

ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y TÉRMICO DE DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO PARA PRÓTESIS ARTICULARES Y OPTIMIZACIÓN DE SU CONFORMACIÓN MEDIANTE MOLDEO POR COMPRESIÓN.

Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Técnica Industrial. Especialidad Química
Industrial

- **AUTORA:** Lorena Crespo Monge
- **DIRECTORA:** M^a José Martínez Morlanes
- **DEPARTAMENTO:** Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
- **ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL DE ZARAGOZA**

INDICE

1	EL POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR UTILIZADO EN PRÓTESIS ARTICULARES	3
2	OBJETIVOS DE ESTE PROYECTO.....	7
3	CONFORMACIÓN POR MOLDEO POR COMPRESION DE PEUAPM	8
3.1	INTRODUCCIÓN	8
3.2	PROCESO DE CONFORMACIÓN REALIZADO: MOLDEO POR COMPRESIÓN.....	10
3.2.1	<i>Optimización del proceso de moldeo por compresión.....</i>	<i>11</i>
4	COMPARACIÓN DE MATERIALES.....	17
4.1	MATERIALES UTILIZADOS	17
4.2	ENSAYO DE TRACCIÓN UNIAxIAL	18
4.2.1	<i>Introducción.....</i>	<i>18</i>
4.2.2	<i>Ensayos de tracción realizados</i>	<i>19</i>
4.3	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	22
4.3.1	<i>Introducción.....</i>	<i>22</i>
4.3.2	<i>Resultados obtenidos</i>	<i>23</i>
4.4	COMPARACIÓN E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS DISTINTOS TIPOS DE MATERIALES.....	25
4.5	ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO TÉRMICO (DMTA).....	28
4.5.1	<i>Introducción.....</i>	<i>28</i>
4.5.2	<i>Ensayos realizados</i>	<i>33</i>
5	CONCLUSIONES	38
6	BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXOS: GUION PARA REALIZAR EL ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO Y TÉRMICO (DMTA)		

1 EL polietileno de ultra alto peso molecular utilizado en prótesis articulares

El (PEUAPM) es un polímero semicristalino con una región cristalina (45-55%) y otra amorfa. La región cristalina esta formada por estructuras lamelares muy definidas y una región amorfa caracterizada por una alta densidad de ovillamiento y la existencia de moléculas lazo que conectan y forman parte de ambas regiones. Estas características microestructurales son las responsables de la notable resistencia al desgaste, la elevada deformación antes de ruptura, así como el alto límite elástico, tensión a rotura, tenacidad y resistencia a la fatiga.

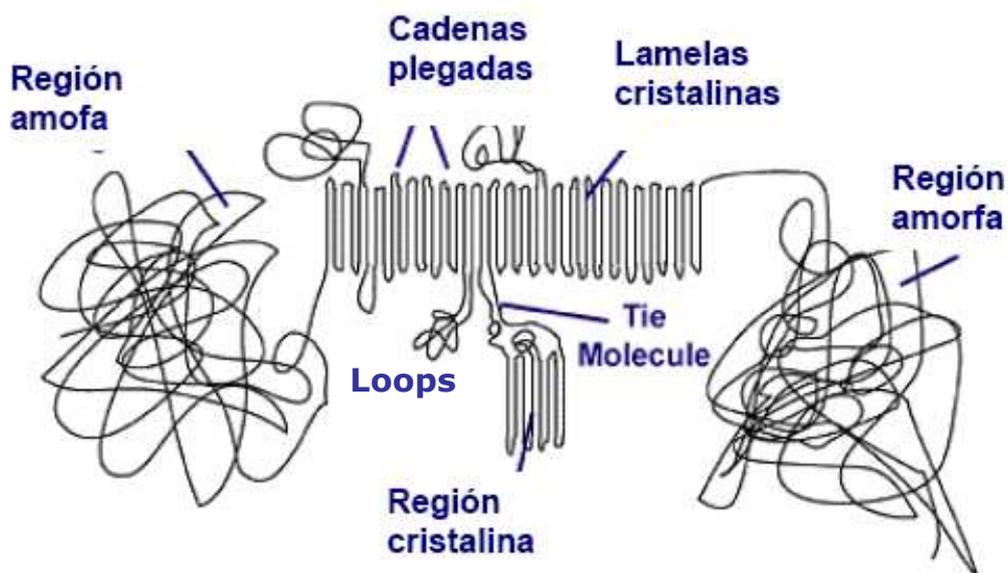


Figura 1. Descripción de la estructura del PEUAPM.

Además de las características mencionadas anteriormente, hay que destacar sus propiedades de autolubricación, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia química, y, especialmente, su biocompatibilidad.

Desde los principios de los años 60, el polietileno de ultra alto peso molecular mantiene una gran relevancia como biomaterial para aplicaciones ortopédicas, siendo éste introducido clínicamente por Sir John Charnley en 1962. De hecho, la configuración más aceptada para la prótesis de cadera y de rodilla se basa en el par de fricción metal (acero inoxidable, aleaciones Cobalto-Cromo-Molibdeno) – PEUAPM o cerámica (alúmina) – PEUAPM.



Figura 2. Artroplastia de rodilla.

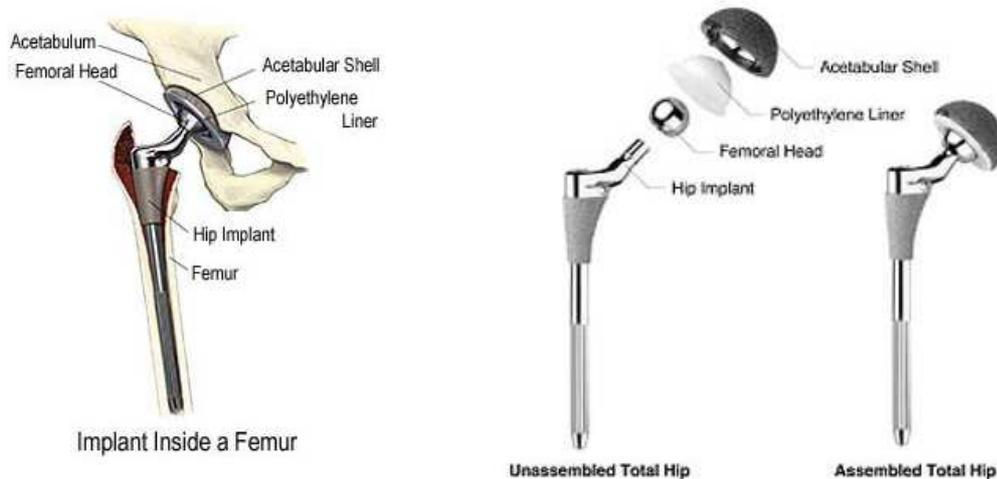


Figura 3. Reemplazo total de cadera.

Sin embargo, estos sistemas no son perfectos y su supervivencia está establecida, de acuerdo a registros que incluyen la totalidad de los implantes de un país (Suecia, Noruega, Finlandia, etc.), en torno al 80 % a los 15 años. Este fallo puede tener un origen aséptico, asociado al desgaste y formación de particulado que genera una reacción a cuerpo extraño en el receptor.

El material que destaca como protagonista principal del desgaste en los pares que se utilizan en las prótesis es el PEUAPM, la liberación de un alto número de partículas de polietileno en tamaños de máxima reactividad biológica (submicrónicos) se debe a su desgaste y se asocia a osteólisis y aflojamiento del implante. En este modo de fallo, generalmente a largo plazo, la generación de partículas ocurre no sólo en las superficies articulares del par de fricción, sino en cualquier interfaz modular. Además, esta limitación del polietileno coincide con el aumento de esperanza de vida en la población de los países desarrollados, el sobrepeso y la demanda de artroplastias por pacientes con patología destructiva articular más jóvenes y activos.

Para mejorar la resistencia al desgaste, la variación microestructural que mejor ha admitido la comunidad ortopédica es la que introduce la irradiación gamma, que además de esterilizar el material de una manera más rápida, segura y completa que otros métodos convencionales (óxido de etileno), introduce una cierta reticulación que es beneficiosa desde el punto de vista de la resistencia al desgaste.

La aplicación de una alta energía radiactiva tiene como primer efecto la creación de radicales libres en la fase amorfa por la escisión que se produce en las cadenas moleculares y que pueden recombinarse entre sí, dando lugar a enlaces C=C o puntos de reticulación, o bien, en presencia de oxígeno, iniciar el proceso de oxidación. La primera consecuencia, la reticulación, es positiva ya que supone una mejora de la resistencia al desgaste mientras que la segunda genera a largo plazo (superior a cinco años) inhomogeneidades del material en zonas sub-superficiales, denominadas "banda blanca" con una fragilización del material y posterior deterioro.

La respuesta de la comunidad ortopédica industrial al anterior problema se ha orientado en tres direcciones:

La irradiación gamma en atmósferas inertes o en vacío para disminuir el proceso oxidativo. Los polietilenos irradiados con alta dosis tienen una mejor resistencia al

desgaste que introduce la fuerte densidad de reticulación, siempre que se controle la alta formación de los radicales mediante procesos de estabilización térmica.

La incorporación de la vitamina E (α -tocoferol) es el método de mayor potencialidad actual. La vitamina E es un producto natural, eficiente como estabilizador contra la radiación y con productos de descomposición biocompatibles. Este antioxidante se ha utilizado extensamente para mejorar la bio-estabilidad y bio-compatibilidad de diferentes materiales como algunas poliolefinas. Por otra parte, el carácter lipofílico de la Vitamina E y su cola de naturaleza hidrofóbica favorecen las interacciones con UHMWPE. Como consecuencia, la comunidad científica ha comenzado el estudio de una nueva generación de polietilenos altamente reticulados basados en la incorporación de Vitamina E que reaccione con los radicales formados durante la irradiación, atenuando así el proceso oxidativo.

De todas formas hay que señalar que en la literatura aparecen resultados contradictorios sobre el efecto de la irradiación respecto a las propiedades mecánicas diferentes del desgaste.

