. (1990). In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. *Journal of*

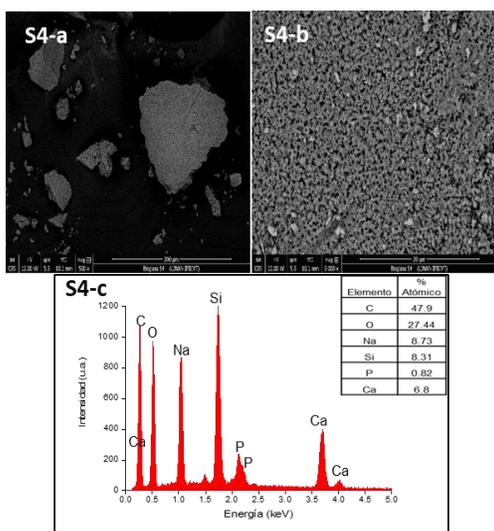
Biomedical Materials Research, 24(2), 207–215.
<https://doi.org/10.1002/jbm.820240207>

- Wheeler, D. L., Stokes, K. E., Park, H. M., & Hollinger, J. O. (1997). Evaluation of particulate bioglass in a rabbit radius ostectomy model. *Journal of Biomedical Materials Research*, 35(2), 249–254. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199705\)35:2<249::AID-JBM12>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199705)35:2<249::AID-JBM12>3.0.CO;2-C)
- Williams, D. F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29(20), 2941–2953. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.023>
- Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(10), 1217–1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- Woodward, S. C., Brewer, P. S., Moatamed, F., Schindler, A., & Pitt, C. G. (1985). The intracellular degradation of poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Biomedical Materials Research*, 19(4), 437–444. <https://doi.org/10.1002/jbm.820190408>
- Wu, C., Murakami, Y., Sassa, K., Iwai, K., & Asai, S. (2005). Control of crystal orientation of hydroxyapatite by imposing a high magnetic field. *Key Engineering Materials*, 284–286(6), 75–78. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.284-286.75>
- Xie, M., & Li, H. (2007). Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: Effect of blending with polypropylene and poly(ethylene glycol). *European Polymer Journal*, 43(8), 3480–3487. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.016>
- Zhao, X. (2011). Introduction to bioactive materials in medicine. *Bioactive Materials in Medicine: Design and Applications*, 1–13. <https://doi.org/10.1533/9780857092939.1>
- Zhu, Y., Chang, L., & Yu, S. (1995). Studies of non-isothermal crystallization and melting of ultra high molecular weight polyethylene. *Journal of Thermal Analysis*, 45(1–2), 329–333. <https://doi.org/10.1007/BF02548697>

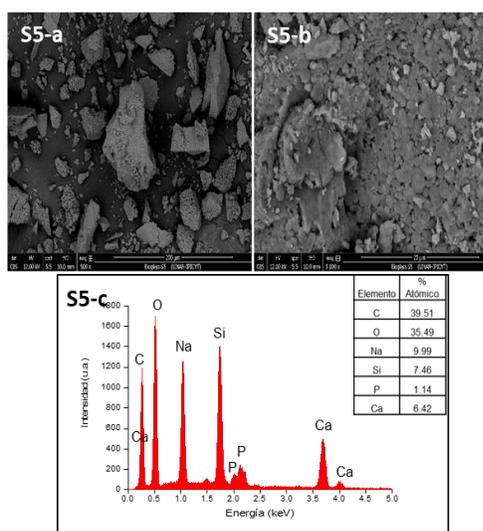
ANEXOS

Anexo A: Análisis por SEM de las síntesis del Bioglass

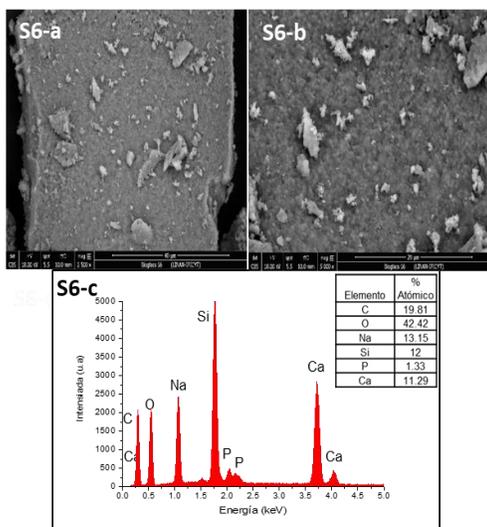
Micrografías SEM a diferentes magnificaciones y espectro EDS para las síntesis de Bioglass (S4, S5, S6, S7 y S8). La tabla insertada tiene los porcentajes atómicos de los elementos presentes en el Bioglass.



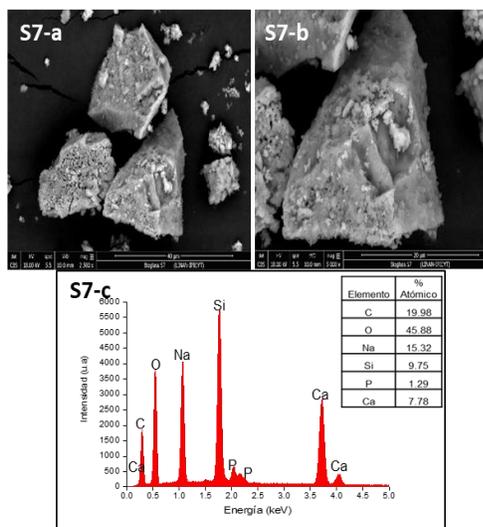
Síntesis S4 a) 500x y b) 5000x



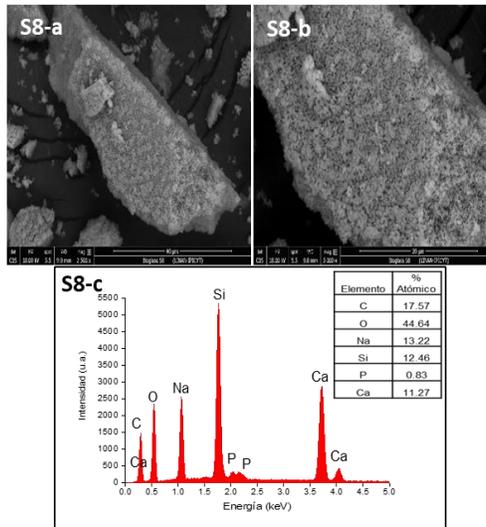
Síntesis S5 a) 500x y b) 5000x



Síntesis S6 a) 2500x y b) 5000x



Síntesis S7 a) 2500x y b) 5000x



Síntesis S8 a) 2500x y b) 5000x

Anexo B: Cálculos realizados en el software GlassPanacea

GlassPanacea 3.0 (Beta)

File Database Formulation Help

Step 1
Enter the amount of product (g): 20

Step 2
Select the number of components of the system: 4 components

Step 3
Select the components of the system: All
 SiO₂ Na₂O CaO P₂O₅ Component 5
 Component 6 Component 7 Component 8 Component 9 Component 10

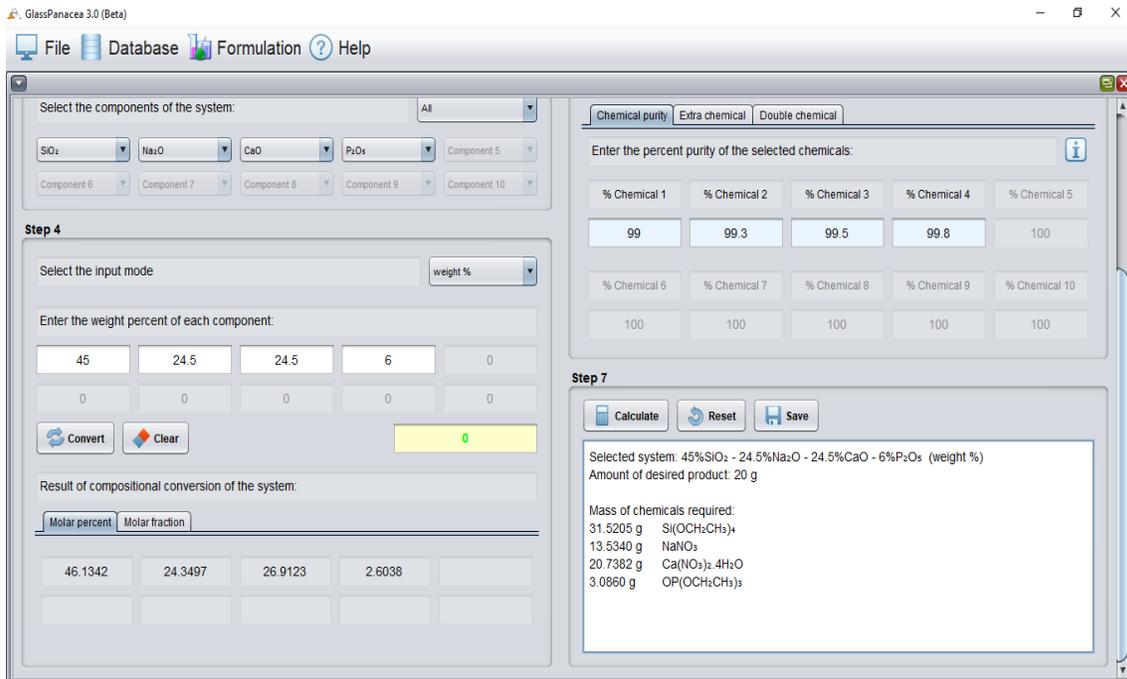
Step 4
Select the input mode: weight %
 Enter the weight percent of each component:
 45 24.5 24.5 6 0
 0 0 0 0 0

Step 5
Select the starting chemicals:
 Si(OCH₃)₄ NaNO₃ Ca(NO₃)₂·4H₂O DP(OCH₂CH₃)₃ Chemical 5
 Chemical 6 Chemical 7 Chemical 8 Chemical 9 Chemical 10

Step 6
Setting parameters:
 Chemical purity Extra chemical Double chemical
 Enter the percent purity of the selected chemicals:
 % Chemical 1 99 % Chemical 2 99.3 % Chemical 3 99.5 % Chemical 4 99.8 % Chemical 5 100
 % Chemical 6 100 % Chemical 7 100 % Chemical 8 100 % Chemical 9 100 % Chemical 10 100

Step 7
Calculate Reset Save

Convert Clear 0



Selected system: 45%SiO₂ - 24.5%Na₂O - 24.5%CaO - 6%P₂O₅ (weight %)

Amount of desired product: 20 g

Mass of chemicals required:

31.5205 g Si(OCH₂CH₃)₄

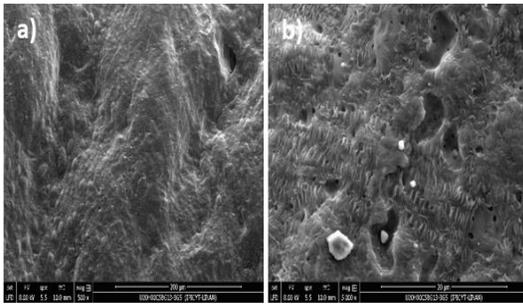
13.5340 g NaNO₃

20.7382 g Ca(NO₃)₂·4H₂O

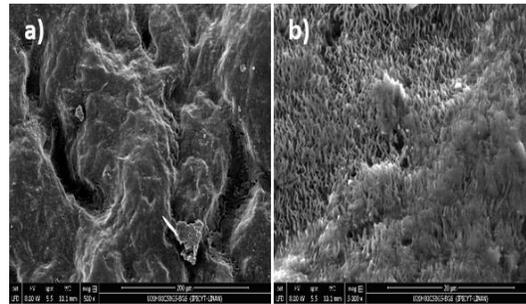
3.0860 g OP(OCH₂CH₃)₃

Anexo C: Análisis SEM de los composites de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Bioglass

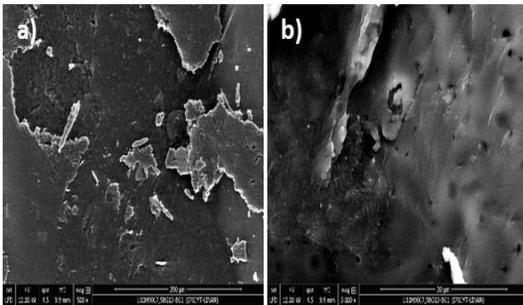
Micrografías SEM correspondientes a electrones secundarios de los composites reforzados con Bioglass: (a) magnificación de la muestra a 500x y b) magnificación de la muestra a 5000x.



