

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO BASADO EN LA
BIOMÍMICA DEL DISCO INTERVERTEBRAL**

KARINE PAOLA ANGULO RAMOS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA
2016**

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO BASADO EN LA
BIOMÍMICA DEL DISCO INTERVERTEBRAL**

KARINE PAOLA ANGULO RAMOS

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniera Mecánica**

Director

DIEGO FERNANDO VILLEGAS BERMÚDEZ
Ingeniero Mecánico, PhD

Codirector

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA
2016**

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de investigación en polímeros, GIP, de la Universidad Industrial de Santander por viabilizar y apoyar este proyecto, en especial al PhD Gustavo Ramírez Caballero y la Ingeniera Belkys Polo Cambronell quienes me ayudaron a comprender los procesos de síntesis y como orientarlos. De igual manera a la Ingeniera Jenny Osma Afanador por su inmensa colaboración y tiempo dedicado en los ensayos.

Al grupo de investigación en Bioingeniería, bajo la dirección del profesor Diego Villegas Bermúdez, por abrir mi mente a nuevas y maravillosas áreas del diseño, por toda la orientación, ayuda y dirección durante el transcurso del proyecto.

Al Ingeniero Reinaldo Villalba, por el tiempo dedicado y por todas las asesorías brindadas para comprender, traducir y analizar los resultados obtenidos en los ensayos. Igualmente por sus orientaciones en mi futuro profesional, son de inmensa gratitud para mí.

A mis padres Harold Angulo Reyes y Piedad Ramos Rojas por su apoyo incondicional, su amor, la formación brindada y la comprensión durante todo el proceso, sin ustedes nada habría sido posible. A mi hermana Graciela Angulo Ramos por su paciencia y compromiso en ayudarme y orientarme durante cada etapa desarrollada en este trabajo.

A todas las amistades que de una u otra manera me han ayudado y motivado en diversos momentos, su apoyo es invaluable.

¡GRACIAS!

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	10
1. OBJETIVOS	13
1.1. OBJETIVO GENERAL	13
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	14
2.1. BIOMÍMICA.....	14
2.2. DISCO INTERVERTEBRAL Y SUS CARGAS	14
2.3. FGMs.....	18
2.4. POLIURETANOS.....	19
2.4.1. Poliols	19
2.4.2. Isocianatos.....	20
2.4.3. Selección de Poliols	21
2.4.4. Aceite de Higuera (<i>castor oil</i>).....	21
2.4.5. Glicerol.....	22
2.4.6. Temperatura de Transición Vítrea (T_g)	23
2.5. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO - DMA.....	24
2.6. ANTECEDENTES.....	27
3. METODOLOGÍA	31
3.1. DESPLIEGUE DE LA FUNCIÓN DE CALIDAD - QFD	31
3.2. DIAGRAMAS DE BLOQUES Y DE FLUJO	33
3.3. PROTOCOLO DE SÍNTESIS Y MONTAJE UTILIZADO	35
3.3.1. Montaje para la síntesis (Polimerización)	35
3.3.2. Protocolo de síntesis.....	37
3.4. DISTRIBUCIONES RADIALES PARA EL MATERIAL CON GRADACIÓN.....	38
3.5. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	39
3.6. ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA)	39
3.6.1. Ensayos de compresión.....	41
3.6.2. Ensayos de Flexión.....	41
4. PRUEBAS Y RESULTADOS	42
4.1. CONSTRUCCIÓN DE MATERIALES SIN GRADACIÓN.....	42
4.1.1. Ensayos de Compresión Multifrecuencia	43
4.1.2. Gradación del material	45
4.2. ENSAYOS DE COMPRESIÓN MULTIFRECUENCIA.....	47
4.2.1. Módulo complejo.....	47
4.2.2. Módulo de almacenamiento	48
4.2.3. Módulo de pérdidas.....	49
4.2.4. $\tan\delta$ (Factor de amortiguamiento)	50

4.3. ENSAYOS DE COMPRESIÓN FUERZA CONTROLADA.....	51
4.4. ENSAYOS DE COMPRESIÓN FLUENCIA (<i>CREEP</i>)	54
4.5. ENSAYOS DE FLEXIÓN FUERZA CONTROLADA.....	56
4.6. ENSAYOS DE FLEXIÓN FLUENCIA (<i>CREEP</i>)	57
5. ANÁLISIS	60
5.1. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO - DMA.....	60
5.1.1. Ensayos a compresión.....	60
5.1.2. Ensayos a flexión	62
5.2. CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL PROPUESTO	63
5.3. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL PROPUESTO	66
6. CONCLUSIONES	68
7. RECOMENDACIONES.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71
ANEXOS	73

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura del disco	15
Figura 2. Estructura del anillo fibroso.....	15
Figura 3. Cargas sobre el disco Intervertebral	16
Figura 4. Carga constante sobre el disco según Hirsch	17
Figura 5. Reacción del uretano	19
Figura 6. Composición MDI crudo.....	20
Figura 7. Molécula del triglicérido del ácido ricinoleico.....	22
Figura 8. Estructura del glicerol.	23
Figura 9. Temperatura de transición vítrea	23
Figura 10. Gráficas de esfuerzo / deformación.	25
Figura 11. Relación Módulo de pérdidas y de almacenamiento.	26
Figura 12. Comportamiento de los materiales.....	26
Figura 13. Matriz de Calidad	32
Figura 14. Diagrama de Bloques	33
Figura 15. Diagrama de Flujo	34
Figura 16. Relaciones de Polioliol	35
Figura 17. Montaje realizado para la polimerización y construcción del material.....	36
Figura 18. Rotoevaporador Heidolph utilizado	37
Figura 19. Prototipo y molde en rotación para la gradación	38
Figura 20. Probeta para ensayos a Compresión.....	39
Figura 21. Probeta para ensayos a Flexión.....	39
Figura 22. Equipo utilizado para realizar el análisis dinamo-mecánico.....	40
Figura 23. Probetas de las diferentes relaciones de polioliol	42
Figura 24. Módulo Complejo E^* a 40°C	43
Figura 25. Módulo de Almacenamiento E' a 40°C.....	44
Figura 26. Módulo de Pérdidas E'' a 40°C	44
Figura 27. Comparativo entre los módulos Complejo, de Almacenamiento y de Pérdidas para los materiales.	45
Figura 28. Muestras en orden ascendente según su módulo complejo a 40°C	45
Figura 29. Probetas Graduadas.....	46
Figura 30. Módulo Complejo de FGM 70-30 y FGM 60-40.....	47
Figura 31. Módulo de Almacenamiento de FGM 70-30 y FGM 60-40	48
Figura 32. Módulo de pérdidas de FGM 70-30 y FGM 60-40	49
Figura 33. $\tan \delta$ de FGM 70-30 y FGM 60-40	50
Figura 34. Porcentaje de deformación de FGM 70-30 y FGM 60-40.....	52
Figura 35. Línea de tendencia del ensayo a compresión fuerza controlada FGM 70-30 ..	53
Figura 36. Línea de tendencia del ensayo a compresión fuerza controlada FGM 60-40 ..	53
Figura 37. Porcentaje de deformación en múltiples ciclos de fluencia de FGM 70-30 y FGM 60-40	54
Figura 38. Porcentaje de recuperación de la deformación de FGM 70-30 y FGM 60-40..	55
Figura 39. Ensayo a Flexión Fuerza Controlada de FGM 70-30 y FGM 60-40.....	56
Figura 40. Porcentaje de deformación en múltiples ciclos de fluencia de FGM 70-30 y FGM 60-40	58
Figura 41. Porcentaje de recuperación de la deformación de FGM 70-30 y FGM 60-40..	58

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera.....	22
Tabla 2. Biomateriales utilizados en la reparación de disco intervertebral.....	27
Tabla 3. Características principales del equipo DMA Q800 TA.....	40
Tabla 4. Distribución radial de las muestras en los materiales realizados.....	46
Tabla 5. Módulo Complejo (Complex Modulus) para las muestras graduadas a diferentes temperaturas.....	47
Tabla 6. Módulo de almacenamiento (Storage Modulus) para las muestras graduadas a diferentes temperaturas.....	49
Tabla 7. Módulo de pérdidas (Loss Modulus), para las muestras graduadas a diferentes temperaturas.....	50
Tabla 8. Tan δ (factor de amortiguamiento) para las muestras graduadas a diferentes temperaturas.....	51
Tabla 9. Porcentaje de deformación bajo carga estática.....	52
Tabla 10. Pendiente de las curvas en las Figuras 35 y Figuras 36.....	54
Tabla 11. Porcentajes de deformación y recuperación para las muestras en el ensayo a compresión de fluencia múltiple.....	55
Tabla 12. Porcentaje de deformación bajo carga estática.....	57
Tabla 13. Porcentajes de deformación y recuperación para las muestras en el ensayo a flexión de fluencia múltiple.....	59
Tabla 14. Cuadro resumen de los valores para los módulos y Tan δ de FGM 70-30 y FGM 60-40.....	61
Tabla 15. Costos del proyecto.....	65
Tabla 16. Valor de reactivos necesarios.....	66
Tabla 17. Características técnicas FGM.....	67

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO BASADO EN LA BIOMÍMICA DEL DISCO INTERVERTEBRAL*

AUTOR: KARINE PAOLA ANGULO RAMOS**

PALABRAS CLAVE: POLÍMERO GRADUADO FUNCIONALMENTE, DMA, BIOMÍMICA, DISCO INTERVERTEBRAL

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se describe la obtención de un material polimérico compuesto graduado funcionalmente con base en la biomímica del disco intervertebral humano, el polímero fue realizado mediante un proceso de síntesis química (Polimerización) de diferentes polímeros a base de Diisocianato MDI, Glicerol y Aceite de Ricino en diferentes proporciones; los cuales de acuerdo a sus propiedades viscoelásticas fueron distribuidos radialmente en la gradación a través de un montaje en rotación.

Luego de obtener el material graduado, constituido por diversos poliuretanos, este se caracterizó por medio de un análisis mecánico dinámico (*Dynamical mechanical analysis DMA*) determinando sus propiedades viscoelásticas, como el módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas, módulo complejo y $\tan \delta$; así como su comportamiento a compresión y flexión. La caracterización se realizó mediante los ensayos de multifrecuencia, fuerza controlada y fluencia en el equipo DMA Q800 de TA Instruments, permitiendo de esta manera plasmar un análisis comparativo del mejoramiento de las propiedades del polímero en relación con los materiales constituyentes y el desempeño de un disco intervertebral.

El desarrollo de este trabajo de ingeniería bajo directrices biomecánicas al igual que químicas, confluyó en un poliuretano graduado funcionalmente con dos presentaciones altamente estables ante cambios de temperatura, de fácil adquisición y funcionales según los requerimientos de economía, absorción y disipación de energía mecánica y versatilidad que sirve como elemento de máquinas sometido a carga combinada de compresión y flexión.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica. Director: Diego Fernando Villegas Bermúdez, Ingeniero Mecánico. Codirector: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A POLYMER BASED ON BIOMIMICRY OF INTERVERTEBRAL DISC*

AUTHOR: KARINE PAOLA ANGULO RAMOS**

KEYWORDS: FUNCTIONALLY GRADED POLYURETHANE, DMA, BIOMIMICRY, INTERVERTEBRAL DISC

DESCRIPTION:

This work describes the obtaining of a composite polymeric functionally graded based on biomimicry of the human intervertebral disc, the polymer was conducted by a process of chemical synthesis (polymerization) of different polymers based on diisocyanate MDI, glycerol and castor oil in different proportions; which according to their viscoelastic properties they were distributed radially in a gradation through a rotating assembly.

After obtaining the graduated material consisting of various polyurethanes, this was characterized by a Dynamical mechanical analysis (abbreviated DMA), determining their viscoelastic properties such as storage modulus, loss modulus, complex modulus and $\tan \delta$; alike understanding their behavior in compression and bending. The characterization was performed using multifrequency, controlled force and creep on the equipment DMA Q800 TA Instruments, thereby allowing capture a comparative analysis of improving the properties of the polymer to the constituent materials and the performance of a disk intervertebral.

The development of this engineering work under biomechanical guidelines as well as chemical, converged in a functionally graded polyurethane with two highly stable fillings to temperature changes, readily available and functional according to the requirements of economy, absorption and dissipation of mechanical energy and versatility which serves as the machine element under to combined bending and compressive load.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physical - Mechanical Engineering. School of Mechanical Engineering. Director: Diego Fernando Villegas Bermúdez, Mechanical Engineer. Codirector: Gustavo Emilio Ramirez Caballero, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

La biomímica es una disciplina que estudia los procesos y fenómenos de la naturaleza para buscar solución a un sinnúmero de problemas de todo nivel. La biomímica del cuerpo humano es indudablemente fascinante; sus diversas configuraciones y complejas estructuras sirven a la ciencia e ingeniería cada día como inspiración para resolver múltiples dificultades. Una de sus estructuras más complejas, el disco intervertebral, sirve como fundamento en este trabajo para desarrollar un material compuesto polimérico.

El polímero está realizado con intención de aproximarse a los materiales graduados funcionalmente a través del estudio del disco intervertebral para generar un material útil en el diseño de elementos de máquinas sometidos a carga combinada. El disco intervertebral juega un rol central en el movimiento, la flexibilidad espinal y la disipación de energía durante las actividades diarias y los materiales graduados funcionalmente representan una clase de materiales compuestos que explotan el comportamiento de sus constituyentes sin introducir interfaces bi-materiales.

Para una clara explicación del desarrollo del polímero se organizó éste trabajo de la siguiente manera:

En el primer capítulo están los **Objetivos** del trabajo desarrollado. Seguido del capítulo de **Marco Teórico y Antecedentes**, en el que se describen conceptos básicos sobre biomímica, el disco intervertebral, los materiales graduados funcionalmente, el poliuretano y la caracterización de materiales. Además, incluye una revisión de trabajos previos sobre materiales realizados basados en el funcionamiento del disco intervertebral. En el tercer capítulo, **Metodología**, se hace una explicación detallada sobre los pasos realizados para el desarrollo y caracterización de los polímeros construidos, basados en unos requerimientos de la composición del disco intervertebral, luego mostrando los diagramas de bloque, flujo, montaje realizado y el protocolo de síntesis utilizado. Agrega la explicación de los ensayos a compresión y flexión para la caracterización de los materiales.

Posteriormente, se tiene el capítulo **Pruebas y Resultados**, en el que se muestran los resultados obtenidos. Éste capítulo inicia con la construcción del material graduado y luego se dividió en dos partes fundamentales, según las pruebas realizadas: compresión y flexión. Sigue un capítulo de **Análisis** en el que se analizan los resultados y se verifica el cumplimiento de los objetivos mostrando las bondades y limitaciones del material. Enseguida, se realizan las **Conclusiones**, las cuales se ciñen a los resultados obtenidos y los objetivos planteados. De igual manera se plantean ciertas **Recomendaciones** para trabajos futuros en la línea de investigación en Bioingeniería.

1. OBJETIVOS

Los objetivos del proyecto son los siguientes:

1.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de esta propuesta es participar activamente en el progreso de la región, mejorar la calidad de vida de la comunidad, e impulsar la investigación en la Universidad Industrial de Santander mediante el desarrollo y caracterización de un material fundamentado en la biomímica del disco intervertebral.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Desarrollar experimentalmente la síntesis para la elaboración de un material compuesto graduado funcionalmente.
- ❖ Caracterizar el material desarrollado mediante un análisis mecano-dinámico que determine sus propiedades visco-elásticas como módulos de pérdidas, de almacenamiento, complejo y $\tan \delta$ al igual que mecánicas como resistencia a compresión y flexión.
- ❖ Generar un elemento para máquinas con el material, el cual al someterlo a diferentes tipos de carga exhiba un comportamiento aproximado al del disco intervertebral.

2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

En este capítulo se establece una base conceptual necesaria para la comprensión de éste proyecto. Para una mejor descripción la sección del Marco Teórico se dividió en tres (3) partes, la primera dedicada a la biomímica y conocimientos del disco intervertebral, la segunda se explican los materiales compuestos graduados funcionalmente y recopila ciertos conceptos del poliuretano utilizado en el proyecto. Y la última parte, Antecedentes, brinda una revisión de materiales realizados basados en el disco intervertebral a nivel internacional.

2.1. BIOMÍMICA

La biomímica (de *bios*, que significa vida y *mímesis* que significa imitar) es una nueva disciplina dedicada al estudio profundo de los procesos y elementos de la naturaleza para buscar soluciones efectivas a todo nivel de problemas humanos. Se caracteriza por la reproducción de métodos naturales, la imitación de mecanismos encontrados en la naturaleza o sus formas.

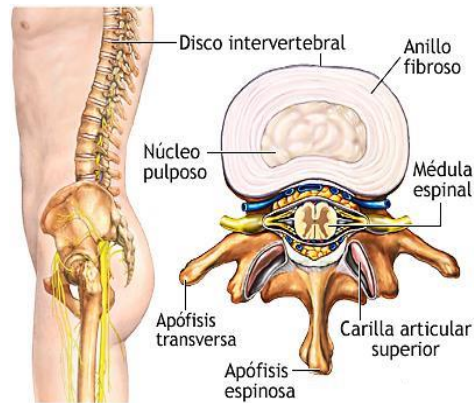
En el caso de la biomímica de materiales, los llamados materiales biológicos tienen propiedades increíbles, con técnicas muy sofisticadas de fabricación y muchos de ellos superan los alcances de la tecnología actual. Los materiales biomiméticos usan como base las estructuras o formas de la naturaleza; cuentan entre sus propiedades prolongar la vida útil de un producto, mejorar la calidad de un material y generan bajo consumo de energía.

El cuerpo humano es considerado una máquina inteligente y si analizamos los discos intervertebrales se mantienen en buen estado pese a estar sometidos a esfuerzos de tensión, flexión, compresión y torsión diariamente. Tratar de emular este comportamiento con un material desarrollado en laboratorio supone un gran reto de ingeniería. Por lo que en este trabajo se desarrolló un material basado en la biomímica del disco intervertebral al ser sometido a cargas de compresión y flexión, y que conservara semejanza a su composición biológica de varias capas.

2.2. DISCO INTERVERTEBRAL Y SUS CARGAS

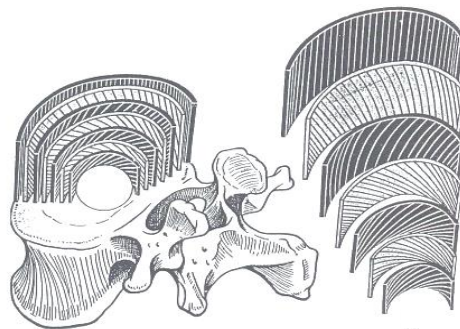
El disco intervertebral (DIV) se encuentra localizado entre dos cuerpos vertebrales, está constituido por un núcleo pulposo y un anillo fibroso. El anillo se encuentra compuesto por capas circulares de láminas fibrosas de colágeno organizadas concéntricamente alrededor del núcleo pulposo, cuya oblicuidad esta cruzada cuando se cruza de una capa a la contigua. El núcleo pulposo esta normalmente hidratado y compuesto principalmente de agua en una matriz de proteoglicanos y otra matriz de proteínas, aparentemente es traslucido como un gel.

Figura 1. Estructura del disco



Fuente: <https://www.nlm.nih.gov/hinfo.html>

Figura 2. Estructura del anillo fibroso



Fuente: <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/1095/1/95213.pdf>

El núcleo pulposo y el anillo fibroso se encuentran integrados para mantener el funcionamiento biomecánico normal del disco.

La estructura del disco intervertebral tiene un comportamiento viscoelástico resultante de la combinación de una fase líquida (líquido intersticial compuesto de agua, gas disuelto y proteínas pequeñas) y una fase sólida (fibras de colágeno y proteoglicanos). Las presiones ejercidas sobre el DIV son considerables y aumentan a medida que nos acercamos al sacro.

La presión en el núcleo no es nula, incluso cuando el disco no soporta carga alguna. Esta presión es debido al estado de hidrofilia que le hace hincharse en su albergue inextensible, esta presión de hinchamiento permite al disco resistir mejor las fuerzas de compresión y de inflexión.

