

Optimización de las propiedades mecánicas del compuesto PLA/PCL para su aplicación como material biocompatible

J.M. Ferri⁽¹⁾, A. Carbonell-Verdú⁽¹⁾, N. Montanés⁽¹⁾, A. Jordá-Vilaplana⁽²⁾,
O. Fenollar⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (Spain)

(2) Departamento de Ingeniería Gráfica (DIG), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (Spain)
e-mail: joferaz@upvnet.upv.es

RESUMEN

El uso actual de materiales para aplicación en biomedicina, concretamente para el sector protésico, está siendo condicionado, en los últimos años, por una serie de requisitos que no cumplen los materiales tradicionales. Éstos deben ser mecánicamente resistentes, rígidos con cierta elasticidad, biodegradables y/o bioabsorbibles por el medio fisiológico. Los composites base polimérica, en concreto las mezclas de PLA/PCL presentan características muy prometedoras para la fabricación de fijaciones de uso en biomedicina. El uso de este tipo de materiales conlleva beneficios tales como evitar segundas intervenciones quirúrgicas para retirar, una vez regenerado el hueso, las fijaciones o tornillos incorporados. El objetivo de este trabajo ha sido caracterizar los composites fabricados, obteniendo las propiedades mecánicas para adaptar éstos materiales a su futura aplicación como fijaciones necesarias en biomedicina para la reparación de roturas óseas.

INTRODUCCIÓN

Los esfuerzos realizados en las últimas décadas en desarrollar implantes o fijaciones con materiales biocompatibles (inertes para el cuerpo humano), que además sean mecánicamente resistentes, han sido muy intensos. A día de hoy se sintetizan una gran variedad de materiales con aplicación en el sector biomédico, entre ellos, los metálicos, cerámicos, poliméricos y combinaciones de éstos [1], obteniendo avances muy interesantes dentro de esta rama de la investigación. Dentro de los materiales metálicos, los que más han sido objeto de investigación son los de base Ti, siendo su aleación Ti6Al4V una de las más utilizadas comercialmente. También las aleaciones de CoCr, CoCrMo CoNiCrMo y Acero Inoxidable se utilizan para dicho fin. Estas aleaciones son biocompatibles pero, por si solas, no inducen a una regeneración del tejido óseo en las roturas óseas y se deben tratar superficialmente para mejorar la osteointegración. Algunos de los tratamientos utilizados y más extendidos para conseguir superficies bioactivas en implantes biocompatibles es mediante la incorporación superficial de péptidos. Para ello hay metodologías laboriosas como por ejemplo, la siguiente; limpieza superficial, funcionalización, silanización y la posterior inserción de péptidos [2]. Éstos actúan de puntos de nucleación para el crecimiento óseo, consiguiendo una diferenciación a favor de la producción de osteoblastos frente a osteoplastos, logrando en la mayoría de los casos buenos resultados de osteointegración. Este laborioso y costoso procedimiento es necesario realizarlo para hacer posible la regeneración del tejido óseo y así evitar un posible rechazo de los implantes. Las prótesis metálicas, por lo general, tienen una densidad y coste

elevados. Solamente las realizadas con Mg son livianas [4]. Sin embargo, la degradación de éste, a día de hoy, en el suero fisiológico es muy rápida y por lo tanto puede presentar problemas de estabilidad estructural y en consecuencia, un riesgo en la recuperación de la fractura ósea.

Por otra parte los materiales cerámicos tipo HAP también son buenos candidatos dentro de los posibles materiales a utilizar. La HAP es un biocristal que está presente, junto a la colágena, en los huesos del cuerpo humano y por ello son materiales con un gran poder de sustitución del hueso [3] que no presentan síntomas de rechazo en el medio fisiológico. El problema que estos materiales presentan es su alta fragilidad.

Es por ello que el sector de la medicina precisa, cada vez más, de materiales con propiedades mecánicas intermedias entre estos dos candidatos, con menores densidades y costes. Algunas aplicaciones, concretamente las fijaciones y tornillos, deberían ser biodegradables en el medio fisiológico y por tanto ser absorbidas, a la vez que crece tejido óseo sobre las roturas producidas en los huesos. Esto conlleva beneficios tales como evitar segundas intervenciones quirúrgicas para retirar, una vez regenerado el hueso, las fijaciones o tornillos incorporados. Esta necesidad puede ser cubierta por materiales poliméricos biodegradables y/o resorbibles, muy económicos y con resistencias específicas elevadas. Asimismo su fácil y rápida procesabilidad hacen muy atractiva la inserción de éstos en la fabricación de este tipo de implantes o fijaciones. Otra ventaja de los materiales poliméricos es la facilidad de añadir a éstos refuerzos y/o componentes osteoconductores, tipo fibras (celulosa), partículas de β -TCP, HAP, CaCO_3 o incluso nanotubos tipo sepiolita o halloysite, biocompatibles todos, aportándoles una doble funcionalidad. Los nanotubos de halloysite (HNT), son muy económicos y pueden ser recubiertos o infiltrados con algún tipo de fármaco, con el objeto de ser liberados a una velocidad controlada. Los elementos osteoconductores tipo HAP, CaCO_3 , etc, rigidizan los implantes y a su vez, actúan de puntos de nucleación donde se inicia la regeneración del nuevo tejido óseo debido a una demostrada producción masiva de osteoblastos.

