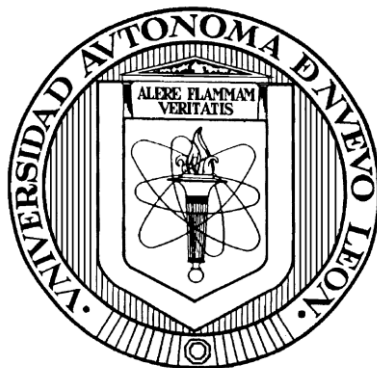


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**OBTENCIÓN DE MICROESPUMAS PREPARADAS A PARTIR DE MEZCLAS DE  
ÁCIDO POLILÁCTICO CON POLIMETIL METACRILATO POLIMERIZADO IN SITU  
CON PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN EN BIOMATERIALES.**

**Por**

**MAYRA HERRERA CASTILLO**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en  
Química de los Materiales**

**Agosto, 2011**

## RESUMEN DE LA TESIS

Mayra Herrera Castillo

Fecha de graduación: Diciembre 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: Obtención de nanoespumas preparadas a partir de mezclas de ácido poliláctico con polimetil metacrilato polimerizadas in situ con perspectivas de aplicación en biomateriales.**

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias Químicas con especialidad en Química de Materiales.

Área de Estudio: Materiales

**Propósito y Método de estudio:** El propósito de nuestro estudio es la búsqueda de condiciones para lograr obtener nanoespumas a partir de mezclas de ácido poliláctico con polimetil-metacrilato mediante la técnica de polimerización del monómero in situ, pretendiendo generar productos con una potencial aplicación en el campo de los biomateriales. Se prepararon mezclas poliméricas variando la relación de ácido poliláctico / polimetil metacrilato polimerizando este último vía polimerización in situ, manteniendo previamente ambas especies en solución. Posteriormente fueron transformadas en placas por moldeo con presión las cuales fueron espumadas a diferentes presiones (1100 psi y 2500 psi) y temperaturas (30°C, 40°C y 50°C) empleando CO<sub>2</sub> como agente espumante. Las espumas fueron caracterizadas empleando técnicas analíticas como microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, cromatografía de permeación de gel y análisis mecánico dinámico. El tamaño de celda así como sus densidades fueron determinados.

**Conclusiones y contribuciones:** Bajo las condiciones de impregnación de CO<sub>2</sub> que fueron utilizadas para la mezcla de PLA / PMMA (93/7) (40°C a 1100 psi) se observa la formación de tamaños de celdas a escala menor a los 200 nm. Sin embargo el espumado no es uniforme y se reflejado en la densidad de celda presentada por las muestras. Así mismo el peso molecular de estas muestras fue mayor lo que favorece a la formación de celdas pequeñas. Basados en lo anterior podemos inferir que el uso de ácido poliláctico como matriz receptora para polimerizar el metilmetacrilato *in situ* por el proceso de polimerización en solución, y el posterior espumado de la mezcla mediante el empleo de CO<sub>2</sub>, favorecen la formación de celdas menores a 200 nm.

**FIRMA DEL ASESOR:**

---

Dr. Mario H. Gutiérrez Villarreal

## **AGRADECIMIENTOS**

**A mis asesores, sinodales, profesores, compañeros, amigos y todos aquellos que hicieron posible la culminación de este trabajo.**

**A mi esposo por su apoyo incondicional para lograr esta meta.**

**A mi familia por la paciencia y apoyo.**

**A Dios por iluminarme en todo momento.**

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. Introducción.....	11
2. Antecedentes.....	14
2.1 Polimerización del Metilmetacrilato (MMA).....	14
2.1.1 Polimerización por Solución.....	14
2.1.1.1 Polimerización en Solución del Metilmetacrilato (MMA).15	
2.2 Espumado.....	17
2.2.1 Agente espumante.....	28
2.2.2 Mecanismo de espumado.....	30
2.2.3 Biomateriales.....	32
3. Hipótesis.....	34
4. Objetivo General.....	35
5. Objetivos Particulares.....	35
6. Metodología.....	36
6.1 Materiales y Reactivos.....	36
6.2 Preparación de Placas de Ácido Poliláctico (PLA), Polimetilmetacrilato (PMMA) y las Mezclas de Ambos.....	37
6.3 Purificación del Monómero de Metil Metacrilato (MMA).....	38
6.4 Polimerización del Monómero de Metil Metacrilato (MMA).....	38
6.5 Precipitación de las Muestras de Reacción.....	39
6.6 Preparación de las Mezclas Reactivas.....	39
6.7 Espumado.....	41