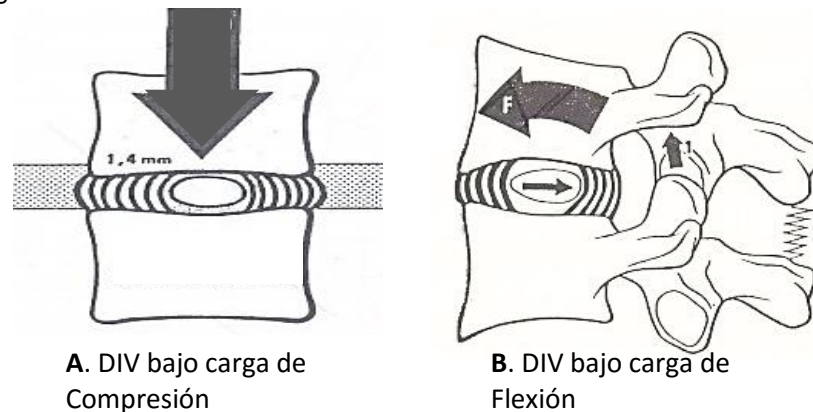
Cuando una carga, que excede la presión de hinchamiento del núcleo, se mantiene sobre un DIV aparece un gradiente de presión que inicia el movimiento del fluido; una gran cantidad de este fluido se extruye. Sin embargo, hay resistencia al flujo debido a las fuerzas de fricción a través de la matriz sólida, lo

que resulta en una disipación viscosa. Desde el retardo, las respuestas mecánicas dependen del tiempo. Este comportamiento, asociado con el rendimiento del transporte de carga, puede ser alterado por la pérdida de agregados de proteoglicanos debido a una degeneración en el disco, lo cual limita la capacidad del núcleo pulposo de almacenar agua y conduce a una pérdida de hidratación y pretensión. Una caracterización del estado de las propiedades viscoelásticas se puede representar a través de ensayos cuasi-estáticos como el de fluencia y el de relajación de esfuerzos¹.

En referencia a las fuerzas de compresión axial, se ha podido determinar que cuando una fuerza es aplicada por una cara vertebral sobre el DIV el núcleo soporta el 75% de la carga y el anillo el 25%. El núcleo actúa como repartidor de presión en sentido horizontal sobre el anillo. La compresión vertical ejercida sobre el núcleo se transmite por la periferia del anillo a razón de 28 Kg/cm lineal y 16 Kg/cm².

En el movimiento de flexión, el cuerpo vertebral de la vértebra suprayacente se inclina hacia adelante en el sentido de la flecha F, lo que disminuye el espesor del disco en su parte anterior y lo aumenta en su parte posterior. El DIV toma entonces forma de cuña de base posterior y el núcleo pulposo es impulsado hacia atrás. En la flexión hacia adelante, la presión por centímetro cuadrado asciende a 58 Kg, mientras que la fuerza sobre el cm lineal alcanza los 87 Kg.

Figura 3. Cargas sobre el disco Intervertebral



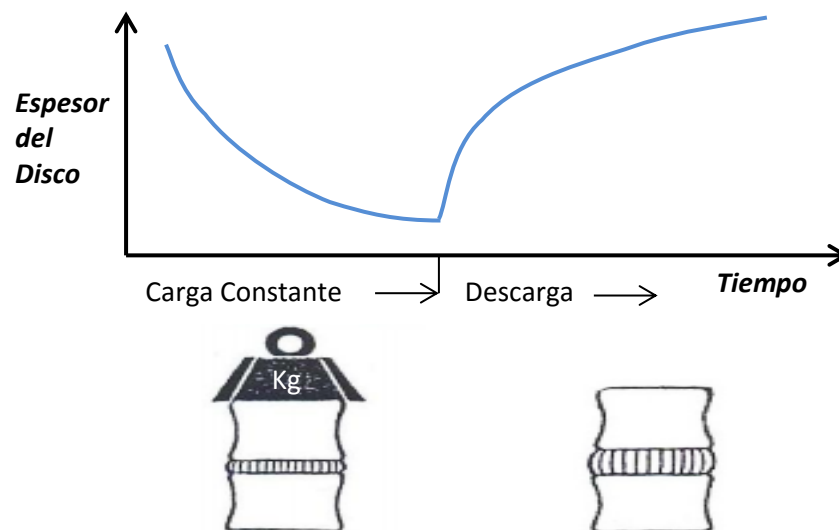
Fuente <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/1095/1/95213.pdf>

¹ CAMPANAA, S.; Relationships between viscoelastic properties of lumbar intervertebral disc and degeneration grade assessed by MRI. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials [Online]. 2011, Vol. 4, Issue 4 [citado 15 octubre 2015], p 593 – 599. Disponible en Internet: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616111000087>. ISSN: 1751-6161

Hirsch ha demostrado que al aplicar una carga constante sobre el DIV la disminución de su espesor no es lineal, sino exponencial, lo cual sugiere un proceso de deshidratación proporcional al volumen del núcleo. Al retirar la carga el disco recupera su grosor inicial, pero la curva tampoco es lineal, es una exponencial inversa.

La recuperación total del espesor inicial del disco requiere de cierto tiempo, el cual depende del estado de hidratación inicial del mismo. Si las cargas y descargas se repiten de manera demasiado seguida, el disco no tiene tiempo de recobrar su espesor inicial. De igual manera si las cargas y descargas se mantienen de manera demasiado prolongada, aunque se espere el tiempo de recuperación necesario, el disco no recupera su espesor inicial; mostrando así un fenómeno de envejecimiento.

Figura 4. Carga constante sobre el disco según Hirsch



Fuente <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/1095/1/95213.pdf>

Vemos que el núcleo y el anillo conforman un par funcional cuya eficacia depende de la integridad de ambos elementos. Si la presión interna del núcleo disminuye o si la capacidad de contención del anillo desaparece, este par funcional pierde inmediatamente su eficacia.²

² RODAS ZAMBRANO, Alejandro Adamo. Valores Umbrales Limite – Techo para el Levantamiento de Cargas. Tesis Magister en Seguridad, Salud y Ambiente, con menciones en Seguridad en el Trabajo e Higiene Industrial. Universidad San Francisco de Quito – Ecuador y Universidad de Huelva – España. Colegio de Postgrado. 2009, 77p. Disponible en Internet: <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/1095/1/95213.pdf>

2.3. FGMs

Los materiales graduados funcionalmente (*Functionally Graded Materials* FGMs), son compuestos caracterizados por una variación gradual de la estructura y las proporciones de dos o más componentes, para mejorar el desempeño del material para una aplicación específica. Los compuestos con función gradiente traen mejoras en las propiedades de los materiales isotrópicos comparados con la misma composición promedio de sus componentes.

El concepto de material graduado funcionalmente se originó en Japón en 1984, durante un proyecto aeroespacial, donde se buscaba una barrera térmica con un material propuesto capaz de soportar una temperatura superficial de 1700 °C y un gradiente de temperatura de 700°C a través de una sección transversal <10 mm. Desde entonces estos recubrimientos han sido ampliamente estudiados y casi una realidad comercial.

En los materiales graduados funcionalmente basados en polímeros, el conocimiento de los métodos de procesamiento es muy limitado en comparación con los sistemas basados en metal y cerámicos³; esto a razón del fin inicial con el que fueron concebidos los materiales graduados.

Los elastómeros de poliuretano funcionalmente graduados (FGPUEs, *Functionally graded polyurethane elastomers*) mejoran las distintas propiedades de los elastómeros de poliuretano convencionales. Los elastómeros de poliuretano tienen excelentes propiedades mecánicas en comparación con elastómeros de propósitos generales.

Existe un grado de inmiscibilidad entre el segmento de uretano duro y el segmento de polioli suave, lo que significa que aunque los elastómeros de poliuretano macroscópicamente son isotrópicos, microscópicamente los elastómeros de poliuretano no son estructuralmente homogéneos. Así, aunque existe un cierto grado de mezcla del segmento blando y duro, la separación de fases de los dos segmentos produce una estructura que puede ser considerada como del dominio duro dispersa en un segmento de matriz blando. La micro estructura resultante de dos fases exhibida por los elastómeros de poliuretano es responsable de sus mejores propiedades físicas y mecánicas y se cree que contribuye a su biocompatibilidad.⁴

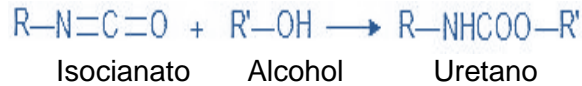
³ Processing and Fabrication of Advanced Materials, XVII, part 8 polymer-based composites and nano composites

⁴ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214010066>

2.4. POLIURETANOS

Los poliuretanos son polímeros que se caracterizan por tener como unidad repetitiva el grupo funcional uretano proveniente de la reacción entre un grupo funcional hidroxilo y un grupo funcional isocianato⁵.

Figura 5. Reacción del uretano



La síntesis del poliuretano se realiza a partir de dos compuestos fundamentales: los polioles y los isocianatos. La mezcla en condiciones adecuadas de estos dos componentes determina una matriz de rigidez variable, según la proporción utilizada de cada uno de estos productos⁶.

Dependiendo de sus características físicas los poliuretanos están distribuidos en dos grandes grupos, termoestables o termoplásticos. Los termoestables son principalmente espumas que se degradan antes de lograr el punto de fluidez. Su aplicación está dirigida a aislantes térmicos y acústicos. Los termoplásticos son materiales que fluyen antes de degradarse. Dentro estos se encuentran los elastómeros. Las aplicaciones van desde sellos herméticos, pasando por espumas aislantes, colchones, pinturas, pegantes, partes de automóviles, fibras, hasta suelas de zapatos⁷.

Las propiedades mecánicas y térmicas de los poliuretanos y, por lo tanto, su clasificación, termoestables y termoplásticos, depende de los reactivos utilizados en la síntesis y de los polioles de alto o bajo peso molecular empleados ya que el aumento en el peso molecular en polioles de igual funcionalidad genera poliuretanos más flexibles por su distancia entre enlaces⁸.

2.4.1. Polioles

Los polioles son alcoholes que contienen en su estructura varios grupos hidroxilo. Sus propiedades son modificadas por el número de hidroxilos presentes y por otros grupos activos que pueden estar en la molécula. Por su habilidad para

⁵ IONESCU, Mihail. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Shrewsbury, Reino Unido: Rapra Technology, 2005. 586 p.

⁶ MARCANO SERRANO, María Begoña. Obtención de polioles a partir de aceites vegetales para la fabricación de poliuretano. Sartenejas: Diciembre 2008

⁷ GIL, A, Jaramillo, F y Cruz, L. Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

⁸ VEGA BAUDRIT, José Roberto et al. Perspectivas y uso de materiales nanoestructurados en el mejoramiento de materiales reforzados poliméricos. En: Materiales nanoestructurados, Diciembre 2010, p. 2-15.

formar enlaces de hidrógeno, los polioles presentan mayores puntos de ebullición y son mejores solventes para muchas sustancias de lo que son sus hidrocarburos equivalentes.

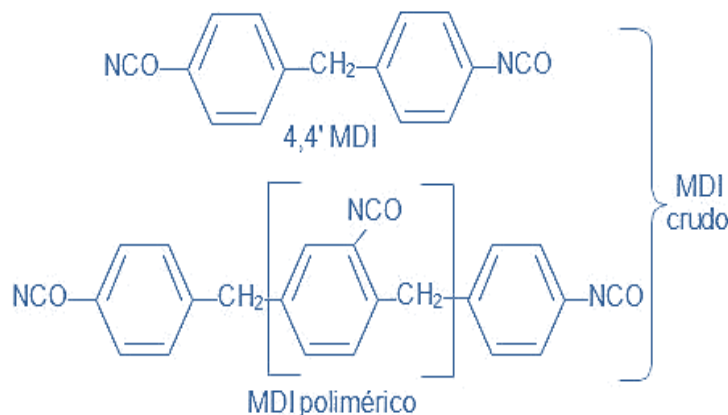
Estos compuestos llevan a cabo reacciones que son características del grupo hidroxilo, como esterificación, oxidación, deshidratación, desplazamiento y adición, siendo las dos primeras las más importantes en el campo de los polímeros, pues son usadas para obtener diferentes clases de materiales, entre los que se encuentran los poliuretanos.

2.4.2. Isocianatos

Los Isocianatos son compuestos que se obtienen industrialmente a través de la fosgenación (reacción con el grupo fosgeno: COCl_2) de aminas primarias. Su grupo funcional ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), el cual es de elevada reactividad dado el gran contenido de insaturaciones. Estos compuestos poseen en su estructura uno o dos grupos funcionales; reaccionan con aminas, amidas y ácidos carboxílicos para formar urea y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos.

Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los más comunes son TDI, MDI, HDI, NDI e IPDI; el Metilén Difenil Diisocianato (MDI), usado en este proyecto, es un sólido blanco o ligeramente amarillento a temperatura ambiente y funde a temperaturas entre 40 y 45°C ⁹. En el mercado se presentan diversas mezclas de MDI. Una es la mezcla del isómero 4,4' y un diisocianato con mayor cantidad de anillos, el cual es llamado diisocianato crudo.

Figura 6. Composición MDI crudo.



⁹ ANAYA, J. M. C., GÓMEZ, K. J. N. (2012). Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas interpenetradas (IPNs) a partir de polioliol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca y estireno.

2.4.3. Selección de Polioles

Para aumentar el segmento rígido de los poliuretanos termoplásticos se recurre en ocasiones al suministro de un segundo poliol que extienda la cadena y fortalezca la estructura del material. La característica principal de este poliol reforzante debe ser un bajo peso molecular y una alta densidad de hidroxilos en la molécula que permita la unión corta entre uretanos, densifique la conformación interna del poliuretano y aumente su rigidez¹⁰.

Las propiedades térmicas y mecánicas de los poliuretanos se ven afectadas si la reacción de polimerización es iniciada con polioles de altos pesos moleculares y posteriormente se adiciona polioles pequeños¹¹. La naturaleza de los polioles influye en las propiedades finales del poliuretano. En este proyecto se usó aceite de ricino y glicerol puro como poliol inicial y no como extensor de cadena.

2.4.4. Aceite de Higuierilla (*castor oil*)

El aceite de higuierilla, también conocido como aceite de ricino o *castor oil*, es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta de higuierilla (*Ricinus communis*) que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales. Es un líquido viscoso con alta gravedad específica, que lo distingue de otros aceites; es soluble en solventes orgánicos y es relativamente menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

El ácido ricinoléico (ricinoleína) forma aproximadamente el 89.5% del aceite de higuierilla, Tabla 1, siendo este último uno de los pocos glicéridos naturales casi puros; el 10.5% restante incluye ácidos grasos no hidroxilados. Cerca del 70% del aceite está en forma de triglicérido y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos.

El ácido ricinoléico contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12, como se observa en la Figura 7. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuierilla imparte características no polares a los polímeros de uretano, dándoles a éstos flexibilidad y buena resistencia al agua. Sin embargo una desventaja del uso de aceite de higuierilla es el bajo número de hidroxilo (Aprox 2.7), lo cual origina materiales con bajo módulo, baja velocidad de curado de los grupos hidroxilo

¹⁰ BAGDI, K., MOLNÁR, K., Sajo, I., & PUKÁNSZKY, B. (2011). Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. *Express Polymer Letters*, 5, 417-427.

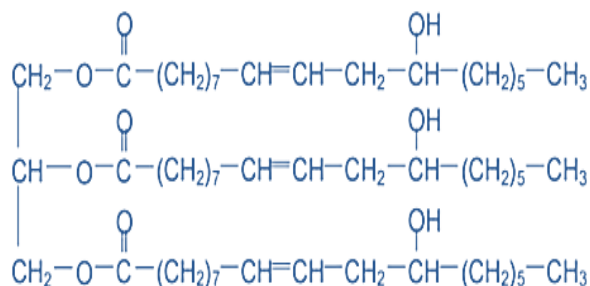
¹¹ GAO, Z., PENG, J., ZHONG, T., SUN, J., WANG, X., & Yue, C. (2012). Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2068-2075.

secundarios y una estructura irregular que conlleva una baja resistencia a la tensión¹².

Tabla 1. Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera

Ácido	Porcentaje
Ricinoléico	89.5
Linoléico	4.2
Oléico	3.0
Palmítico	1.0
Esteárico	1.0
Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosanóico	0.3
Linolénico	0.3

Figura 7. Molécula del triglicérido del ácido ricinoleico



El aceite de ricino posee cadenas carbonadas largas que reaccionan con el diisocianato resultando en un poliuretano flexible. Las cadenas largas del aceite de ricino que reaccionan con el diisocianato resulta en una estructura polimérica con baja resistencia térmica y bajo módulo elástico¹³.

2.4.5. Glicerol

El glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilos. Es una molécula de bajo peso molecular que tiene una funcionalidad elevada en relación con su tamaño, dada por los grupos hidroxilos presentes en cada carbono de la molécula. Los poliuretanos sintetizados con glicerol tienen estructuras altamente entrecruzadas con enlaces cercanos, que proporcionan una alta rigidez¹⁴. Debido a que el glicerol

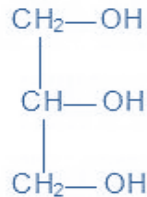
¹² <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/6181/2/119473.pdf>

¹³ OPREA, Stefan. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure. En: Polymer Degradation and Stability, 2010, vol. 95. p. 2396-2404

¹⁴ TAY, Guan Seng et al. Polyurethane composites derived from glycerol and molasses polyols filled with oil palm empty fruit bunches studied by TG and DMA. En: Thermochimica Acta. 2011. no . p. 190-196.

es el subproducto más importante en la industria del biodiesel, su incremento ha incentivado la búsqueda de nuevas alternativas que suplan la cantidad existente de este producto¹⁵.

Figura 8. Estructura del glicerol.

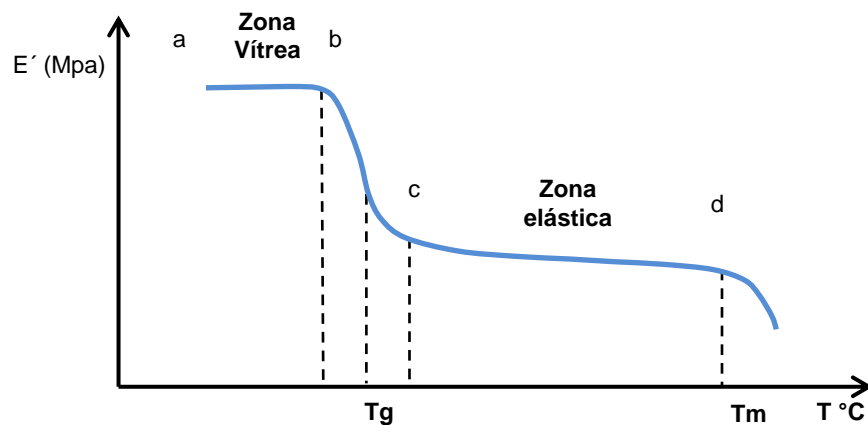


2.4.6. Temperatura de Transición Vítrea (T_g)

En los materiales poliméricos existe una temperatura por debajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo y por encima de ella se comporta como un material elástico, esta temperatura es conocida como temperatura de transición vítrea (T_g). Este concepto aplica para materiales amorfos y semicristalinos; puesto que en materiales con un alto grado de cristanilidad este cambio puede no ser apreciable.

Para efectuar la interpretación molecular de la T_g se considera que a temperaturas muy bajas los átomos que constituyen la cadena polimérica sólo pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas. A medida que se eleva la temperatura de la muestra el movimiento es mayor hasta que al llegar a la T_g es posible que se muevan secciones de la cadena y el material tenga un comportamiento elástico.

Figura 9. Temperatura de transición vítrea



¹⁵ Rahmat, N., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2010). Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 987-1000.