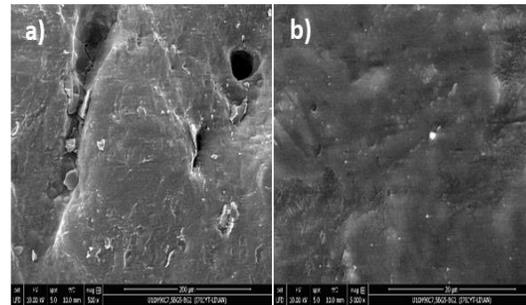
Muestra U20H80C5BG1.3



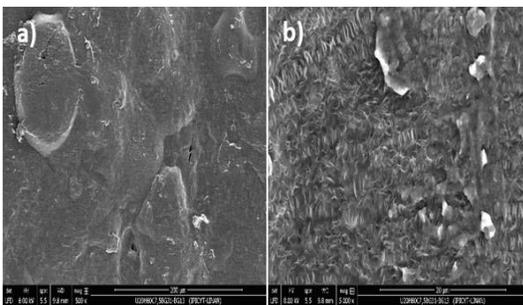
Muestra U20H80C5BG5



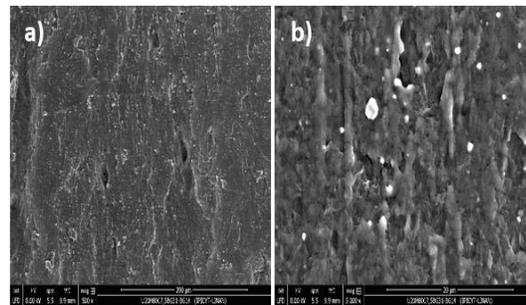
Muestra U10H90C7.5BG1.3



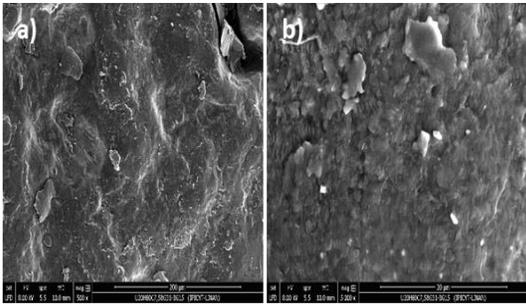
Muestra U10H90C7.5BG5



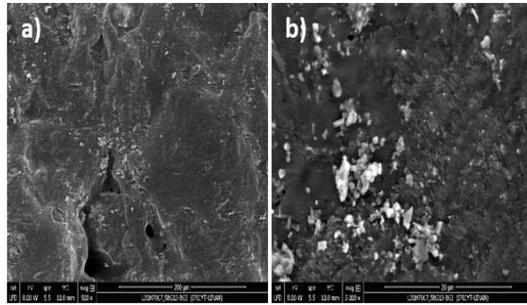
Muestra U20H80C7.5BG3.1



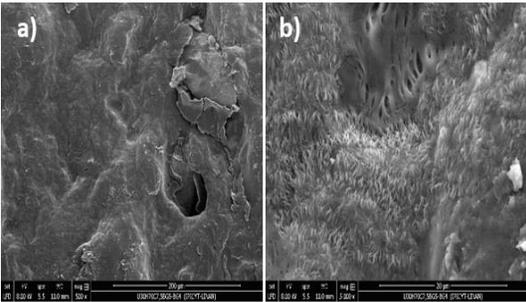
Muestra U20H80C7.5BG3.1



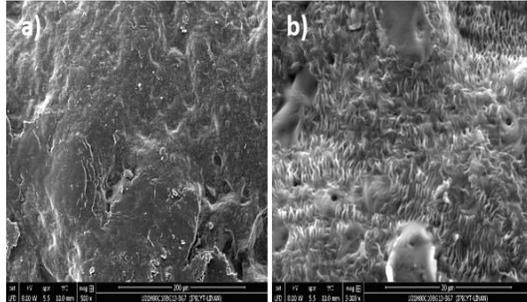
Muestra U20H80C7.5BG3.1



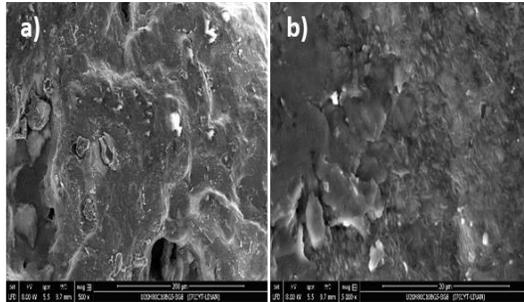
Muestra U30H70C7.5BG1.3



Muestra U30H70C7.5BG5



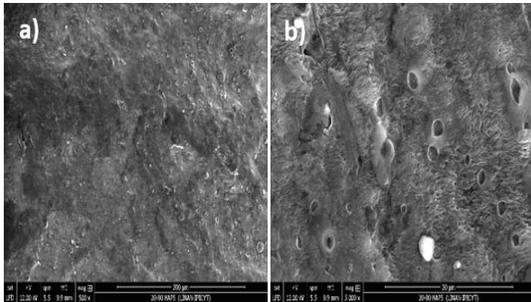
Muestra U20H80C10BG1.3



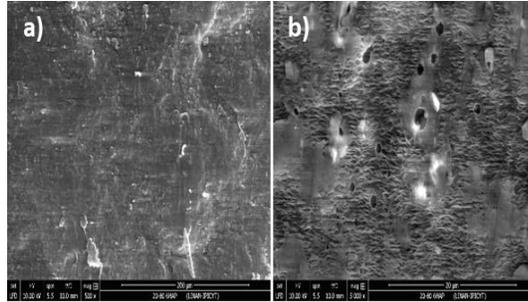
Muestra U20H80C10BG5

Anexo D: Análisis SEM de los composites de UHMWPE/HDPE/PCL reforzados con Hidroxiapatita

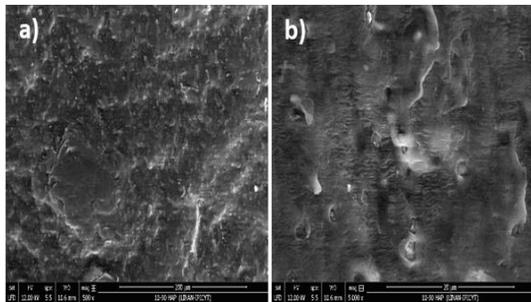
Micrografías SEM correspondientes a electrones secundarios de los composites reforzados con Hidroxiapatita: (a) magnificación de la muestra a 500x y b) magnificación de la muestra a 5000x.



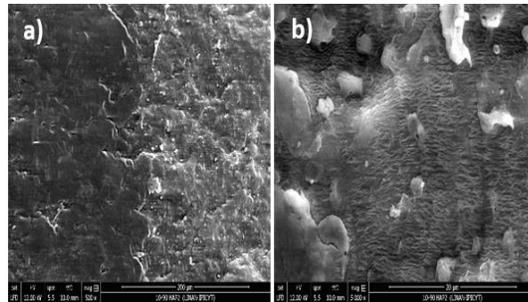
Muestra U20H80C5HA1.3



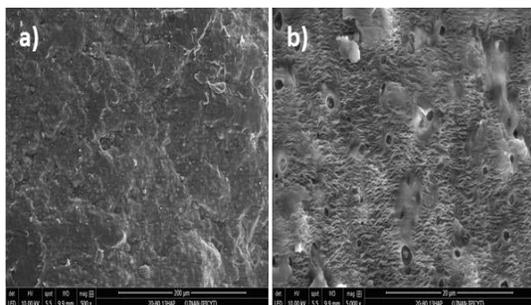
Muestra U20H80C5HA5



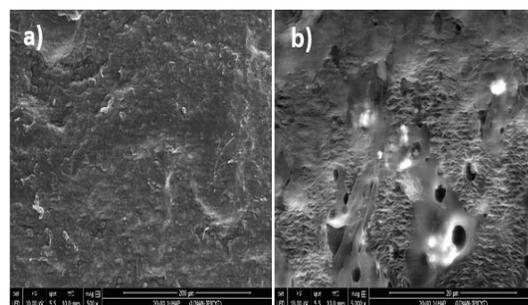
Muestra U10H90C7.5HA1.3



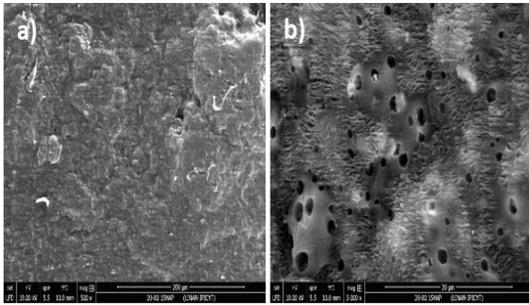
Muestra U10H90C7.5HA5



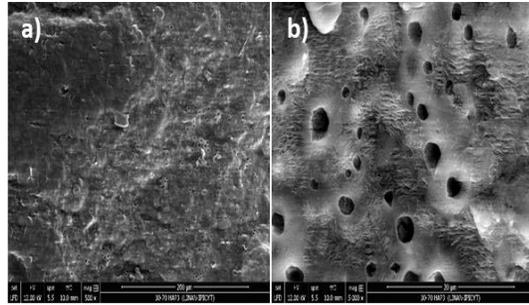
Muestra U20H80C7.5HA3.1



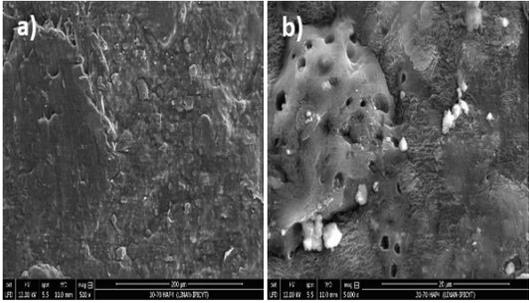
Muestra U20H80C7.5HA3.1



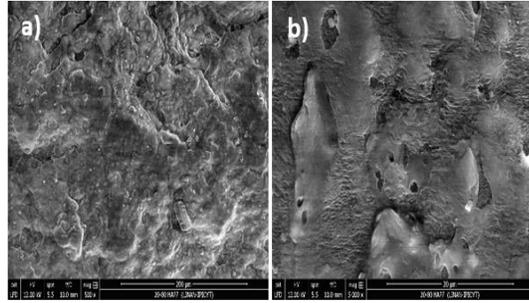
Muestra U20H80C7.5HA3.1



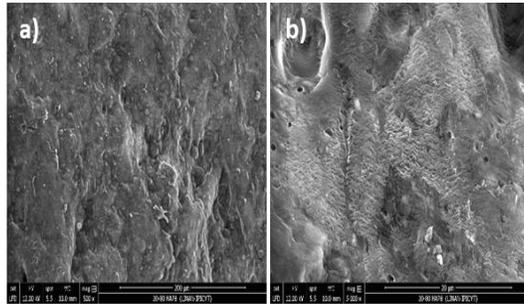
Muestra U30H70C7.5HA1.3



Muestra U30H70C7.5HA5



Muestra U20H80C10HA1.3



Muestra U20H80C10HA5

Thermal and mechanical properties of UHMWPE/HDPE and bioglass filler: Effect of PCL

Elzy Alemán Espinosa¹, Vladimir Escobar-Barrios^{1*}, Gabriela Palestino Escobedo, Miguel A. Waldo Mendoza³

¹ Advanced Materials Department, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4^a. Sección, 78216, San Luis Potosí, SLP, México.