Otra modificaciones en el PEUAPM reciente ha sido el aumento del % de la cristalinidad, lo que aumenta la densidad y el peso molecular, que en principio mejora las propiedades mecánicas, aunque a día de hoy tampoco existe seguridad de un mejor comportamiento de las prótesis fabricadas con PE de alta cristalinidad.

2 OBJETIVOS DE ESTE PROYECTO

Se trata de comparar el comportamiento mecánico y térmico de los PEUAPM mas utilizados comercialmente en prótesis articulares junto con aquellos de reciente o próxima comercialización. Así se quiso ver el efecto de la irradiación, de la vitamina E y de la alta cristalinidad.

Para realizar este estudio se encontró la dificultad de que en algunos de los PEUAPM mas novedosos había problemas para el suministro por parte de alguna de las casas comerciales y principalmente para conseguir el material ya conformado. Se pudo disponer finalmente de todos los PEUAPM en los que estábamos interesados pero tan sólo en forma de granza. De ahí que una buena parte de este proyecto consistió en la optimización de los parámetros de conformación mediante moldeo por compresión.

Se conformaron probetas de tracción de todos los materiales a comparar, realizándose con estas muestras primero ensayos de tracción y posteriormente con material ya ensayado se prepararon muestras para estudiar la cristalinidad mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la viscoelasticidad mediante análisis mecánico dinámico y térmico (DMTA)

3 CONFORMACIÓN POR MOLDEO POR COMPRESION DE PEUAPM

3.1 Introducción

La resina del PEUAPM

A la granza de PEUAPM se le exigen diversos requisitos tanto de fabricación como de propiedades, que vienen regulados por las normas ASTM F648 e ISO 5834-I. Estas normas exigen a la resina de polietileno unos valores o condiciones mínimas en diversas pruebas: tensión elongacional, viscosidad, análisis de trazas y determinación del contenido de cenizas y partículas. Básicamente, con estas pruebas se comprueban los mínimos de peso molecular y pureza que deben caracterizar a la resina.

Métodos de consolidación.

El PEUAPM es producido en forma de polvo y debe ser consolidado bajo elevadas temperaturas y presiones debido a su elevada viscosidad en estado fundido. Este polímero no fluye como el polietileno de baja densidad una vez que llega a la temperatura de fusión. Por esta razón, la mayoría de las técnicas de procesado de termoplásticos, como el moldeo por inyección o extrusión convencional, no son útiles para este polímero.

Industrialmente la consolidación se logra por medio de tres técnicas diferentes:

- Extrusión “ram”
- Moldeo por compresión
- Moldeo directo por compresión.

Los métodos de consolidación deben operar bajo condiciones específicas de temperatura, presión y tiempo para un correcto procesado del polietileno en estado fundido.

Extrusión "ram"

Esta técnica fue introducida en los años 70 ante la imposibilidad de procesar PEUAPM con el método de extrusión convencional. Este tipo de extrusión permite la transferencia del PEUAPM en polvo desde los silos de almacenaje hasta el extrusor. El extrusor se alimenta de forma semicontinua, introduciendo la granza de polietileno en la cámara de extrusión previamente calentada. Posteriormente, el ciclo de extrusión comienza, siguiéndose varias etapas en las que se aplican diferentes condiciones de presión y temperatura. Tras completarse el ciclo de extrusión, el producto final se recoge y se enfría en un ambiente limpio. Este método de consolidación se caracteriza por ritmos de unos pocos mm/min, y permite conseguir PEUAPM extruído en forma de barras con diámetros de hasta 350 mm. Sin embargo, el polietileno de uso médico se comercializa en barras con diámetros máximos de 115 mm.

Moldeo por compresión

El moldeo por compresión consigue la consolidación del material como resultado directo de una combinación específica de calor, presión y temperatura que también depende de las dimensiones de las prensas hidráulicas y de los moldes. Con este método se pueden conseguir planchas de polietileno moldeado por compresión de diferentes espesores, aunque habitualmente se comercializan con un grosor de 30mm.

Moldeo por compresión directo

Los principios del moldeo por compresión directo son similares a los del moldeo por compresión a gran escala. Este método permite producir directamente los implantes ortopédicos, mediante moldes metálicos con la forma del componente. De esta manera, la rugosidad de la superficie moldeada es bajísima, ventaja que no poseen los productos convencionales puesto que obtienen su forma final por mecanizado a partir de barras o placas.

La fase final de la consolidación implica una etapa de recirculación de aire bajo condiciones controladas para lograr que todo el volumen del material se enfríe simultáneamente. Este proceso reduce las tensiones residuales que introducen los procesos de consolidación.

Una vez consolidado, el PEUAPM se somete a un extenso control de calidad que incluye diferentes pruebas físicas, químicas y mecánica. En particular, la calidad de la consolidación se examina mediante la búsqueda de defectos de consolidación bajo el microscopio óptico, ultrasonidos o camino óptico. El material consolidado debe superar unos valores mínimos en diferentes propiedades mecánicas como la elongación a rotura, el límite de fluencia, la carga a rotura o la tenacidad a impacto (Izod y Charpy). De otro modo, el producto se considera defectuoso y es rechazado para uso médico.

3.2 Proceso de conformación realizado: Moldeo por compresión

El proceso de termoconformado del material se llevó a cabo mediante la utilización de una prensa hidráulica (Perkin Elmer), equipada con unas placas calefactoras y un controlador de temperatura. En las figuras 4 y 5 se muestra el equipo y el molde utilizado, respectivamente.

Este proceso consiste en rellenar el molde que aparece en la figura 5 con PE en polvo. Se introduce en la prensa y se pone la temperatura a la que se quiere realizar el proceso.

Una vez que la temperatura del molde alcanza la temperatura de referencia que se ha indicado anteriormente, se aplica presión (en todos los conformados se ha utilizado la $P = 10 \text{ Tn}$) y se mantiene esa presión durante el tiempo que se ha determinado.

Una vez finalizado el tiempo, se deja enfriar con la presión aplicada hasta que se alcanza la temperatura de 40° C , procediéndose a continuación al desmoldeado de las piezas.

Características del equipo:

Presión: Máxima para trabajo continuado 10MPa.

Temperatura: 0 – 300° C



Figura 4. Prensa hidráulica utilizada para realizar el termoconformado.



Figura 5. Molde utilizado para la obtención de probetas en el proceso de moldeo por compresión.

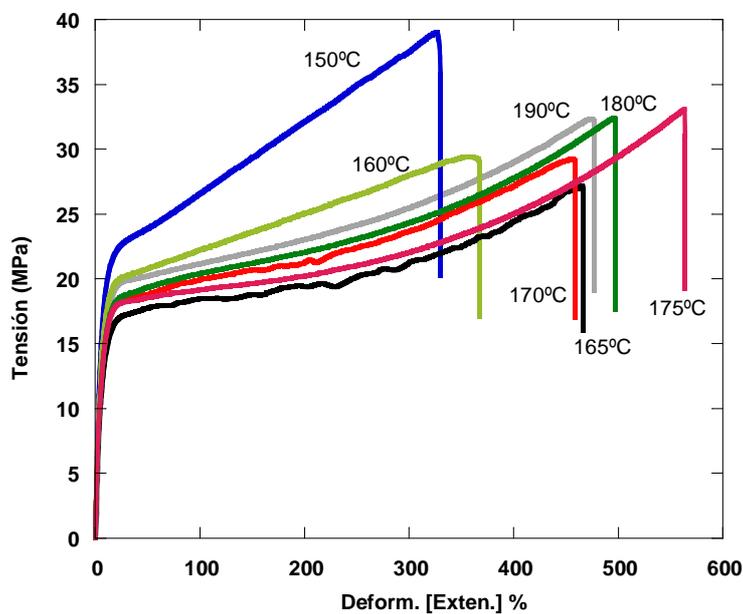
3.2.1 Optimización del proceso de moldeo por compresión

Con el fin de obtener una buena consolidación del material resultante, se estudiaron diferentes condiciones de temperatura y tiempo, es decir, se realizó la optimización del proceso de moldeo por compresión.

3.2.1.1 Optimización de la Temperatura

Se conformaron 2 muestras para cada temperatura y se realizaron posteriormente ensayos de tracción, los resultados se presentan a continuación:

T ^a (°C)	Limite de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)	Tenacidad (MPa)
150	22 ± 0	332 ± 16	38 ± 1	307 ± 32	91 ± 11
160	20 ± 0	330 ± 10	29 ± 1	358 ± 13	86 ± 5
165	17 ± 0	258 ± 5	28 ± 1	461 ± 8	95 ± 1
170	19 ± 0	295 ± 17	27 ± 3	411 ± 70	90 ± 18
175	19 ± 1	297 ± 5	31 ± 2	538 ± 37	122 ± 10
180	18 ± 1	264 ± 19	31 ± 5	497 ± 69	116 ± 26
190	19 ± 0	297 ± 16	31 ± 2	453 ± 33	107 ± 13



De la observación de la tabla y gráfica anteriores se manifiesta que las mejores propiedades mecánicas se obtienen con una temperatura de 175°C.

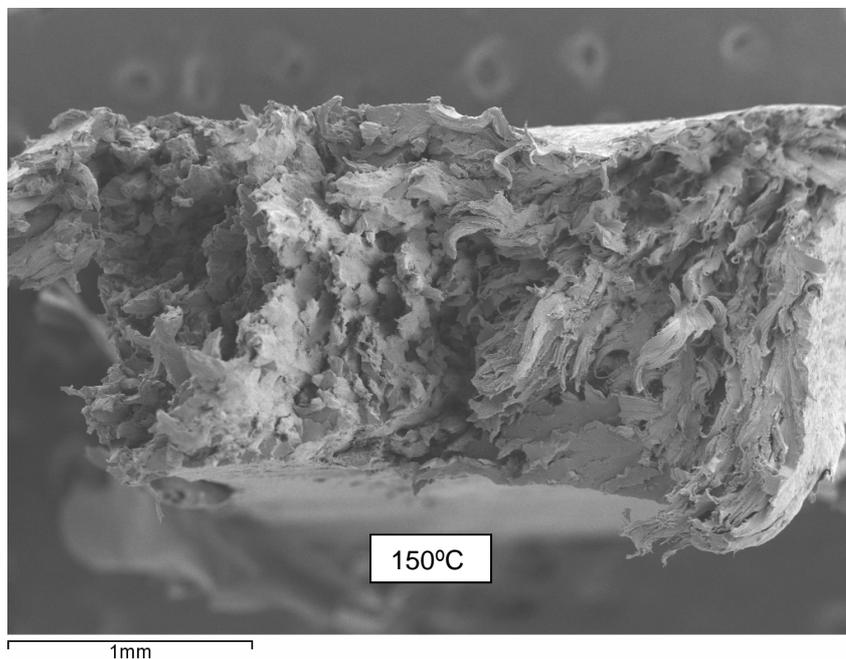
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para confirmar la temperatura idónea, se observaron las roturas de las muestras una vez ensayadas por tracción mediante SEM.