- ◆ Zona AB Las probetas presentan altos valores del módulo de almacenamiento (E') pudiéndose observar que el material se mantiene rígido, que recupera elásticamente casi toda la deformación y llega a romper con pequeños alargamientos, cuando se le somete a fuertes tensiones instantáneas. Las moléculas del polímero quedan inmobilizadas en posiciones fijas en un estado totalmente desordenado y caótico.
- ◆ Zona BC La brusca disminución de E' que se produce en la T_g se interpreta como una consecuencia de la existencia de un umbral energético que debe ser sobrepasado para que los segmentos de las cadenas moleculares puedan girar libremente, superando así barreras potenciales existentes. A bajas temperaturas las macromoléculas se encuentran enrolladas, con muy limitadas posibilidades de movimiento relativo. Por encima de la temperatura de transición vítrea, existe la suficiente energía térmica y el suficiente volumen libre (debido a la dilatación que se produce al aumentar la temperatura) para que los segmentos de las cadenas moleculares puedan rotar con mayor facilidad, permitiendo desplazamientos que se traducen en deformaciones viscoelásticas más de mil veces superiores a las que tienen lugar a baja temperatura.
- ◆ Zona CD Cuando se va incrementando la temperatura, llega un momento en el que se alcanza una temperatura por encima de la cual, el material se hace mucho más elástico y el módulo disminuye varios órdenes de magnitud en un intervalo temperatura de unos 20 °C, para estabilizarse después a temperaturas crecientes (tramo cd), hasta que se produce una caída brusca y se pierde la consistencia a la temperatura de fusión, T_f o T_m (*melting temperature*).¹⁶

2.5. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO - DMA

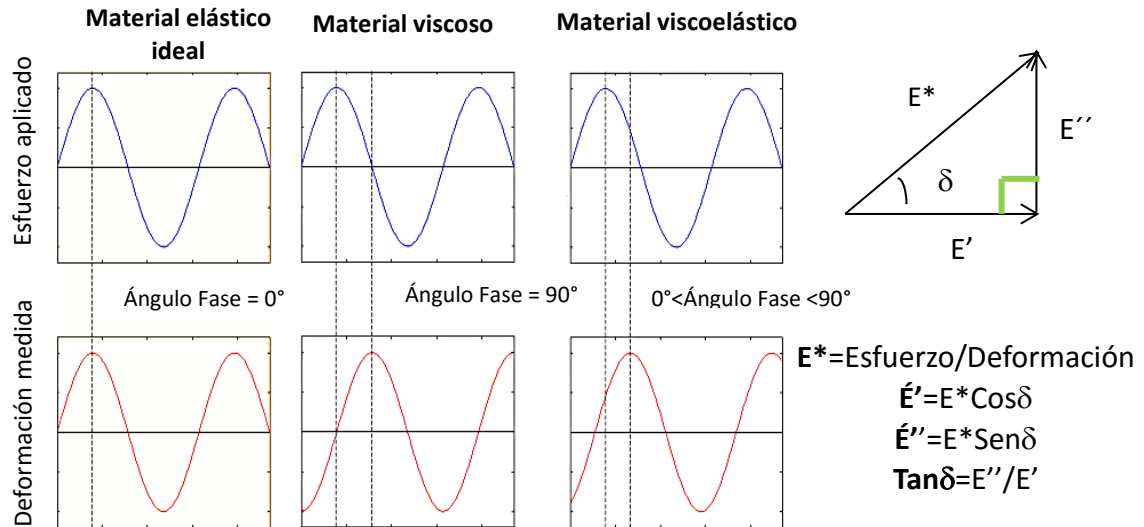
Aquí se revisan ciertos conceptos del análisis DMA y los ensayos. Estos proporcionan bases para establecer criterios de diseño.

Dynamic Mechanical Analysis, DMA (Análisis Mecano-dinámico) es una técnica utilizada para medir las propiedades mecánicas de una amplia gama de materiales. El DMA mide las propiedades visco elásticas realizando pruebas oscilatorias transientes o dinámicas. Los ensayos transientes incluyen ensayos de fluencia y de relajación de esfuerzos.

¹⁶ González, Juan Alberto. Efecto del contenido de fibra de vidrio sobre las propiedades mecánicas en probetas de polibutilentereftalato (PBT) reforzado. Trabajo de grado Ingeniería Industrial. Cartagena. Universidad Politécnica de Cartagena. 2013. 120p.

El más común de los ensayos es el Ensayo Dinámico oscilatorio, donde un esfuerzo sinusoidal es aplicado al material y una deformación sinusoidal es medida. También es medida la diferencia de fase, δ entre las dos curvas sinusoides. El retraso de fase será de cero grados para materiales puramente elásticos y noventa grados para materiales puramente viscosos. Los polímeros exhiben una diferencia de fase intermedia.

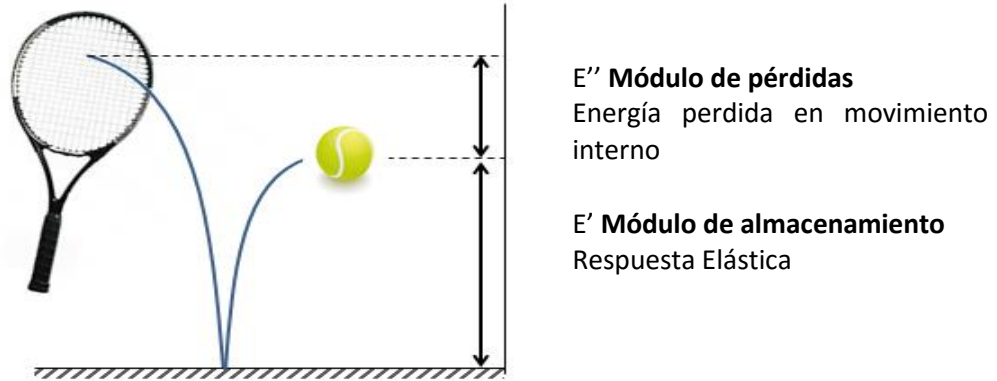
Figura 10. Gráficas de esfuerzo / deformación.



En el Ensayo de Fluencia, un esfuerzo es aplicado a la muestra y se mantiene constante mientras una deformación es medida en el tiempo. Después de un tiempo el esfuerzo es retirado y la recuperación es medida. En el Ensayo de Relajación de esfuerzos, una deformación es aplicada a la muestra y se mantiene constante, la degradación del esfuerzo en el tiempo es medida. Ambos ensayos son utilizados para evaluar la naturaleza visco elástica de los materiales.

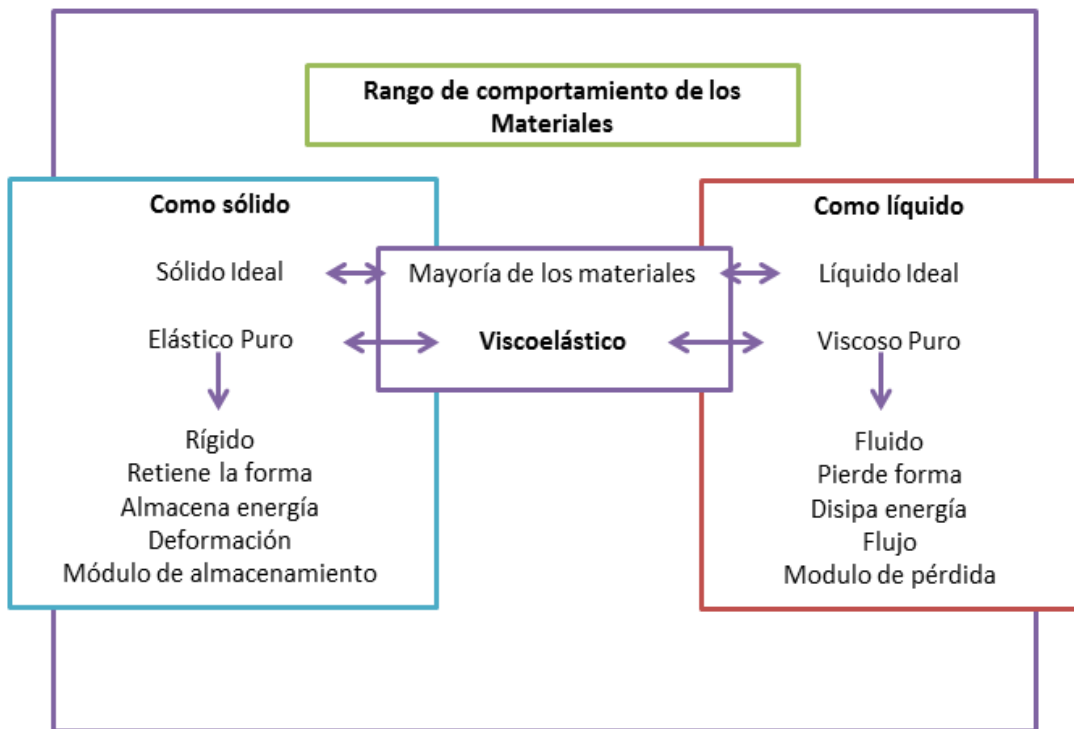
El módulo de almacenamiento (E') es el componente elástico y se relaciona con la rigidez de las muestras. El módulo de pérdidas (E'') es el componente viscoso y se relaciona con la habilidad de la muestra para disipar energía mecánica a través de movimiento molecular. La tangente de la diferencia de fase, $\tan \delta$, es otro parámetro común que brinda información sobre la relación entre el componente elástico y el viscoso. Estos parámetros pueden ser calculados en función del tiempo, la temperatura, la frecuencia o la amplitud dependiendo de la aplicación. La relación entre el módulo de pérdidas y el módulo elástico se muestra en la Figura 11.

Figura 11. Relación Módulo de pérdidas y de almacenamiento.



En la Figura 12 se sintetiza el comportamiento de los materiales, así al tener materiales altamente viscoelásticos, una caracterización por medio de un análisis mecano-dinámico DMA es por lo tanto la manera más adecuada para la caracterización de un polímero, además permite analizar el material dinámicamente lo que no se tiene con los ensayos convencionales.

Figura 12. Comportamiento de los materiales

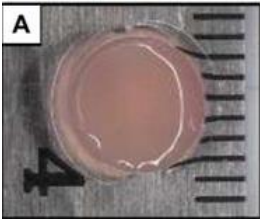


2.6. ANTECEDENTES

En la literatura se pueden encontrar estudios de síntesis de poliuretanos con glicerol y aceite de ricino. Se destacan trabajos con residuos agrícolas, celulosa modificada; también con arcillas y nanopartículas, dispersiones acuosas de poliuretano, elastómeros de poliuretanos con aceite de ricino modificado, elastómeros reforzados con vidrio y adhesivos.

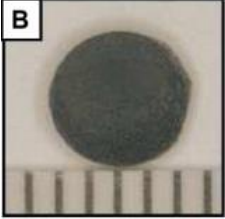
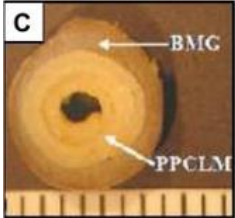
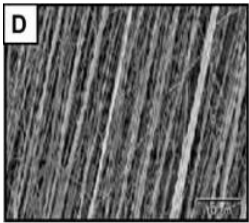
En el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander GIP, se han desarrollado trabajos de investigación similares que buscan sintetizar poliuretanos para diversas aplicaciones industriales usando polioles renovables que aporten a la agroindustria del país. A nivel mundial, algunos de los biomateriales seleccionados para la reparación de disco intervertebral¹⁷ se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Biomateriales utilizados en la reparación de disco intervertebral.

Material	Descripción	Composición
	Fotoentrecruzado de hidrogeles de carboximetilcelulosa para la encapsulación de células de núcleo pulposo (NP).	La carboximetilcelulosa (CMC), un derivado soluble en agua de la celulosa, se modifica con grupos funcionales de fotoentrecruzado para producir hidrogeles en diferentes concentraciones de macrómero. Las células de núcleo pulposo bovina encapsulados en estos hidrogeles pueden ser viables con valores para el módulo elástico que van desde $1,07 \pm 0,06$ a $4,29 \pm 1,25$ kPa. ¹⁸
	Adhesivo de fibrina genipina de anillo fibroso (AF).	Un hidrogel inyectable de adhesivo de fibrina genipina se ha evaluado para reparar grandes defectos de degeneración de discos intervertebrales caudales en un

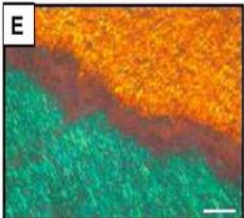
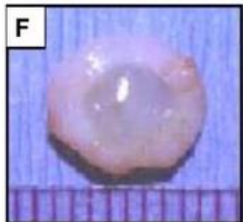
¹⁷ ZHOU, Zhiyu, et al. Shock Absorbing Function Study on Denucleated Intervertebral Disc with or without Hydrogel Injection through Static and Dynamic Biomechanical Tests In Vitro. *BioMed research international*, 2014, vol. 2014. Article ID 461724, 7 pages.

¹⁸ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19505596>

Material	Descripción	Composición
		<p>bovino. Puede exhibir un comportamiento de biocompatibilidad similar a la fibrina sola, pero degradándose lentamente¹⁹.</p>
	<p>Escalonada bifásica de láminas concéntricas de PPCLM rodeada por un anillo de BMG desmineralizada</p>	<p>Se utiliza un modelo bifásico de escalonamiento elástico para simular tanto el anillo fibroso (AF) interior y exterior. La fase interna se compone de un biomaterial elástico basado en poli (policaprolactona triol malato) (PPCLM), orientado en hojas concéntricas y sembrado con condrocitos, para imitar la lámina estructurada cartílago. La fase exterior se compone de gelatina matriz ósea desmineralizada (BMG) derivado de fémur de conejo, que imita el alto contenido de colágeno de tipo I en AF²⁰</p>
	<p>Micrografía electrónica de barrido del escalonamiento de nanofibras de poliuretano policarbonato para el reemplazo AF</p>	<p>El policarbonato poliuretano (PU) electro-hilado de nanofibras escalonado diseñado para su uso en el crecimiento de un tejido de ingeniería en el anillo fibroso (AF) de disco intervertebral. Este polímero tiene carácter biocompatible, biodegradable y reproducible. Además, puede sintetizarse con la adición de moléculas que pueden mejorar la unión celular. Es posible utilizar electrogrado en este</p>

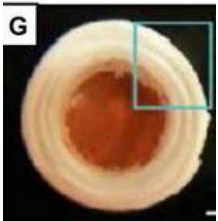
¹⁹ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4409328/>

²⁰ <http://www.ors.org/Transactions/54/1484.pdf>

Material	Descripción	Composición
		polímero y fabricar fibras alineadas, que imitan la naturaleza alineada del anillo fibroso, proporcionando así un escalonamiento apropiado para apoyar el crecimiento del tejido ²¹
	Micrografía de luz polarizada de un andamiaje de nanofibras PCL electrogiradas orientado en bicapas opuestas (p30/30) sembradas con células madre mesenquimales, para elaborar colágeno intralaminar alineados que recapitulan la orientación de la fibra bruta del AF original. Escala: 200 mm.	Los laminados de nanofibras anisotrópicos sembrados con células madre mesenquimales. Estos escalados dirigen el depósito de una arquitectura multi-lamelar organizada (matriz extracelular rica en colágeno que imita el ángulo usado) y lograron la paridad mecánica con tejido nativo después de 10 semanas de cultivo in vitro ²² .
	Disco equivalente de compuesto puro realizado de células NP encapsuladas en un hidrogel de alginato rodeado por un poli reforzado (ácido glicólico) de malla sembrada con células AF	El compuesto diseñado con tejido intervertebral se ensambla en forma de disco cilíndrico compuesto de una capa exterior de permeable PGA sembrada con células de anillos fibrosos, con un núcleo interior de anillos pulposos sembradas con gel de alginato. La histología revela la formación de tejido progresiva con diferencias morfológicas distintas en la formación de tejido en las regiones

²¹ YEGANEHI, Masoud. *Characterization of a Biodegradable Electrospun Polyurethane Nanofiber Scaffold Suitable for Annulus Fibrosus Tissue Engineering*. Tesis Doctoral. University of Toronto. 2009.

²² <http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n12/abs/nmat2558.html>

Material	Descripción	Composición
		sembradas con anillo fibroso y células de núcleo pulposo ²³ .
	<p>Estructura angular en forma de disco constituida a partir de nanofibras PCL orientadas a $+30^{\circ}/-30^{\circ}$ para imitar el AF con un núcleo de hidrogel de agarosa para servir como un análogo NP. Escala: 1 mm.</p>	<p>El Electrogirado permite la fabricación de matrices altamente alineadas de nanofibras poliméricas, cuya escala y arquitectura imita la organización natural de muchos tejidos blandos reforzados con fibras, tales como músculo, tendón, el menisco de la rodilla, y el AF. Utilizando un escalamiento electrogirado se desarrolló un tejido multicapas ingenieril que replica la arquitectura de multiescala de un AF que se unió con un biocompatible hidrogel para el NP, surgiendo una estructura angular de disco compuesto (DAPS)²⁴.</p>
<p>Siglas: BMG, bone matrix gelatin; PPCLM, poly(polycaprolactone triol malate); NP núcleo pulposo; AF anillo fibroso.</p>		

²³ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205006186>

²⁴ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3421837/>

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se expone la forma como se realizaron los materiales. Se inicia con los requerimientos de diseño basados en el disco intervertebral humano. Se detalla el montaje realizado en el laboratorio y el protocolo de síntesis para la construcción de los materiales y luego se muestran las etapas y actividades realizadas mediante los diagramas de bloques y de flujo. Se muestran las opciones para el material y finalmente se explican los ensayos a realizar para la caracterización mediante el análisis dinámico – mecánico.

3.1. DESPLIEGUE DE LA FUNCIÓN DE CALIDAD - QFD

Teniendo en cuenta los objetivos de este trabajo, se establecen a continuación los requerimientos de diseño para lograr un material que tenga un comportamiento semejante al del disco intervertebral humano.

- ◆ Viscoelástico
- ◆ Graduado funcionalmente
- ◆ Con capas diferentemente orientadas
- ◆ Con capacidad de disipar de energía bajo ciclos de carga
- ◆ Soporte carga combinada (compresión y flexión)
- ◆ Con capacidad de absorber energía sin deformación permanente

Como el material se desea utilizar a nivel industrial se adicionan los requerimientos:

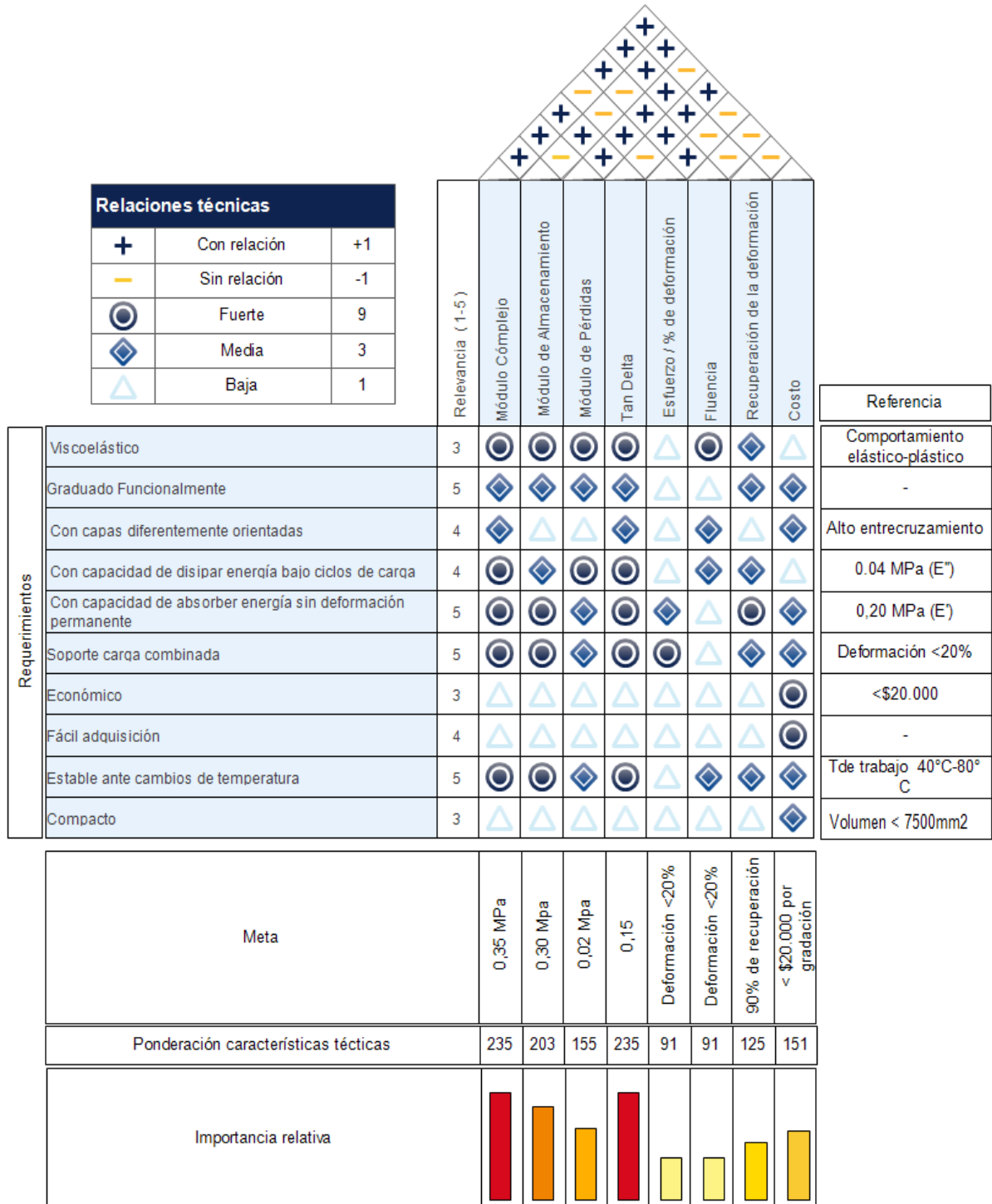
- ◆ Económico
- ◆ Fácil adquisición
- ◆ Estable ante cambios de temperatura
- ◆ Compacto

La Figura 13 es una matriz que despliega la función de calidad (*Quality Function Deployment – QFD*), que permite correlacionar los requerimientos de diseño con las características técnicas, generándose así los criterios prioritarios durante el proceso. Los signos positivos y negativos en la parte superior relacionan entre si las características técnicas; un valor positivo significa que al cambiar la característica la otra cambia y un valor negativo indica que al cambiar la característica la otra no cambia notoriamente.