² Facultad de Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, México

³ Tecnología Sustentable Greennova S. A. de C. V. Parque de innovación y Emprendimiento del ITESM, 78211, San Luis Potosí, SLP, México.

*Corresponding author

e-mail: vladimir.escobar@ipicyt.edu.mx

Abstract

Polymeric composites based on polyethylene, high-density polyethylene (HDPE) and ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) with polycaprolactone (PCL) and a ceramic filler (bioglass type) were studied in terms of their thermal and mechanical behavior. Two polyethylene ratios (10/90 and 30/70 % w/w of UHMWPE/HDPE) and two PCL content ratios (5 and 10 % w/w) were used. The obtained composites were characterized by DSC, MFI, FTIR, SEM, and XRD. The results indicate a non-chemical interaction between polyethylene, especially the UHMWPE, and PCL and that the composites' thermal transitions vary from the parent polymers and depend on the PCL concentration. The PCL's melting temperature in the composite was reduced, showing a new one. Also, the melting enthalpy of polyethylene was reduced when the concentration of PCL increased. The mechanical behavior depends on both the polyethylene ratio and the PCL content. The composite with 30% w/w of UHMWPE and 10 % w/w of PCL showed the highest toughness value due to the good interaction between polymers. These new composites may be attractive for biomedical applications and could be evaluated, for example, as materials for prostheses.

Keywords: polycaprolactone, UHMWPE/HDPE, bioglass, thermo-mechanical behavior

1. Introduction

Over the years, many approaches have been made to develop bone replacement prostheses with materials ranging from metals to ceramics [1-7]. Nevertheless, the nature of metallic or ceramic materials, which are stiffer than human cortical bone, limits their use in such an application. Fortunately, polymeric composites offer a good balance between strength (metals) and stiffness (ceramics), two properties that can be tailored by carefully selecting materials and processing conditions [8-10]. Ceramic-filled composites based on diverse polymers like high-density polyethylene (HDPE), ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE), poly(lactic acid) (PLA), chitosan, and poly(L-lactide-co-glycolide) (PLGA), have been studied for biomedical applications, such as scaffolds or prostheses, due to their mechanical and biocompatibility properties. Those polymers have also been loaded with other fillers like talc, silica, carbonates, and zinc oxide. However, hydroxyapatite (HAp) and bioglass (BG) are the preferred fillers since they exhibit biocompatibility and bioactivity, promoting cell adhesion, growth, and proliferation [11-16]. The bioglass has gained special attention due to its enhanced bioactivity [17-20].

Bioglass is a bioactive mineral based on silicate, phosphate, and sodium and calcium oxides. It can generate hydroxyl carbonate apatite (HCA) on its surface when it comes in contact with physiological fluids for bone and soft tissue bonding through the following steps: ion leaching, partial dissolution of the glass surface, and apatite precipitation on the glass surface, creating a bone-like layer [21]. Thus, the bioglass promotes cell adhesion and proliferation as well as the ions release, which participate in the healing process of bone injuries [21,22].

The most used synthetic polymers for biomedical applications are PLA, PLGA, PCL, HDPE, and UHMWPE. Each of those has specific characteristics that allow them to be used in regenerative medicine, implants, or prostheses. HDPE and UHMWPE are the preferred polymers due to their mechanical resistance and biocompatibility. Some investigations have studied composites based on UHMWPE and bioglass intended for diverse biomedical applications. For example, for labrum replacement, the UHMWPE was used to improve the labrum's natural mechanical behavior with adequate cell adhesion and growth [23]. Other researchers investigated the use of HDPE/BG composites for *in vitro* evaluations and even for implants, demonstrating that these composites have bioactivity, biocompatibility, and

promote cell adhesion and proliferation due to the bioglass presence. From a mechanical standpoint, the resultant composites can be processed using conventional techniques like extrusion or even 3D printing. The results obtained are comparable and prove that these are adequate materials for customized prostheses or implants [24-27].

Even when the study of polymeric composites is important to ensure certain mechanical resistance, increase the wear resistance over time, and the bioactivity, the most common studied composites are the combination of polyethylene, HDPE, and UHMWPE with hydroxyapatite (HAp). For the most part, the effects of HAp content on polyethylene composites' toughness have been especially studied. [28,29]. As far as the authors know, only one research group has reported a composite based on the polyethylene combination mentioned above and bioglass [23].

However, it is important to mention that even though the excellent mechanical performance of this kind of polyethylene combination makes it attractive for prostheses, scaffolds, or other biomedical applications, it is not a biodegradable material, and it does not promote cellular proliferation. Therefore, the inclusion of biocompatible and biodegradable polymers is an approach that could solve this issue. Aliphatic polyesters, like polycaprolactone (PCL), poly(L-lactide-co-glycolide) (PLGA), poly (lactic acid) (PLA), and others, have shown excellent properties for biomedical applications, mostly because they are biodegradable, biocompatible and promote cellular adhesion when they are mixed with ceramic fillers like hydroxyapatite or bioglass [30-34]. This kind of polyester's chemical structure helps their metabolism, but some show hydrophobicity, like the PLA, and surface treatment is usually required [33,35]. Also, as a potential consequence of processing, thermal degradation can derive into harmful products, and the presence of bioglass modifies the polyester-based composites' thermal behavior [31]. In the case of PCL, the bioglass-based composites improved Young's modulus and stiffness, depending on the ceramic particle size. However, the smaller the particle size, the lower the hydrophobicity and cell proliferation [32, 36]. Thus, very tough PCL-based composites can be obtained depending on the technique used to create such composites [30].

The combination of PCL and polyethylene has been explored with and without additives. It exhibits incompatibility between PCL and polyethylene, mainly when UHMWPE is used,

which could affect long-term mechanical behavior [37]. It has also been intended for applications other than biomedical ones, and the findings are similar in terms of incompatibility but show biodegradability characteristics [38]. Despite the previously reported results regarding the incompatibility, some researchers have reported that mechanical performance can be tuned based on PCL content. Also, its presence promotes cell adhesion and proliferation [22,39,40].

This work studies non-previously reported PCL/HDPE/UHMWPE/BG composites to investigate polyester's effect on the thermal and mechanical properties. In this first approach, both fundamental properties for adequate processing and performance are studied in the presence of a ceramic filler, like the bioglass type, while varying the PCL content to obtain materials that could be processed by 3D printing and that can be potentially used in the biomedical area as prosthetic materials.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99 %) was provided by Evonik, USA. Triethyl phosphate (TEP) (>99.8 %), sodium nitrate (>99 %), calcium nitrate tetrahydrate (>99%), and nitric acid (HNO₃) (>90%) were obtained from Sigma Aldrich. Sigma-Aldrich Mexico supplied ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE), $M_w = 3,000,000 - 6,000,000 \text{ gmol}^{-1}$, and polyethylene glycol (PEG), $M_n = 400 \text{ gmol}^{-1}$. Braskem, Mexico supplied high-density polyethylene (HDPE) with a density of 0.949 gcm^{-3} and a melt flow index of 0.3, and Sigma Aldrich provided poly(ϵ -caprolactone) (PCL).

2.2. Bioglass synthesis

The bioglass was synthesized through the sol-gel method using the methodology reported by Boccaccini et al. [41]. To obtain 20 g of bioglass, 34.0 mL of TEOS, 3.1 mL of TEP, 13.9 g of sodium nitrate (NaNO₃), and 21.0 g of calcium nitrate tetrahydrate (Ca (NO₃)₂·4H₂O) were mixed. The molar ratio between the water and the chemical precursors was set to 10 to produce a clear solution. On the other hand, 76 mL of an HNO₃ solution (0.1 M) were added to start the TEOS hydrolysis. Each chemical was added reasonably slowly to the aqueous

HNO₃ solution at room temperature. Each compound in the sequence was added only when the above solution became clear and was stirred afterward for one hour. The obtained solution was stored at room temperature for seven days in a polytetrafluoroethylene mold. The gel formed after seven days was dried at 60 and 200 ° C for 72 and 40 hours, respectively. The gel was then stabilized at 600 ° C for five hours and then sintered at 1000 ° C for two hours.

2.3 Composites preparation

Different weight proportions of HDPE, UHMWPE (with PEG at 0.2% w/w), PCL and bioglass, were mixed in a twin-screw extruder model TM 20 HT (Maris, Italy) to obtain a total mixture of 200 g. The extruder temperature profile was established at 190 °C, 200°C, and 190 °C in the feeding, mixing, and outlet zones, respectively, with a rotation speed of 125 rpm.

Four different formulations were prepared using two PCL percentages (5 and 10 % by weight) and two UHMWPE/HDPE ratios (10/90 and 30/70 % w/w) mixed with 3% by weight of as-synthesized bioglass. The details of such formulations and their identification codes are presented in Table 1.

The code assigned to each composite describes the quantity present of each component. For example, the U10H90C5BG3 sample has 10% w/w of UHMWPE and 90 % w/w of HDPE (both polyethylenes correspond to 92 % of the total composite's weight), 5 % w/w of PCL, and 3 % of bioglass. The polymer filaments obtained from the extrusion were subsequently cut in a pelletizer, and the resulting pellets were stored for later characterization.

Table 1. Composition of composites samples

Formulation	UHMWPE-HDPE ratio, w/w	PCL, % weight based on the total weight	Code
1	10-90	5	U10H90C5BG3
2	30-70	5	U30H70C5BG3
3	10-90	10	U10H90C10BG3
4	30-70	10	U3070C10BG3

2.4 Characterization

The diffraction patterns for the synthesized bioglass and the composites were obtained by X-ray diffraction (XRD) using a DX8 Bruker advance diffractometer with the following parameters: Cu K α radiation, 45 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15418$ nm over the 2θ range from 10° to 80° in a step of 0.02° .