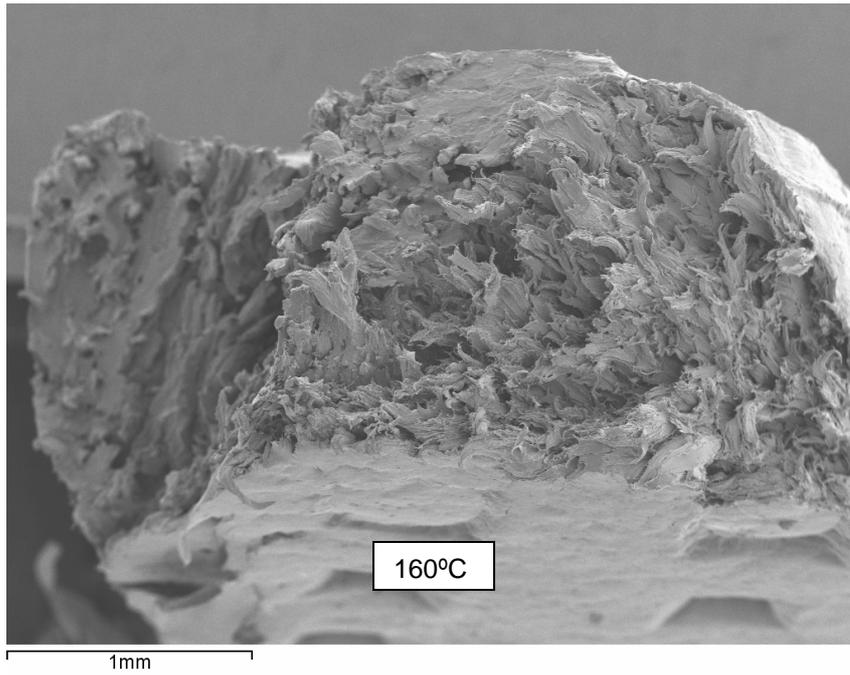
La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. Esta técnica permite observar con detalle las características fractográficas de los especímenes mecánicos tras su rotura. En particular, las superficies de las probetas de tracción fueron observadas para determinar los mecanismos de fallo.

En todos los casos las probetas fueron recubiertas con oro mediante un equipo Balzers SCD-4, para mejorar el contraste en la observación, y se observaron por medio de un JEOL JSM-6400

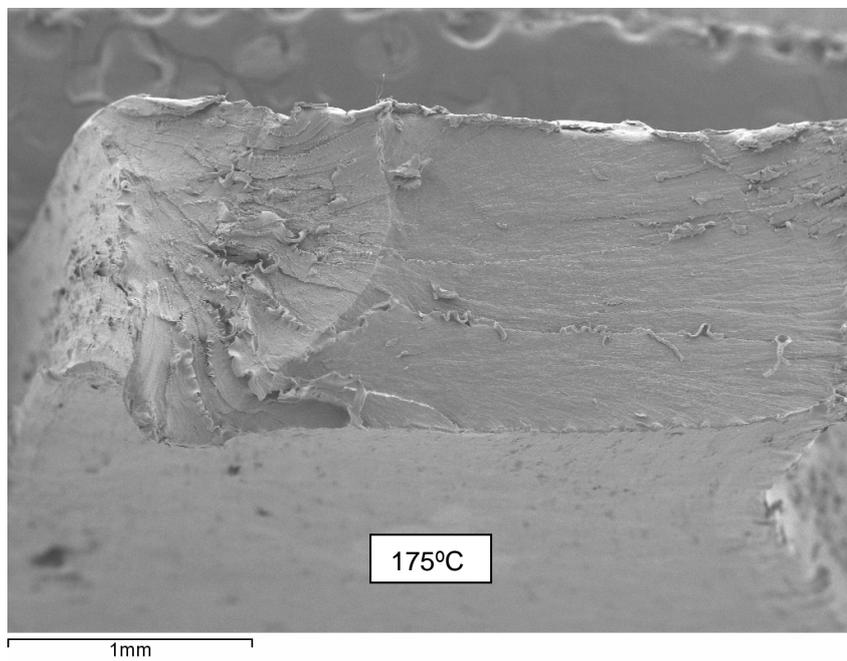
Con esta técnica, se puede comprobar la muestra que presenta mejor consolidación, y además, como se tiene una imagen de fractura de una muestra comercial, se elegirá la T^a que presente una fractura similar.



Se observa una mala consolidación



Se observa una mala consolidación



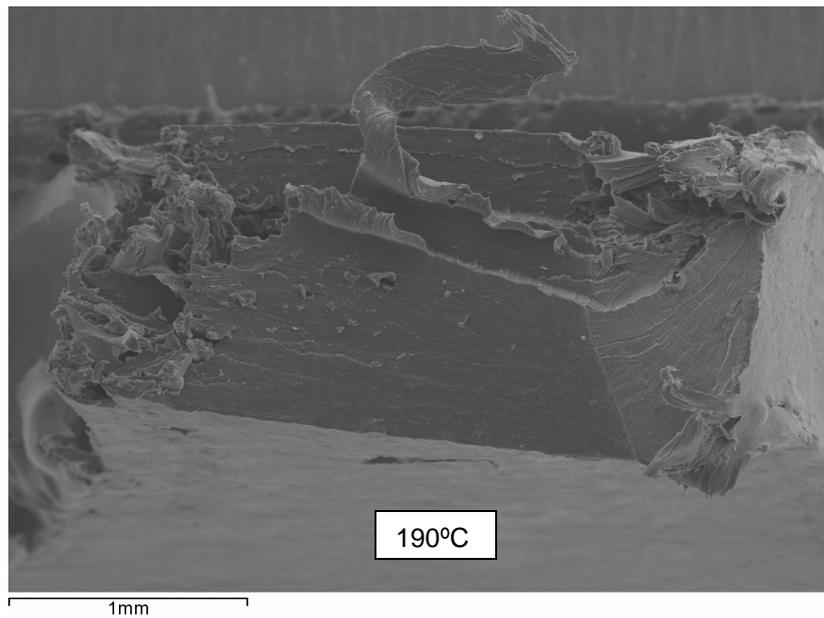
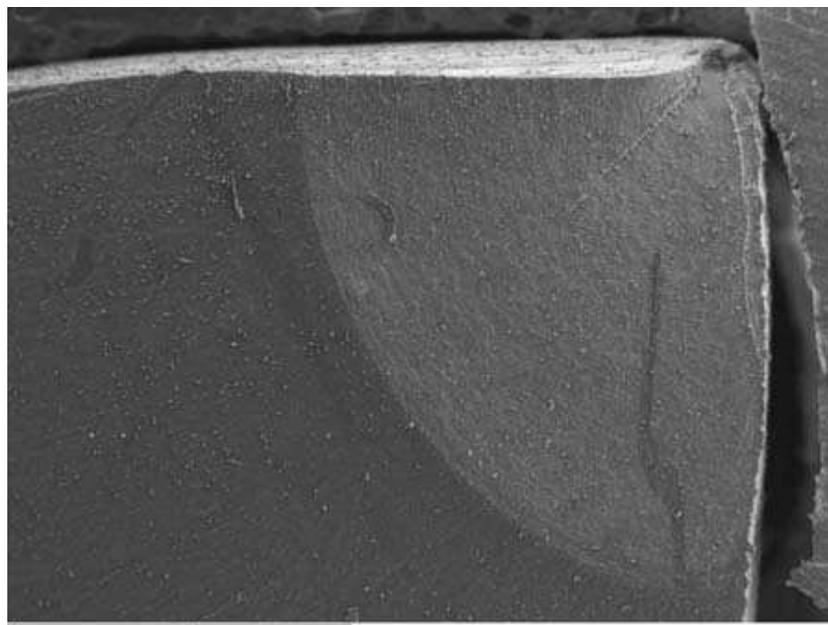


Imagen de fractura de una muestra comercial:



Comparando las fracturas de las muestras prensadas a diferentes temperaturas con la producida en el PEUAPM comercial, se puede ver que el comportamiento de fractura más similar es el que presenta la muestra preparada a 175°C.

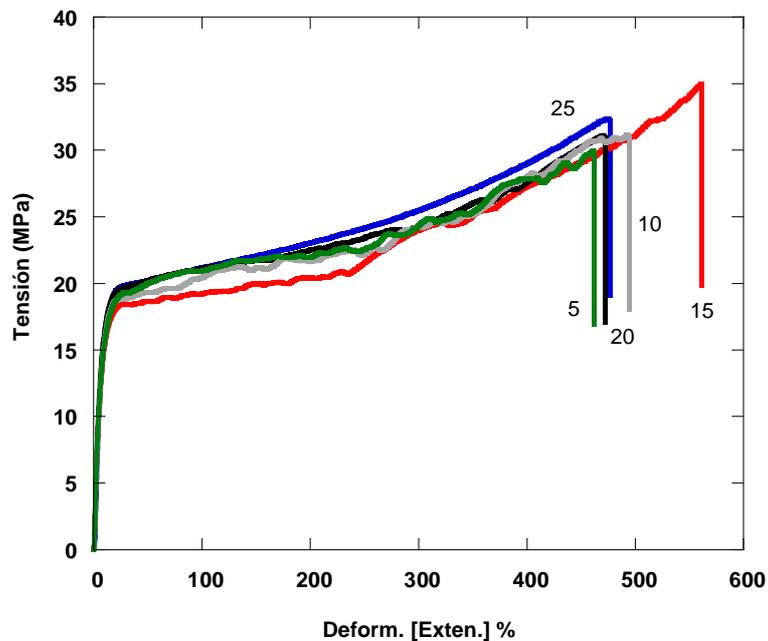
3.2.1.2 Optimización del Tiempo

Una vez determinada la temperatura óptima, 175°C, se han preparado una serie de muestras por moldeo por compresión a distintos tiempos.