<b>Capítulo</b>	<b>Página</b>
6.8 Determinación de Contenido de PLA en las Mezclas.....	43
7. Caracterización.....	44
7.1 Determinación de Tamaño de Celda.....	44
7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	44
7.3 Termogravimetría.....	45
7.4 Análisis Termomecánico .....	45
7.5 Cromatografía de Permeación de Gel.....	45
8. Resultados y Discusión .....	46
8.1. Pesos Moleculares de la Reacción de Polimerización del Metilmetacrilato.....	46
8.2 Resultados de Análisis Térmico.....	49
8.3 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	52
8.4 Espumado de Polímeros.....	56
8.4.1 Determinación de Densidades de Celda y Contenido de CO <sub>2</sub> Absorbido por las Placas.....	58
8.4.2 Resultados del Espumado de las Placas de PLA y PMMA.....	60
8.4.3 Resultados del Espumado de las Placas a partir de Mezclas de PLA y PMMA .....	66
8.4.4 Resultados de Análisis Termomecánico de las Muestras de PLA y PMMA Espumadas .....	87
9. Conclusiones.....	93
10. Bibliografía.....	95

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I.	Identificación de Fórmulas .....	41
II.	Pesos Moleculares de Reacción Exploratoria.....	46
III.	Pesos Moleculares de Mezclas de PLA / PMMA.....	47
IV.	Resultados del Espumado de Placas de PMMA a Diferentes Tiempos.....	57
V.	Resultados de PLA / PMMA Espumados a Diferentes Condiciones.....	62
VI.	Tabla de Densidades y Tamaño de Celda y contenido de CO <sub>2</sub> Absorbido a Diferentes Condiciones .....	66
VII.	Tabla de Módulo de Young de Muestras Espumadas con CO <sub>2</sub> a Diferentes Condiciones.....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Polimerización en Solución del Metilmetacrilato.....	17
2. Estado Equilibrado en un sistema polímero-gas para la nucleación de huecos en la mezcla.....	31
3. Ilustración de cómo algunas propiedades del material, biológicas, medicas e ingenieriles deben de ser integradas para obtener un biomaterial exitoso para la regeneración del tejido.....	33
4. Ácido Poliláctico.....	36
5. Polimetil metacrilado .....	37
6. Fotografía del Equipo Usado Durante la Reacción.....	40
7. Celda de Alta Presión para Impregnación de CO <sub>2</sub> .....	43
8. Pesos Moleculares de las Tres Fórmulas de PLA/PMMA Evaluadas.....	48
9. Termograma por TGA del PLA.....	49
10. Termograma por TGA del PMMA.....	50
11. Termograma por TGA de la Fórmula I.....	51
12. Termograma por TGA de la Fórmula II.....	51
13. Termograma por TGA de la Fórmula III.....	51
14. Termograma por DSC del PLA.....	52
15. Termograma por DSC del PMMA.....	53
16. Termograma por DSC de la Fórmula I.....	53
17. Termograma por DSC de la Fórmula II.....	54

Figura	Página
18. Termograma por DSC de la Fórmula III.....	55
19. Micrografía por SEM del PLA Espumado.....	56
20. Gráfica de Densidad de Celda del PMMA Vs Temperatura a 1100 psi.....	63
21. Gráfica de Densidad de Celda del PMMA Vs Temperatura a 2500 psi.....	63
22. Micrografía de PMMA a 30°C , 1100 psi.....	64
23. Micrografia PMMA a 50°C, 1100 psi.....	64
24. Micrografía de PLA Espumado a 30°C, 1100 psi.....	65
25. Micrografía de PLA Espumado a 40°C, 1100 psi.....	65
26. Gráfica de Diámetro Promedio de Celdas de la Fórmula I a Diferente Temperatura a 1100 psi.....	69
27. Gráfica de Diámetro Promedio de Celda de la Fórmula I a Diferente Temperatura a 2500 psi.....	69
28. Gráfica de Diámetro Promedio de Celda de la Fórmula II a Diferente Temperatura a 1100 psi.....	71
29. Gráfica de Diámetro Promedio de Celda de la Fórmula II a Diferente Temperatura a 2500 psi.....	71
30. Gráfica de Diámetro Promedio de Celda de la Fórmula III a Diferente Temperatura a 1100 psi.....	73
31. Gráfica de Diámetro Promedio de Celda de la Fórmula a Diferente Temperatura a una Presión de 2500 psi.....	74
32. Gráfica de Densidad de Celda a Diferente Composición de Pla/PMMA a presiones de 1100 y 2500 psi a 30°C.....	75