The synthesized bioglass and composites' morphological analysis was performed using a Scanning Electron Microscopy (SEM). This characterization was conducted on the FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 equipment with a nominal resolution of 0.9 nm, under high vacuum conditions. The bioglass was suspended in isopropyl alcohol and sonicated for 15 minutes. Subsequently, some solution drops were placed directly on the pin, and the isopropyl alcohol was evaporated. The composites were covered in gold to make them conductive.

The chemical species identification in the synthesized bioglass and the composites was performed using the Thermo Scientific brand Nicolet iS10 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer in the Attenuated Total Reflectance (ATR) mode. Each sample's spectra were recorded at room temperature in the wavenumber range of 500 to 4000 cm^{-1} , with 64 scans and a 4 cm^{-1} resolution.

Also, the ICP analysis was performed to determine the bulk chemical composition of the as-prepared bioglass.

An inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer (ICP-OES) was used to determine the bioglass bulk chemical composition. The sample was put through microwave-assisted acid digestion using HNO_3 and HCl . Then, an aliquot of the sample was taken for ICP-OES chemical analysis using Varian 730-ES equipment.

The determination of the composites' melt flow index (MFI) was performed using the Plastometer (Dynisco LMI) according to ASTM D1238 (Procedure A). For this purpose, 4 g of the composite were first added to the cylinder at 190°C . Afterwards, a weight of 5 kg was applied to the piston's top to drive the melt through the capillary die (2.095 mm diameter) at the cylinder's end.

The composites' thermal properties with different amounts of bioglass were determined using a TA Instrument model DSC Q2000 differential scanning calorimeter. For this purpose, 10 ± 1 mg of each sample was weighed and placed on the aluminum sample holder. The analysis was conducted using a nitrogen atmosphere; thus, the sample was cooled to -70°C , equilibrated for 1 minute, and then heated up to 250°C with a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ramp to erase the sample's thermal history. Subsequently, it was cooled to -70°C , equilibrated for 1 minute, and heated up to 250°C with a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ramp.

The mechanical properties were evaluated using a rheometer model Q800 (TA Instruments) in the controlled force mode at 37°C , isothermal during 5 min, and force ramp from 3 to 15 N/min. The samples were evaluated using $20 \times 6 \times 0.25$ mm specimens obtained through a hydraulic press.

3 Results and Discussion

3.1 Bioglass synthesis

The diffraction pattern of the synthesized bioglass is shown in Figure 1. This pattern has well-defined intense peaks, typical of highly crystalline and large particles.

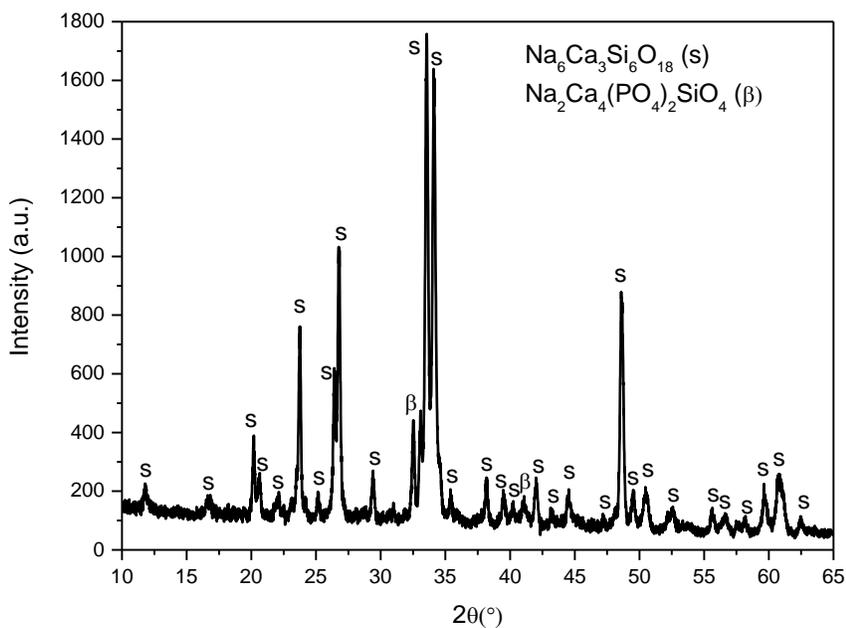


Figure 1. Diffraction pattern of synthesized bioglass

The synthesized bioglass showed $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (JCPDS # 04-012-8759) as the primary crystalline phase, and $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (JCPDS # 032-1053) was also observed. No extra peaks were observed in the pattern, which corresponds to a typical bioglass pattern [42]. The SEM images for the bioglass sample are presented in Figure 2. It can be seen that bioglass is constituted of irregular particles with different lengths (Fig. 2a).

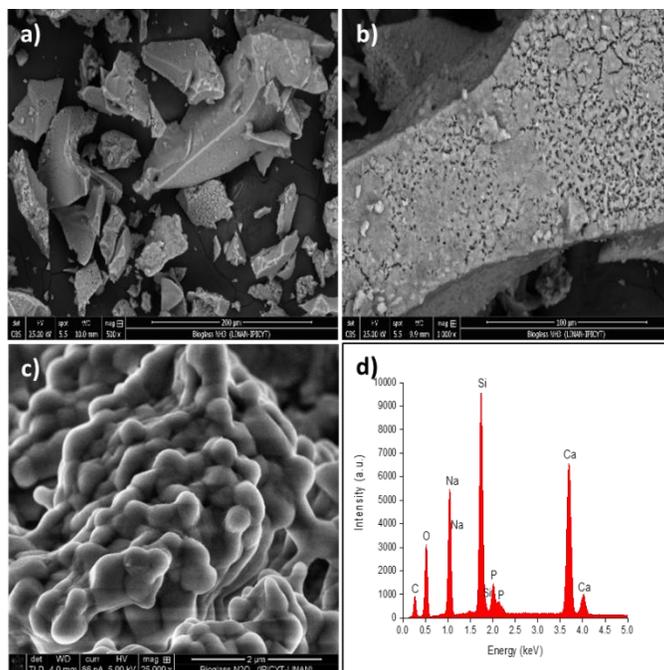


Figure 2. SEM images at different magnification, a) 520x, b) 1200x, c) 25000x and d) EDS analysis

The particles' surface has a cracked and porous appearance (Fig. 2b), but the highest magnification image (Fig. 2c) shows fused, rounded particles with voids between them. This morphology is considered adequate for interaction with polymers since it would promote the mechanical anchorage to the polymeric surfaces. The EDS analysis (Fig. 2d) shows that the elements present were calcium (Ca), silicon (Si), sodium (Na), oxygen (O), carbon (C), and phosphorus (P), which correspond to the bioglass' chemical composition.

The FT-IR spectra in Figure 3 correspond to the as-synthesized bioglass, calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), and sodium nitrate (NaNO_3). Figure 3a shows the infrared spectrum of calcium nitrate tetrahydrate, and the broadband observed at 3408 cm^{-1}

corresponds to the O-H bond elongation mode. The band at 1632 cm^{-1} is attributed to the deformation mode of H_2O . Three bands are also observed at 1418 , 1312 , and 1046 cm^{-1} , consistent with the N-O bond elongation mode. There are also two bands at 818 and 744 cm^{-1} , which correspond to the out-of-plane and in-plane flex mode, respectively, of the N-O bond.

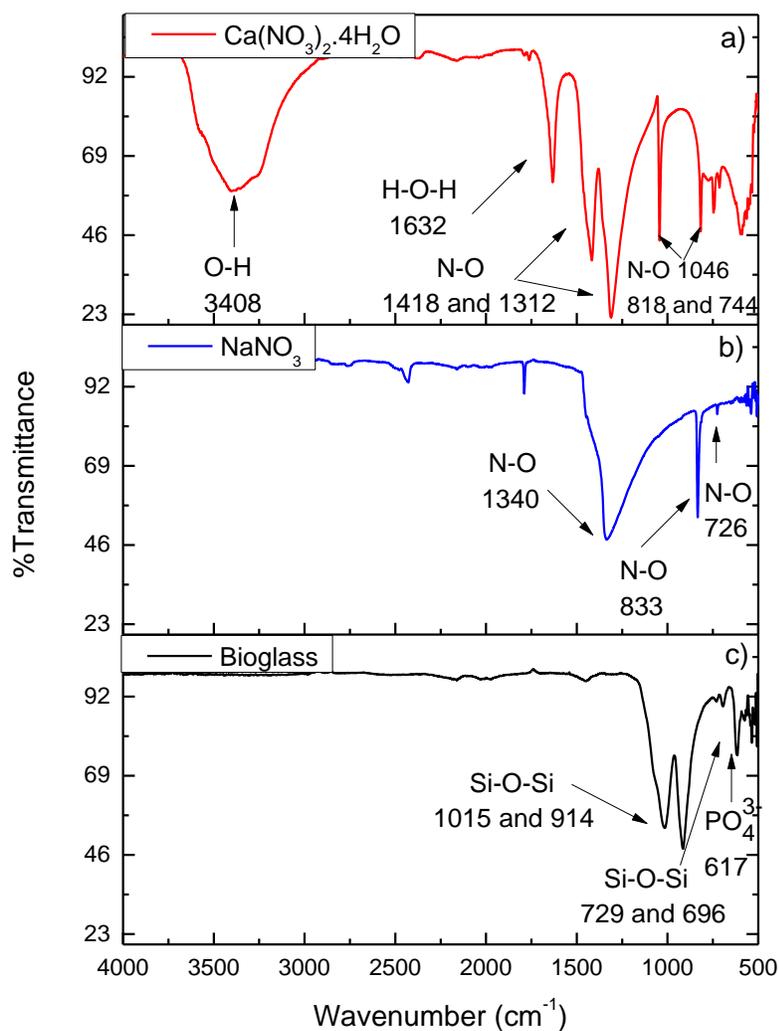


Figure 3. FTIR spectra of a) calcium nitrate tetrahydrate, b) sodium nitrate, c) synthesized bioglass

The infrared spectrum of NaNO_3 is shown in Figure 3b. A wide and intense band is observed at 1340 cm^{-1} , attributed to the N-O bond elongation mode. Two bands at 833 and 726 cm^{-1} corresponding to the N-O bond's out-of-plane bending mode are also observed.

The as-synthesized bioglass infrared spectrum is shown in Figure 3c. From such spectrum, the decomposition of the two parent nitrates was confirmed based on the disappearance of the nitrates functional group's characteristic absorption bands, which are described above. The formation of the Si-O-Si and PO_4^{3-} species can be attributed to the crystalline phase of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ observed in the X-ray diffraction results. Two bands are presented at 1015 and 914 cm^{-1} that correspond to the asymmetric and symmetric elongation mode, respectively, of the Si-O-Si group's Si-O bond. Two bands are also observed at 729 and 696 cm^{-1} . These bands correspond to the symmetric elongation Si-O-Si that bisect the plane of the crystalline silicate structure's SiO_4 tetrahedra due to the internal oxygen motion [42,43], and the band at 617 cm^{-1} is attributed to the PO_4^{3-} specie's flex mode [44,45]. The bioglass sample does not show any additional signals associated with synthesis residuals, which indicates its high purity.