La presión utilizada es la misma que en el apartado anterior P= 10 Ton

Se han ensayado 10 probetas prensadas durante 5, 10, 15, 20 y 25 min. Y se han realizado ensayos de tracción de todas las muestras. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tiempo	Limite de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)	Tenacidad (MPa)
5	20 ± 1	299 ± 7	29 ± 2	392 ± 100	92 ± 22
10	18 ± 0	276 ± 6	31 ± 1	500 ± 7	112 ± 7
15	19 ± 1	281 ± 18	34 ± 2	527 ± 49	124 ± 14
20	19 ± 0	307 ± 13	29 ± 3	445 ± 38	102 ± 13
25	19 ± 0	297 ± 16	31 ± 2	453 ± 33	107 ± 13



De la observación de la tabla y gráfica anteriores se manifiesta que las mejores propiedades mecánicas se obtienen con un tiempo de consolidación de 15 minutos.

4 COMPARACIÓN DE MATERIALES

4.1 Materiales utilizados

En este apartado se describen los distintos tipos de polietileno utilizados durante el estudio así como el proceso llevado a cabo para el moldeo de los mismos.

En todos los casos el material base utilizado fue PEUAPM libre de cualquier aditivo (grado médico) suministrado en forma de polvo. Excepto uno, que no es de grado médico.



Figura 6. Polietileno en forma de polvo utilizado en el estudio

Se han utilizado los siguientes PEUAPM de los que se evitan sus nombres y casa comercial por razones de confidencialidad.

PEUAPM virgen: A

PEUAPM con un 0.1 % de vitamina E: B

Los dos tipos de PEUAPM anteriores son suministrados por la misma casa comercial, por lo que tienen la misma base de polímero.

PEUAPM con un 0.1 % de vitamina E: C, suministrado por diferente casa comercial.

PEUAPM que no es de grado médico: D, solo se ha utilizado en el análisis mecánico dinámico y térmico (DMTA)

Estos materiales fueron conformados en las condiciones óptimas señaladas anteriormente. La mitad de las probetas obtenidas de cada material se irradiaron con radiación gamma en aire a dosis nominales de 90kGy. La irradiación tuvo lugar en las instalaciones de Aragogamma S.A (Barcelona).

4.2 Ensayo de Tracción uniaxial

4.2.1 Introducción

Este ensayo se realizó siguiendo las directrices marcadas por la norma UNE-EN ISO 527. Las probetas ensayadas son del tipo 5-A que propone la citada norma. Estas probetas de sección rectangular, presentan las siguientes dimensiones para la zona ensayada: 20 x 4 x 2 mm.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo usando una máquina universal de ensayos Instron 5565. La temperatura y el ritmo de deformación utilizados fueron $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y 5 mm/min respectivamente. Se ensayaron seis muestras por grupo de material.



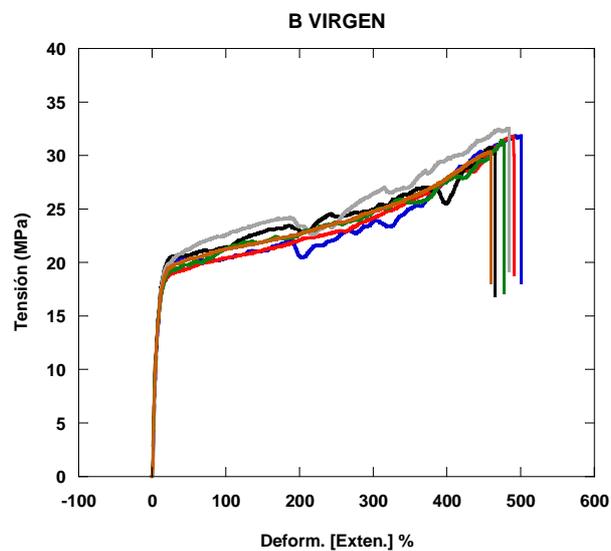
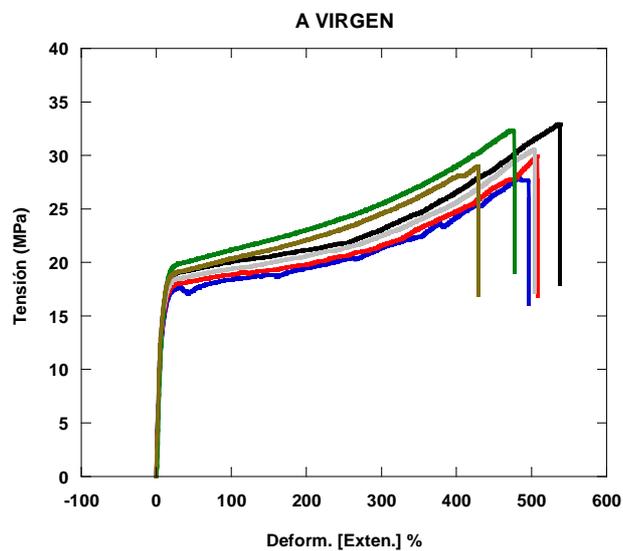
Figura 7. Máquina Instron 5565 utilizada para los ensayos de tracción

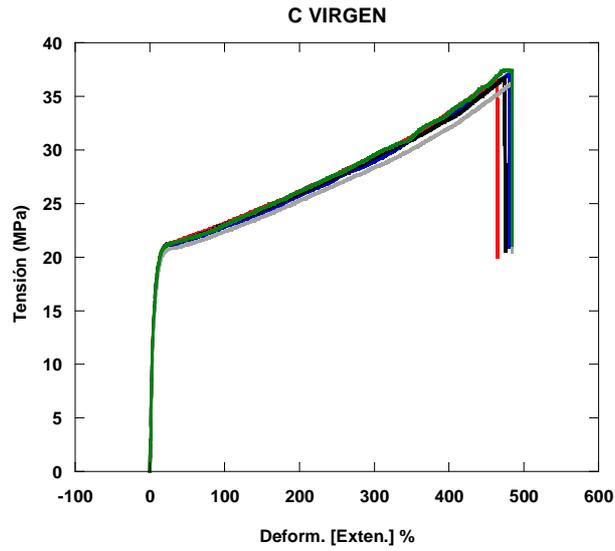
La información proporcionada por este ensayo es muy amplia, donde se pueden destacar varias propiedades: módulo de Young, límite de fluencia, tensión a la rotura, deformación y trabajo de deformación hasta la fractura.

4.2.2 Ensayos de tracción realizados

Resultados obtenidos para material virgen

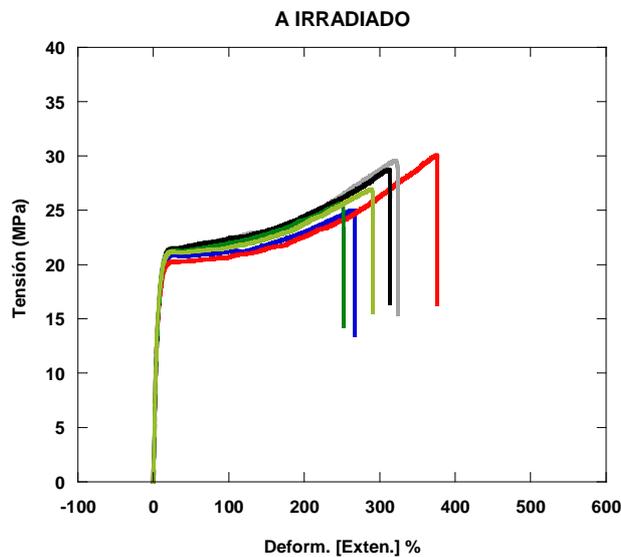
Material Virgen	Limite de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)	Tenacidad (MPa)
A	19 ± 1	294 ± 15	31 ± 2	505 ± 22	114 ± 9
B	19 ± 1	303 ± 9	31 ± 1	480 ± 15	115 ± 5
C	21 ± 0	399 ± 9	37 ± 0	478 ± 8	131 ± 3

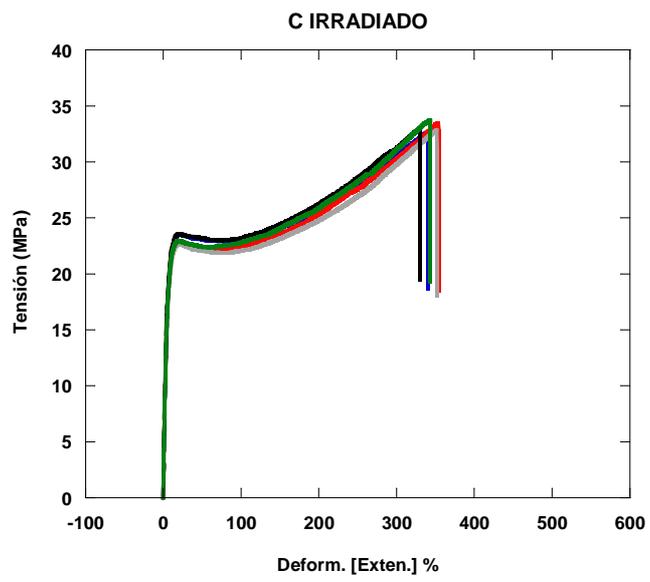
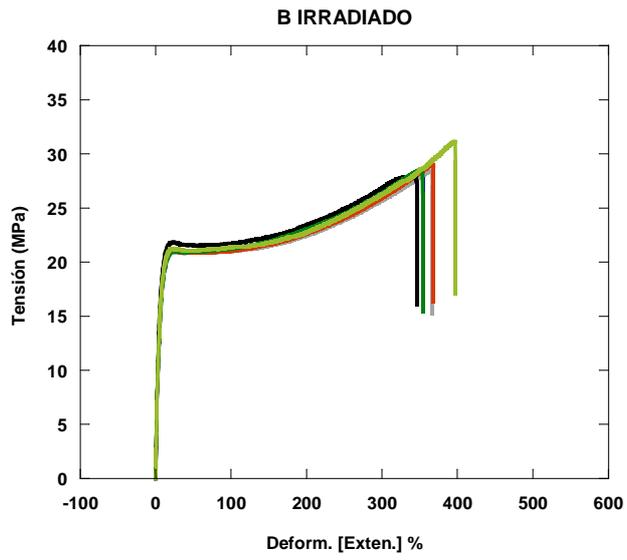