Algunos de estos polímeros pueden ser el ácido poliglicólico (PGA), polibutileno succinato (PBS), poliesteramidas (PEA) así como el ácido poliláctico (PLA) o la policaprolactona (PCL). Estos dos últimos están en el punto de mira para ser utilizados por el sector biomédico y es por ello que la presente propuesta de trabajo se va a centrar en la fabricación de materiales compuestos biomiméticos y biodegradables con diferentes funcionalidades.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales y su fabricación

El ácido poliláctico (PLA) utilizado es un polímero biodegradable fabricado a partir de ácido láctico obtenido de productos agrícolas con alto contenido en almidón. El grado utilizado es el Ingeo™ Biopolymer 6201D, usado para la matriz fue suministrado por la empresa NatureWorks LLC. Sus propiedades físicas son una densidad de $1,24 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fluidez de 15-30 (g/10 min) a $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Para disminuir la relativa fragilidad del PLA y para aumentar su velocidad de degradación se utiliza la policaprolactona (PCL), el grado Capa™6800 fabricado por Perstorp, con una densidad de $1,146 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fluidez de 4-2,1 (g/10 min) a $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Los dos polímeros se introdujeron en un horno a 45°C durante 24 horas con el fin de eliminar la humedad contenida. Este blend fue extruido y posteriormente inyectado para obtener las probetas de ensayo de cada una de las mezclas. Estas fueron; PLA, PLA/7,5PCL, PLA/15PCL, PLA/22,5PCL, PLA/30PCL.

Caracterización mecánica de los blends PLA/PCL.

Las propiedades mecánicas de los blends fabricados, en este caso los valores de tracción y dureza, se analizaron para evaluar el efecto de la PCL en la ganancia de ductilidad del PLA. Las propiedades de tracción de los diferentes blends fueron medidas mediante una máquina de ensayos universal Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) a temperatura ambiente, de acuerdo con las normas ISO 527-5 e ISO 178 respectivamente, con una célula de carga de 5 kN y una velocidad del cabezal de 10 mm/min. Ambos ensayos se realizaron a cinco muestras de cada tipo de composite registrándose los valores medios obtenidos. Los valores de dureza Shore D de los composites obtenidos se obtuvieron mediante un durómetro Shore D modelo 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España) según la norma UNE-EN ISO 868.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante los ensayos de tracción se representan en las gráficas de la Figura 1.

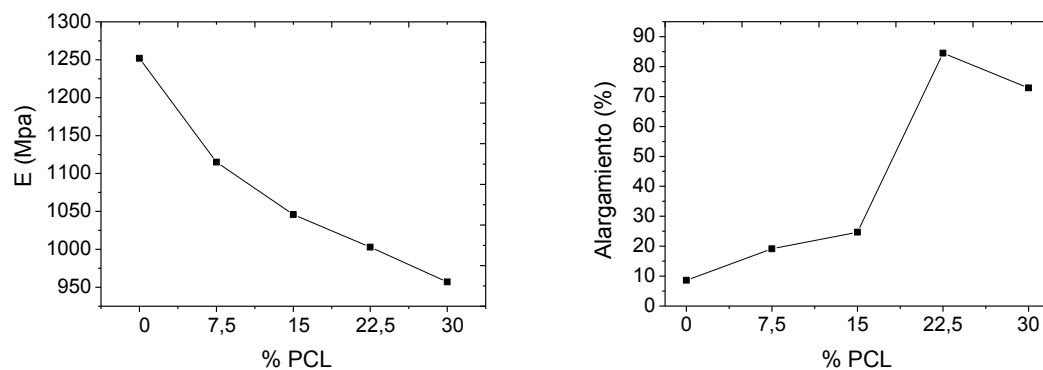


Figura 1. Valores del módulo elástico y alargamiento de los blends fabricados con PLA/%PCL.

En las gráficas de la Figura 1 se puede observar como incrementando el porcentaje de PCL, se disminuye el módulo elástico y se aumenta el alargamiento. Esto es cierto hasta ciertos porcentajes de PCL. A mayores porcentajes la ductilidad disminuye. Esto se debe a que el PLA y PCL son parcialmente miscibles.

