

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. GENERALIDADES

Durante los últimos años se vienen desarrollando un gran número de trabajos de investigación, encaminados a disminuir las cantidades de residuos plásticos y a fabricar productos menos agresivos con el medio ambiente. La fácil disponibilidad de los plásticos, su favorable relación coste-beneficio y sus nuevas posibilidades tecnológicas han llevado al aumento sin precedentes del consumo de todo tipo de plásticos, modificando profundamente casi todos los procesos industriales hasta un punto tal, que las futuras tecnologías son inviables sin el uso de plásticos de ingeniería cada vez más sofisticados. Sin embargo, estas tecnologías enfatizan cada vez más el respeto hacia el medio ambiente propiciando la no eliminación de residuos tóxicos y el eficiente aprovechamiento de la energía.

A lo largo del siglo XX, se ha producido un gran incremento en el número y variedad de polímeros, tanto, en cuanto a propiedades, como a aplicaciones, consiguiéndose desarrollar materiales de gran importancia en la ingeniería. Además, la creciente demanda de materiales biodegradables para su utilización en ciertos sectores industriales tales como el del envase y embalaje y el de la biomedicina ha incrementado el interés en la síntesis de productos con mejores prestaciones y propiedades<sup>1,2</sup>.

Los poliésteres biodegradables en general, y principalmente el denominado poli(ácido láctico), poliláctico, polilactida o simplemente PLA, son los polímeros biodegradables sintéticos de mayor uso, así como los más ampliamente investigados<sup>2,3</sup>. Las polilactidas presentan ciertas ventajas, ya que se pueden obtener a partir de recursos renovables como el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón, y además tienen la capacidad de ser compatibles con los tejidos del cuerpo humano, y de degradarse cierto tiempo después de ser implantados dando lugar a productos que no son tóxicos y que pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste<sup>4,5,6</sup>. Sin

embargo, algunas de las desventajas reconocidas de las polilactidas, son sus pobres propiedades de procesado, su fragilidad a temperatura ambiente o su alto coste<sup>7,8</sup>.

La presencia de un carbono asimétrico en la estructura química de las polilactidas, provoca la existencia de dos formas estereoisómeras<sup>9,10</sup>, por lo que es factible preparar polímeros con diferentes tacticidades: los polímeros estéreo-regulares, la poli(L-lactida) (PLLA) y la poli(D-lactida) (PDLA), que son semicristalinos, y la forma racémica Poli(DL-lactida) (PDLLA) que es amorfa, y se ha demostrado, que las propiedades mecánicas y tiempos de degradación de esta última son inferiores a los de las polilactidas semicristalinas<sup>11</sup>. Esta complejidad estructural hace que las relaciones existentes entre las propiedades y la estructura de las polilactidas dependa no sólo de variables moleculares como la morfología estructural y el peso molecular, sino también del grado de cristalinidad, que a su vez depende de las condiciones de procesado. Todo esto hace que las polilactidas sean materiales muy versátiles, y que sean adecuados en una gran variedad de usos.

En esta tesis, se estudian los dos tipos de polilactidas semicristalinas mencionadas anteriormente, PLLA y PDLA, así como la mezcla equimolar de ambas (50PLLA/50PDLA), con el objetivo de conocer los efectos de los distintos parámetros mencionados en las propiedades finales. Una vez realizada la caracterización completa de las distintas polilactidas, el objetivo va a ser la obtención de nuevos sistemas de mezclas de polímeros derivados del ácido láctico (PLA) con otros polímeros biodegradables, como la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), y de materiales compuestos de matriz biodegradable reforzados con partículas cerámicas bioactivas de hidroxiapatita (HA).

## 1.2. OBJETIVOS

El trabajo recogido en esta tesis se propone alcanzar los siguientes objetivos:

- La caracterización cinética y estructural de las diferentes polilactidas mencionadas, así como de la mezcla equimolar PLLA/PDLA, como estudio previo de correlación entre las condiciones de obtención, la estructura resultante, y las propiedades finales.
- La obtención y caracterización de sistemas poliméricos totalmente biodegradables de base polilactida, pero con propiedades mejoradas a las de la polilactida pura. Se busca una mejora de la tenacidad de los sistemas de base polilactida, por un lado, mediante la adición de plastificantes, y por otro, mediante la mezcla con otro polímero de alta elasticidad, como es la PCL.
- La obtención de biocomposites formados por una matriz polimérica biodegradable como son la PLLA y la PCL, reforzados con partículas cerámicas bioactivas de hidroxiapatita.
- Conocer las correlaciones entre las condiciones de procesado, la cristalización, la estructura y las propiedades mecánicas resultantes obtenidas en cada uno de los sistemas estudiados en esta tesis.