Resultados obtenidos para material irradiado

Material Irradiado	Limite de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)	Tenacidad (MPa)
A-I	21 ± 0	371 ± 17	28 ± 2	304 ± 45	70 ± 12
B-I	21 ± 0	376 ± 12	29 ± 1	365 ± 18	84 ± 5
C-I	23 ± 0	444 ± 15	33 ± 0	344 ± 10	88 ± 2





4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

4.3.1 Introducción

Esta técnica consiste en someter al material a un ritmo programado de variación de la temperatura y registrar los eventos térmicos. El concepto diferencial indica que se mide la diferencia de comportamiento entre la muestra en estudio y un material inerte de referencia.

En el DSC de flujo de calor se mide la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y la referencia, cuando éstas se apoyan sobre un disco metálico y se calienta el horno en el que se encuentran.

La calorimetría diferencial de barrido permite, en general, determinar la temperatura y el contenido entálpico de cualquier evento que suponga la absorción o cesión de calor como ocurre en las transformaciones de fase o en las reacciones químicas.

El equipo utilizado para la realización de este ensayo fue un DSC Q-2000 (TA Instruments) de Perkin Elmer.



Figura 8. Equipo DSC utilizado para este ensayo.

Esta técnica permite obtener información sobre la cristalinidad y la temperatura de fusión de la muestra, así como de los efectos que en estos valores provoca la irradiación de la muestra.

Las muestras fueron calentadas desde 25° C hasta 200° C a un ritmo de calentamiento de 10° C/min. Los calores de fusión corresponden al área bajo el pico endotérmico entre 50° C y 160° C, mientras que la temperatura de fusión se registró como el máximo de ese pico de fusión.

La ecuación mediante la cual se calcula el valor de la cristalinidad es la siguiente:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \{\Delta H / \Delta H_f\} \times 100$$

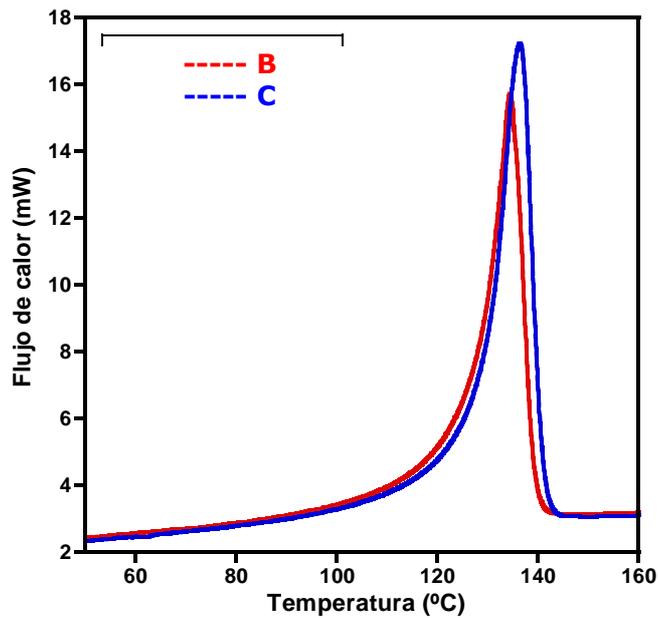
Siendo ΔH el calor de fusión obtenido en el ensayo y ΔH_f el calor de fusión tomado como referencia (290 J/g).

4.3.2 Resultados obtenidos

MATERIAL	Tf (°C)	% Cristalinidad
A	134.1 ± 0.5	50.5 ± 0.4
A-IRRADIADO	138.0 ± 0.3	57.0 ± 0.8
B	134.9 ± 0.5	49.8 ± 0.8
B-IRRADIADO	138.8 ± 0.5	58,6 ± 0.2
C	136.8 ± 0.5	55.4 ± 1.9
C-IRRADIADO	141.1 ± 0.3	60.5 ± 0.6

EFEECTO DEL POLÍMERO BASE

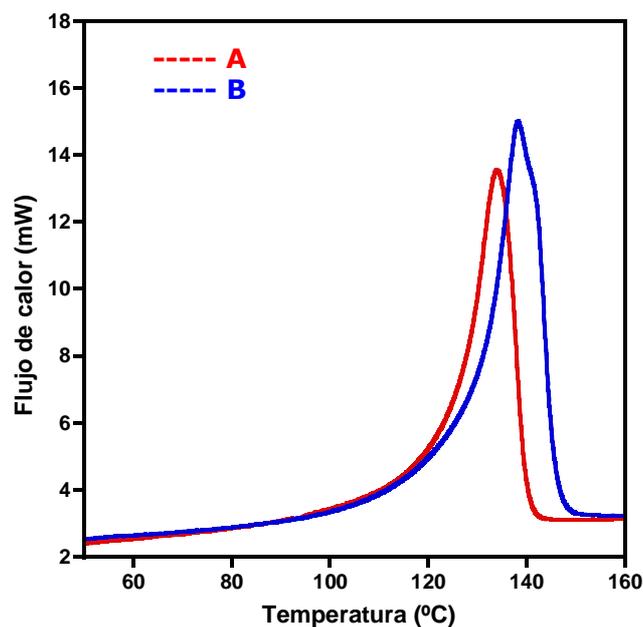
En este caso se va a comparar dos muestras de PEUAPM con un 0,1% de vitamina E. Lo que cambia es la base (el polímero).



Se puede observar que el material C presenta un valor mayor tanto de temperatura de fusión como de % cristalinidad. Esto es debido a la diferencia microestructural existente entre los polímero base, siendo el material C un polímero más lineal. Esta propiedad permite la obtención de polímeros con mayor contenido cristalino.

EFEECTO DE LA IRRADIACIÓN

En la siguiente gráfica se ve el efecto de la irradiación, que en todos los casos produce un aumento tanto del punto de fusión como de la cristalinidad:



4.4 Comparación e interpretación de los resultados obtenidos para los distintos tipos de materiales

MATERIAL VIRGEN

Material Virgen	% Cristalinidad	Limite de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)	Tenacidad (MPa)
A	50.5 ± 0.4	19 ± 1	294 ± 15	31 ± 2	505 ± 22	114 ± 9
B	49.8 ± 0.8	19 ± 1	303 ± 9	31 ± 1	480 ± 15	115 ± 5
C	55.4 ± 1.9	21 ± 0	399 ± 9	37 ± 0	478 ± 8	131 ± 3

EFECTO DE LA VITAMINA E

PEUAPM A Y B

La única diferencia entre el material A y B, ambos granza de la misma casa comercial, es el contenido de un 0.1 % de vitamina E en la granza del material B.

Los resultados obtenidos señalan que la vitamina E no empeora estas propiedades mecánicas aunque se observa una cierta disminución de la deformación en el material B que contiene 0,1% de vitamina E.

PEUAPM C

La deformación del material C es ligeramente menor que el material A (sin vitamina). Aunque la vitamina E produce una ligera disminución de la deformación, no empeora las propiedades mecánicas, tal como se observa en la tabla anterior.

El material C junto con el B ya en granza de partida llevan incluida un 0.1% de vitamina E, para evitar la degradación del polietileno por la oxidación posterior a la irradiación. Se ha visto que ese efecto antioxidante de la vitamina E no produce un empeoramiento de las propiedades mecánicas estudiadas. Hay que tener en cuenta que la irradiación, se emplea para aumentar la resistencia al desgaste. No sería conveniente que la vitamina E redujera la resistencia al desgaste. Ensayos de desgaste realizados en este Grupo anteriormente concluyeron que la vitamina E no empeora esta comportamiento.

RELACIÓN ENTRE LA CRISTALINIDAD Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

El material que presenta un mejor comportamiento mecánico es el C. Dado que es el que presenta una mayor cristalinidad, (única diferencia con los otros dos materiales comparados), se deduce que es ésta la que produce un mejor comportamiento de las características mecánicas.

