

Crecimiento y orientación controlada de núcleos en polímeros para implantes biomecánicos

Gilberto Piña P.*, Norma Angélica Guzmán A.*, Arturo Abúndez P.** , José M. Rodríguez L.*** y José Antonio Arellano C.***

Recepción: 10 de agosto de 2011
Aceptación: 27 de mayo de 2012

* Instituto Tecnológico de Toluca, México.
** Centro de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California, México.
*** Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Cuernavaca, Morelos, México.
Correo electrónico: gpina@ittoluca.edu.mx; cvca9495@yahoo.com.mx; arturo.abundez@uabc.edu.mx; jmlelis@cenidet.edu.mx; jarellanoc@cenidet.edu.mx

Resumen. Se pretende modificar la estructura interna de los polímeros, particularmente el termoplástico (polietileno de baja densidad PEBD), agregando laminillas de un material cuyo módulo de elasticidad sea mayor al de dicho polímero, con el fin de obtener un material compuesto para aplicarse en reemplazos biomecánicos.

Palabras clave: nucleación, cristalización, energía libre.

Control Growth and Orientation of Polymer Nuclei for Biomechanical Implants

Abstract. The aim of this research is to modify the internal structure of polymers, particularly the thermoplastic (polyethylene of low density PEBD), adding particles of material whose elasticity module are bigger than the above mentioned polymer, with the aim of obtaining a compound material to be applied in biomechanic replacements.

Key words: nucleation, crystallization, free energy.

Introducción

El proceso de cristalización se divide en dos etapas: la primera es la nucleación, que consiste en el nacimiento de una nueva fase. La segunda etapa es el crecimiento, donde se desarrollan dichos núcleos (Davis, 1973 y Macdonald, 1995), es en esta fase en la que se debe tener especial cuidado en la agregación y la orientación de partículas de fierro. El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros es conflictivo. Por una parte, se requieren temperaturas altas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente energía cinética para que puedan acomodarse en la red cristalina. Pero sólo a bajas temperaturas van a permanecer en forma estable en los cristales (Sears, 1975 y Serway, 1993).

1. Teoría de la nucleación

La nucleación es la formación de una nueva fase en una región distinta y separada de sus alrededores por un borde discreto (Minkoff, 1999). Es interesante saber cómo es el

cambio desde la posición metaestable hacia otra posición en respuesta a una fuerza motora que la dirige. En este caso, la fuerza motora es un descenso en la energía libre del sistema, la cual muestra que la transformación es favorable; esta fuerza es un requerimiento necesario pero no suficiente, ya que son los factores cinéticos los que determinan si sucede o no la transformación (Ureta, 2006). En consecuencia, la nucleación es un fenómeno relacionado con el inicio de la transformación; mientras que el crecimiento es un fenómeno relacionado con la continuación de la transformación.

2. Nucleación homogénea

El cambio de energía libre requerido para crear una nueva fase de forma esférica se determina por la ecuación 1 (Quintero, 1999).

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

En la ecuación anterior ΔG_v , representa el cambio de energía libre por unidad de volumen, σ es la energía superficial,

r es el radio de la partícula solidificada y ΔG es la variación de la energía libre de superficie del núcleo. La diferencia en energía libre entre el líquido subenfriado y el sólido, está dado en una aproximación lineal en la que: ΔG_v es la diferencia de la energía libre entre el líquido subenfriado y el sólido, ΔH_f es la entalpía de cristalización por unidad de volumen y ΔT es el subenfriamiento, estas variables están relacionadas por la ecuación 2.

$$\left[\Delta G_v = \Delta H_f \Delta T / T_f \right] \quad (2)$$

El radio crítico r^* , de una partícula esférica de sólido que es justamente estable para un determinado subenfriamiento, $\Delta T = T_f - T$ se determina por la ecuación 3.

$$r^* = - \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

Gráficamente, r^* se define como se muestra en la gráfica 1.

El cambio local de energía libre ΔG^* que sucede en los embriones que nuclean, se determina por la expresión 4.