3.2 Chemical composition by ICP

The results for the as-synthesized bioglass bulk chemical composition is shown in Table 2, along with the expected weight percentage for a type B bioglass, according to the often used classification [46]. The type B bioglass corresponds to a richer SiO_2 compound (higher than 50 %) than the type A bioglass (SiO_2 content between 42 and 50 % w/w), and it can create bonds with bone structures through the HCA film on its surface.

Table 2. Bulk chemical composition of bioglass

Compound	Bioglass type B	Percentage, %
	% w/w	w/w
SiO₂	52-58	57.07
Na₂O	3-20	9.42
CaO	8-20	19.75
P₂O₅	3-12	4.42
Al₂O₃	0-3	0.03

MgO	0-12	0.01
K₂O	0-12	0.24

From the reported values in Table 2, the synthesized bioglass can be considered as a bioactive one. The above is attractive for biomedical applications as the obtained composites could promote cell proliferation.

3.3 XRD characterization of composites

The diffractograms for the different generated composites samples are presented in Figure 4.

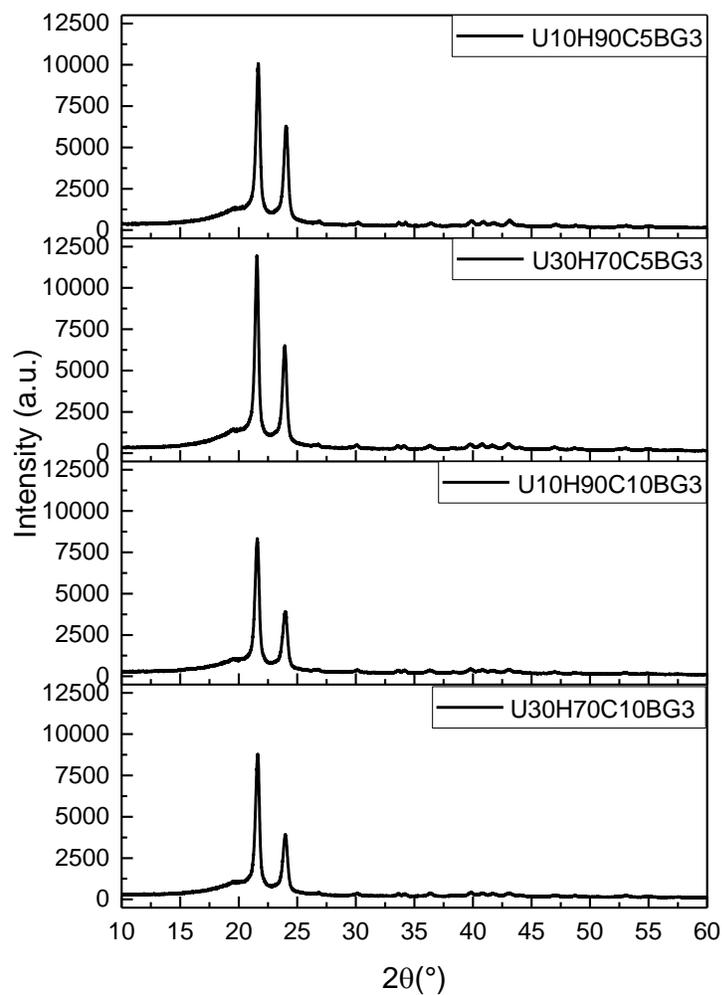


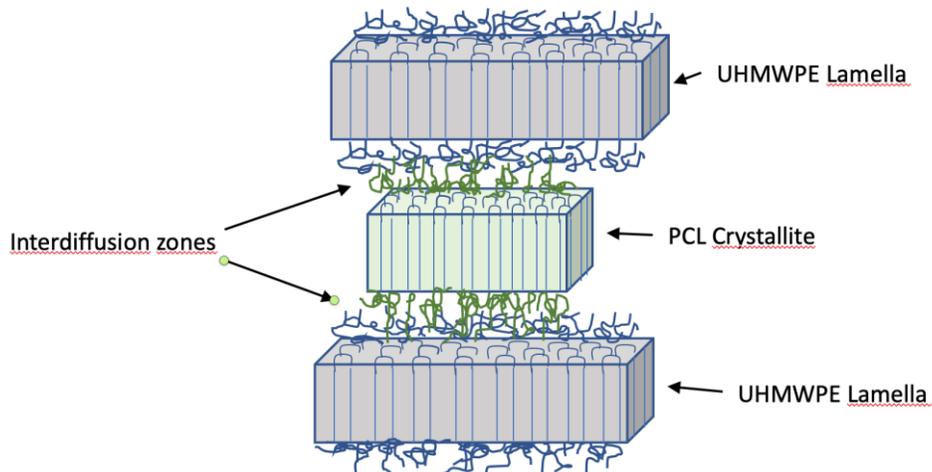
Figure 4. Diffractograms for the composite samples.

As it can be observed in Figure 4, there are two intensive peaks at 22 and 24 ° in 2θ which correspond to the planes (110) and (200) of the polyethylene, UHMWPE, and HDPE [47]. It is important to mention that the peaks corresponding to polyethylene do not shift, regardless of the composite's constitution. Nevertheless, their intensities changed depending on both the UHMWPE/HDPE ratio and the PCL content, as summarized in Table 3.

Table 3. Peaks intensity for polyethylene planes

Code	Peak intensity (110), ua	Peak intensity (200), ua
U10H90C5BG3	10063	6244
U30H70C5BG3	11928	6421
U10H90C10BG3	8306	3910
U3070C10BG3	8746	3902

From Table 3, it is evident that the UHMWPE favors the plane (110) since its intensity increased as the content of the polyethylene increased, regardless of the PCL content. Nevertheless, when the PCL content increased from 5 to 10 % w/w, the intensity was reduced for both peaks in planes (110) and (200). The above implies that polyethylene interacts with the PCL crystallization process, probably due to the polymeric chain inter-diffusion of each polymer's crystallites. We consider that the PCL crystallization process is modified due to UHMWPE's high viscosity, which reduces PCL mobility or chain diffusion, promoting a less-perfect crystalline structure. Hence, PCL would crystallize between the UHMWPE lamellar structure due to its concentration and the polymeric chain size. The proposed interaction is shown in schema 1.



Schema 1. Proposed inter-diffusion of PCL and polyethylene crystallites.

3.4 SEM characterization of composites

The SEM images for the polyethylene mixture with the two used ratios are shown in Figure 5. A different morphology was observed when the UHMWPE content increased, obtaining a porous-marked coral-like surface.

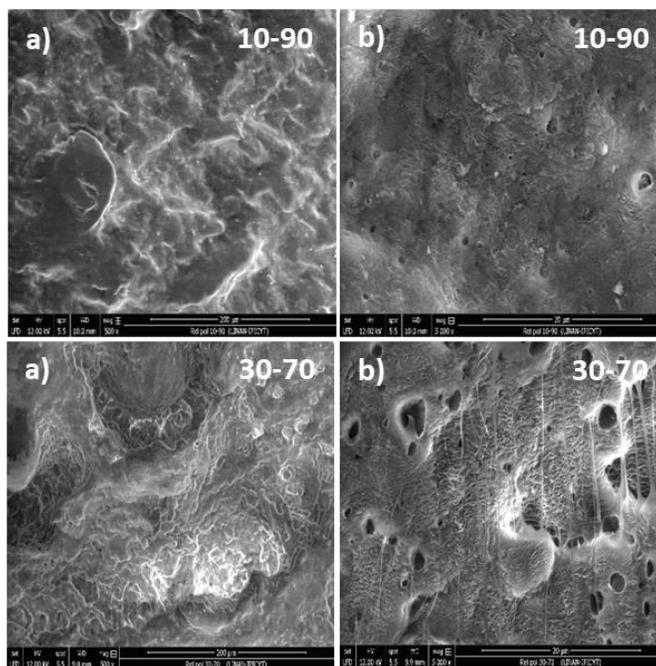


Figure 5. SEM images for polyethylene mixtures. a) 10/90 UHMWPE/HDPE at 500x, b) 10/90 UHMWPE/HDPE at 5000x, c) 30/70 UHMWPE/HDPE at 500x, d) 30/70 UHMWPE/HDPE at 5000x

The difference in the morphology can be attributed to a certain incompatibility between the two polyethylenes, especially with 30% w/w of UHMWPE, which tends to create agglomerations because of the substantial molecular weight difference with the HDPE. Figure 6 shows the SEM images for the formulated composites.

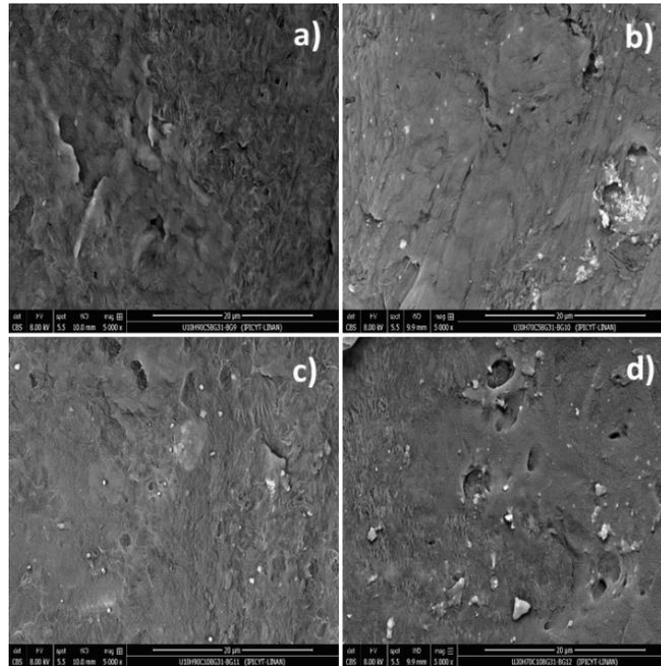


Figure 6. SEM images of composites. a) U10H90C5BG3, b) U30H70C5BG3, c) U10H90C10BG3, d) U30H70C10BG3

It is observed that the morphology changes depending on the PCL and UHMWPE contents. The presence of PCL reduced the agglomerate zones that appeared in the polyethylene mixtures (Figure 5), which would be indicative of mechanical interaction with the UHMWPE. It is worth mentioning that samples with 10% w/w of PCL have some porosity (Fig. 6 c and d), which could improve cell adhesion, for example. Regarding the UHMWPE morphology effect, it is similar to that of the PCL, meaning that some pores are created.

3.5 FTIR characterization of composites

The FTIR spectra for the parent materials and a representative composite are shown in Figure 7. The distinctive functional groups are present for each parent material, HDPE, UHMWPE, PCL, as observed in the figure.