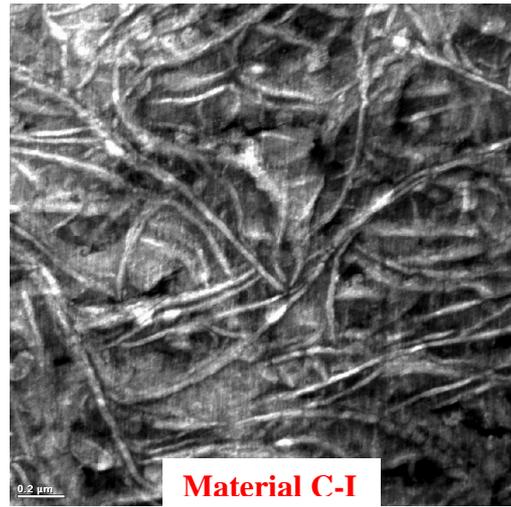
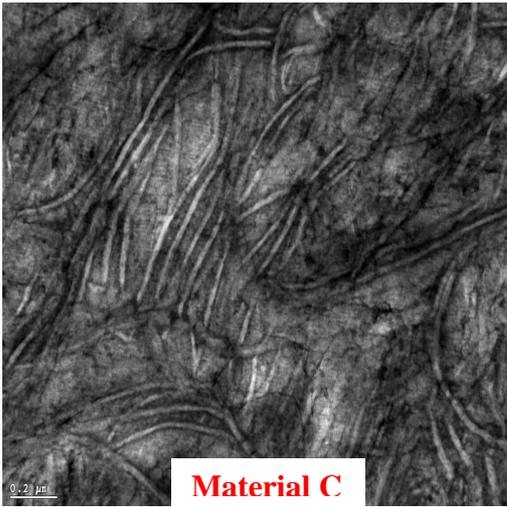
EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Material	% Cristalinidad	Limite de fluencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación (%)	Tenacidad (MPa)
A	50.5 ± 0.4	19 ± 1	294 ± 15	31 ± 2	505 ± 22	114 ± 9
A-I	57.0 ± 0.8	21 ± 0	371 ± 17	28 ± 2	304 ± 45	70 ± 12
B	49.8 ± 0.8	19 ± 1	303 ± 9	31 ± 1	480 ± 15	115 ± 5
B-I	58,6 ± 0.2	21 ± 0	376 ± 12	29 ± 1	365 ± 18	84 ± 5
C	55.4 ± 1.9	21 ± 0	399 ± 9	37 ± 0	478 ± 8	131 ± 3
C-I	60.5 ± 0.6	23 ± 0	444 ± 15	33 ± 0	344 ± 10	88 ± 2

La irradiación en todos los casos produce un aumento de la cristalinidad. Este comportamiento, tal como se explica en el artículo Effects of gamma-irradiation on UHMWPE/MWNT nanocomposites de la revista “Composites Science and Technology”, se produce por un aumento en el espesor de las lamelas ocasionado por la irradiación.

En la tabla se muestran los valores del espesor lamelar obtenidos para los materiales C y C irradiado. Se observa que el material irradiado presenta mayor valor de espesor lamelar, resultado que se traduce en las imágenes recogidas mediante TEM.

Muestra	Espesor lamelar (nm)
C	36 ± 3
C-I	39 ± 6



Este aumento de la cristalinidad junto con la reticulación en la fase amorfa (también debida a la irradiación) parece ser la causa de un mayor modulo elástico en todos los casos de material irradiado, junto con una ligera disminución de la deformación.

Comparando todos los materiales irradiados, se observa un mejor comportamiento mecánico del material C. En la fabricación del material C se ha conseguido un menor número de ramificaciones en las cadenas del PEUAPM para así tener un ligero incremento de la cristalinidad con objeto de mejorar el comportamiento mecánico.

Se concluye que el material C debido a su cristalinidad ligeramente superior a los demás, es el que presenta mejores características mecánicas.

4.5 Análisis mecánico dinámico térmico (DMTA)

4.5.1 Introducción

El análisis mecánico dinámico permite el estudio de la viscoelasticidad que presentan algunos polímeros. Durante el ensayo, se aplica una fuerza sinusoidal (tensión, σ) al polímero y se mide el desplazamiento producido (deformación) en función del tiempo y la temperatura.

Para el caso de los sólidos perfectamente elásticos, la tensión y la deformación se encuentran en fase, es decir, el material se deforma instantáneamente en el momento en que se aplica la tensión. Un sólido elástico ideal sigue la Ley de Hook. Sin embargo, para los materiales viscoelásticos, existe un desfase entre el momento en el que se aplica la tensión y la deformación del material. Las expresiones que explican este comportamiento son las siguientes:

$$\text{Tensión: } \sigma = \sigma_0 \text{ sen } (t\omega + \delta)$$

$$\text{Deformación: } \varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen } (t\omega)$$

Donde:

ω es la frecuencia angular. $\omega = 2 \pi f$ (f es la frecuencia a la cual se realiza el ensayo)

t es el tiempo

δ es el desfase entre la tensión aplicada y la deformación producida. Es una medida de la respuesta viscosa del material ante una deformación dinámica.

Para describir el comportamiento viscoelástico en modo anelástico se utiliza el módulo complejo (E^*) y la tangente de pérdidas definidos como:

$$\text{Módulo complejo: } E^* (\omega, T) = E' (\omega, T) + i E'' (\omega, T)$$

Donde:

E' es el módulo de almacenaje. Mide la energía elástica almacenada en el material y, por lo tanto es recuperable.

$$\text{Módulo de almacenaje: } E' = \sigma_0 / \epsilon_0 \cos \delta$$

E'' es el módulo de pérdidas, aumenta cuando se produce un movimiento de las moléculas del polímero, ya que es la energía absorbida por las moléculas para dicho movimiento. Refleja la respuesta viscoelástica del polímero.

$$\text{Módulo de pérdidas: } E'' = \sigma_0 / \epsilon_0 \sin \delta$$

Como se ha comentado anteriormente, el retraso entre la tensión aplicada y la deformación, queda reflejado en el valor del ángulo δ , siendo la tangente de este ángulo muy utilizada en este tipo de ensayos. Dicho valor se denomina tangente de pérdidas ($\tan \delta$) y viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{Tangente de pérdidas: } \tan \delta = E''/E'$$

El valor de $\tan \delta$ representa el cociente entre la energía absorbida por el material y la energía elástica almacenada en el material durante un ciclo de oscilación.

La instrumentación consiste en un control de desplazamiento que mide la deformación de la muestra en función de la tensión aplicada. Además de la tensión, hay otras variables que pueden ser modificadas durante el ensayo, como por el ejemplo la frecuencia (ω) o la temperatura.

El equipo utilizado en este ensayo es el que aparece en la figura 9. Se trata de un analizador Rheometric Scientific Mk III modelo Q800 DMA. Consta de un programador de temperatura, un controlador y una celda donde se coloca la muestra. En dicha celda, la muestra se enfría con ayuda de nitrógeno líquido hasta -150°C y a continuación se realiza el experimento calentando a un ritmo de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figura 9. Equipo utilizado para el ensayo dmta.

Las muestras analizadas son láminas de dimensiones $20 \times 2 \times 0.5$ mm y durante todos los experimentos se trabajó a modo tensión. Por otra parte, la velocidad de calentamiento se fijó en $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el rango de temperatura estudiado estuvo comprendido desde -150°C hasta 130°C . Antes de comenzar el calentamiento de la muestra, ésta se enfrió a -150°C en la celda portamuestras (Figura 10). Por último, las frecuencias utilizadas durante los ensayos son las siguientes: 0.1Hz, 0.3 Hz, 1 Hz, 3Hz, 10 Hz, 30 Hz y 50 Hz.

La Figura 10 muestra el portamuestras de un analizador. La muestra, en forma de lámina, se coloca entre las mordazas (grips).

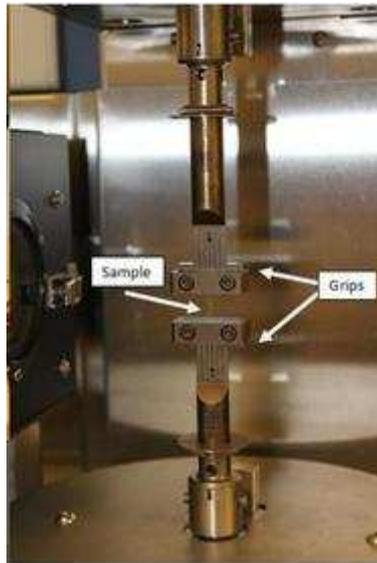


Figura 10. Portamuestras de un DMTA

La tensión puede aplicarse mediante un movimiento torsional o axial. En la Figura 11 se muestran ambos movimientos.

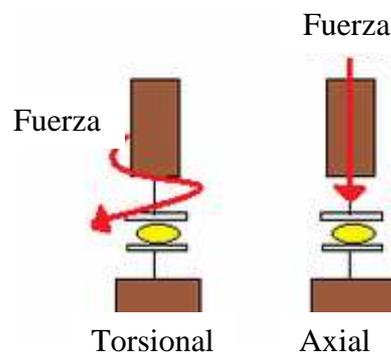


Figura 11. Movimiento torsional o axial de la muestra.

El estudio del movimiento axial generalmente es utilizado para materiales sólidos o semisólidos, y es el que se utilizó en este estudio.

La información cuantitativa que se deriva de las medidas está relacionada con los cambios en los módulos durante las transiciones termodinámicas que tienen lugar. Entre estas transiciones se encuentran las debidas a movimientos de cadenas moleculares, segmentos cortos de cadenas, grupos laterales, etc. Estas transiciones

corresponden a relajaciones de las cadenas moleculares de los polímeros, y son de suma importancia para caracterizar la dinámica de los movimientos moleculares del material.

En el caso de los polímeros semicristalinos, las relajaciones pueden ocurrir tanto en la región cristalina como en la amorfa. La figura 12 muestra las relajaciones observadas para el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).

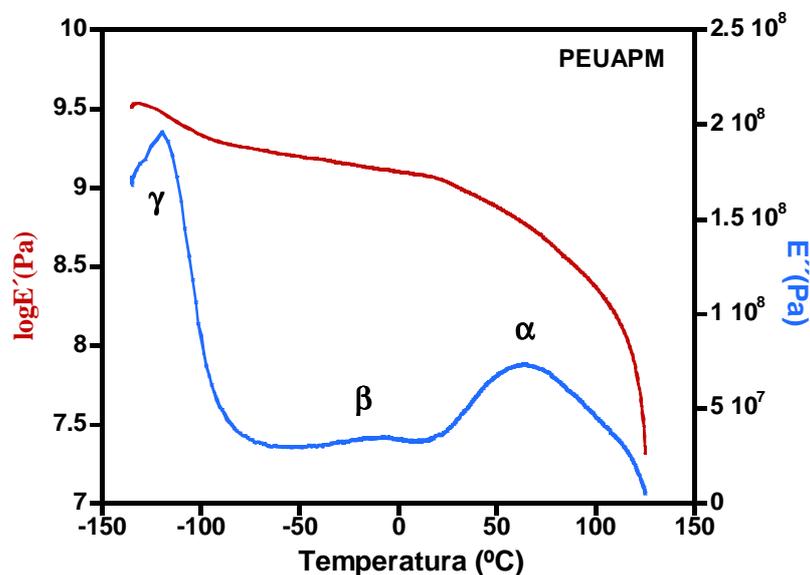


Figura 12. Relajaciones observadas en el polietileno de ultra alto peso molecular durante un experimento de DMTA (Frecuencia utilizada: 3 Hz).