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3 T^2}{3 \Delta H^2 \Delta T^2} \quad (4)$$

La distribución de racimos de sólido para cualquier temperatura $T \neq T_f$ que están en equilibrio inestable con el líquido, cuando los racimos poseen un radio crítico, está dado por la ecuación 5.

$$n_i^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right) \quad (5)$$

La velocidad de nucleación homogénea es sumamente sensible al subenfriamiento ΔT y dependiente del tamaño del sistema bajo consideración y está dado por la ecuación 6.

$$I_h = \left(-\frac{16 \pi \sigma^3 T_f^2 V_s^2}{3 \Delta H^2 \Delta T^2 kT}\right) \quad (6)$$

La teoría general de nucleación homogénea en polímeros semicristalinos se explica en términos de los cambios de energía libre igual que en los metales, con la única diferencia de que el núcleo del polímero tiene la forma prismática. En la figura 1 se aprecia el núcleo del polietileno con ancho de lámina x y espesor de lámina l ; además de las energías σ_e y σ superior y lateral respectivamente.

La energía libre total crítica para polímeros ΔG^* es una función de la energía superficial σ_e , la energía lateral σ , el

cambio de energía libre por unidad de volumen ΔG_v , el subenfriamiento ΔT , la temperatura de fusión T_m y está dada por la ecuación 7.

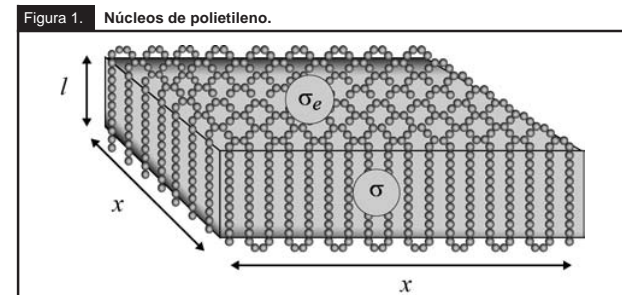
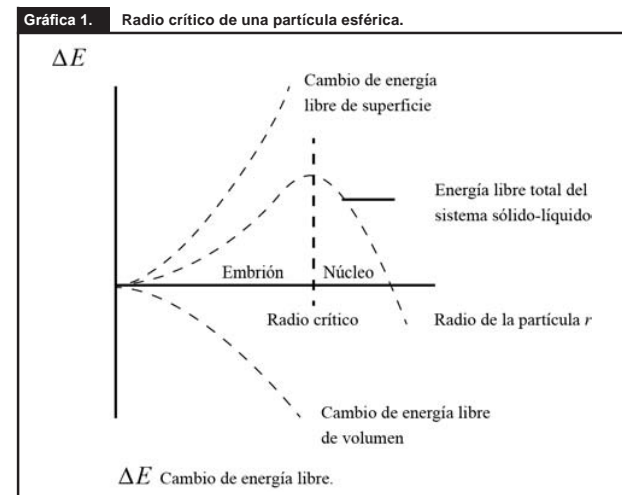
$$\Delta G^* = \frac{32 \sigma^2 \sigma_e T_m^2}{\Delta h_v^2 \Delta T^2} \quad (7)$$

La tasa de nucleación para polímeros se define por la ecuación 8.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-U^p}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-16 \sigma \sigma_e \Delta \sigma T_m^2}{k_B T_c \Delta T^2 \Delta h_v^2}\right) \quad (8)$$

La nucleación heterogénea en polímeros se basa en que a partir de un sustrato plano se forma un sólido cuya forma geométrica es prismática. Si el líquido cristaliza sobre un sustrato, la energía superficial por unidad de volumen del polímero solidificado es la suma de las diversas energías de superficie y se da por la ecuación 9.

$$\Delta G = -X^2 l \Delta G_v + 2X^2 \sigma_e + 3Xl\sigma + Xl(\sigma_{ms} - \sigma_{cs}) \quad (9)$$



La tasa de nucleación heterogénea se determina por la expresión 10.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-16\sigma\sigma_e \Delta\sigma T_m^2}{k_B T_c \Delta T^2 \Delta h_v^2}\right) \quad (10)$$

De acuerdo con los trabajos de (Lauritzen y Hoffman), la velocidad de crecimiento para polímeros se determina a través de la ecuación 11.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{K_g}{T_c^* \Delta T^* f}\right) \quad (11)$$