Los símbolos círculo, rombo y triángulo, valorados en 9, 3 y 1 respectivamente, indican cuanta relación tiene un requerimiento con cada característica técnica; es decir, si el requerimiento está altamente relacionado con la característica técnica se colocará el símbolo círculo, si la relación es media el símbolo rombo y si es baja un triángulo. Cada requerimiento tiene una prioridad de 1 a 5 asignada; de esta manera al tener la relación de cada requerimiento con la característica técnica, al

final se multiplica para cada característica técnica el valor de cada símbolo con el valor de la prioridad generando así una ponderación de cada característica técnica.

Figura 13. Matriz de Calidad



De la matriz de calidad, se concluye que las características técnicas más relevantes en el proceso son el módulo complejo (con un valor meta de 0,35 MPa) y un factor de amortiguamiento $\text{Tan}\delta$ (Con un valor meta de 0,16), seguidamente el módulo de almacenamiento (Con un valor meta de 0,30 Mpa) y un módulo de pérdidas (Con un valor meta de 0,02 MPa) como los criterios prioritarios para el material.

3.2. DIAGRAMAS DE BLOQUES Y DE FLUJO

Esquemáticamente el proceso para el desarrollo y caracterización del polímero basado en la biomímica del disco intervertebral, se desarrolló en cinco (5) etapas: se inicia con el pretratamiento de los reactivos, seguidamente se realiza la síntesis, se obtienen varios poliuretanos y luego estos se emplean para obtener otro poliuretano graduado, que por último es caracterizado. En la Figura 14 se muestra el diagrama de bloques que señala cómo se relacionan estas etapas.

Figura 14. Diagrama de Bloques



En cada etapa se realizó de forma general lo siguiente:

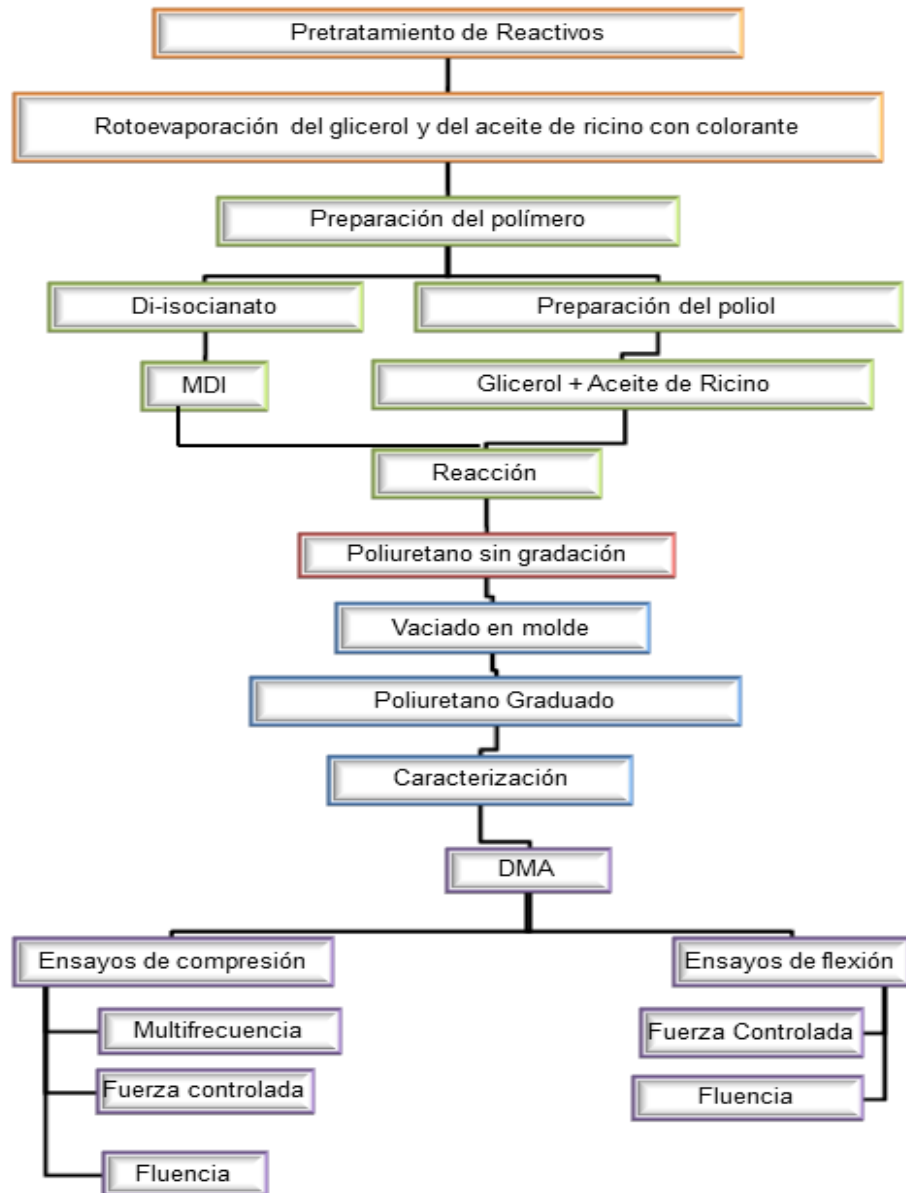
- 1. Pretratamiento de reactivos:** Los reactivos empleados son el glicerol, el aceite de ricino (*Castor Oil* – CO) y el diisocianato MDI. Se adiciona colorante al aceite de ricino antes de rotoevaporar. El glicerol y el aceite de ricino se rotoevaporan por separado durante 40 minutos para así eliminar el contenido de humedad de estos.
- 2. Reacción:** Polimerización, mediante la cual se obtendrán los diferentes poliuretanos. El polioliol inicial compuesto por el glicerol y el aceite de ricino se colocan en el reactor donde luego se agrega el MDI a la mezcla y se extrae el aire que haya entrado con ayuda de una bomba de vacío.
- 3. Obtención de Poliuretanos:** Los materiales elegidos para hacer la gradación son diversos poliuretanos obtenidos al variar las proporciones en el polioliol.
- 4. Gradación:** Con el fin de obtener un material graduado funcionalmente se utiliza un agitador mecánico que hace girar un molde, donde se hace el vaciado, a este se le van agregando los diversos poliuretanos obtenidos y se va constituyendo el material por capas, desde el exterior al interior. El material de cada síntesis se vierte en estado líquido al molde, mientras se sintetiza el siguiente material, el anterior comienza a solidificarse; pero al no haber curado reacciona con el siguiente vaciado, obteniendo al final un material graduado

que es curado en un horno a 120°C por 10 min, y posteriormente se le deja reposar a temperatura ambiente durante mínimo 15 días antes de realizar la caracterización.

5. Caracterización: Se realiza un Análisis Dinamo-Mecánico (DMA) para la caracterización de materiales poliméricos, estos ensayos son a compresión y flexión.

En la Figura15 se realiza el diagrama de flujo del proceso.

Figura 15. Diagrama de Flujo



3.3. PROTOCOLO DE SÍNTESIS Y MONTAJE UTILIZADO

Se plantea como material un poliuretano graduado funcionalmente por capas de forma radial; para esto se realizarán dos gradaciones cambiando los grados de entrecruzamiento en las cadenas del polímero. Inicialmente se explica el protocolo de síntesis empleado en este proyecto para obtener poliuretano y con esta síntesis se consiguen diferentes poliuretanos que se emplearían en las gradaciones.

Para la síntesis, de los poliuretanos requeridos, se trabajó con una relación molar NCO/OH de 1:1. Como reactivos se utilizaron aceite de ricino y glicerol, para el polioli, y di-isocianato MDI crudo. Con el fin de obtener un amplio espectro de poliuretanos con estos reactivos, se realizan variaciones en las relaciones molares del polioli, constituido por el aceite de ricino y el glicerol, variando las proporciones en estos como se expresa en la Figura 16.

Figura 16. Relaciones de Polioli

$$\%OH \text{ aceite de ricino} + \%OH \text{ glicerol} = 100\% \text{ OH del Polioli}$$

Mezcla 40 – 60. 40% aceite de ricino y 60% glicerol

Mezcla 50 – 50. 50% aceite de ricino y 50% glicerol

Mezcla 60 - 40. 60% aceite de ricino y 40% glicerol

Mezcla 70 - 30. 70% aceite de ricino y 30% glicerol

Mezcla 85 - 15. 85% aceite de ricino y 15% glicerol

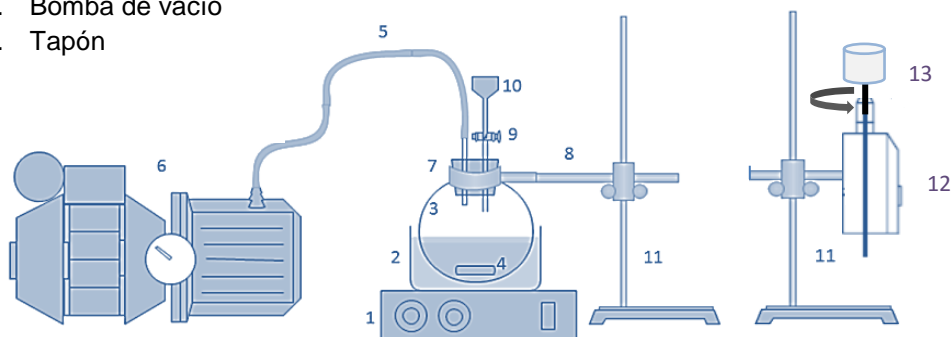
Mezcla 100. 100% aceite de ricino y 0% glicerol

3.3.1. Montaje para la síntesis (Polimerización)

Para efectos de la polimerización y construcción del material que se llevó a cabo fue necesario usar el montaje de la Figura 17.

Figura 17. Montaje realizado para la polimerización y construcción del material

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. Plancha de calentamiento | 8. Pinza |
| 2. Baño de aceite | 9. Llave de paso |
| 3. Reactor | 10. Embudo |
| 4. Agitador magnético | 11. Soporte universal |
| 5. Manguera | 12. Agitador Mecánico |
| 6. Bomba de vacío | 13. Molde para vaciado |
| 7. Tapón | |



A continuación se explica brevemente como se utilizó cada parte del montaje:

- 1. Plancha de calentamiento:** Calienta los reactivos a 80°C durante el precalentamiento y magnéticamente mueve el agitador durante la reacción.
- 2. Baño de aceite:** Transmite el calor de la plancha de calentamiento al reactor.
- 3. Reactor:** Envase donde se lleva a cabo la reacción.
- 4. Agitador magnético:** Permite revolver la mezcla durante la reacción.
- 5. Manguera:** Conectada a la bomba facilita el vacío en el reactor.
- 6. Bomba de vacío:** Permite el vacío en el reactor durante la reacción.
- 7. Tapón:** Cierra el reactor para facilitar el vacío.
- 8. Pinza:** Brinda soporte al reactor para mantenerlo en el baño.
- 9. Llave de paso:** Permite el ingreso controlado de reactivos a la reacción
- 10. Embudo:** Sirve como contenedor para los reactivos que se adicionaran después de iniciada la reacción.
- 11. Soporte universal:** Sirve como base para hacer los montajes.
- 12. Agitador mecánico:** Hace rotar el molde permitiendo que las capas se mantengan adheridas a las paredes.
- 13. Molde para vaciado:** Molde en forma de cilindro donde se construye el material por capas en anillos concéntricos, que luego es llevado a un horno a 120°C.

3.3.2. Protocolo de síntesis

Se llevó a cabo el siguiente protocolo de síntesis para los múltiples poliuretanos que posteriormente constituirán el material graduado. Seguidamente se detallan los pasos realizados y las condiciones de trabajo:

- 1. Pretratamiento de reactivos:** Al aceite de ricino se le adiciona azul a la grasa (17,5 mg / 100 mL CO) y se agita manualmente hasta disolver todo el pigmento en polvo. Luego el Aceite de Ricino con pigmento y el Glicerol (cada uno por individual) se secan en un rotoevaporador durante 40 min., a una velocidad de agitación de 80 rpm, y una presión de vacío de 80 mBar. Se guardan en un desecador y de ser necesario se repite la rotoevaporación cada 3 semanas. Se utilizó un rotoevaporador conectado a una bomba de vacío, equipo Hei-VAP Series Rotary Evaporators de Heidolph.

Figura 18. Rotoevaporador Heidolph utilizado



- 2. Reacción o Síntesis:** Se realiza en el reactor, al cual se le adicionan los reactivos iniciales según las relaciones de polioli. Debido a la manipulación de los reactivos, altamente higroscópicos, es necesario realizar un secado al polioli antes durante 20 min en la plancha de calentamiento con agitación a 1000 rpm y calentamiento a 80°C. Todo con una Presión de vacío de 600-650 mmHg. Se agrega el diisocianato a través del embudo (inicio de reacción), se mantiene la agitación a 1000 rpm y la presión de vacío de 600-650 mmHg. La reacción demora 2 minutos aproximadamente y una vez finalizada se desconecta la bomba de vacío y se retira del baño de aceite al reactor (simultáneamente), se retira el tapón del reactor y se vierte el material rápidamente en el molde. El detalle de los cálculos para la síntesis de cada material no graduado se puede ver en el **Anexo A**.

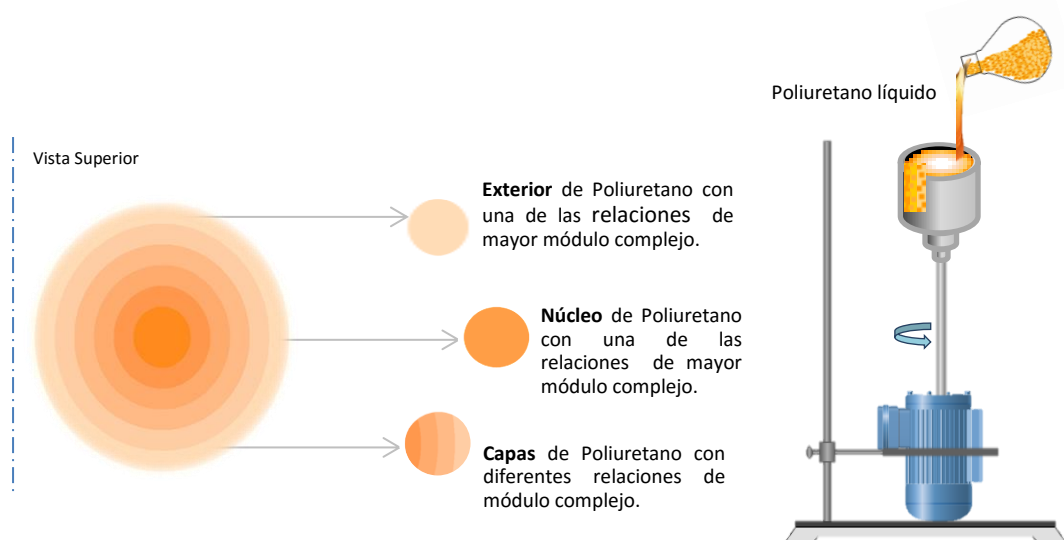
3. **Curado:** Previamente se tiene el horno calentado a 120°C, para que terminada la reacción y el material se haya vaciado en el molde, se lleve durante 10 min al horno para el curado. Se inspecciona visualmente el material sintetizado en busca de burbujas que puedan ser concentradores de esfuerzos, de no encontrar, se procede a cortar y adecuar las probetas para la caracterización físico-mecánica.

3.4. DISTRIBUCIONES RADIALES PARA EL MATERIAL CON GRADACIÓN

Para realizar las gradaciones se plantea un proceso basado en la preparación de materiales metálicos con función gradiente; el proceso metalúrgico referido es un proceso de fusión, consistente en un sinterizado en una colada centrifuga, en el proceso partículas de diferente tamaño se ingresan a una colada que se encuentra en rotación. En el caso del poliuretano las partículas son los segmentos de uretano duros y la colada serían los segmentos de polioli suave.

Teniendo en cuenta la biomímica del disco intervertebral, en su configuración el centro y la capa exterior del anillo fibroso tienen un alto módulo complejo. A partir del espectro disponible se diseñan los dos (2) tipos de distribución para las capas radiales concéntricas del material graduado, generándose así las gradaciones, una con poliuretanos ordenados ascendentemente del centro al exterior según el valor de su módulo complejo, y otra ordenada descendentemente; dejando en el centro y exterior, alternadamente, los dos materiales que posean un mayor módulo complejo. En la Figura 19 se muestra el molde empleado para realizar las gradaciones y un prototipo para el respectivo material.

Figura 19. Prototipo y molde en rotación para la gradación



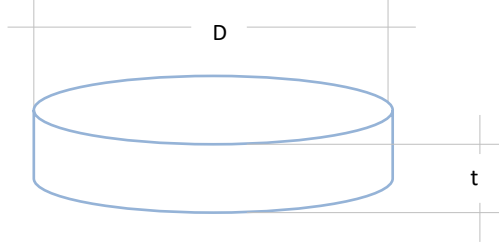
3.5. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

De acuerdo a las especificaciones de diseño del equipo de ensayos DMA Q800, los parámetros dimensionales de las probetas deben encontrarse en rangos establecidos.

Para los ensayos de compresión:

- ◆ Disco con diámetro $D=40$ mm y espesor máximo de $t=10$ mm

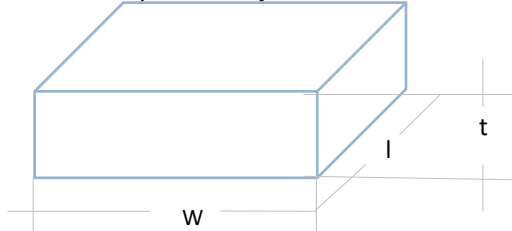
Figura 20. Probeta para ensayos a Compresión



Para los ensayos de flexión:

- ◆ Lámina de largo $l=17.5$ mm - Ancho $w= 15$ mm máx. y espesor $t=5$ mm.

Figura 21. Probeta para ensayos a Flexión



3.6. ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA)

Por medio de este análisis se realiza un estudio de las propiedades viscoelásticas de los materiales. Se determinan los módulos de almacenamiento, de pérdida, complejo y $\tan \delta$ a diferentes temperaturas y esfuerzos periódicos. De igual forma el porcentaje de deformación para cada uno de los materiales bajo esfuerzo. El equipo con que se llevó a cabo fue el TA Instruments DMA Q800, cuyas principales características están la Tabla 3 y en la Figura 22 se puede observar una foto del equipo y los módulos utilizados para los ensayos a compresión y flexión.

Tabla 3. Características principales del equipo DMA Q800 TA

Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de la Fuerza	0,00001N
Resolución de la Deformación	1 nm
Rango del Módulo	$10^3 - 3 \times 10^{12}$ Pa
Precisión del Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad $\text{Tan}\delta$	0,0001
Resolución $\text{Tan}\delta$	0,00001
Rango de frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de Deformación dinámica	± 0.5 a $10000 \mu\text{m}$
Rango de Temperatura	-150 a 600°C
Rata de Calentamiento	0,1 a $20^\circ\text{C}/\text{min}$
Rata de Enfriamiento	0,1 a $20^\circ\text{C}/\text{min}$
Estabilidad Isotérmica	$\pm 0,1^\circ\text{C}$

Figura 22. Equipo utilizado para realizar el análisis dinamo-mecánico.



a) Equipo TA Instruments
DMA Q800



b) Ensayo a compresión
Clamp Compression



c) Ensayo a flexión
*Clamp Dual/Single
Cantilever*

3.6.1. Ensayos de compresión

Se realizaron tres ensayos diferentes a compresión:

- ◆ **Multifrecuencia (Temperatura variable):** Se coloca la muestra en la mordaza a temperatura ambiente, se cierra el equipo e inicia un calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 40°C. Se mantiene durante 5 min la temperatura constante a 40°C para garantizar la homogeneidad de temperatura en la muestra y luego se calienta a una rampa de 5°C/min hasta los 200°C. Se aplica una carga de 10N a frecuencia de 1 Hz y amplitud de 10µm.
- ◆ **Ensayo de Fluencia:** Se coloca la muestra en la mordaza a temperatura ambiente, se cierra el equipo e inicia el calentamiento. Se mantiene durante 1 min la temperatura constante a 40°C para garantizar la homogeneidad de temperatura en la muestra y luego se aplica la carga. Durante el ensayo un esfuerzo es aplicado a la muestra y la deformación resultante es medida por un periodo de tiempo, el esfuerzo es llevado a cero y la recuperación de la deformación es medida como función del tiempo. La carga se aplica durante 15 min, posteriormente se retira la carga por 6 min. El ciclo de carga y descarga se realiza 3 veces.
- ◆ **Fuerza Controlada:** Se coloca la muestra en la mordaza a temperatura ambiente, se cierra el equipo e inicia el calentamiento. Se mantiene durante 5 min la temperatura constante a 40°C para garantizar la homogeneidad de temperatura en la muestra. Se aplica una carga de 1N/min hasta a 18N.