Como se puede observar en la Figura 12, la aparición de las diferentes relajaciones del polímero se refleja en una disminución en el valor del módulo de almacenamiento (E') y un máximo en el valor de $\tan \delta$ y E'' .

La relajación γ para el PEUAPM se manifiesta con una pequeña disminución en el valor de E'' y aparece alrededor de los -125°C . Esta relajación está asociada con la región amorfa del polímero y se debe a movimientos moleculares de cadenas confinadas en la región amorfa del polímero.

Por otro lado, la relajación α , relacionada con la fase cristalina del polímero, aparece con un gran descenso de E' y un máximo en E'' cerca de los 50°C .

La relajación denominada β , aparece alrededor de los -10°C . En general, esta relajación está relacionada con los movimientos de las cadenas en la región interfacial entre la región cristalina y amorfa, las denominadas moléculas lazo, además, está también relacionada con movimientos de rotación de las moléculas loops (rizos).

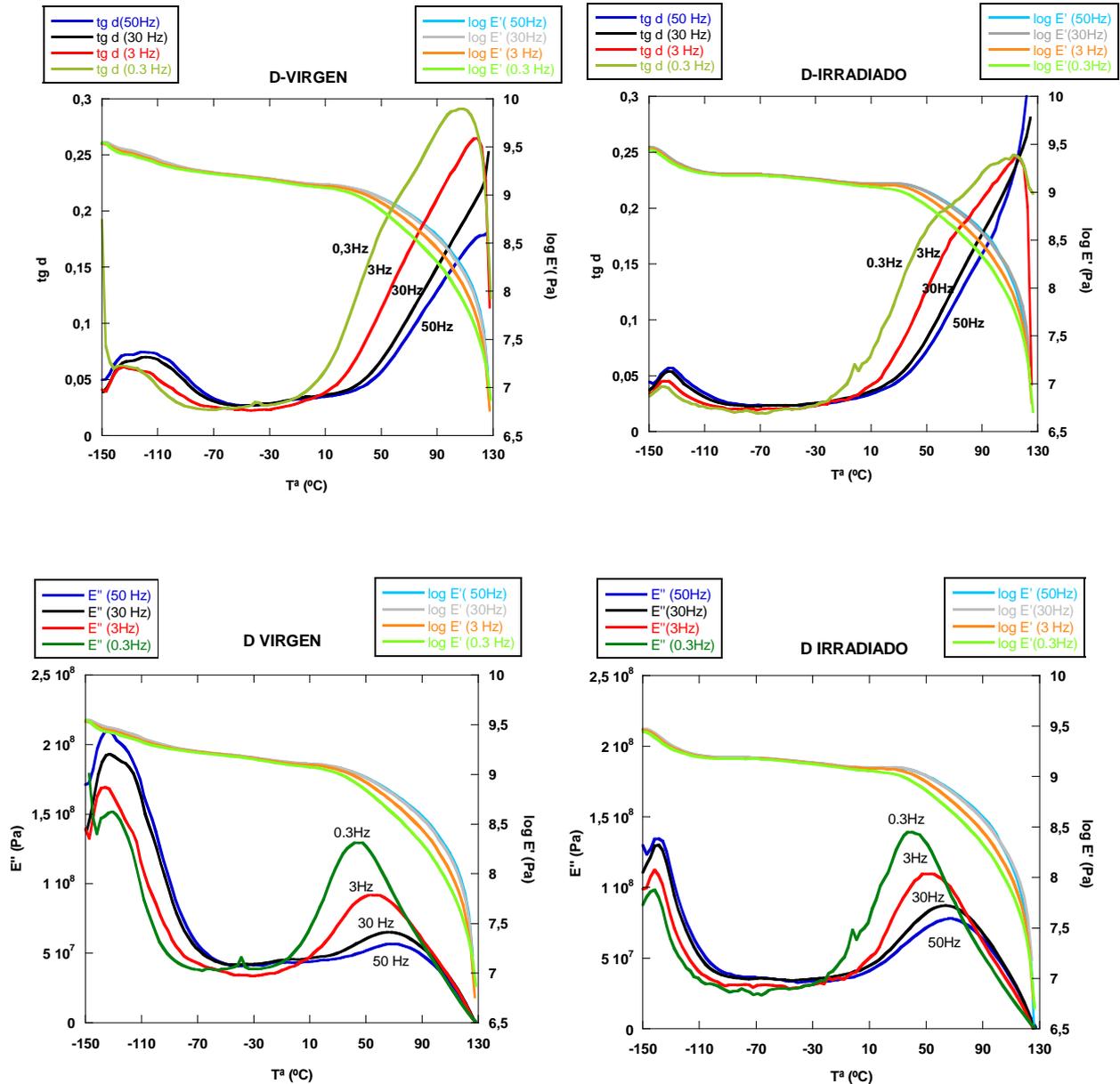
Dada la complejidad de la realización de este tipo de ensayos, se ofrece en el apartado de anexos, y realizado por la autora del presente proyecto, un guión exhaustivo para efectuar este ensayo en el equipo Mk III marca Rheometric modelo Q800 DMA.

4.5.2 Ensayos realizados

Se han realizado ensayos de distintos tipos de materiales, en la tabla siguiente aparecen los valores de temperatura de fusión y de cristalinidad de cada uno de ellos.

MATERIAL	Tf ($^\circ\text{C}$)	% Cristalinidad
A	134.1 ± 0.5	50.5 ± 0.4
A-IRRADIADO	138.0 ± 0.3	57.0 ± 0.8
C	136.8 ± 0.5	55.4 ± 1.9
C-IRRADIADO	141.1 ± 0.3	60.5 ± 0.6
D	$135.3 \pm$	$54.8 \pm$
D-IRRADIADO	$140.1 \pm$	$57.9 \pm$

PEUAPM "D"



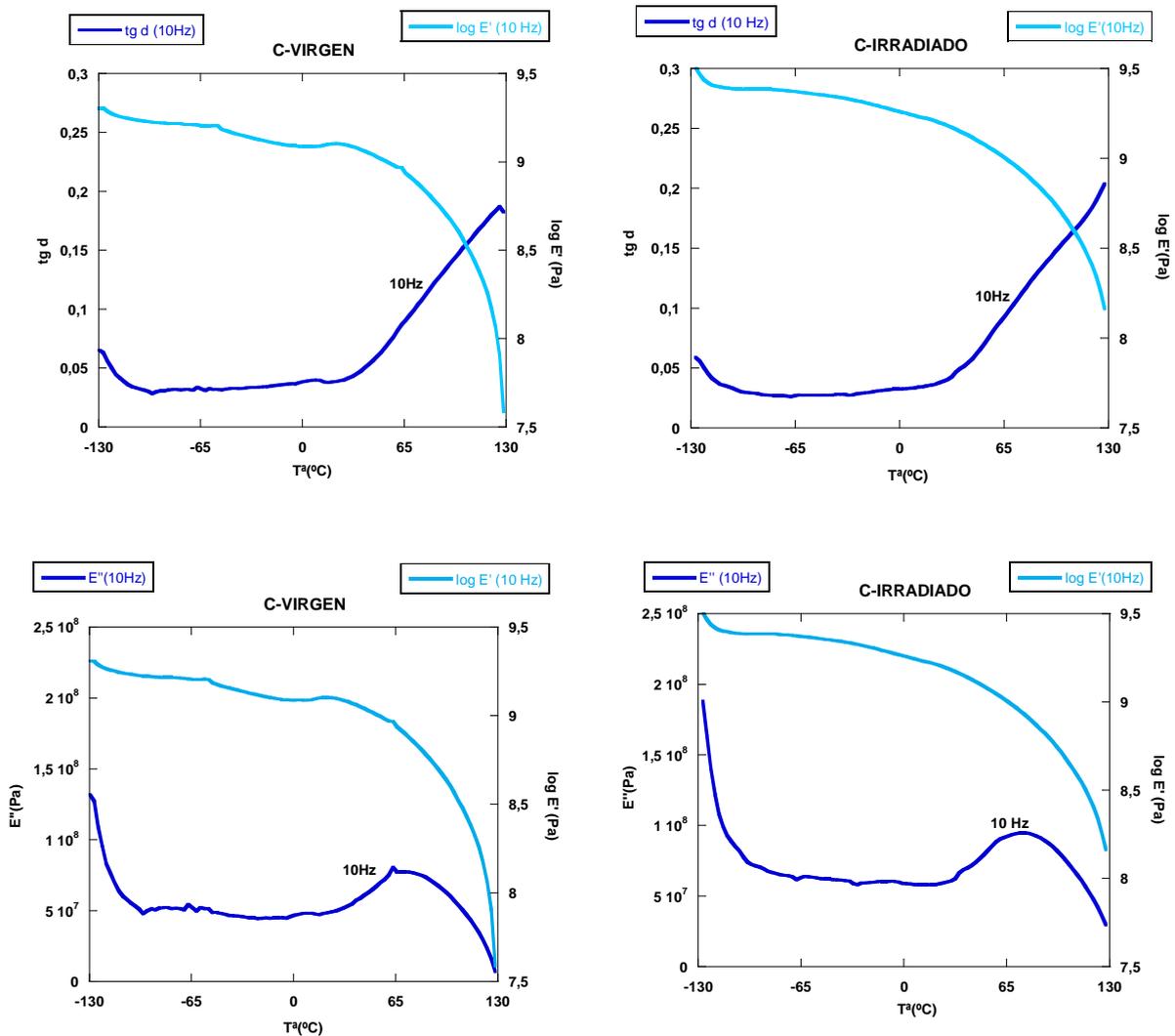
Como se puede observar en las gráficas, una disminución en el valor de $\log E'$ va acompañada tanto de un aumento en el valor de la $\text{tg } \delta$ como de E'' . La reducción del módulo $\log E'$ se debe a una pérdida de rigidez del material y como consecuencia se produce una relajación molecular. El resultado más destacado en este polímero es el efecto que causa la irradiación sobre la relajación γ , relacionada, como se ha comentado anteriormente, con la región amorfa del polímero. Teniendo en cuenta que al irradiar se produce reticulación entre las cadenas moleculares, preferentemente en la región amorfa, cabe esperar una reducción del movimiento en dicha región del

polímero. Esto se traduce en una reducción del pico correspondiente a esta relajación cuando el polímero es irradiado. Sin embargo, no se produce efecto significativo en la relajación α . Esto puede ser debido a que el aumento de la cristalinidad en este polímero debido a la irradiación no es muy significativo (alrededor de un 3%), apreciándose tan solo un ligero desplazamiento del pico asociado a esta relajación.