Los factores k_g y f definidos por las ecuaciones 12 y 13 representan el factor de nucleación secundario y el factor de corrección de la temperatura respectivamente; T_∞ representa la temperatura de viscosidad infinita.

$$f = \frac{2T_c}{T_c + T_m} \quad (12)$$

$$K_g = \frac{nb_0 \sigma \sigma_e T_m}{k \Delta H_v} \quad (13)$$

3. Materiales y métodos

Se utilizó un termoplástico (polietileno de baja densidad PEBD). Se sabe de los trabajos de (Fike), que a una temperatura de 180° C se pueden hacer girar hojuelas metálicas en un medio viscoso de 90 Pa-S. Por otro lado, se seleccionaron dos tamaños de partículas de hierro; una de 0.850 mm y otra de 1 mm. En el cuadro 1 se detallan los porcentajes de partículas utilizados en la matriz de polietileno, manteniéndose por debajo del 31 % para evitar la saturación del polímero y fragilizarlo.

El polietileno se fundió a una temperatura de 2700° K para alcanzar una viscosidad de 27 Pa-S; la intensidad magnética fue de 600 Oe y la orientación de 90 y 45 grados con respecto a la horizontal. Para hacer visibles las partículas de hierro, se le agregó al polietileno una resina cristalina de policarbonato cuyo nombre comercial es Epoly-09. Una vez hechas las probetas, se les aplicaron diferentes cargas axiales de 1.96, 3.92, 4.9, 6.86 y 11.7 N.

4. Cinética de cristalización de polímeros

La velocidad global de cristalización isotérmica de un polímero se subenfía y se puede calcular a partir de las dos magnitudes siguientes: la velocidad de formación del núcleo y la velocidad de crecimiento de tales núcleos hasta formar el cristal (Rabinow, 1975 y Serway, 1993).

Con la suma de la energía libre volumétrica y de superficie se realizaron los cálculos para obtener la gráfica 2, en la realización de dicha gráfica se tomó como referencia los datos experimentales de los trabajos de (H. Zhou) resumidos en el cuadro 2.

En la gráfica 2 se puede apreciar la longitud del núcleo contra la energía libre de Gibbs, de ésta se observa que los valores para que el núcleo pueda crecer espontáneamente son de 10.64×10^{-9} m de radio con una energía crítica de 1.7×10^{-19} J.

También se analiza el cambio de energía libre de Gibbs en función de las dimensiones del núcleo y conjuntamente con los trabajos de (Y. Wang) (cuadro 2a), los resultados de éste aparecen en la gráfica 3, donde muestra el cambio de energía libre dependiente de las dimensiones del núcleo de polietileno.

Cuadro 1. Porcentajes de partículas utilizadas.

Partículas	%
Fierro	30.966
Fierro	20.314
Fierro	16.306

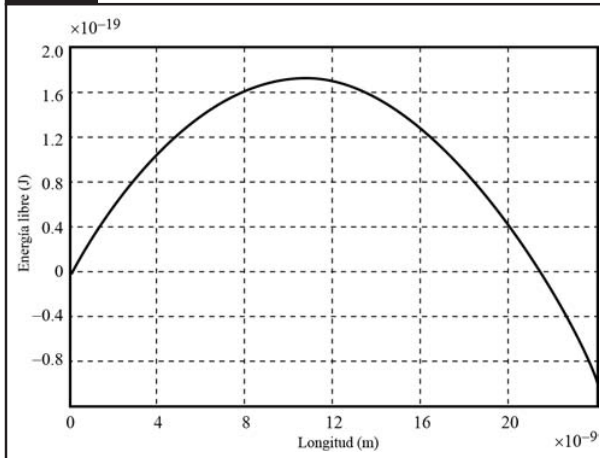
Cuadro 2. Datos experimentales de los trabajos de (H. Zhou).

Temperatura de fusión	$T_m = 415^\circ \text{K}$
Energía superficial lateral del núcleo	$\sigma = 8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$
Energía de superficie	$\sigma_e = 87.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$
Entalpía de cristalización por unidad de volumen	$\Delta H_v = 2.4 \times 10^8 \text{ J/m}^3$

Cuadro 2a. Cambio de energía libre de Gibbs.