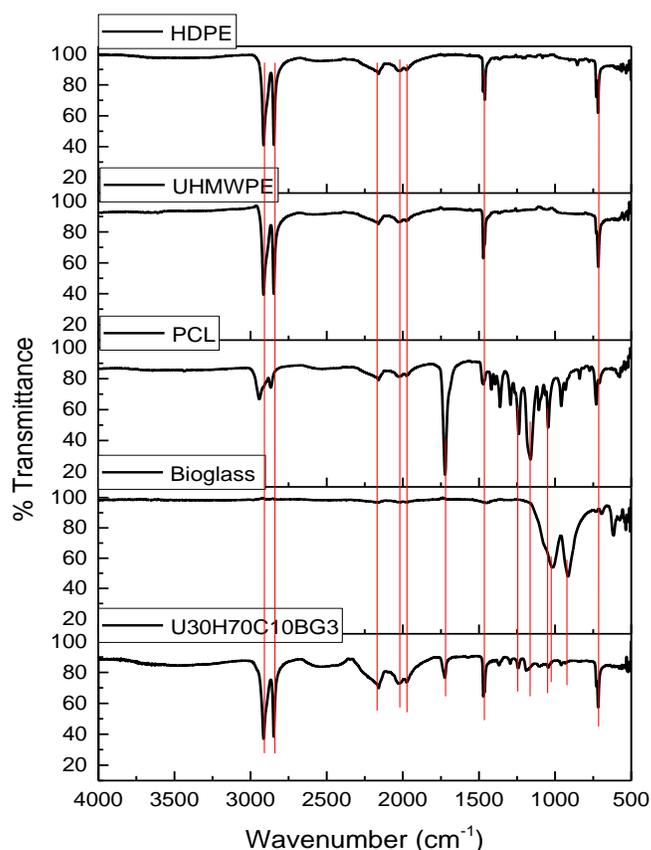


Figure 7. FTIR spectra for parent materials and a representative composite.

The bands at 2915 and 2848 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric stretching, respectively, of the methylene's C-H bond for both polyethylenes. The other typical bands for these materials are those at 1471 and 719 cm^{-1} , attributed to the methyl group's flexion scissor mode and rocking modes, respectively.

The PCL bands located at 2945 cm^{-1} and 2869 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric stretching of CH_2 , respectively. The band associated with the carbonyl group appears at 1724 cm^{-1} . The other characteristic bands are located at 1293 cm^{-1} (C-O and C-C stretching), 1240 cm^{-1} (asymmetric COC stretching), and 1190 cm^{-1} (OC-O stretching).

In the composite's case, the typical bands for each parent material (Polyethylene, PCL, and bioglass) are clearly observed (see red lines), even those that correspond to PCL's low content in the composite. The bioglass functional groups at 1045 and 935 cm^{-1} correspond to

the asymmetric and symmetric stretching mode, respectively, of the Si-O-Si group's Si-O bond and appear with low intensities due to the PCL's low concentration in the composite.

There is no shift of the bands, which implies that no chemical interaction occurred between materials. Also, no new bands were observed, which confirms the lack of a chemical bond between the different materials.

3.6 Thermal characterization of composites

The thermal characterization can be evaluated from two different points of view. The first one considers the pure thermal transition determined by DSC and the second one implies thermo-rheological behavior evaluated by MFI.

3.6.1 Differential Scanning Calorimetry

The thermograms for the pure HDPE, UHMWPE, and PCL are shown in Figure 8, along with a representative thermogram of one composite.

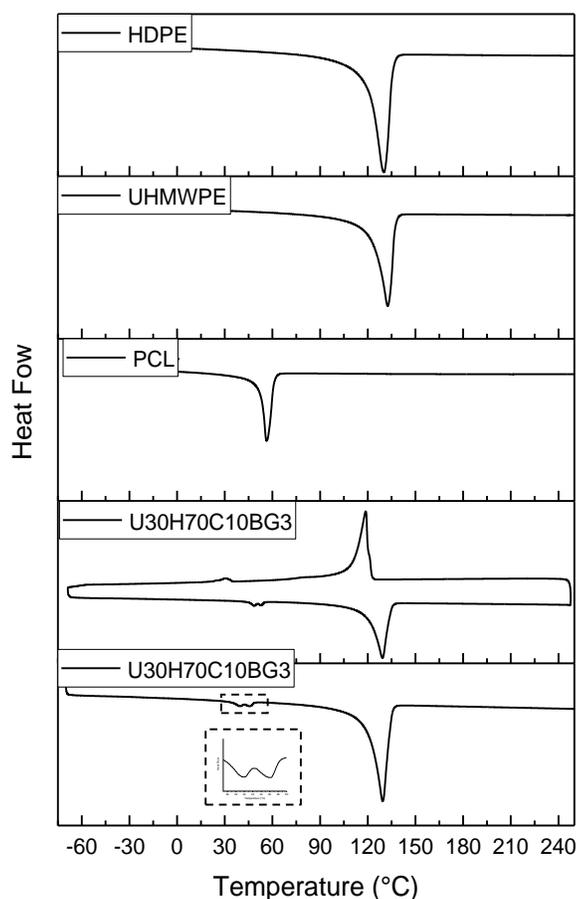


Figure 8. Thermograms for parent materials and a representative composite

It is worth mentioning that the composites have a lower melting temperature than pure PCL (56.3 °C), pure UHMWPE (132.5 °C), and pure HDPE (130.07 °C). The above implies that a co-crystallization occurs for both polyethylenes HDPE and UHMWPE, showing just one melting peak. This is a consequence of both polyethylenes' thermodynamic miscibility, which have the same chemical repetitive unit [48,49]. In fact, the crystallization transition is unique for both polyethylenes as it is observed in the lower thermogram of Figure 8, which confirms the co-crystallization.

Co-crystallization occurs when part of one polymer's chain segment diffuses and crystallizes in the other polymer's lamellae. Co-crystallization is also possible because the two polyethylenes' T_m values are almost equal, allowing crystal formation to occur simultaneously [48].

On the other hand, the two less intense transitions that appear at a lower temperature are associated with the PCL structure. PCL's typical arrangements would be influenced by the polyethylene and the bioglass presence. Therefore, two transitions differ in melting temperature (length of the shorter regular zones, in the case of lower melting temperature) but have close melting enthalpy values (around 0.7 J / g, on average) given that they share the same chemical nature (PCL). The strongest influence is ascribed to the UHMWPE, which could create certain confinement of the PCL polymeric chains promoting the crystallization in small volumes reducing the PCL's T_m in a similar way to that reported for paraffin molecules [50]. Furthermore, Sakurai et al. reported the thermal behavior of a similar system, a PCL-b-PE copolymer, where the PCL crystallized into the lamellar crystalline structure of polyethylene, and, depending on the fraction of the last, the alignment of PCL crystals could be either parallel or perpendicular to the lamellas [51]. In the case of this study, we present a blend of PCL-PE instead of a copolymer. However, the high shear stress during the polymers' extrusion can promote the PCL's intimate interaction with polyethylene, HDPE, and UHMWPE.

Thus, the PCL's polymeric chains would crystallize inside confinement created by the polyethylene's lamellar structure, which is why the PCL's melting temperature in the composites is reduced compared to pure PCL as it has been reported for paraffin-based systems [50]. The low enthalpy value is given by the relatively low quantity of PCL in the

composites. Table 4 shows the melting temperature values and enthalpies for each transition found.

Table 4. Melting and crystallization temperatures and correspondent heat of composites

Parameter	Code			
	U10H90C5BG3	U10H90C10BG3	U30H70C5BG3	U30H70C10BG3
T_{m1PCL} , °C	-	48.11	44.45	48.39
ΔH_{m1PCL} , J/g	-	0.70	0.11	1.57
T_{m2PCL} , °C	50.51	52.80	50.41	53.17
ΔH_{m2PCL} , J/g	0.53	0.49	0.19	0.76
T_{m3PE} , °C	129.96	129.36	129.37	129.28
ΔH_{m3PE} , J/g	140.20	141.10	138.90	125.90
T_{cPCL} , °C	17.89	30.01	22.67	30.44
ΔH_{cPCL} , J/g	0.10	2.26	0.45	4.85
T_{cPE} , °C	118.0	118.81	119.07	118.73
ΔH_{2PE} , J/g	155.80	145.20	154.30	133.10

Table 4 also shows that the PCL melting temperatures, T_{m1PCL} and T_{m2PCL} , increase with higher PCL content. It also seems that the UHMWPE has a slight influence on both melting temperatures, increasing their values. The above can be attributed to its ultra-high molecular weight, which increases the entanglements density. Thus, the polymeric chain movement is reduced and requires more energy for the composite chain's coordinate movement. Also, the high-density entanglements could cause a nucleation effect for the PCL, which is why the enthalpy associated with both melting transitions for PCL increased.

The polyethylene's melting temperature (T_{m3PE} and ΔH_{m3PE}) remained practically unchanged, and only the melting enthalpy (ΔH_{m3PE}) changed slightly. This change is probably due to the polyethylene's regular section distortion caused by the PCL presence, especially when the UHMWPE was 30 % w/w, thus confirming the preferential interaction between PCL and UHMWPE.

So far, it is clear the effect of PCL at a constant bioglass content, but it is not clear if bioglass has any effect on the polymers' thermal behavior. Therefore, we produced several mixtures of bioglass with each polymer, at the same ratios found in the composites, which were further evaluated by DSC. The results are summarized in Table 5.

Table 5. Melting temperature and enthalpy of pure materials and their mixtures with BG

Code	T _m , °C	ΔH _m , J/g
PCL/BG	56.89	35.92
HDPE/BG	130.52	174.4
UHMWPE/BG	133.11	80.05
PCL	56.3	50.03
HDPE	130.07	181.9
UHMWPE	132.5	125.6

Each polymer's melting temperature values remained almost the same after the mixture with bioglass. The highest change (0.61 °C) occurred with UHMWPE but was not considered significant. On the other hand, the enthalpy associated with melting decreased for each mixture compared to the pure polymers' values shown in Table 5. The above means that bioglass lacks a nucleating effect in such polymers. However, it could have a discontinuity effect on the polymers' regular arrangement portion reducing its crystallinity (lower melting heat) in the following decreasing order: UHMWPE > PCL > HDPE. In any case, it affects each polymer's type of crystal since there is just one melting heat per each melting temperature.

Thus, it is concluded that PCL influences the polyethylene's composites thermal behavior, reducing polyethylene chains' crystallinity but not in the same way that bioglass does. In fact, considering the fraction mass and the corresponding melting temperatures of pure polymers shown in Table 5, the reduction of melting heat is 11% and 16 % for the U10H90C10BG3 and U10H90C5BG3; while 11% and 15 % for U3070C5BG3 and U3070C10BG3, respectively. Such percentages are lower than those obtained with bioglass, which is around 30 % for PCL and UHMWPE.

Thus, more flexibility (less crystallinity) can be obtained with 30% of UHMWPE and 10% of PCL.

The bioglass effect in the composite's thermal behavior is not significant at the used concentration, which concurs with that reported in the literature by Fredi et al., who mentioned that around 40% w/w of filler is required to modify the melting enthalpy [52].

3.6.2 Melt Flow Index

The MFI for the polymeric samples and polyethylene mixtures, with both UHMWPE/HDPE ratios of 10/90 and 30/70, are summarized in Table 6.