3.6.2. Ensayos de Flexión

Se realizaron dos ensayos de flexión:

- ◆ **Fuerza Controlada:** Se coloca la muestra en la mordaza a temperatura ambiente, se cierra el equipo e inicia el calentamiento. Se mantiene durante 5 min la temperatura constante a 40°C para garantizar la homogeneidad de temperatura en la muestra. Se aplica una carga de 1N/min hasta a 18N.
- ◆ **Ensayo de Fluencia:** Se coloca la muestra en la mordaza a temperatura ambiente, se cierra el equipo e inicia el calentamiento. Se mantiene durante 1 min la temperatura constante a 40°C para garantizar la homogeneidad de temperatura en la muestra y luego se aplica la carga. La carga se aplica durante 15 min, posteriormente se retira la carga por 6 min. El ciclo de carga y descarga se realiza 3 veces.

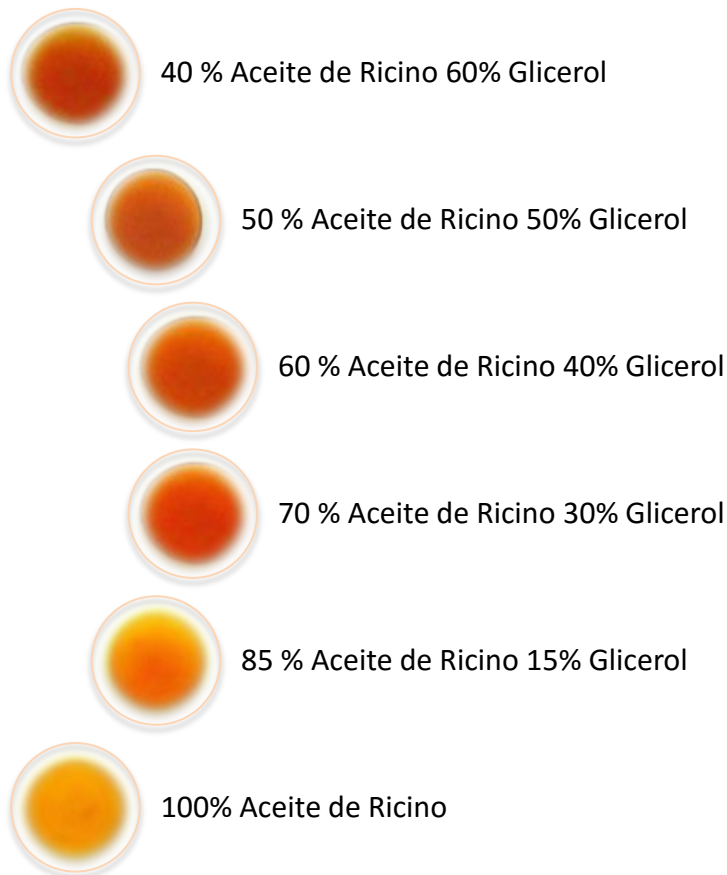
4. PRUEBAS Y RESULTADOS

En éste capítulo se muestran los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en los materiales para su caracterización. En la primera parte se muestra cómo se construyeron los materiales graduados a partir de las pruebas realizadas a las probetas de los materiales individuales basados en los resultados del módulo complejo. Luego se detallan los resultados de las pruebas realizadas a compresión y flexión de los materiales graduados.

4.1. CONSTRUCCIÓN DE MATERIALES SIN GRADACIÓN

El aceite de ricino y el glicerol se adicionaron en el reactor luego de su pretratamiento (rotoevaporación y precalentamiento), según las proporciones deseadas para cada relación. Se hicieron diversas relaciones en la búsqueda de tener un diferente abanico de propiedades en la gradación. A partir de las diferentes relaciones de polioliol, se obtuvieron elastómeros en una amplia gama de resistencias mecánicas.

Figura 23. Probetas de las diferentes relaciones de polioliol



Fotos reales de los materiales

4.1.1. Ensayos de Compresión Multifrecuencia

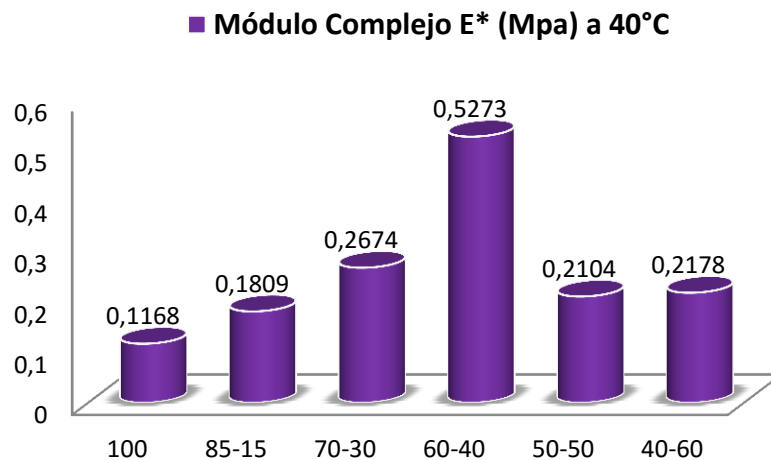
Durante el desarrollo de este proyecto, el análisis dinámico mecánico fue realizado a las probetas 15 días después de la síntesis, dando lugar a la finalización del curado en el material. Como resultado del análisis se presentan los resultados a continuación.

En la etapa inicial de este trabajo se analizaron los cambios de E^* (Módulo Complejo), E' (Módulo de almacenamiento) y E'' (Módulo de pérdidas). La determinación de los módulos para los materiales ensayados fue realizada mediante el modo de ensayo *multifrecuencia*, manteniendo la frecuencia constante a 1Hz y con una rampa de temperatura entre los 40°C hasta los 200°C.

- ◆ Modo de deformación: Compresión (*Clamp Compression*).
- ◆ Amplitud de la deformación: 10 μ m
- ◆ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ◆ Rango de temperaturas: 40 – 200 °C.
- ◆ Pendiente de la rampa de temperatura: 5 °C/min.
- ◆ Frecuencia: 1 Hz.

Módulo complejo, E^* de las diferentes probetas:

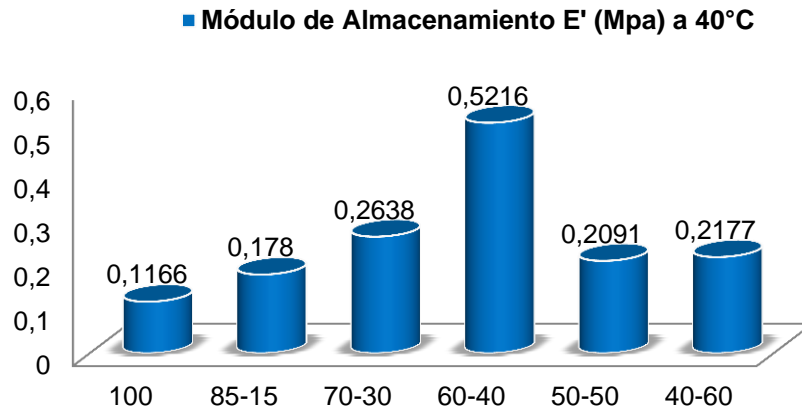
Figura 24. Módulo Complejo E^* a 40°C



Nota: Los valores en la gráfica presentan una desviación estándar de $\pm 0,05$

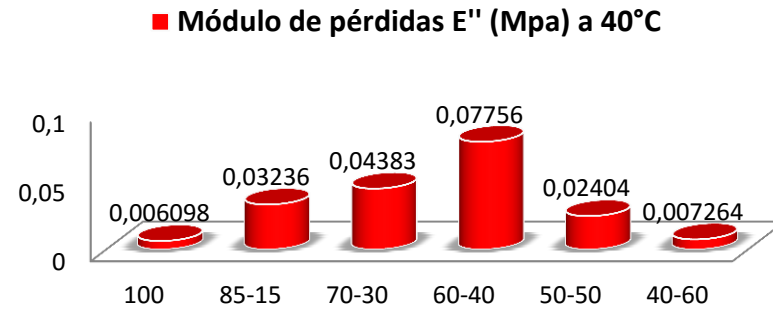
El módulo complejo (E^*) está constituido por un componente elástico y otro viscoso. E' , el módulo de almacenamiento, es el componente elástico y se relaciona con la rigidez de las muestras. E'' , el módulo de pérdidas, es el componente viscoso y se relaciona con la habilidad de la muestra para disipar energía mecánica a través de movimiento molecular.

Figura 25. Módulo de Almacenamiento E' a 40°C



Nota: Los valores en la gráfica presentan una desviación estándar de $\pm 0,05$

Figura 26. Módulo de Pérdidas E'' a 40°C



Nota: Los valores en la gráfica presentan una desviación estándar de $\pm 0,05$

El módulo complejo (E^*) puede ser calculado de la siguiente manera:

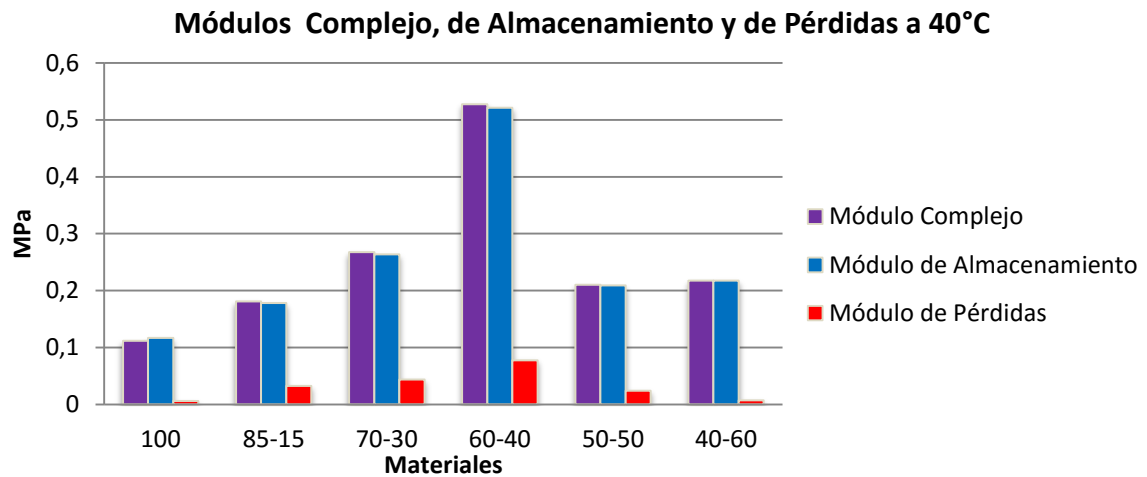
$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

El porcentaje elástico del módulo complejo para cada una de las muestras es del 99% aproximadamente, y se evidencia al mirar comparativamente los valores de cada módulo como lo presenta la Figura 27, se seleccionaron los dos materiales con mayor módulo complejo de carácter elástico.

El porcentaje elástico se determinó de la siguiente manera:

$$\frac{E' * 100}{E^*}$$

Figura 27. Comparativo entre los módulos Complejo, de Almacenamiento y de Pérdidas para los materiales.



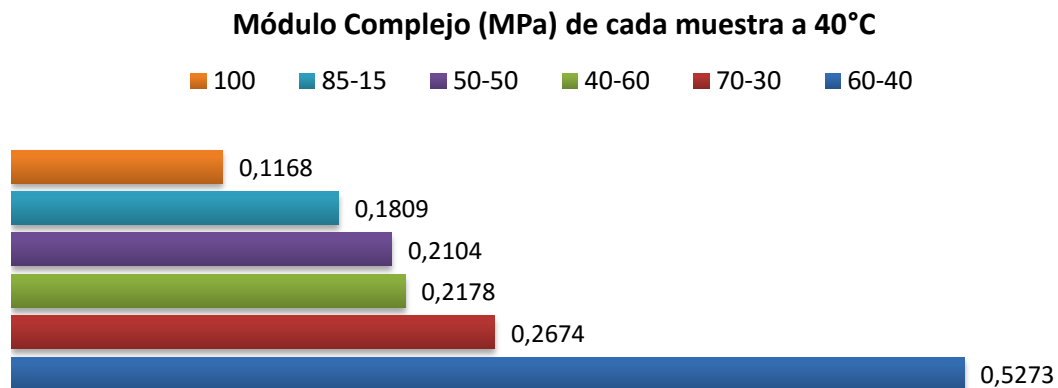
4.1.2. Gradación del material

Se generaron dos distribuciones teniendo como criterio el módulo complejo; con base en que el comportamiento de los materiales constituyentes es principalmente elástico, el módulo complejo es empleado como criterio a la hora de generar la organización de las distribuciones.

En el caso de las cargas a compresión axial el núcleo soporta el 75% de la carga y el anillo fibroso el 25%, por lo cual se requiere que el centro tenga el mayor módulo de almacenamiento y bajo módulo de pérdidas.

El anillo fibroso contiene al núcleo, cuando se presentan sobrecargas abruptas este inicia una oscilación en su tamaño para amortiguar y preservar la integridad del disco, de esta forma entonces el exterior debe tener un alto módulo de almacenamiento y bajo módulo de pérdidas.

Figura 28. Muestras en orden ascendente según su módulo complejo a 40°C



Se tomaron los dos mayores valores del módulo complejo, los cuales se colocarían en el centro o en el exterior para generar dos distribuciones.

Para la primera distribución se dejó la relación 70-30 en el centro y el resto de materiales se organizaron de forma ascendente hacia el exterior, excluyendo a la relación 60-40 del ordenamiento, la cual se dejó para la capa exterior.

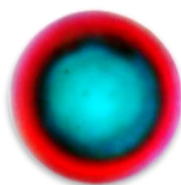
Para la segunda distribución se dejó la relación 60-40 en el centro y el resto de materiales se organizaron de forma descendente hacia el exterior, excluyendo a la relación 70-30 del ordenamiento, la cual se dejó para la capa exterior.

Las distribuciones para las probetas graduadas expresadas en la Tabla 4 se muestran en la Figura 29. Los colores de las probetas son resultado de la adición de colorantes al aceite de ricino en el pretratamiento de reactivos y fueron empleados solo con el fin de dar una visualización de la gradación.

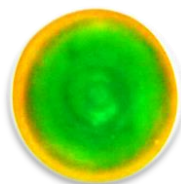
Tabla 4. Distribución radial de las muestras en los materiales realizados.

Ubicación	Distribución 1: FGM 70 – 30	Distribución 2: FGM 60 – 40
Centro (capa 1)	70-30	60-40
Capa 2	100	40-60
Capa 3	85-15	50-50
Capa 4	50-50	85-15
Capa 5	40-60	100
Exterior (capa 6)	60-40	70-30

Figura 29. Probetas Graduadas



Probeta Graduada FGM 70-30



Probeta Graduada FGM 60-40

Fotos reales de las gradaciones realizadas

Se realizaron dos (2) probetas funcionalmente graduadas, FGM 70-30 y FGM 60-40, donde sus nombres indican la relación de la mezcla que tienen en su interior.

4.2. ENSAYOS DE COMPRESIÓN MULTIFRECUENCIA

En esta etapa se analizaron los cambios de E^* (Módulo Complejo), E' (Módulo de almacenamiento) y E'' (Módulo de pérdidas) para las gradaciones FGM 70-30 y FGM 60-40. La determinación de los módulos para el material ensayado fue realizada mediante el modo de ensayo *multifrecuencia*, manteniendo los mismos parámetros explicados en la sección 4.1.1. A continuación se muestran los resultados de cada uno de los ensayos realizados a compresión.

4.2.1. Módulo complejo

Para estudiar como varía el módulo complejo se presenta la gráfica resultante de la propiedad Figura 30 y la Tabla 5 con el valor de este desde 40°C hasta 180°C, cada 20°C.

Figura 30. Módulo Complejo de FGM 70-30 y FGM 60-40

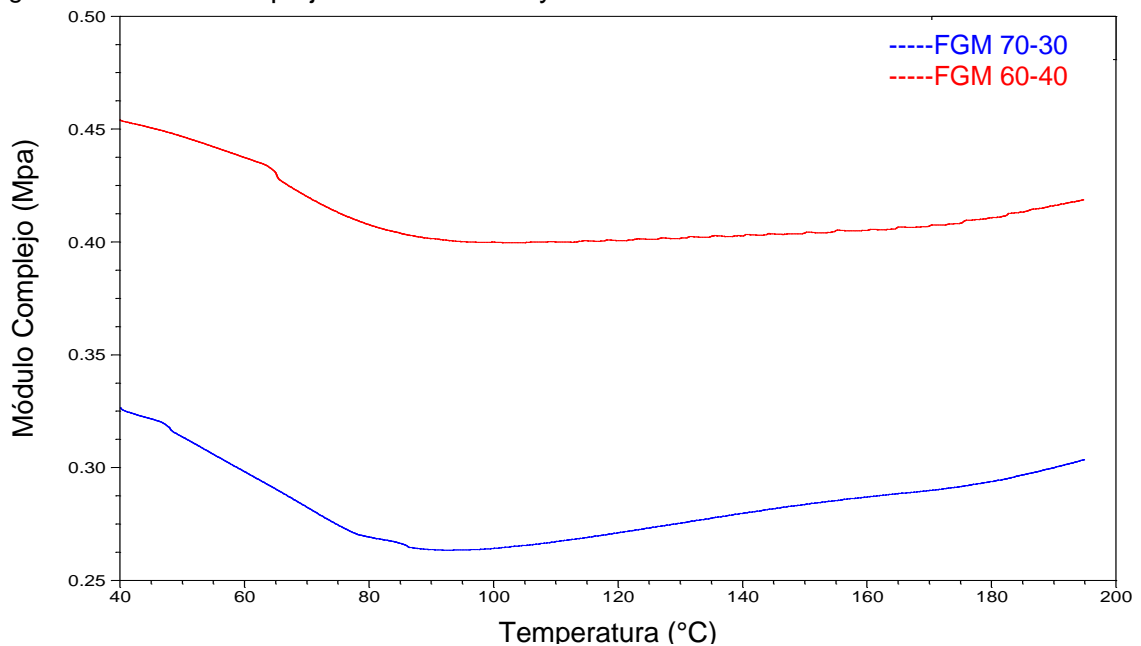


Tabla 5. Módulo Complejo (Complex Modulus) para las muestras graduadas a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	FGM 70-30 MPa	FGM 60-40 MPa
40	0,3249	0,4541
60	0,2981	0,4374
80	0,2692	0,4076
100	0,2642	0,3999
120	0,2712	0,4006
140	0,2798	0,4028
160	0,287	0,4052
180	0,2939	0,4107

En la Figura 30 y la Tabla 5 para cada una de los materiales, la curva Módulo Complejo vs. Temperatura, exhibe una disminución en el módulo complejo conforme se incrementa la temperatura. La muestra FGM 60-40 tiene el módulo complejo más alto entre 0,4541 Mpa a 40°C y 0,4076 Mpa a 80°C. La muestra FGM 70-30 exhibe el mismo comportamiento con un valor del módulo de 0,3249 Mpa a 40°C y 0,2692 Mpa a 80°C. En el caso del **FGM 70-30**, aumentó el valor del módulo complejo, como mínimo en un 49% (Caso 40-60) y aún más al compararle con las probetas individuales; con la probeta 70-30, sin gradación, el valor del módulo aumento en un 20%. Para el **FGM 60-40**, aumentó el valor del módulo complejo, como mínimo en un 70% (Caso 70-30) y aún más al compararle con las probetas individuales.

El material 60-40 tiene un mayor valor a 40°C que todos los materiales, pero su valor decae al aumentar la temperatura llegando a ser inferior a los 70°C que la probeta FGM 60-40 y a los 110°C que la probeta FGM 70-30. De hecho su valor decae hasta un 51% a los 135°C. En los materiales FGM 70-30 y FGM 60-40 el valor del módulo decae con la temperatura máximo 19% al llegar a los 95°C para FGM70-30 y máximo 12% al llegar a los 105°C para FGM 60-40 (ver **Anexo B**).

4.2.2. Módulo de almacenamiento

Para estudiar como varía el módulo de almacenamiento se presenta la gráfica resultante de la propiedad Figura 31 y la Tabla 6 con el valor de este desde 40°C hasta 180°C, cada 20°C.