Temperatura de fusión	$T_m = 415^\circ \text{K}$
Energía superficial lateral del núcleo	$\sigma = 8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$
Energía de superficie	$\sigma_e = 87.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$
Entalpía de cristalización por unidad de volumen	$\Delta H_v = 2.4 \times 10^8 \text{ J/m}^3$
Relación de energías superficiales	$\Delta\sigma = 0.25 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$

Gráfica 2. Energías de crecimiento.



De la gráfica 3 se ve que los valores para que el núcleo pueda crecer espontáneamente son 31.5×10^{-9} m de longitud para una energía libre crítica de 2.2×10^{-20} J.

Se realizaron las tasas de nucleación a partir del modelo de (Hoffman) y de la ecuación 8. Dichas tasas se graficaron y a partir de ésta se concluyó que existe una simetría para el caso de nucleación homogénea, la cual se aprecia en la gráfica 4.

Para el caso de la nucleación heterogénea en función de la temperatura de cristalización hay un sesgo a partir de 370° K en la formación de los núcleos heterogéneos, como se observa en la gráfica 5.

Se determinó el subenfriamiento tanto para la nucleación homogénea como para la heterogénea y se dibujaron sus valores en las gráficas 5 y 6 respectivamente. La tasa de nucleación homogénea en función del subenfriamiento muestra una temperatura efectiva de nucleación alrededor de los 359° K. Según D. Turnbull (1958), el subenfriamiento observado del polietileno es de 56° K, con este valor la tasa de nucleación es de 1×10^9 núcleos/cm³s, esto se ve en la gráfica 6.

Considerando la nucleación heterogénea, la temperatura efectiva es de 395° K. De acuerdo con los trabajos experimentales de Zhou y Wang, el valor del subenfriamiento $\Delta T = 20^\circ$ K, para una tasa de nucleación de 6×10^{12} núcleos/cm³s.

5. Resultados

El comportamiento de las probetas sometidas a carga fue evaluada de forma cualitativa por el método de fotoelasticidad. Dicho procedimiento experimental permite observar gráficamente las variaciones en la deformación de un cuerpo de material translucido birrefringente.

Se utilizaron probetas de polietileno de 20 mm de ancho \times 60 mm de longitud \times 10 mm de espesor con partículas férricas direccionadas en su interior a 45 y 90 grados con respecto al eje horizontal, un espécimen de las probetas aparece en la figura 2.

El esfuerzo para cada carga aplicada para una probeta sin partículas férricas y una con adición de partículas se dan en las tablas 3 y 4 respectivamente.

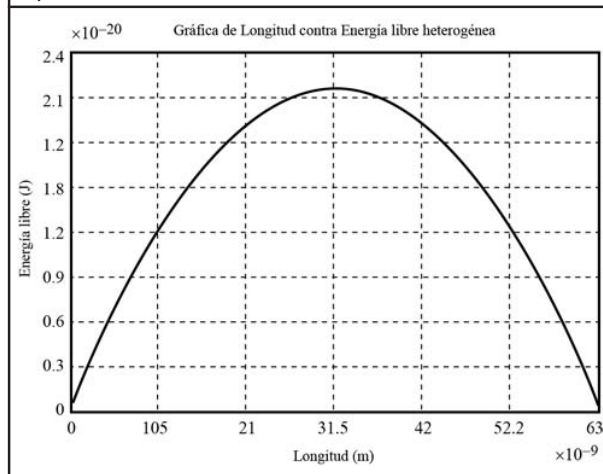
Experimentalmente se ha comprobado que un polímero sometido a esfuerzo mecánico la birrefringencia D observada es proporcional a la tensión aplicada, la cual se da por la expresión 14.