Table 6. MFI values for composites and polyethylene mixtures

Code	MFI (g/10 min)
U10H90C5BG3	0.51 ± 0.02
U30H70C5BG3	-
U10H90C10BG3	1.29 ± 0.04
U3070C10BG3	-
U10H90	0.51 ± 0.01
U30H70	-
PCL	25 ± 1.5

The MFI values reported in Table 6 clearly show the effect that UHMWPE has on this parameter, especially at 30% w/w, due to the high molecular weight. Consequently, the high entanglement density does not allow MFI determination. Regarding PCL's effect, it seems that it does not affect the MFI at 5 % w/w since the value is almost the same for both polyethylene mixtures and the corresponding composite. However, at 10% w/w, the PCL increases the composite's MFI value by nearly 153 %. The latter can be attributed to the intimate interaction between PCL and polyethylene; thus, the PCL polymeric chains increase the polyethylene chains' mobility through a drag effect. Nevertheless, such an outcome is not enough to increase the UHMWPE chains mobility as they have a significant entanglement among them, which is why they do not flow under the MFI evaluation conditions at 30 % w/w of such polyethylene.

3.7 Mechanical characterization of composites

The composites' stress-strain representative curves are shown in Figure 9. Higher content of UHMWPE at a lower PCL concentration (5 % w/w) increases Young's modulus. Thus, the composite will behave like a more resistant material while offering a lower elongation at break, as it usually occurs. It is also clear that PCL influences the mechanical behavior,

producing a more elastic composite (higher Young's modulus) with lower elongation at break, especially when the UHMWPE content is 10%. In the case of the 30% w/w UHMWPE composite, it is clear that the interaction between it and PCL is more significant than with HDPE and PCL since Young's modulus remained almost the same when the PCL content was increased from 5 to 10 % w/w, while also increasing the elongation at break (see Table 7).

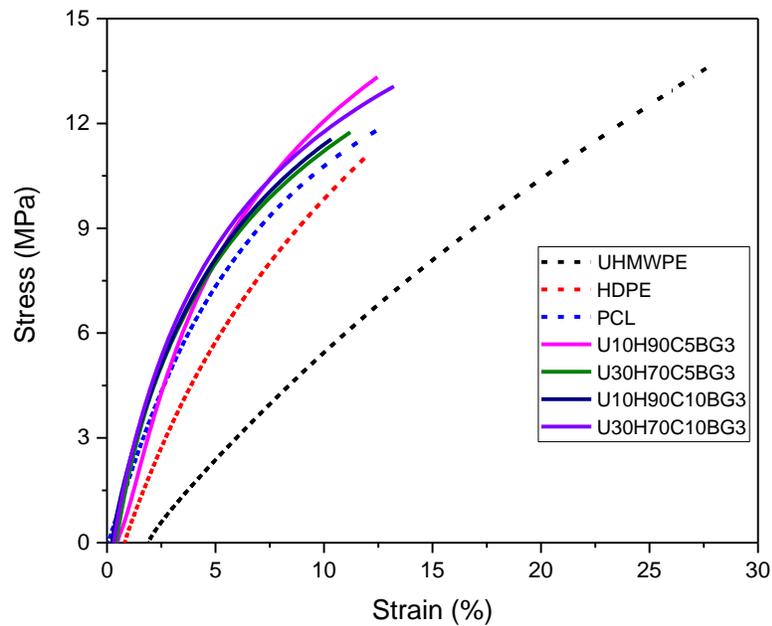


Figure 9. Stress-strain behavior of composites.

Table 7 shows Young's modulus's obtained values, tensile strength, and elongation at break for each composite.

Table 7. Mechanical parameters for each composite

Code	Young's Modulus, MPa	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
U10H90C5BG3	1.96 +/- 0.22	13.3 +/- 0.43	12.4 +/- 0.91
U10H90C10BG3	2.75 +/- 0.13	11.6 +/- 0.23	9.9 +/- 0.85
U30H70C5BG3	2.53 +/- 0.11	11.8 +/- 0.18	11.2 +/- 0.58
U30H70C10BG3	2.76 +/- 0.12	13.1 +/- 0.22	13.2 +/- 0.64

As previously mentioned, the UHMWPE's effect shown in table 7 is the typical one since the 20% w/w increment raised Young's modulus by 29 %. The latter produced a more elastic material with a reduction of elongation at break of just 9.6% when the PCL's content is 5 %. However, in the case of composites with 10% of PCL, while UHMWPE's increment did not change Young's modulus, the elongation at break surprisingly increased by 33%. This effect could be attributed to the mechanical interaction between PCL and UHMWPE. PCL chains' anchorage in the UHMWPE matrix's highest entanglement density favors the slip of such chains (higher elongation at break) without losing elasticity (higher Young's modulus) since UHMWPE is the polymer that imposes the mechanical behavior of the composite. The aforementioned concurs with the literature [22,53]. It is reported that slippage between PCL and UHMWPE crystallites can occur under cyclic stress evaluation like DMA [47]. Thus, such phenomena could take place in the sample U30H70C10BG3, where the quantity of both polymers is enough to exhibit such slippage, promoting the elongation of polymeric chains. Another critical mechanical parameter, especially for biomedical applications, is the toughness that confers the material's capacity to dissipate stress. This parameter can be obtained from the area under the stress-strain curve. Table 8 summarizes the values of this parameter for each composite and parent material.

Table 8. Toughness for each composite

Code	Toughness, Jm^{-3}
UHMWPE	197.17
HDPE	75.31
PCL	102.87
U10H90C5BG3	102.99
U10H90C10BG3	77.13
U30H70C5BG3	85.48
U30H70C10BG3	115.75

When the UHMWPE concentration is 10% w/w, the increment of PCL (from 5 to 10 % w/w) produces a less tough material. Here, the PCL has a major role, even more than UHMWPE, because its diffusion through the polyethylene chains is easier, restricting the polymeric

chain's movement. Meanwhile, with 30% w/w of UHMWPE, increasing the PCL content gives a tougher material that can dissipate higher stress energy. In this case, the diffusion of PCL chains into the polyethylene chain would have occurred had it not been for the UHMWPE that governs the composite's toughness, in addition to the higher interaction between PCL and UHMWPE. In fact, the 5 % w/w of PCL is not enough to interact with UHMWPE and provide a stiffer material with a higher Young's modulus and lower elongation at break value.

Thus, for a prosthesis, the composite U30H70C10BG3 would be an attractive option because it could dissipate, in a better way, the stress applied to it.

4. Conclusions

The thermal and mechanical behaviors of polymeric composites based on HDPE and UHMWPE mixtures with bioglass are modified by the presence of PCL.

The PCL reduces the melting enthalpy of polyethylene when the UHMWPE content is 30% w/w because of adequate interaction between polymers. Also, the PCL thermal behavior is changed by the presence of polyethylene, showing an additional melting transition, which has a higher associated enthalpy when the content of UHMWPE is 30% w/w.

The thermo-rheological behavior (MFI) is also modified by the PCL, increasing its value when the PCL is augmented from 5% w/w to 10% w/w because the inter-chain diffusion is highly effective between the HDPE and PCL. Nevertheless, such inter-chain diffusion is not effective enough with the UHMWPE because of its high entanglement density.

On the other hand, the mechanical behavior of the composites depends on the PCL and polyethylene ratio. The toughness values confirm that the interaction between PCL and UHMWPE is higher than that which could exist between PCL and HDPE. Therefore, a tough composite with higher dissipation capacity is obtained with 30% w/w of UHMWPE and 10% w/w of PCL.

Finally, this study shows how the mechanical and thermal characteristics can be tailored according to specific applications' requirements. For example, in the case of biomedical

applications like prostheses, this kind of composites could provide mechanical resistance, processability, and cell anchorage capacity through the presence of PCL.

5. Acknowledgements

This work is part of Elzy Alemán Espinosa's doctoral thesis with the CONACYT scholarship # 436174. The authors thank MSc. Beatriz Rivera and MSc. Ana Iris Peña from the LINAN (IPICYT) for the XRD and SEM characterization support.

The authors thank Shifttext for language editing and proofreading of the manuscript.

6. Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as it is part of an ongoing study.

7. References

- [1] M. Demetriou, A. Wiest, D. Hofmann, W. Johnson, B. Han, N. Wolfson, G. Wang, P. Liaw, Amorphous metals for hard-tissue prosthesis, *JOM*, 62 (2010) 83-91. [https://doi.org/ 10.1007/s11837-010-0038-2](https://doi.org/10.1007/s11837-010-0038-2)
- [2] F. Matassi, A. Botti, L. Sirleo, C. Carulli, M. Innocenti, Porous metal for orthopedics implants, *Clin. Cases Miner. Bone Metab.* 10 (2013) 111–115. [https://doi.org/ 10.11138/ccmbm/2013.10.2.111](https://doi.org/10.11138/ccmbm/2013.10.2.111)
- [3] Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Mat. Sci. Eng. R.* 8 (2015) 71–57. [https://doi.org/ 10.1016/j.mser.2014.10.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001)
- [4] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaco, B. Saramago, Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants, *Wear* 260 (1-2) (2006) 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.12.040>
- [5] J. Gührs, A. Krull, F. Witt, M. Morlock, The influence of stem taper re-use upon the failure load of ceramic heads, *Med. Eng. Phys.* 37(6) (2015) 545-552. [https://doi.org/ 10.1016/j.medengphy.2015.03.010](https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2015.03.010)

- [6] I. Sabree, J.E. Gough, B. Derby, Mechanical properties of porous ceramic scaffolds: Influence of internal dimensions, *Ceram. Int.* 41(7) (2015) 8425–8432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.044>
- [7] M. Vallet-Regí, A.J. Salinas, Ceramics as bone repair materials, in: J. Best, S. Planell, S. Bone. A. Merolli (Eds.), *Repair Biomaterials*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials Cambridge, 2009, pp. 194–230.
- [8] M. Dziadek, E. Stodolak-Zych, K. Cholewa-Kowalska, Biodegradable ceramic polymer composites for biomedical application: a review, *Mat. Sci. Eng. C-Mater* 71 (2017) 1175-1191. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.014>
- [9] S.M. Rea, S.M. Best, W. Bonfield, Bioactivity of ceramic–polymer composites with varied composition and surface topography, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15 (2004) 997–1005. <https://doi.org/10.1023/B:JMSM.0000042685.63383.86>
- [10] M. Wang, Bioactive ceramic-polymer composites for tissue replacement, in: T. Swee-Hin (Ed.) *Engineering materials for biomedical applications*, World Scientific Publishing Co. Singapore, 2004, pp. 8-1–8-29
- [11] D.L.P. Macuvele, J. Nones, J. Matsinhe, M. Lima, C. Soares, M. Fiori, H. Riella, Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxiapatite composites for biomedical applications: A brief review, *Mat. Sci. Eng. C* 76 (2017) 1248-1262. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.070>
- [12] M. Ahmad, M. Wahit, M. Kadir, K. Dahlan, 2012. Mechanical, rheological, and bioactivity properties of Ultra-high-molecular-weight polyethylene bioactive composites containing polyethylene glycol and hydroxyapatite, *Sci. World J.* 474851 <https://doi.org/10.1100/2012/474851>
- [13] S. Tajbakhsh, F. Hajiali, A comprehensive study on the fabrication and properties of biocomposites of poly(lactic acid)/ceramic for bone tissue engineering, *Mat. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 70 (2017) 897-912. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.008>
- [14] L. Sha, Z. Chen, Z. Chen, A. Zhang, Z. Yang, 2016. Polylactic acid based nanocomposites: Promising safe and biodegradable materials in biomedical field, *Int.*