Figura 31. Módulo de Almacenamiento de FGM 70-30 y FGM 60-40

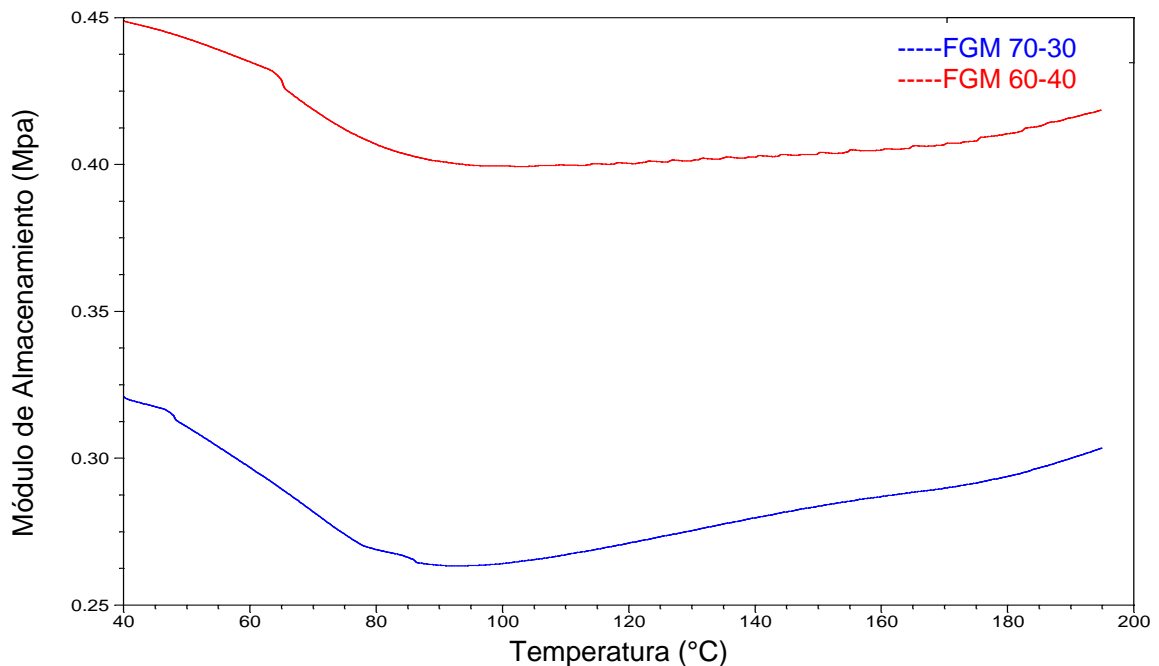


Tabla 6. Módulo de almacenamiento (Storage Modulus) para las muestras graduadas a diferentes temperaturas

Temperatura °C	FGM 70-30 Mpa	FGM 60-40 Mpa
40	0,3198	0,449
60	0,2968	0,4349
80	0,2689	0,4068
100	0,2642	0,3996
120	0,2711	0,4004
140	0,2798	0,4025
160	0,287	0,405
180	0,2938	0,4105

En la Figura 31 y la Tabla 6 para cada una de las muestras, la curva Módulo de almacenamiento vs. Temperatura, exhibe una disminución en el módulo de almacenamiento conforme se incrementa la temperatura. La muestra FGM 60-40 tiene el módulo de almacenamiento más alto entre 0,4541Mpa a 40°C y 0,4076Mpa a 80°C. La muestra FGM 70-30 exhibe el mismo comportamiento con un valor del módulo de 0,3249Mpa a 40°C y 0,2692Mpa a 80°C.

4.2.3. Módulo de pérdidas

Para estudiar como varía el módulo de pérdidas se presenta la gráfica resultante de la propiedad Figura 32 y la Tabla 7 con el valor de este desde 40°C hasta 180°C, cada 20°C.

Figura 32. Módulo de pérdidas de FGM 70-30 y FGM 60-40

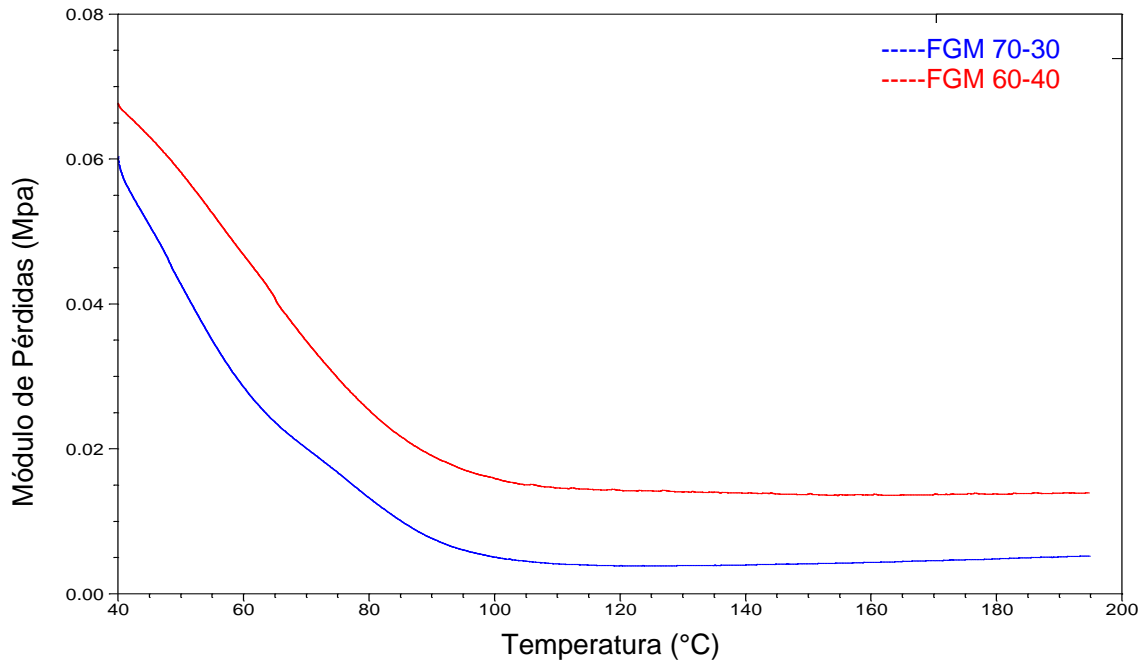


Tabla 7. Módulo de pérdidas (Loss Modulus), para las muestras graduadas a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	FGM 70-30 Mpa.	FGM 60-40 Mpa.
40	0,05698	0,06763
60	0,02847	0,04671
80	0,01321	0,0253
100	0,005058	0,01592
120	0,003879	0,01427
140	0,003976	0,01387
160	0,00434	0,01367
180	0,004826	0,01377

En la Figura 32 y en la Tabla 7, es evidente la tendencia a la disminución en el módulo de pérdidas con la temperatura en ambas muestras, la muestra FGM 70-30 tiene el menor módulo de pérdidas, 0,05698 MPa, entre las dos muestras en el lapso temperatura estudiado. Luego de los 100°C, para las muestras, el módulo de pérdidas es más estable.

4.2.4. $\text{Tan}\delta$ (Factor de amortiguamiento)

Para estudiar como varía el factor $\text{Tan}\delta$ se presenta la gráfica resultante de la propiedad Figura 33 y la Tabla 8 con el valor de este desde 40°C hasta 180°C, cada 20°C.

Figura 33. $\text{Tan}\delta$ de FGM 70-30 y FGM 60-40

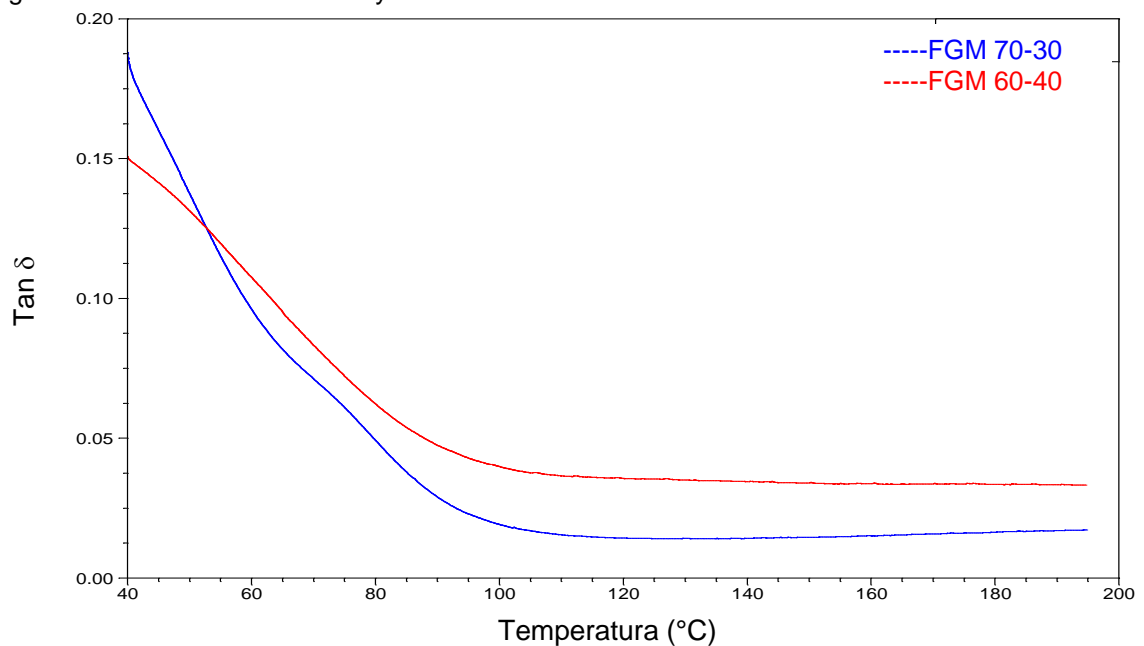


Tabla 8. Tan δ (factor de amortiguamiento) para las muestras graduadas a diferentes temperaturas

Temperatura °C	FGM 70-30	FGM 60-40
40	0,1781	0,1506
60	0,09594	0,1074
80	0,04913	0,06219
100	0,01915	0,03984
120	0,01431	0,03564
140	0,01421	0,03446
160	0,01513	0,03375
180	0,01642	0,03355

De acuerdo a la Figura 33 y en la Tabla 8, el Tan δ toma valores al inicio de 0,1781 para FGM 70-30 y 0,1506 para FGM 60-40 siendo estos sus valores máximos, posteriormente se estabilizan alrededor de 0,01 para FGM 70-30 y 0,03 para FGM 60-40. Hay una clara disminución en los valores para el factor de amortiguación en ambas probetas hasta llegar a los 90°C luego de lo cual se estabilizan los valores.

4.3. ENSAYOS DE COMPRESIÓN FUERZA CONTROLADA

En esta etapa se analizaron los cambios en la deformación bajo carga estática. La determinación del porcentaje de deformación para las gradaciones fue realizada mediante el modo de ensayo *fuerza controlada*, manteniendo la temperatura constante a 40°C.

- ◆ Modo de deformación: Compresión (Clamp Compression).
- ◆ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ◆ Rango de temperaturas: Isotherma a 40°C
- ◆ Rampa de fuerza: 1N/min

Para estudiar como varía el porcentaje de deformación bajo carga estática se presenta la gráfica resultante de la propiedad Figura 34 y la Tabla 9 con el valor de este desde 1N hasta 17N, cada 1N.

Figura 34. Porcentaje de deformación de FGM 70-30 y FGM 60-40

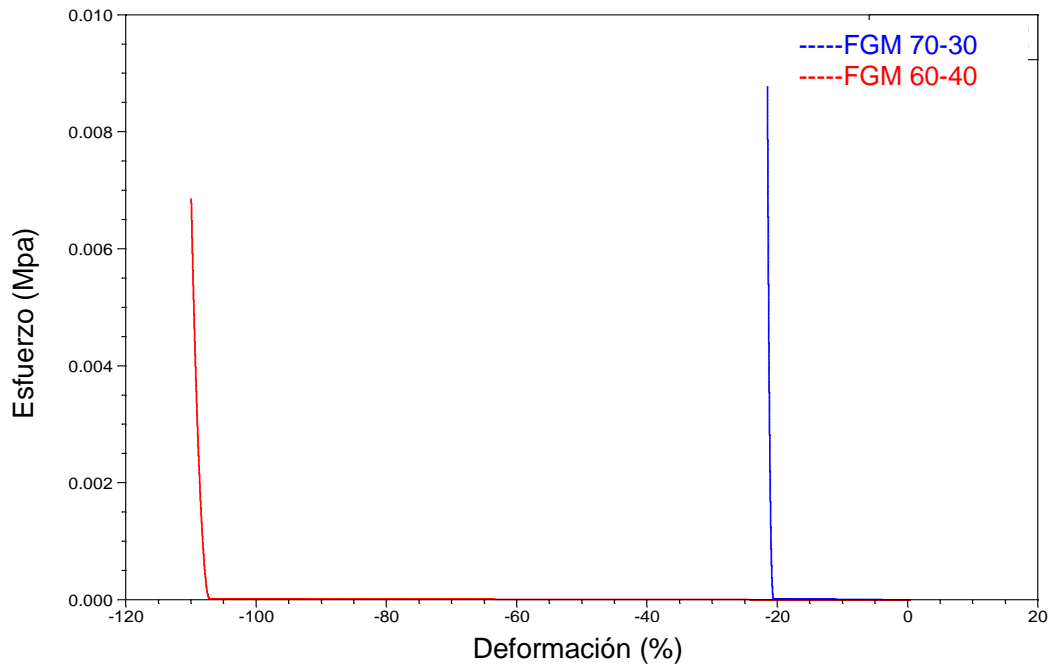


Tabla 9. Porcentaje de deformación bajo carga estática

Esfuerzo (Mpa)	Fuerza (N)	Deformación (%) FGM 70-30	Deformación (%) FGM 60-40
0,0003	1	-20,89	-107,8
0,0006	2	-20,99	-108,1
0,0009	3	-21,06	-108,3
0,0012	4	-21,12	-108,5
0,0015	5	-21,17	-108,7
0,0018	6	-21,21	-108,8
0,0021	7	-21,25	-108,9
0,0024	8	-21,29	-109,1
0,0027	9	-21,32	-109,2
0,0030	10	-21,35	-109,3
0,0033	11	-21,38	-109,4
0,0036	12	-21,4	-109,5
0,0039	13	-21,43	-109,6
0,0042	14	-21,45	-109,7
0,0045	15	-21,47	-109,8
0,0048	16	-21,49	-109,8
0,0050	17	-21,51	-109,9

En el ensayo de fuerza controlada, Figura 34 y Tabla 9, se evidencia como ambas probetas empiezan a tener una deformación progresiva (Creeping) apenas empiezan a soportar carga, así la carga sea mínima, luego de llegar a 1N de carga

el porcentaje de deformación se estabiliza y la deformación es más lenta. Cuando la carga se incrementa de 0 a 18 N a razón de 1N/min la probeta FGM60-40 exhibe un mayor porcentaje de deformación (107.8% a 1N de fuerza) que la probeta FGM 70-30 (20.89% a 1N de fuerza). En la Figura 35 y Figura 36, se visualiza la línea de tendencia exponencial del porcentaje de deformación para cada probeta luego de aplicado 1N.

Figura 35. Línea de tendencia del ensayo a compresión fuerza controlada FGM 70-30

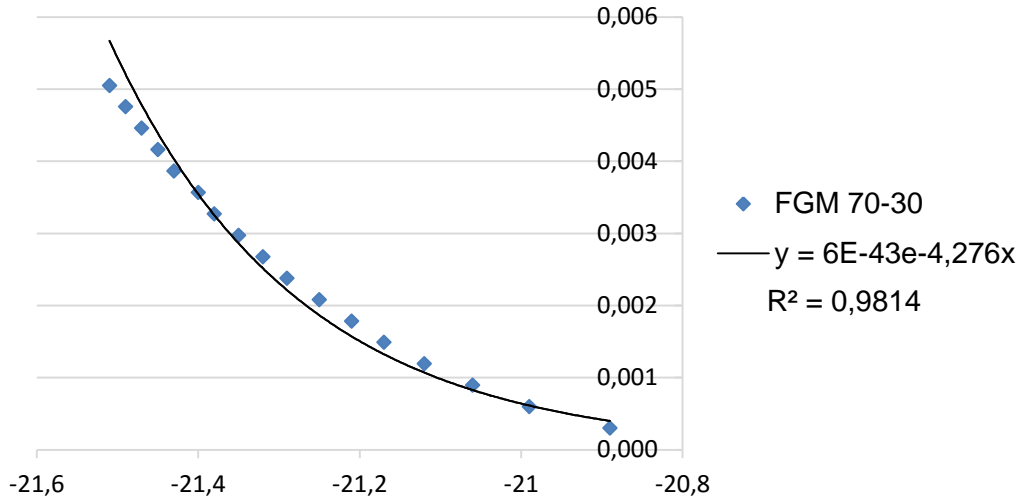
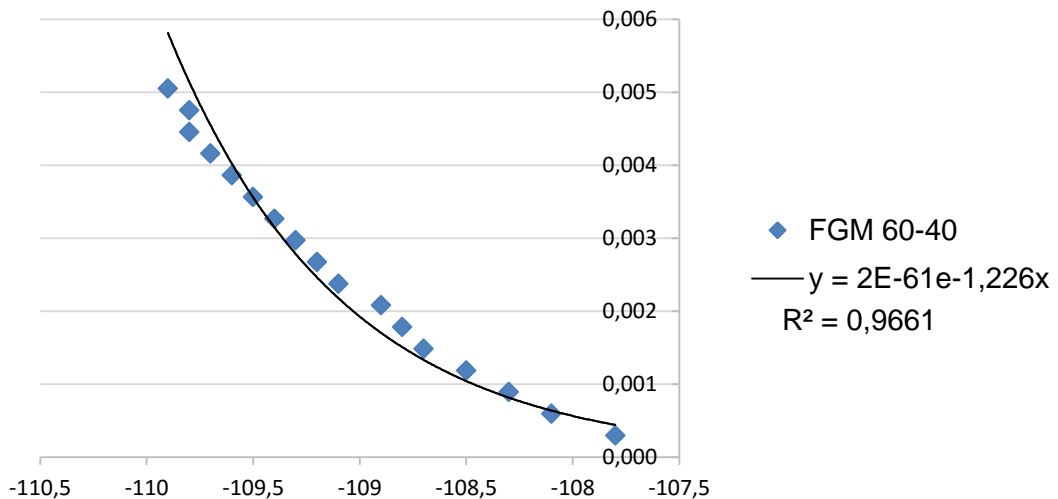


Figura 36. Línea de tendencia del ensayo a compresión fuerza controlada FGM 60-40



En las Figura 35 y Figura 36, se presentaban los coeficientes de correlación R^2 de las curvas; con valores de 0,98 y 0,97 respectivamente, mostrando la gran confiabilidad y la relación del modelo elegido con los resultados del ensayo. Para cada gradación se determina la pendiente al inicio y al final de curva; estas se expresan en la Tabla 10.

Tabla 10. Pendiente de las curvas en las Figuras 35 y Figuras 36

Parte de la curva	FGM 70-30	FGM 60-40
Inicio	-0,002969	-0,00098967
Final	-0,014850	-0,00297000

Las pendientes de FGM 70-30, tanto al inicio como al final de la curva, tienen mayor valor que las pendientes de la FGM 60-40, mostrando mayor deformación para FGM 70-30 luego de alcanzado el equilibrio de la fluencia.

4.4. ENSAYOS DE COMPRESIÓN FLUENCIA (CREEP)

En la etapa siguiente de este trabajo se analizó la fluencia del material. Se registraron los cambios en la deformación bajo una carga aplicada durante un periodo de tiempo. La determinación de la deformación fue realizada mediante el modo de ensayo *Creep*, manteniendo la temperatura constante a 40°C.

- ◆ Modo de deformación: Compresión (Clamp Compression).
- ◆ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ◆ Rango de temperaturas: Isotherma a 40 °C.
- ◆ Tiempo de aplicación de carga: 15 min.
- ◆ Tiempo de recuperación: 6 min
- ◆ Esfuerzo aplicado: 0,052 Mpa
- ◆ Número de ciclos:3

Para estudiar como varía la deformación en ciclos de carga y descarga se presenta la gráfica resultante para esta en la Figura 37, Figura38 y Tabla 11 con los valores representativos de cada ciclo.