$$D = K\sigma \tag{14}$$

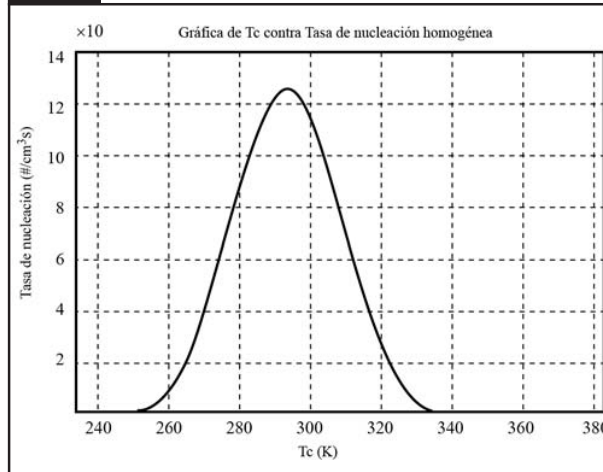
donde K es la constante fotoelástica y σ el esfuerzo.

Conocido el color y la constante del material se puede estimar el valor aproximado de las tensiones en el material

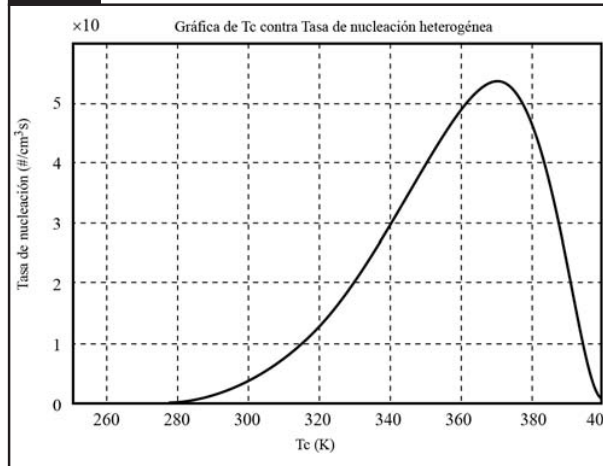
Gráfica 3. Cambio de energía libre dependiente de las dimensiones del núcleo de polietileno.



Gráfica 4. La nucleación homogénea es simétrica.



Gráfica 5. Sesgo a partir de 370° K en la formación de los núcleos heterogéneos.



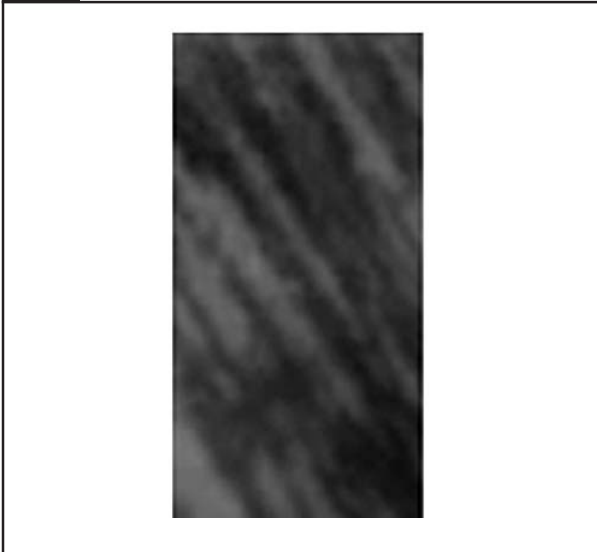
a través de la expresión 15.

$$\sigma = \delta/K_e \quad (15)$$

Los resultados de los cálculos se resumen en los cuadros 5 y 6 respectivamente; en éstos se observa que los

esfuerzos para la probeta con adición de partículas férricas son menores que los de la probeta sin partículas, esto indica que el polímero modificado es más resistente ya que la adición de laminillas de fierro mejoró su módulo de elasticidad.

Figura 2. Espécimen de polietileno con partículas férricas.



Prospectiva

Cuando se desarrollan investigaciones tendientes a sustituir tejidos biológicos como el caso particular de los meniscos de la rodilla humana, el diseño del material de sustitución juega un papel importante para el éxito de la prótesis. En la gama de los biomateriales utilizados para implantes, los polímeros son generalmente empleados para sustituir tejido blando. Las sustituciones de tejido suave por un material se aplican principalmente en el disco intervertebral y en los meniscos de la rodilla humana; en este último los desgarres han tenido un importante impacto socioeconómico en México. En nuestro país se realizan más de 300 000 intervenciones quirúrgicas cada año para corregir algún tipo de patología. La estrategia terapéutica para este tipo de desgarrar es la menisectomía parcial o total dependiendo de las dimensiones del daño. La falta parcial o total del tejido finalmente inducirá en osteoartritis de la rodilla.