J. Polym. Sci. 6869154 [https://doi.org/ 10.1155/2016/6869154](https://doi.org/10.1155/2016/6869154)

- [15] D. Vukajlovic, J. Parker, O. Bretcanu, K. Novakovic, Chitosan based polymer/bioglass composites for tissue engineering, *Mat. Sci. Eng. C* 96 (2019) 955-967. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.026>
- [16] R.L. Simpson, S.N. Nazhat, J.J. Blaker, A. Bismarck, R. Hill, A.R. Boccaccini, U.N. Hansen, A.A. Amis, A comparative study of the effects of different bioactive fillers in PLGA matrix composites and their suitability as bone substitute materials: A thermo-mechanical and *in vitro* investigation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 50 (2015) 277-289. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.008>.
- [17] Q. Fu, E. Saiz, M.N. Rahaman, A.P. Tomsia, Evaluation of *in vitro* bioactivity and biocompatibility of bioglass[®]- reinforced polyethylene composites, *Mat. Sci. Eng. C* 31 (2011) 1245-1256. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.04.022>
- [18] D. Belluci, V. Cannillo, A. Sola, Calcium and potassium addition to facilitate the sintering of bioactive glasses, *Mat. Lett.* 65 (2011) 1825-1827. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.060>
- [19] F. Baino, S. Hamzehlou, S. Kargozar, Bioactive Glasses: Where are we and where are we going?, *J. Funct. Biomater.* 9 (2018) 25. <https://doi.org/10.3390/jfb9010025>
- [20] H.R. Fernandes, A. Gaddam, A. Rebelo, D. Brazate, G.E. Stan, J.M.F. Ferreira, Bioactive Glasses and Glass-Ceramics for Healthcare Applications in Bone Regeneration and Tissue Engineering, *Materials* (2018) 11, 2530. <https://doi.org/10.3390/ma11122530>
- [21] L.L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1991) 1487-1991.
- [22] E. Zeimaran, S. Pourshahrestani, I. Djordjevic, B. Pingguan-Murphy, N.A. Kadri, M.R. Towler, Bioactive glass reinforced elastomer composites for skeletal regeneration: A review, *Mat. Sci. Eng. C* 53 (2015) 175-188. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.035>
- [23] A. Anindyajati, P. Boughton, A.J. Ruys, Mechanical and Cytocompatibility Evaluation

- of UHMWPE/PCL/Bioglass® Fibrous Composite for Acetabular Labrum Implant, *Materials* 12(6) (2019) 916. <https://doi.org/10.3390/ma12060916>
- [24] J. Huang, L. Di Silvio, M. Wang, I. Rehman, C. Ohtsuki, W. Bonfield, Evaluation of *in vitro* bioactivity and biocompatibility of bioglass[®]- reinforced polyethylene composites, *J. Mat. Sci. Mater. Med.* 8 (1997) 809-813. <https://doi.org/10.1023/a:1018581100400>.
- [25] N. Paxton, M. Allenby, P. Lewis, M. Woodruff, Biomedical applications of polyethylene, *Eur. Polym. J.* 118 (2019),412-428. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.037>
- [26] P. Devane, J. Horne, A. Ashmore, J. Mutimer, W. Kim, J. Stanley, Highly Cross-Linked Polyethylene Reduces Wear and Revision Rates in Total Hip Arthroplasty. A 10-Year Double-Blinded Randomized Controlled Trial, *J. Bone Joint Surg. Am.* 99 (20) (2017) 1703-1714. <https://doi.org/10.2106/JBJS.16.00878>
- [27] P. Jeyachandran, S. Bontha, S. Bodhak, V. Krishna Balla, B. Kundu, M. Doddamani, Mechanical behaviour of additively manufactured bioactive glass/high density polyethylene composites, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 108 (2020) 103830. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103830>
- [28] K. Kim, Z.A. Mohd Ishak, U. Ishiaku, A. Fuad, A. Yusof, T. Czigan, B. Pukanzsky, D.S. Ogunniyi, High Density Polyethylene/Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blend II. Effect of hydroxyapatite on processing, thermal, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 3931-3942. <https://doi.org/10.1002/app.22866>
- [29] H. Jaggi, S. Kumar, D. Das, B.K. Satapathy, A.R. Ray, Morphological correlations to mechanical performance of hydroxyapatite-filled HDPE/UHMWPE composites, *J. Appl. Polym. Sci.* (2015) 41251. <https://doi.org/10.1002/app.41251>
- [30] A. Motealleh, S. Eqtesadi, A. Pajares, P. Miranda, D. Salamon, K. Castkova, Case study: Reinforcement of 45S5 bioglass robocast scaffolds by HA/PCL nanocomposites coatings, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 75 (2017) 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.07.012>

- [31] A. Larrañaga, J.R. Sarasua, Effect of bioactive glass particles on the thermal degradation behavior of medical polyesters, *Polym. Degrad. Stabil.* 98 (2013) 751-758. [https://doi.org/ 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.015](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.015)
- [32] E. Tamjid, R. Bagheri, M. Vossoughi, A. Simchi, Effect of particle size on the in vitro bioactivity, hydrophilicity and mechanical properties of bioactive glass-reinforced polycaprolactone composites, *Mater. Sci. Eng. C* 31(7) (2011) 1526-1533. [https://doi.org/ 10.1016/j.msec.2011.06.013](https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.06.013)
- [33] L. Gritsch, G. Conoscenti, V. La Carrubba, P. Noeaid, A. Boccaccini, Poly lactide-based materials science strategies to improve tissue-material interface without the use of growth factors or other biological molecules, *Mat. Sci. Eng. C* 94 (2019) 1083-1101. [https://doi.org/ 10.1016/j.msec.2018.09.038](https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.038)
- [34] A. Shahin-Shamsabadi, A. Hashemi, M. Tahriri, F. Bastami, M. Salehi, F.M. Abbas, Mechanical, material, and biological study of a PCL/bioactive glass bone scaffold: Importance of viscoelasticity, *Mater. Sci. Eng. C* 90 (2018) 280-288. [https://doi.org/ 10.1016/j.msec.2018.04.080](https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.080)
- [35] M. Gutiérrez Sánchez, V.A. Escobar Barrios, D. Escobar García, A.J. Pozos Guillén, RGD-functionalization of PLA/starch scaffolds obtained by electrospinning and evaluated in vitro for potential bone regeneration, *Mat. Sci. Eng. C* 96 (2019) 798-806. [https://doi.org/ 10.1016/j.msec.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.003)
- [36] P.S. Poh, D. W. Hutmacher, M.S. Stevens, M.A. Woodruff, Fabrication and in vitro characterization of bioactive glass composite scaffolds for bone regeneration, *Biofabrication* 5 (2013) 045005. <https://doi.org/10.1088/1758-5082/5/4/045005>
- [37] A. Busby, J. Zhang, C. Roberts, E. Lester, S. Howdle, Novel nanostructured polymeric composites of polycaprolactone and ultra-high-molecular-weight polyethylene via supercritical-fluid route, *Adv. Mater.* 17(3) (2005) 364-367. [https://doi.org/ 10.1002/adma.200400297](https://doi.org/10.1002/adma.200400297)
- [38] M. Rezende, D. dos Santos Rosa, C. Fassina Guedes, G.J. Macedo Fachine, J. Araújo Nobrega, Investigation of the effect of addition of calcium stearate on the properties of low-density polyethylene/poly(ϵ -caprolactone) blends, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 1544–

1555. [https://doi.org/ 10.1007/s10853-013-7837-0](https://doi.org/10.1007/s10853-013-7837-0)

- [39] T. Patrício, M. Domingos, A. Gloria, P. Bártoło, Characterisation of PCL and PCL/PLA scaffolds for tissue engineering, *Procedia CIRP* 5 (2013) 110-114.
- [40] A. Anindyajati, P. Boughton, A. Ruys, Fabrication and microstructure evaluation of fibrous composite for acetabular labrum implant, *Mater. Sci. Forum* 900 (2017) 17-22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.900.17>
- [41] A.R. Boccaccini, Q. Chen, L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics, *Faraday Discuss.* 136 (2007) 27-44. [https://doi.org/ 10.1039/b616539g](https://doi.org/10.1039/b616539g)
- [42] F. Molster, C. Kemper, Crystalline Silicates, *Space Sci. Review*, 119 (2005) 3-28
- [43] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates, *Chem. Mater.* 11 (1999)1210-1217
- [44] O. Peitl, E.D. Zanotto, L.L. Hench, Highly bioactive P₂O₅-Na₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 292(1-3) (2001) 115-126. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00822-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00822-5)
- [45] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, A. Govin, Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments, *Acta Mater.* 55(10) (2007) 3305-3313. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.029>
- [46] D.C. Greenspan, Bioactive glass: Mechanisms of bone bonding, *Tandläkartidningen Årg* 91(8) (1999) 1-5.
- [47] L.M. Lozano-Sánchez, I. Bagudanch, A.O. Sustaita, J. Iturbe-Ek, L.E. Elizalde, M.L. García-Romeu, A. Elías-Zúñiga, Single-point incremental forming of two biocompatible polymers: An insight into their thermal and structural properties, *Polymers* 10 (2018) 391. <https://doi.org/10.3390/polym10040391>
- [48] R. N. Panda, M.F. Hsieh, R.J. Chung, T.S. Chin, FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles

synthesized by hydroxide-gel technique, *J. Phys. Chem. Solids* 64(2) (2003) 193-199.
[https://doi.org/ 10.1016/S0022-3697\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00257-3)

- [49] M. Sweed, Co-crystallization in polyolefin blends studied by various crystallization analysis techniques, MSc. Thesis, University of Stellenbosch, 2006.
- [50] G. Fredi, S. Dirè, E. Callone, R. Ceccato, F. Mondadori, A. Pegoretti, Docosane-Organosilica Microcapsules for Structural Composites with Thermal Energy Storage/Release Capability, *Materials* 12 (2019) 1286.
<https://doi.org/10.3390/ma12081286>
- [51] T. Sakurai, H. Nagakura, S. Gondo, S. Nojima, Crystallization of poly(e-caprolactone) blocks confined in crystallized lamellar morphology of poly(e-caprolactone)-block-polyethylene copolymers: effects of polyethylene crystallinity and confinement size, *Polym. J.* 45 (2013) 436-443. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.164>
- [52] G. Fredi, A. Dorigato, L. Fambri, J.M. Lopez-Cuesta, A. Pegoretti, Synergistic effects of metal hydroxides and fumed nanosilica as fire retardants for polyethylene, *Flame Retardancy and Thermal Stability of Materials* 2019, 2 (1), 30-48.
<https://doi.org/10.1515/flret-2019-0004>
- [53] A. Dorigato, G. Fredi, L. Fambri, J.M.Lopez-Cuesta, A. Pegoretti, Polyethylene-based single polymer laminates: Synergistic effects of nanosilica and metal hydroxides, *J. Reinforc. Plast. Comp.* 38 (2019) 62-73. <https://doi.org/10.1177/0731684418802974>