Figura 37. Porcentaje de deformación en múltiples ciclos de fluencia de FGM 70-30 y FGM 60-40

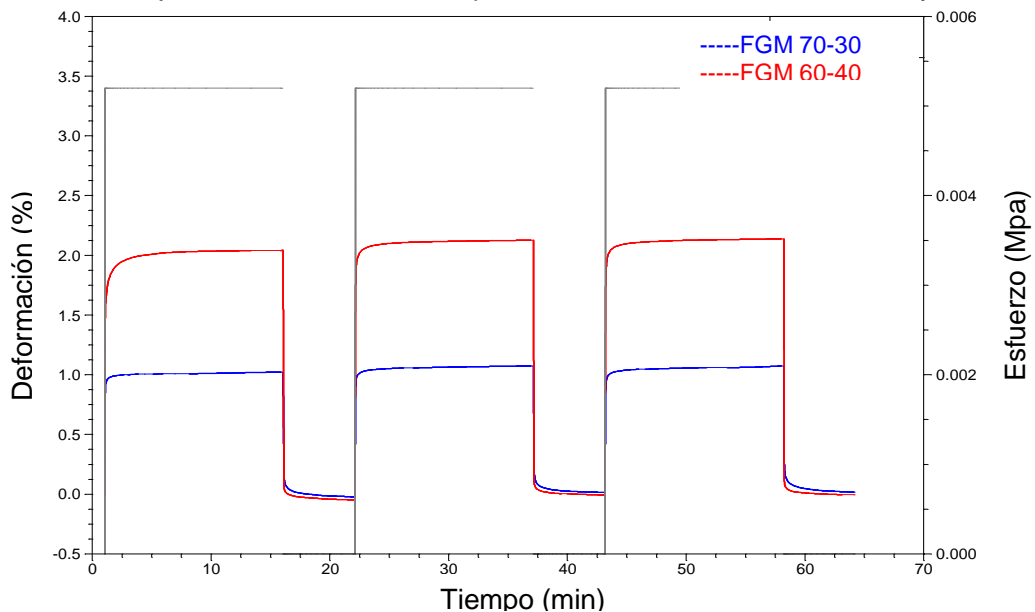
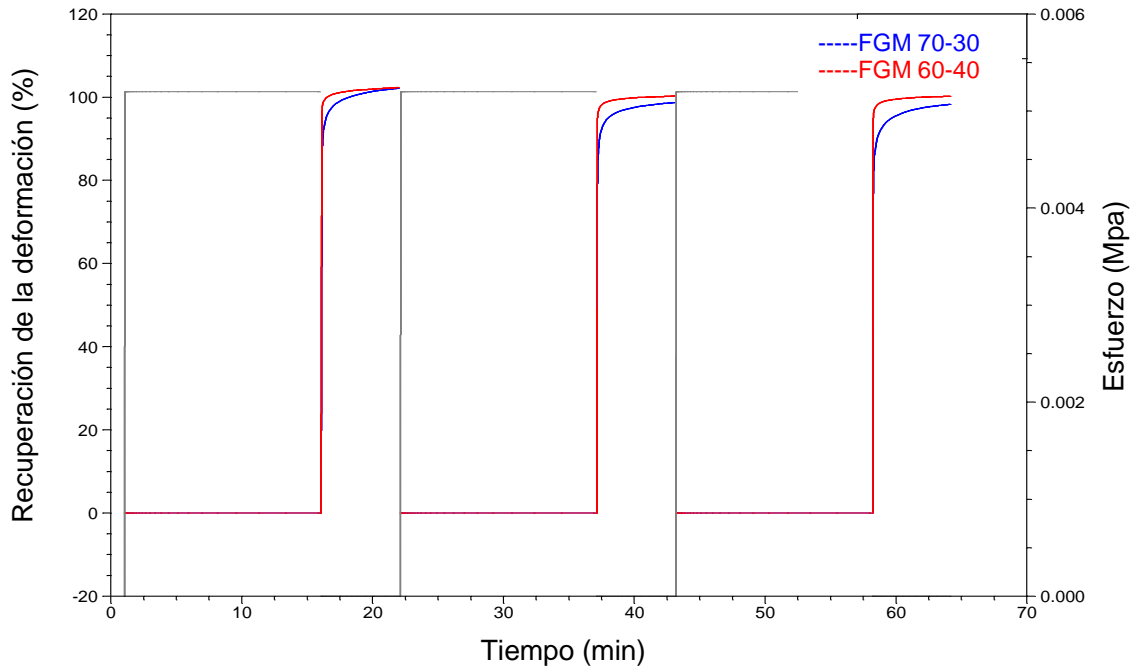


Figura 38. Porcentaje de recuperación de la deformación de FGM 70-30 y FGM 60-40



Se registra el mayor valor del porcentaje de deformación de cada ciclo, el cual se presenta al final de cada ciclo, y el mayor porcentaje de recuperación, que se presenta al final del tiempo de recuperación.

Tabla 11. Porcentajes de deformación y recuperación para las muestras en el ensayo a compresión de fluencia múltiple

Muestra	%Deformación	%Recuperación	Ciclo
FGM 70-30	1,022	102,1	1
	1,073	98,66	2
	1,075	97,44	3
FGM 60-40	2,041	102,3	1
	2,127	100,3	2
	2,137	99,99	3

De la Figura 37, Figura 38 y Tabla 11 se analizan los tres ciclos de carga y descarga, en promedio el porcentaje de la deformación para la muestra FGM 70-30 se registró en 1,06% mientras que para la muestra FGM 60-40 fue de 2,1%. En ambos casos se equilibra la fluencia rápidamente para todos los ciclos.

La respuesta ante la carga en los ciclos para las muestras no fue lineal, no obstante luego del tiempo de recuperación las condiciones y la respuesta para cada ciclo fueron prácticamente iguales a la inicial. El porcentaje de recuperación en promedio para la muestra FGM 70-30 fue de 99,4% y para la muestra

FGM 60-40 fue de 100.9%, el porcentaje de recuperación para cada ciclo no difiere mucho del promedio.

En las siguientes secciones se muestran los resultados de cada uno de los ensayos realizados a flexión.

4.5. ENSAYOS DE FLEXIÓN FUERZA CONTROLADA

En esta etapa se analizaron los cambios en la deformación bajo carga estática. La determinación del porcentaje de deformación para las gradaciones fue realizada mediante el modo de ensayo *fuerza controlada*, manteniendo la temperatura constante a 40°C.

- ◆ Modo de deformación: Flexión (Clamp Single Cantilever).
- ◆ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ◆ Rango de temperaturas: Isotherma a 40°C
- ◆ Rampa de fuerza: 1N/min

Para estudiar como varía el porcentaje de deformación bajo carga estática se presenta la gráfica resultante de la deformación (%), Figura 39 y la Tabla 12 con el valor de este desde 1N hasta 8N, cada 1N.

Figura 39. Ensayo a Flexión Fuerza Controlada de FGM 70-30 y FGM 60-40

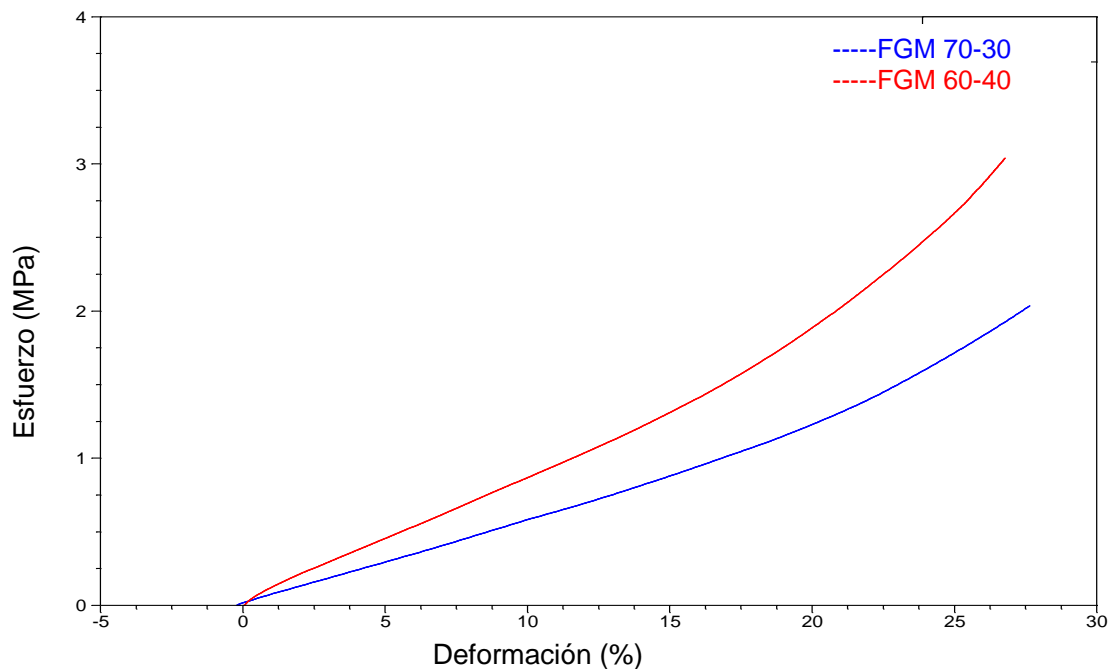


Tabla 12. Porcentaje de deformación bajo carga estática

Fuerza N	FGM 70-30		FGM 60-40	
	Esfuerzo (Mpa)	Deformación (%)	Esfuerzo (Mpa)	Deformación (%)
1	0,3105	5,272	0,3588	3,785
2	0,621	10,68	0,7176	8,168
3	0,9315	15,78	1,076	12,46
4	1,242	20,14	1,435	16,22
5	1,553	23,49	1,794	19,29
6	1,863	26,24	2,153	21,86
7			2,512	24,11
8			2,871	26

En el ensayo de fuerza controlada, Figura 39 y Tabla 12, se evidencia que el comportamiento de la deformación no es lineal debido a que ambas probetas empiezan a tener una deformación progresiva (Creeping) apenas empiezan a soportar carga.

Cuando la carga se incrementa de 0 a 18 N a razón de 1N/min la probeta FGM 70-30 exhibe un mayor porcentaje de deformación (5,27% a 1N de fuerza) que la probeta FGM 60-40 (3,78% a 1N de fuerza), lo cual muestra que en el caso de cargas estáticas a flexión es mejor el comportamiento de la probeta FGM 60-40. Cuando las probetas alcanzan una deformación del 26% el equipo expulsa la muestra, esto ocurre porque no se pueden mantener las condiciones necesarias para operación del ensayo.

4.6. ENSAYOS DE FLEXIÓN FLUENCIA (*CREEP*)

En la etapa siguiente de este trabajo se analizó la fluencia del material a flexión. Se registraron los cambios en la deformación bajo una carga aplicada durante un periodo de tiempo. La determinación de la deformación fue realizada mediante el modo de ensayo *Creep*, manteniendo la temperatura constante a 40°C.

- ◆ Modo de deformación: Flexión (Clamp Single Cantilever).
- ◆ Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- ◆ Rango de temperaturas: Isotherma a 40°C
- ◆ Tiempo de aplicación de carga: 15 min.
- ◆ Tiempo de recuperación: 6 min
- ◆ Esfuerzo aplicado: 1 Mpa
- ◆ Número de ciclos: 3

Para estudiar como varía la deformación en ciclos de carga y descarga se presenta la gráfica resultante para esta en la Figura 40, Figura 41 y la Tabla 13 con los valores representativos de cada ciclo.

Figura 40. Porcentaje de deformación en múltiples ciclos de fluencia de FGM 70-30 y FGM 60-40

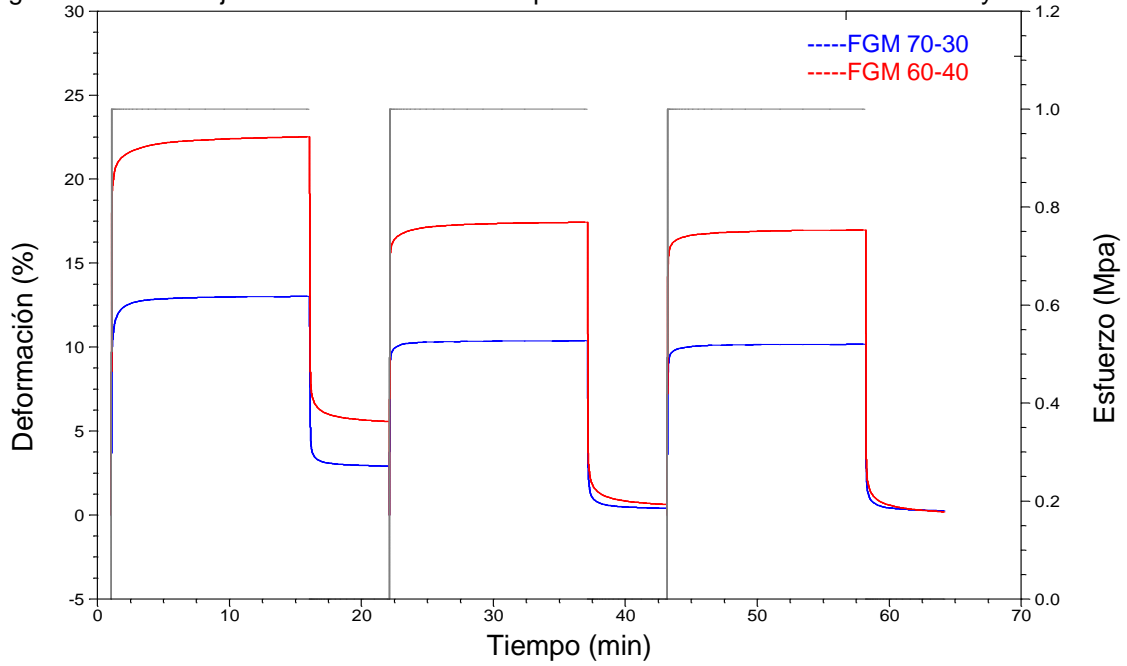
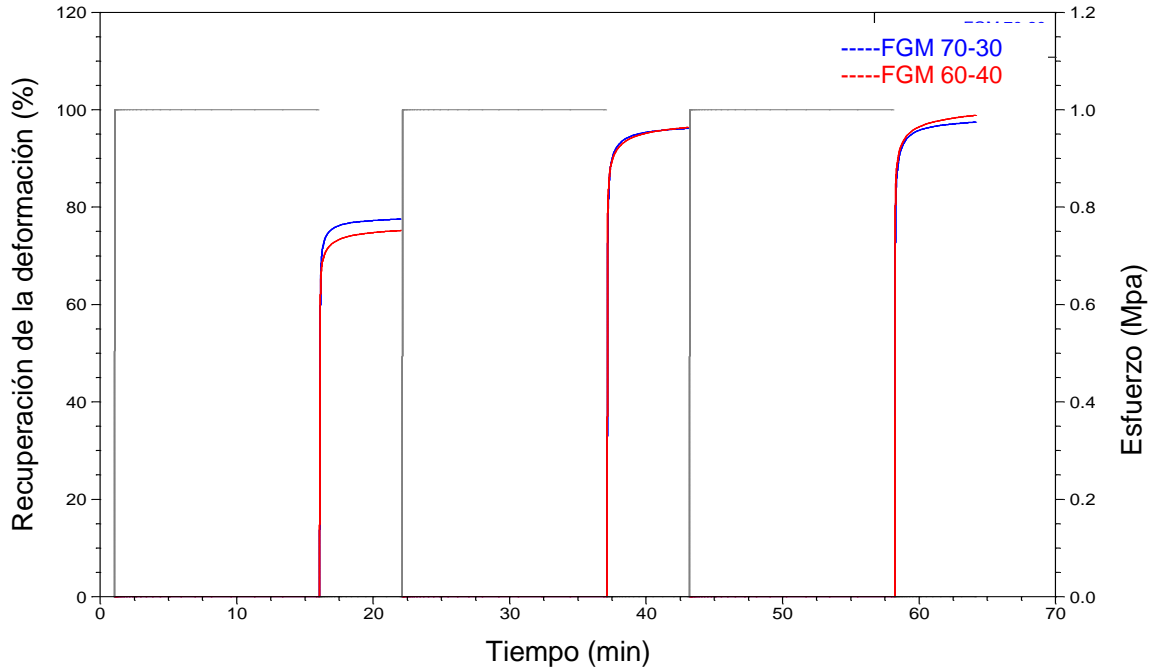


Figura 41. Porcentaje de recuperación de la deformación de FGM 70-30 y FGM 60-40



Se registra el mayor valor del porcentaje de deformación de cada ciclo, el cual se presenta al final de cada uno, y el mayor porcentaje de recuperación, que se presenta al final del tiempo de recuperación.

Tabla 13. Porcentajes de deformación y recuperación para las muestras en el ensayo a flexión de fluencia múltiple.

Muestra	%Deformación	%Recuperación	Ciclo
FGM 70-30	13,01	77,55	1
	10,38	96,18	2
	10,97	93,45	3
FGM 60-40	22,5	75,22	1
	17,44	96,38	2
	16,97	98,79	3

De la Figura 40, Figura 41 y Tabla 13 se analizan los tres ciclos de carga y descarga, en promedio el porcentaje de la deformación para la muestra FGM 70-30 se registró en 11.45% mientras que para la muestra FGM 60-40 fue de 18.97%. La respuesta ante la carga en los ciclos para ambas muestras no fue lineal y luego del tiempo de recuperación las condiciones y la respuesta para cada ciclo fueron diferentes, registrándose cada vez un menor porcentaje de deformación en ambos casos. La disminución en el porcentaje de deformación se atribuye a que las muestras no se han recuperado de la deformación inicial.

El porcentaje de recuperación en promedio para la muestra FGM 70-30 fue de 89,06% y para la muestra FGM 60-40 fue de 90.13%; sin embargo el valor del porcentaje de recuperación difiere mucho en ambas probetas para los ciclos iniciales, registrándose un porcentaje de recuperación de aproximadamente 95% para las probetas. No obstante estos porcentajes de recuperación elevados obedecen a que las probetas requieren mayor tiempo para su recuperación y ya no pueden deformarse más en los siguientes ciclos de carga.

5. ANÁLISIS

En este capítulo se analizan los resultados de las pruebas haciendo énfasis en el cumplimiento de los requerimientos de diseño y los objetivos mostrando las bondades y limitaciones del material. Con el proyecto se buscaba participar activamente en el progreso de la región, mejorando la calidad de vida de la comunidad e impulsando la investigación en la Universidad Industrial de Santander.

Específicamente se buscaba desarrollar la síntesis para la elaboración de un material compuesto graduado funcionalmente; la síntesis fue óptima al no evidenciarse defectos de volumen, que serían característicos de fallas durante la reacción, este resultado es el causante de la mejora en las propiedades de las gradaciones con respecto a sus constituyentes.

Al material sintetizado se le realizó una caracterización mecanodinámica para determinar sus propiedades viscoelásticas. Esta caracterización se hizo por medio de ensayos a compresión y flexión, Figura 30 a Figura 41; las probetas requeridas para el ensayo a compresión concordaban con la arquitectura propuesta para el elemento de máquinas basado en la compleja fisiología y forma del disco intervertebral; permitiendo así no solo caracterizar el material sino el elemento propuesto mecano-dinámicamente.

5.1. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO - DMA

Luego de estudiar la biomecánica del disco se concluyó que las cargas principales y más frecuentes en el DIV son a compresión y flexión, razón por la cual los ensayos de caracterización se hicieron empleando este tipo de cargas. Seguidamente se analizan los resultados de la caracterización en el DMA Q800 con miras a determinar las propiedades y bondades del material.

5.1.1. Ensayos a compresión

En el ensayo a multifrecuencia al hacer un barrido de temperatura desde 40°C hasta 200°C, se pudo observar el efecto que tiene la gradación del polímero sobre el módulo complejo, generando un aumento en el valor de este (0,3249 MPa para FGM 70-30 y 0,4541 MPa para FGM 60-40 a 40°C) al compararlo con los materiales constituyentes, Figura 30, indicando que el material graduado trabaja mejor que los demás bajo cargas dinámicas, al absorber y disipar más energía el tiempo de vida del material se incrementa.

El módulo complejo para las gradaciones decae con la temperatura debido a cambios en la viscosidad del material y la reorganización de las cadenas, atribuible a la prevalencia del estado viscoso. La caída máxima en los valores del módulo complejo es de 19% para FGM 70-30 y 12% para FGM 60-40, esta disminución más gradual en los valores del módulo sugiere que las estructuras de

las gradaciones no se degradan tan abruptamente, aumentando por consiguiente la temperatura de trabajo y el desempeño de estas.

Tabla 14. Cuadro resumen de los valores para los módulos y $\text{Tan}\delta$ de FGM 70-30 y FGM 60-40.

Gradación	Módulo de almacenamiento (MPa) (40°C-180°C)	Módulo de pérdidas (MPa) (40°C-180°C)	Tan δ (40°C-180°C)
FGM 70-30	0,32-0,29	0,057-0,005	0,18-0,016
FGM 60-40	0,45-0,41	0,068-0,014	0,15-0,03

El módulo de almacenamiento para las gradaciones, Figura 31, muestra que ante cambios en la temperatura durante la aplicación de un esfuerzo sinusoidal los materiales responden mediante el reordenamiento de los grandes tramos en las cadenas. El reordenamiento se da a través de movimientos en los que unas cadenas arrastran a otras adyacentes, lo que explica la caída en el valor del módulo observada en el en un primer tramo entre los 40°C y 80°C, gracias a que en este rango de temperatura el material esta en la transición de la zona vítrea hacia la zona netamente elástica. El aumento, posterior a la caída, en cada una de las gradaciones se debe a un proceso de densificación durante la zona elástica; precediendo a una acomodación en la estructura del poliuretano antes de iniciar la degradación térmica.