Por otra parte, en las gráficas E'' vs. T^a se observa que la relación entre intensidades en la fase amorfa / intensidades en la fase cristalina es superior en la muestra no irradiada.

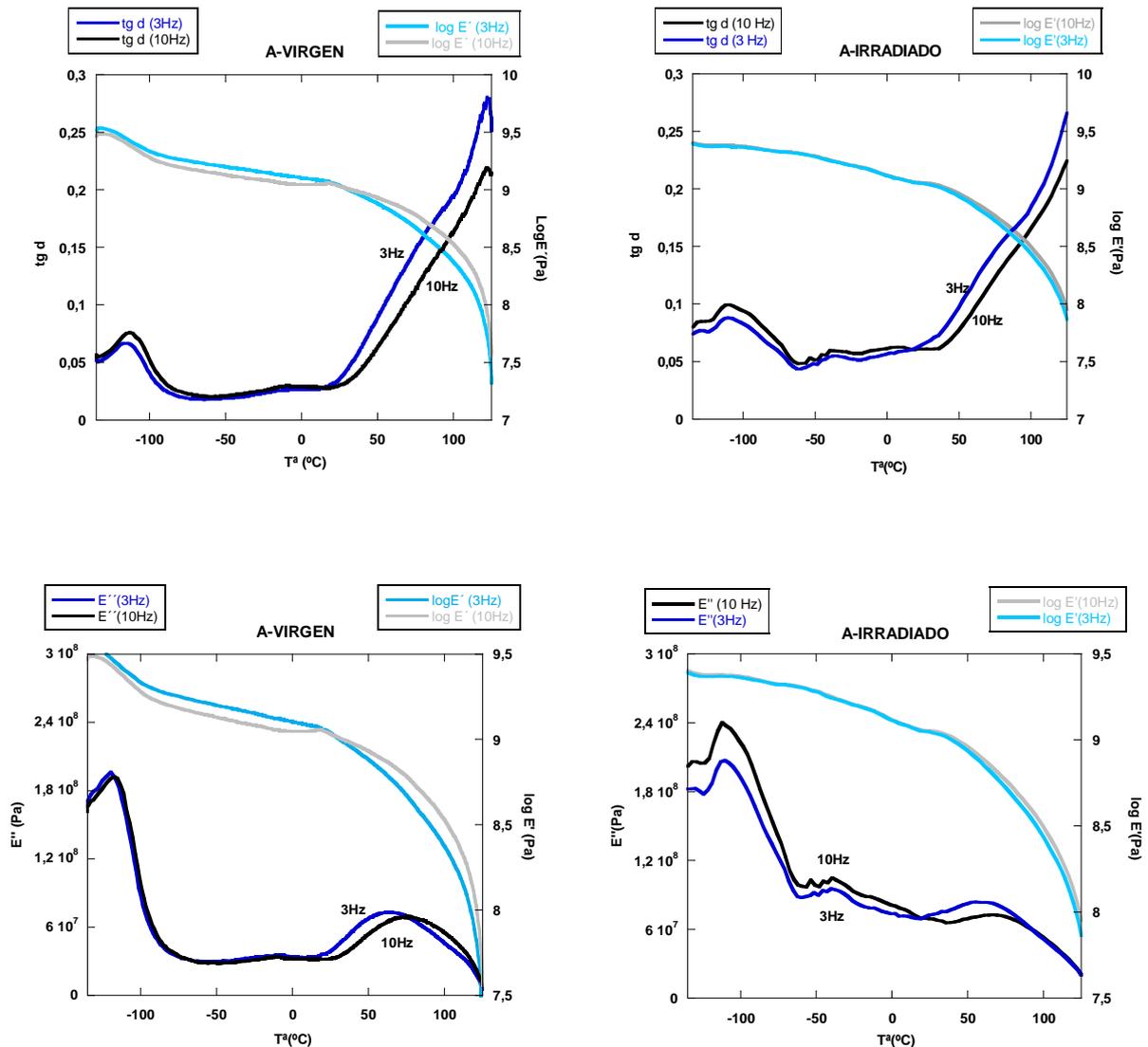
Por último, este polímero apenas presenta relajación β , pudiéndose intuir a través de la gráfica del material virgen un pequeño hombro que podría relacionarse con dicha relajación.

PEUAPM "C"



La mayor diferencia entre este tipo de material y los demás polímeros es la elevada linealidad que presenta su estructura. La relajación β , está asociada normalmente a polietilenos ramificados de baja densidad aunque la literatura muestra que también se puede encontrar en algunos polímeros lineales aunque de manera poco apreciable. En nuestro caso, de este tipo de polímero, que destaca por su elevada linealidad, se puede afirmar que la presencia de dicha relajación es despreciable. En cuanto a la relajación α , se observa que la irradiación desplaza dicha relajación hacia valores mayores de temperatura, asociada al aumento de cristalinidad, la cual provoca una disminución de la movilidad molecular necesitando temperaturas mayores para que tenga lugar la relajación.

PEUAPM ("A")



En este caso, el efecto de la irradiación sobre el polímero es más acusado. Por un lado, se observa que el pico correspondiente a la relajación γ en el material irradiado es menos definido y más ancho que en el material sin irradiar, encontrándose además, desplazado a mayores temperaturas. Este efecto se debe, como se ha comentado anteriormente, a la reducción del movimiento de las moléculas presentes en la región amorfa como consecuencia de la irradiación. En cuanto a la denominada relajación β , la irradiación provoca una disminución en la intensidad de la misma, probablemente debido a la reticulación entre segmentos moleculares (moléculas rizo) durante la irradiación, reduciéndose la movilidad de los mismos. Por último, la relajación α también se ve modificada. Observando las gráficas se observa que en el caso del material irradiado, la relajación α aparece desplazada a temperaturas mayores. Este efecto está relacionado con el aumento tanto de cristalinidad como de temperatura de fusión que la irradiación provoca sobre este polímero.

5 **CONCLUSIONES**

1. Se ha realizado la optimización del proceso de termoconformado del PEUAPM de grado médico llegando a obtener un material bien consolidado y con buenas propiedades mecánicas.
2. Se ha comprobado que la adición de la vitamina E al polímero, utilizada para evitar su oxidación por la irradiación, no empeora estas propiedades mecánicas: tensión máxima de rotura, límite de fluencia, módulo de young y tenacidad.
3. Se ha llevado a cabo la caracterización y comparación mediante diferentes técnicas experimentales de polietilenos comerciales y se ha estudiado la influencia de la irradiación sobre los mismos.
4. La irradiación ha producido en todos los casos un incremento de la cristalinidad, medido por DSC y también mediante TEM.

La irradiación produce en todos los PEUAPM estudiados un aumento del módulo elástico junto con una disminución de la deformación y tenacidad. El incremento del módulo y la disminución de la deformación son debidos a la reticulación de la fase amorfa, así como al aumento de la cristalinidad, factores ambos que aumentan la rigidez del material, y que se producen por la irradiación.

5. De todos los polietilenos sin irradiar el que tiene mejor comportamiento mecánico es el C. De todos los polietilenos irradiados el que presenta mejor comportamiento mecánico es el C.

Es el material C por tanto el que presenta mejores características mecánicas. El alto índice de cristalinidad se produce debido a su mayor linealidad con cadenas sin ramificaciones.

6. Se han identificado las relajaciones moleculares de polímeros con diferencias microestructurales a través del análisis dinámico mecánico observándose dos relajaciones bien diferenciadas, γ y α , presentes alrededor de $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, asociadas a la región amorfa y cristalina de los diferentes polímeros semicristalinos, respectivamente. La relajación denominada β , detectada a -10°C , solamente estuvo significativamente presente en uno de los materiales estudiados.

7. Se ha confirmado que la irradiación produce un desplazamiento de la relajación α a temperaturas mayores. Este desplazamiento se relaciona con el incremento de temperatura de fusión y de cristalinidad provocado por la irradiación en todos los PEUAPM estudiados.

8. Se ha observado que la relajación γ disminuye con la irradiación y se desplaza a mayores temperaturas. Dicho descenso y o desplazamiento se debe a la reticulación provocada en el polímero durante el proceso de irradiación, que dificulta el movimiento de cadenas moleculares en la región amorfa.

6 **BIBLIOGRAFÍA**

Tecnología de materiales. J.A Puértotas y al.

Norma UNE-EN ISO 527-2. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.

J.A. Puértolas, M.J. Martínez Morlanes, M.D. Mariscal, F.J. Medel. Thermal and dynamic mechanical properties of vitamin E and blended ultra high molecular weight polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010.

Comportamiento mecánico y resistencia a la oxidación de polietilenos de peso molecular ultraelevado con reticulación secuencial. XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos PMS2010 (Aránzazu-Guipúzcoa)

M.J. Martínez-Morlanes, V. Martínez-Nogués, J.A. Puértolas. Effects of gamma-irradiation on UHMWPE/MWNT nanocomposites. *Composites Science and Technology* 71 (2011) 282-288.

Suljovrujic, E., *Radiat. Phys. Chem.* 79, 751 2010