Hasta este momento los implantes sólo han sido cuñas de un material polimérico, lo cual ayuda de forma mínima a la solución del problema. La propuesta que se hace en este estudio, consiste en mejorar las propiedades mecánicas del implante de modo que sea lo más cercano al funcionamiento del menisco de la rodilla humana con el fin de hacer más eficiente el implante y que las personas se integren nuevamente a sus actividades cotidianas para seguir siendo productivas en el entorno en que se desarrollen.

Cuadro 3. Esfuerzos a diferentes cargas para una probeta sin partículas férricas.

Carga N	1.96	3.92	4.9	6.86	11.7
Esfuerzo Pa	9.8	19.6	24.5	34.3	58.5

Cuadro 4. Esfuerzo a diferentes cargas para una probeta con adición de partículas férricas

Carga N	1.96	3.92	4.90	6.86	11.70
Esfuerzo Pa	2.45	4.90	6.12	8.57	14.62

Cuadro 5. Esfuerzos de la probeta sin partículas de fierro.

Número de orden	Retardo δ nm	Color	σ Pa
Primer orden	260	Blanco	9.8
	330	Amarillo	19.6
Tercer orden	1200	Verde azulado	24.5
	1500	Naranja amarillento	34.3
	2000	Rojo	58.5

Cuadro 6. Esfuerzos para la probeta con adición de partículas férricas.

Número de orden	Retardo δ nm	Color	σ Pa
Primer orden	260	Blanco	2.45
	330	Amarillo	4.9
Tercer orden	1200	Verde azulado	6.12
	1500	Naranja amarillento	8.57
	2000	Rojo	14.62

Conclusión

La incorporación de laminillas metálicas direccionadas, las cuales tienen un módulo de elasticidad mayor al del polietileno, permite hacer más resistente el material compuesto, pero al mismo tiempo éste no pierde las características de amortiguamiento necesarias para resistir las fuerzas de impacto; además de incrementar su resistencia y sus propiedades mecánicas.

Esta investigación es pionera al modificar un polímero para su aplicación en implantes biomecánicos.



Bibliografía

- Davies, G. J. (1973). *Solidification and Casting*. John Wiley.
- Hadwick, A. (1972). *Metallography of Phase Transformations*. Crane, Russak and Co.
- Harper, D. y M. Wolcott (2001). *Interaction Between Coupling Agent and Lubricants in Wood-Polipropylene Composite*. John Wiley.
- Hoffman, J. y L. Lauritzen (1976). *Treatise on Solid State Chemistry*. John Wiley, 519 pp.
- McDonald, J. E. (1995). *Homogeneous Nucleation of vapor Condensation. Thermodynamic Aspects*. Institute of Atmospheric Physics of the University of Arizona.
- Mhou, H. (2009). *Nucleation and Nucleating Agents in Crystalline Polymers*. Addison Wesley Publishing Company.
- Minkoff, I. (1999). "Solidification of Metals Proceedings of Conference on the Solidification of Metals", *The Metals Society*, ISI Pub. Núm. 110: 251-255.
- Quintero, O. (1999). *Solidificación*. Universidad Simón Bolívar Departamento de Ciencias Materiales.
- Rabinow, J. (1975). "The Magnetic Fluid Clutch", *AIEE*, Núm. 67: 1308-1315.
- Sears, W. y L. Salinger (1975). *Thermodynamics Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Serway (1993). *Electricidad y magnetismo*. McGraw-Hill, 306 pp.
- Serway (1993). *Física de Fluidos*. McGraw-Hill.
- Turnbull, D. (1958). *Growth and Perfection of Crystals*. John Wiley.
- Ureta, B. E. (2006). *Polímeros estructura y propiedades*. Limusa.
- Zhou, H.; Y. Wang y D. (2009). *Turnbull, Progress in Heterocyclic Chemistry*. Academic Press.

Encrucijadas urbanas



Disparando amor



El campo en la ciudad



Sax con sombrero



Caminando en la plaza