El mayor valor del Módulo de Almacenamiento para la probeta FGM 60-40 nos dice que esta es más rígida, tiene mayor capacidad para almacenar energía y una mejor respuesta elástica a deformaciones más amplias cuando se encuentra sometida a cargas dinámicas. La poca variación en los valores del módulo para las probetas graduadas refleja que su comportamiento elástico es estable en un amplio rango de temperaturas, este rango se podría definir entre los 40°C hasta los 80°C. A pesar de que luego de la inflexión en la curva a los 80°C las gradaciones están en la zona elástica, esta precede a la degradación del material, razón por la cual se establece por seguridad el rango de trabajo entre 40°C-80C.

La rapidez en la caída del valor del Módulo de Pérdidas, Figura 32, para las probetas indica que vienen de una transición cinética correspondiente a una acomodación de las cadenas que anteceden a la zona elástica en el material. Es un indicativo de que el desfase entre el esfuerzo aplicado y la deformación es cada vez menor, concordante con un comportamiento primordialmente elástico, por ende las gradaciones están disipando menos energía.

El factor de amortiguamiento $\text{Tan}\delta$, Figura 33, presentaba una caída en su valor para ambas probetas en el tramo de 40°C a 100°C, esta caída nos indica que el material es cada vez menos viscoso, se disipa menos energía y se almacena más. Los valores cercanos a cero (0), para el factor de amortiguamiento, catalogan al material como altamente amortiguador de cargas dinámicas.

El comportamiento bajo carga estática, Figura 34, mostraba deformación progresiva en las probetas cuando estas empezaban a soportar carga, como el ensayo fue realizado a 40°C de los resultados expuestos anteriormente se conoce que a esta temperatura las gradaciones se encuentran en una zona con alto comportamiento viscoso; por ende, así la carga sea mínima se presentará una gran fluencia y aunque antes del minuto la fluencia alcanza el equilibrio, la deformación bajo carga estática es máxima a esta temperatura, por ende se recomienda para cargas estáticas trabajar más cerca de la zona netamente elástica a los 70°C.

Luego de alcanzado el equilibrio de la fluencia, las pendientes registradas en la Tabla 10, mostraban la rapidez en la deformación para cada probeta, la ligera mayor rapidez en la deformación para FGM 70-30 es producto de que el material aún no se ha deformado a la magnitud de su semejante; no obstante la deformación en las probetas obedece en parte en ambos casos a la comprensibilidad de los poliuretanos en las gradaciones.

En el Ensayo de Fluencia, Figura 37 y Figura 38, al analizar cada ciclo de carga y descarga, el porcentaje de recuperación para las gradaciones es aproximadamente del 100%; en teoría el ensayo de fluencia es la forma más directa de medir la elasticidad de un material; sin embargo, en la práctica es imposible aislar la muestra de tal manera que los únicos mecanismos de almacenamiento de energía en el material sean la conducción en la muestra durante la recuperación, explicando así la perturbación en la fase de recuperación de los primeros ciclos de cada probeta con valores de 102%, Tabla 11,. Valores en estos rangos implican que las gradaciones son óptimas para ciclos de carga y descarga estática.

5.1.2. Ensayos a flexión

En el Ensayo de Fuerza Controlada a flexión, bajo carga estática, Figura 39, ambas probetas tienen una deformación progresiva apenas empiezan a soportar carga, debido a que luego del 26% de deformación en las probetas el equipo detiene el ensayo, se evidencia hasta este punto que la fluencia se equilibra más rápidamente a flexión que a compresión. Al tener una fluencia que se equilibra más rápidamente, el material es apto para trabajos a flexión con carga estática.

En el Ensayo de Fluencia, Figura 40 y Figura 41, al analizar cada ciclo de carga y descarga, el porcentaje de recuperación para las gradaciones es aproximadamente del 80%; debido al alto módulo de almacenamiento del material se puede inferir que al aumentar el tiempo de recuperación aumentaría el porcentaje de recuperación, en consecuencia sería necesario un mayor tiempo de recuperación. Los cambios en los porcentajes de recuperación obedecen a que las probetas, luego de su deformación inicial, no se recuperan por completo y por ende ante la misma carga en el siguiente ciclo la deformación es menor; además aún hay presentes fenómenos de fluencia del primer ciclo, reflejado en que en los

últimos ciclos de carga la recuperación es del 96% en promedio. Las gradaciones son buenas para ciclos de carga y descarga estática, pero no tanto como a compresión.

5.2. CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL PROPUESTO

A continuación se describen las características propias del material propuesto en el proyecto:

◆ Viscoelástico

El primer requerimiento de diseño era la viscoelasticidad del material; este requerimiento se fundamenta en el comportamiento viscoelástico de la estructura del DIV resultante de la combinación de fases entre el núcleo y el anillo; para las probetas su micro estructura resultante presenta igualmente dos fases entre el uretano duro y el segmento de polioli suave. En general los polímeros tienen un comportamiento viscoelástico y entre estos los poliuretanos constituyen la familia más versátil de polímeros que existen; esta particularidad lo hizo óptimo al pensar en el material biomimético.

El comportamiento del DIV al aplicar una carga constante, Figura 4; el espesor del disco disminuye de forma no lineal sino exponencial y al retirar la carga el disco recupera su grosor inicial, pero la curva tampoco es lineal, es una exponencial inversa. Este proceder fue muy semejante al de las probetas (viscoelástico, no lineal) y se comprobó en los ensayos a compresión y flexión de fluencia, Figura 37, Figura 38, Figura 40 y Figura 41; donde las dos probetas graduadas presentaron una deformación no lineal. Esta deformación de forma exponencial es debida a que la fluencia en el material es dependiente del tiempo y no precisamente de la magnitud del esfuerzo aplicado.

La recuperación total del espesor inicial del disco requiere de cierto tiempo, que depende del estado de hidratación inicial del mismo. En el caso de ambas probetas la recuperación fue casi total al retirar la carga; especialmente en la probeta FGM 60-40. Si las cargas y descargas se repiten de manera demasiado seguida, el disco no tiene tiempo de recobrar su espesor inicial. Del ensayo a compresión de fluencia, ya que se aplicaron múltiples ciclos de carga, se pudo determinar que la probeta FGM 60-40 aunque presentaba una deformación superior a la probeta FGM 70-30 la recuperación fue del 100% en todos los ciclos volviéndola óptima para trabajos que impliquen carga y descarga.

Si las cargas y descargas se mantienen de manera demasiado prolongada, aunque se espere el tiempo de recuperación necesario, el disco no recupera su espesor inicial; mostrando así un fenómeno de envejecimiento. En los materiales este comportamiento es consistente con la reacomodación de las cadenas del polímero para ajustarse a la deformación, cuando el esfuerzo se mantiene prolongado el tiempo de recuperación se incrementa progresivamente y puede que el polímero ya no pueda recuperar su forma inicial.

◆ **Graduado funcionalmente**

Los materiales poliméricos resultantes al hacer la gradación presentan una variación gradual en su estructura al cambiar el grado de entrecruzamiento, existe un grado de inmiscibilidad entre el segmento de uretano duro y el segmento de polioliol suave; la microestructura de las probetas presenta dos fases, una estructura rígida dentro de una matriz blanda, por tanto microscópicamente no son estructuralmente homogéneas. Al variar las relaciones en la microestructura de los materiales se mejoraron las propiedades mecánicas sin que fuese evidente la transición de una capa a otra.

◆ **Con capas diferentemente orientadas**

Cada una de las capas constituyentes de las gradaciones propuestas presenta un diferente grado de entrecruzamiento, lo cual se compara, sin igualar, con la diferente orientación de las fibras en las capas del anillo fibroso.

◆ **Con capacidad de disipar de energía bajo ciclos de carga**

La capacidad de disipar energía de los materiales se comprobó durante el Ensayo a Compresión de *multifrecuencia*; a través de la determinación del módulo de pérdidas para cada material, Figura 32. Este módulo es debido al comportamiento viscoso de las gradaciones FGM 70-30 y FGM 60-40 permitiéndole a estas disipar energía a través de movimiento molecular. En este caso particular la mayor disipación de energía se da en el rango de 40-70°C.

◆ **Con capacidad de absorber energía sin deformación permanente**

La capacidad de absorber energía de los materiales se comprobó durante el ensayo a compresión de multifrecuencia; a través de la determinación del módulo de almacenamiento y $\text{Tan}\delta$ para cada gradación, Figura 31 y Figura 33. El módulo de almacenamiento muestra la capacidad del material para restablecer la energía suministrada mecánicamente al sistema y está relacionado con la rigidez presentada por las muestras, al tener mayores valores para el módulo de almacenamiento en comparación con el módulo de pérdidas, las gradaciones tienen gran capacidad de absorber energía mecánica. Al analizar los resultados para la $\text{Tan}\delta$, Figura 33, se puede decir que el material tiene una gran capacidad de amortiguamiento por sus valores cercanos a cero, lo que muestra el dominio de los componentes elásticos sobre los viscosos; por lo cual las gradaciones pueden ser empleadas para el aislamiento de vibraciones mecánicas como hace el disco intervertebral en el raquis humano.

◆ **Económico y fácil adquisición**

Se presentan los costos para el desarrollo del proyecto.

Tabla 15. Costos del proyecto

Descripción	Cantidad	Valor Unitario	Valor Total
◆ Materiales para la elaboración del documento y avances.			
Computador Personal	1	2.000.000	2.000.000
Resma de papel	1	12.000	12.000
Impresora ink jet	1	140.000	140.000
Total			2.152.000
◆ Instrumentos y Equipos para la elaboración del material.			
Rotoevaporador	1	30.400.000	30.400.000
Bomba de vacío	1	1.500.000	1.500.000
Plancha de calentamiento con agitación	1	1.000.000	1.000.000
Aceite mineral	3.78Lt	50.000	50.000
Reactor	1	5.000	5.000
Agitador Magnético	1	8.000	8.000
Glicerol	1 Lt	70.000	70.000
Aceite de Ricino	3.8 Lt	60.000	60.000
MDI	3.8 Lt	150.000	150.000
Manguera	1m	20.000	20.000
Tapón	1	4.000	4.000
Pinza	1	80.000	80.000
Embudo con llave de paso	1	120.000	120.000
Soporte Universal	1	300.000	600.000
Agitador Mecánico	1	3.500.000	3.500.000
Molde para vaciado	1	50.000	50.000
Horno secador de convección forzada con temporizador	1	6.000.000	6.000.000
Ensayos de caracterización	24	190.000	4.560.000
Total			48.177.000
◆ Recurso Humano (Horas)			
Investigador	2000	15.000	30.000.000
Director	40	80.000	3.200.000
Codirector	40	80.000	3.200.000
Total			34.400.000
◆ Gastos generales			
Trasporte			700.000
Alimentación			1.200.000
Total			1.900.000

Los costos totales del proyecto son \$86.629.000. Al contar con una planta de producción con los equipos e instrumentos necesarios para el montaje los suministros serían solo los reactivos.

Tabla 16. Valor de reactivos necesarios

Descripción	Cantidad	Valor Unitario	Valor Total
Materiales para la elaboración del material graduado			
Glicerol	1 Lt	70.000	70.000
Aceite de Ricino	3.8 Lt	60.000	60.000
MDI	3.8 Lt	150.000	150.000
Total			280.000

En cada gradación se gasta en promedio 150 ml de aceite de ricino, 6.5 ml de glicerol y 75 ml de MDI; lo que significa que cada gradación vale en promedio \$6.000. Los suministros necesarios son de bajo costo y asequibles en los laboratorios químicos de la región, por lo tanto el material es económico.

◆ **Estable ante cambios de temperatura**

El módulo complejo que relaciona las propiedades viscoelásticas del material, Figura 30, es estable ante cambios en la temperatura; permitiendo así establecer un rango de trabajo entre los 40 a 70°C, concordante con el rango referencia establecido en los requerimientos.

◆ **Compacto**

Se requería que el elemento fuese compacto, con un volumen inferior a 7500mm² lo cual se logró con la metodología planteada.

El material cumple con todos los requerimientos de diseño propuesto, se requería desarrollar un material el cual pudiera soportar ciclos de carga combinada sin tener una deformación permanente y al analizar los procesos naturales se determinó que el disco intervertebral humano cumplía con los requerimientos deseados volviéndolo un modelo óptimo para el material biomimético.

5.3. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL PROPUESTO

El poliuretano funcionalmente graduado en sus dos versiones FGM 70-30 y FGM 60-40 es un poliuretano altamente versátil, de excelente elasticidad y con capacidad de absorción de vibraciones, lo que lo faculta para la resolución de problemas de ruido y vibración estructural. Es volumétricamente compresible, permitiéndole adaptarse fácilmente a estructuras sin necesidad de perfilar o dejar espacios para su expansión. Se recomienda como apoyos antivibratorios en instalaciones de máquinas livianas y pequeños equipos como bombas y aires acondicionados evitando problemas en la transmisión de ruidos, toques final de carrera de maquinaria o como componente de conjuntos para amortiguar y aislar vibraciones.

Tabla 17. Características técnicas FGM

Característica	FGM 70-30	FGM 60-40	Observaciones
Poliuretano de estructura viscoelástica	✓	✓	
Alta recuperación ante las deformaciones	✓	✓	
Alta elasticidad	✓	✓	
Rango de trabajo	40°C a 70°C	40°C a 70°C	Acepta picos de temperatura superiores
Módulo Complejo	0,32 N/mm ² - 0,26 N/mm ²	0,45 N/mm ² - 0,40 N/mm ²	A la carga específica de 0,003 N/mm ² a 1Hz
Factor de pérdida mecánica (Amortiguamiento)	0,17 – 0,04	0,15-0,005	Depende de la frecuencia de la carga y de la amplitud
Cargas estáticas a compresión	0,001 N/mm ² - 0,05 N/mm ²	0,001 N/mm ² - 0,05 N/mm ²	
Cargas estáticas a flexión	0,3 N/mm ² - 1 N/mm ²	0,3 N/mm ² - 1 N/mm ²	
Cargas dinámicas a compresión	0,003 N/mm ²	0,003 N/mm ²	A una frecuencia específica de 1Hz

6. CONCLUSIONES

El presente trabajo desarrolló un material graduado funcionalmente basado en la biomímica del disco intervertebral humano, en el que el interior y el exterior del material tienen alta capacidad de absorber y disipar energía, y entre estos hay otras capas que contribuyen a la rigidez y elasticidad.

Para el diseño del material se realizó una síntesis química de polioles constituidos por diferentes porcentajes de aceite de ricino (*Castor Oil*) y glicerol, por medio de una polimerización con diisocianato (MDI); después de varias polimerizaciones y un vaciado en molde se obtuvo un poliuretano graduado. El vaciado en el molde se hizo teniendo en cuenta la biomímica de las capas del disco intervertebral, la cual fue representada con seis (6) capas de poliuretano con diferentes módulos complejos sin introducir interfaces bi-materiales.

Se realizaron dos distribuciones FGM 70-30 y FGM 60-40, en las que la capa interior (centro) y la capa exterior tienen los mayores valores de módulos complejos, que después de terminada la síntesis química (curado) fueron caracterizadas bajo diferentes tipos de carga estática y dinámica a compresión y flexión, determinándose sus propiedades viscoelásticas como los Módulos Complejo, de Almacenamiento, de Pérdidas y el Factor de Amortiguamiento, $Tan\delta$.

De los resultados obtenidos, se puede observar que la gradación produjo un efecto de subida en los valores del Módulo Complejo (E^*) y el Módulo de Almacenamiento (E'), siendo estos de mayor valor en los materiales con gradaciones que en los materiales constituyentes; además de presentar mayor estabilidad con el incremento de la temperatura.

Se observó que el módulo de Pérdidas (E'') y el Factor de Amortiguamiento ($Tan\delta$), disminuyeron sus valores catalogando al material como altamente elástico y versátil en sollicitaciones que impliquen amortiguación y aislamiento de vibraciones. La resistencia a la deformación en flexión y compresión fue determinada, al igual que la fluencia bajo ciclos de carga y descarga; de donde se concluye que el material es volumétricamente comprensible y versátil en sollicitaciones que impliquen situaciones de carga y descarga.

Lo anterior permite concluir, que la gradación por capas basada en la estructura del disco intervertebral permitió obtener un material para elementos de máquinas en forma de disco, apto para múltiples aplicaciones industriales emulando en algunos aspectos mecánicos al disco intervertebral humano. Los tejidos complejos y el movimiento de los segmentos biomecánicamente no lineales del disco intervertebral, se relacionaron en el material con desempeños semejantes a compresión debidos a la viscoelasticidad del poliuretano; sin embargo, a flexión la diferencia entre la situación de carga real y el ensayo no permitieron una correcta comparación.

Por último, el material desarrollado graduado funcionalmente y sus compuestos primarios representan un amplio espectro de posibilidades de materiales, tanto simples como compuestos, que según las aplicaciones o requerimientos representan un gran reto para la investigación en la Universidad Industrial de Santander y la región.

7. RECOMENDACIONES

Basados en los resultados que indican múltiples aplicaciones del poliuretano graduado funcionalmente, se recomienda definir aplicaciones específicas a fin de realizar ensayos complementarios, valorar la viabilidad de procesos de manufactura encaminados a las respectivas aplicaciones y la evaluación económica respectiva, para finalmente establecer su grado de competitividad comercial.

También se recomienda hacer un estudio más detallado del comportamiento del material para múltiples frecuencias y ensayos de calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) para establecer con mayor precisión la temperatura de transición vítrea, además de un estudio de caracterización dinámico-mecánica para aislamiento de ruidos.

De igual manera se recomienda, hacer un estudio de ataque químico con el fin de evaluar la degradación del material y poder determinar ambientes de trabajo óptimos sin alterar sus propiedades.

Finalmente, se podría revisar el reforzar el material con micro partículas metálicas o con fibras de vidrio u otros materiales para sollicitaciones de alta exigencia de cargas estáticas o dinámicas.

BIBLIOGRAFÍA

CAMARGO, Diana y NAVAS, Daniel. Síntesis y caracterización de polímeros tipo IPN'S con base en aceite de higuera modificado, almidón y monómero acrílico. Trabajo para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander – Colombia. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Grupo de Investigación en Polímeros. 2006 [citado 15 octubre 2015], 101p. Disponible en Internet: <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/6181/2/119473.pdf>

CAMPANAA, S.; Relationships between viscoelastic properties of lumbar intervertebral disc and degeneration grade assessed by MRI. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials [Online]. 2011, Vol. 4, Issue 4 [citado 15 octubre 2015], p 593 – 599. Disponible en Internet: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616111000087>. ISSN: 1751-6161

GIL A., Jaramillo F. y Cruz L. Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701

IONESCU, Mihail. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Shrewsbury, Reino Unido: Rapra Technology, 2005. 586 p.

KONGPUN, Teerin y FURUKAWAB, Mutsuhisa. Characterization of Functionally Graded Polyurethane Elastomers. Energy Procedia [Online]. 2014, Vol. 56 [citado 15 octubre 2015], p 157–162. Disponible en Internet: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214010066>. ISSN: 1751-6161

MARCANO SERRANO, María Begoña. Obtención de poliols a partir de aceites vegetales para la fabricación de poliuretano. Trabajo para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Simón Bolívar – Venezuela. Decanato de Estudios Profesionales. Sartenejas: Diciembre 2008 [citado 15 octubre 2015], 96p. Disponible en Internet: <http://159.90.80.55/tesis/000146695.pdf>

RODAS ZAMBRANO, Alejandro Adamo. Valores Umbrales Limite – Techo para el Levantamiento de Cargas. Tesis Magister en Seguridad, Salud y Ambiente, con menciones en Seguridad en el Trabajo e Higiene Industrial. Universidad San

Francisco de Quito – Ecuador y Universidad de Huelva – España. Colegio de Postgrado. 2009 [citado 15 octubre 2015], 77p. Disponible en Internet: <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/1095/1/95213.pdf>

VEGA BAUDRIT, José Roberto et al. Perspectivas y uso de materiales nanoestructurados en el mejoramiento de materiales reforzados poliméricos. En: Materiales nanoestructurados, diciembre 2010, p. 2-15.

ZHOU, Zhiyu, et al. Shock Absorbing Function Study on Denucleated Intervertebral Disc with or without Hydrogel Injection through Static and Dynamic Biomechanical Tests In Vitro. *BioMed research international*, 2014, vol. 2014. Article ID 461724, 7 pages.

ANEXOS

Anexo A. Cálculos para síntesis química de materiales no graduados. Ver carpeta adjunta.

Anexo B. Graficas Ensayo a Compresión de multifrecuencia para el módulo complejo de los materiales graduados y no graduados. Ver carpeta adjunta.

Anexo C. Grafica Ensayo a Compresión de Fuerza Controlada para el Esfuerzo vs Porcentaje de Deformación de los materiales graduados y no graduados. Ver carpeta adjunta.

Anexo D. Grafica Ensayo a Compresión de Fluencia para el Porcentaje de Deformación Vs Tiempo de los materiales graduados y no graduados. Ver carpeta adjunta.