Estos objetivos serán abordados desde una estrategia común, la de la búsqueda de polímeros compatibles, que conduzca a sistemas de mezclas miscibles en unos casos, y en otros, en los microestructuralmente separados en fases (sistemas de mezclas inmiscibles y composites con partículas cerámicas bioactivas), a una buena transmisión de tensiones en la interfase, lo que se traducirá en unas buenas propiedades mecánicas.

Las aplicaciones de estos estudios se enfocan hacia diversas especialidades dentro del sector biomédico, donde los materiales biodegradables son la mejor

alternativa para los dispositivos temporales de fijación y también para múltiples aplicaciones dentro de la ingeniería tisular fundamentalmente por dos razones:<sup>12</sup>

1- Mejora en el proceso de recuperación o curación del paciente, ya que en la etapa de reparación, el implante biodegradable mantiene las propiedades mecánicas requeridas, y con el tiempo el implante se reabsorbe gradualmente transfiriendo las tensiones progresivamente al órgano o tejido dañado.

2- No se requiere una segunda intervención quirúrgica para su extracción como en el caso de los implantes metálicos. Esto reduce considerablemente las posibles complicaciones que pueden aparecer durante la etapa de recuperación.

Esta tesis no aborda los aspectos directamente relacionados con la acción terapéutica de los dispositivos biomédicos que se pueden fabricar a partir de los materiales estudiados en esta tesis. Sin embargo, en la fabricación de estos dispositivos, la ingeniería de materiales juega un papel muy importante, ya que es fundamental un amplio conocimiento de los materiales, y es en este campo en el que se va a centrar este trabajo.

### **1.3. ESTRUCTURACIÓN DE LA TESIS**

Para abordar todos los objetivos mencionados, esta tesis se ha estructurado en tres capítulos bien diferenciados:

- En el **primero** se trata, por un lado, el estudio cinético de la cristalización de las polilactidas con el fin de caracterizar su estructura en función de las condiciones de procesado, ya que esto va a condicionar las propiedades finales de las mismas. Y por otro lado, se hace un estudio de la formación y caracterización de mezclas equimolares de polilactidas enantioméricas desde el punto de vista cinético y morfológico,

siguiéndose diversas estrategias conducentes a la cristalización estéreo-compleja.

- En el **segundo** se lleva a cabo la obtención de mezclas de polímeros totalmente biodegradables estableciendo para ello, dos estrategias diferenciadas con el objeto de conseguir propiedades mejoradas a las de las polilactidas puras:
  - o El mezclado de la polilactida semicristalina PLLA con otro polímero biodegradable como es la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) y la caracterización físico-mecánica del sistema.
  - o La plastificación de la PLLA utilizando para ello, los distintos monómeros de lactida como plastificantes, obteniendo así mezclas miscibles con mayor flexibilidad y ductilidad.
  
- En el **tercero** se trata la elaboración y caracterización de materiales compuestos de una matriz polimérica biodegradable como es la PLLA o la PCL reforzados con cargas cerámicas bioactivas como la hidroxiapatita (HA).

---

**Referencias**

- <sup>1</sup> Yoshito Ikada, Hideto Tsuji. *J. Macromol. Rapid Commun.* **21**, 2000, 117-132.
- <sup>2</sup> M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari. *Polymer* **48**, 2007, 3125-3136.
- <sup>3</sup> Yong He, Zhongyong Fan, Jia Wei, Suming Li. *Polym. Eng. Sci.* **46(11)**, 2006, 1583-1589.
- <sup>4</sup> Hideto Tsuji, Tatsuhiro Miyase, Yasufumi Tezuka, Swapan Kumar Saha. *Biomacromolecules* **6**, 2005, 244-254.
- <sup>5</sup> Hideto Tsuji, Yoshito Ikada. *Polymer* **36(14)**, 1995, 2709-2716.
- <sup>6</sup> Hideto Tsuji, Yasufumi Tezuka, Swapan Kumar Saha, Masakazu Suzuki, Shinichi Itsuno. *Polymer* **46**, 2005, 4917-4927.
- <sup>7</sup> N. López, A. López, E. Meaurio, J.R.Sarasua. *Polym. Eng. Sci.* **46**, 2006, 1299.
- <sup>8</sup> I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens. *Polymer* **47**, 2006, 4676-4682.
- <sup>9</sup> Pengju Pan, Zhichao Liang, Bo Zhu, Tungalag Dong, Yoshio Inoue. *Macromolecules* **42**, 2009, 3374-3380.
- <sup>10</sup> J.R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne, N. Spassky. *Macromolecules* **31**, 1998, 3895-3905.
- <sup>11</sup> C.C. Chen, J.Y. Chue, H.M. Tseng, H.M. Huang, S.Y. Lee. *Biomaterials* **24**, 2003, 1167.
- <sup>12</sup> Törmälä P.; Pohjonen T.; Rokkanen P. *Proc. Inst. Mech. Engrs.* **212**, 1998, 101-111.