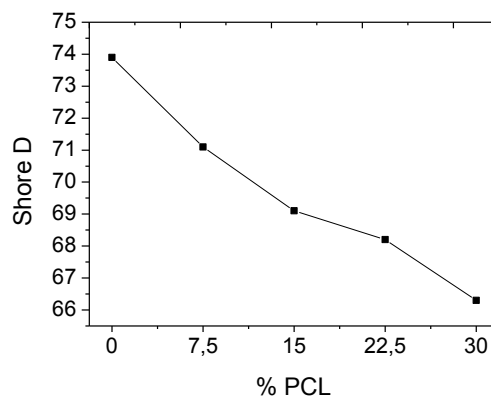


Figura 2. Valores de dureza de los blends fabricados con PLA/%PCL.

Entonces para adiciones pequeñas de hasta un 22,5% de PCL, ésta actúa como plastificante y por tanto, aumenta la ductilidad. Para valores superiores de PCL y al ser parcialmente miscibles, ésta tiene poco efecto y el material vuelve poco a poco a obtener su anterior fragilidad, incluso en ocasiones, según varios autores, aumenta la fragilidad con respecto al PLA. La dureza de estos blends se muestra en la Figura 2. Al ir aumentando el %PCL se va disminuyendo la dureza de las muestras.

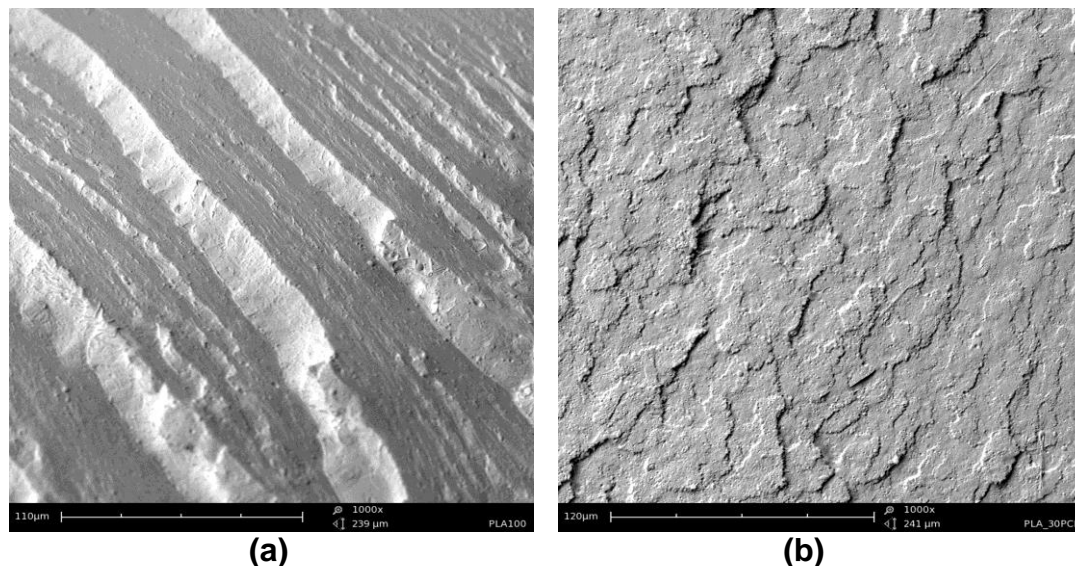


Figura 3. Micrografías SEM a 1000x del PLA (a) y del blend PLA/30PCL (b).

En la Figura 3 se observa claramente una diferencia en la rotura por ensayo Charpy de las muestras. El PLA (a) muestra los estadios por donde rompe el polímero que son característicos de una rotura frágil. Por el contrario, en (b) se observa la rotura del blend PLA/30PCL mucho más suave y plástica que el PLA. Esto se debe a la ganancia en ductilidad del material.

CONCLUSIONES

Como conclusiones se puede decir que con la adición de ciertos %PCL se consigue disminuir la fragilidad del PLA y con ello, la posibilidad de fractura de las prótesis fabricadas con estos blends. Además otra de las intenciones de la adición de la PCL es aumentar la velocidad de degradación del PLA puro, que es muy lenta. Esto será realizado a posteriori, ya que éste es un estudio preliminar para seleccionar los porcentajes de PCL a utilizar para mejorar las propiedades mecánicas de las prótesis fabricadas con dichos materiales.

REFERENCIAS

- [1] Witte F., Feyerabend F., Maier P., Fischer J., Störmer M., Blawert C., Dietzel W., Hort N. *Biomaterials*. 28, 2163-2174 (2007).
- [2] Paredes V., Salvagni E., Rodríguez-Castellón E., Manero J.M. Conferencia Plenaria. Simposio sobre adsorción, adsorbentes y sus aplicaciones. 2013.
- [3] Melero H., Fernández J., Guilemany J.M. *Biomecánica*. 19, 35-48, (2011).
- [4] Witte F. *Acta Biomaterialia*. 6, 1680-1692, (2010).