Figura	Página
33. Micrografía por SEM de la Fórmula I a 30°C, 1100 psi.....	76
34. Micrografía por SEM de la Fórmula I a 30°C, 2500 psi .....	76
35. Micrografía por SEM de la Fórmula II a 30°C, 1100 psi.....	77
36. Micrografía por SEM de la Fórmula II a 30°C, 2500 psi.....	77
37. Micrografía por SEM de la Fórmula III a 30°C, 1100 psi.....	77
38. Micrografía por SEM de la Fórmula III a 30°C, 2500 psi .....	78
39. Gráficas de Densidad de Celda a Diferente Composición a Presiones de 1100 y 2500 psi a 40°C. ....	78
40. Micrografía de la Fórmula I a 40°C 1100 psi.....	79
41. Micrografía de la Fórmula I a 40°C, 2500 psi.....	79
42. Micrografía de la Fórmula II a 40°C, 1100 psi.....	80
43. Micrografía de la Fórmula II a 40°C, 2500 psi.....	80
44. Micrografía de la Fórmula III a 40°C, 1100 psi.....	81
45. Micrografía de la Fórmula III a 40°C, 2500 psi.....	81
46. Gráfica de Densidad de Celda a Diferentes Composiciones de PLA/PMMA a Presiones de 1100 y 2500 psi a 50°C.....	82
47. Micrografía de la Fórmula I a 50°C, 1100 psi.....	82
48. Micrografía de la Fórmula I a 50°C, 2500 psi.....	83
49. Micrografía de la Fórmula II a 50°C, 1100 psi.....	83
50. Micrografía de la Fórmula II a 50°C, 2500 psi.....	83
51. Micrografía de la Fórmula III a 50°C, 1100 psi.....	84
52. Micrografía de la Fórmula III a 50°C, 2500 psi.....	84
53. Micrografía por SEM de la Fórmula II a 40°C, 1100 psi .....	85

Figura	Página
54. Micrografía por SEM de la Fórmula III a 30°C, 2500 psi.....	85
55. Micrografía por SEM de la Fórmula II a 30°C, 2500 psi.....	86
56. Micrografía por SEM de la Fórmula I a 30°C, 2500 psi.....	86
57. Módulo de Young de Muestras con Diferente Contenido de PLA Espumadas Bajo Diferentes Condiciones.....	88

## 1.- INTRODUCCIÓN

Las espumas son huecos gaseosos rodeados de una matriz densa continúa que puede ser líquida o sólida. [1]. Se obtienen mediante el proceso conocido comúnmente como espumado, que consiste en saturar al material con un gas a una temperatura, presión y tiempo deseado, posteriormente, el gas introducido genera la espuma al expandirse por un cambio en la presión y el material es solidificado antes de que las burbujas colapsen [2].

Algunos polímeros que se han utilizado en este proceso son poliestireno (PS), poliuretano, polimetil metacrilato (PMMA) y otros cuyas propiedades relacionadas con su comportamiento en el estado fundido, permiten generar estos huecos [3]. Son diferentes las aplicaciones de estos productos en el mercado, como por ejemplo en el área médica, empaque, e industria automotriz entre otras [1].

En la actualidad se han realizado investigaciones con el fin de obtener espumas poliméricas con alto desempeño, enfocándose en incrementar el número de celdas por unidad de volumen (entendiéndose como celda o célula a la burbuja generada durante el proceso de espumado) y la disminución de su tamaño. Se

ha publicado recientemente el estudio y preparación de espumas con nanoceldas a partir de mezclas de PS y PMMA [4].

También se ha publicado recientemente el estudio y procesado de espumas a base de PMMA con otros polímeros para observar el comportamiento mecánico, el tamaño de las celdas y de la densidad de éstas [5-6].

Asimismo, también se han estudiado recientemente a las espumas expandidas a base de polímeros biodegradables [7], debido a la demanda creciente hoy en día de la protección del medio ambiente y a la necesidad imperante del empleo de materiales que sean amigables con el entorno y que por supuesto presenten excelentes propiedades para su procesado.

Uno de los polímeros más promisorios a utilizar por su biodegradabilidad es el ácido poliláctico (PLA por sus siglas en inglés), el cuál es un polímero poliéster termoplástico alifático lineal [8]. El ácido láctico puede ser obtenido por fermentación de azúcares provenientes de fuentes naturales [9] y por una ruta petroquímica [10]. El PLA se puede producir por dos rutas, una de ellas por el proceso libre de disolvente que involucra destilación y por uno base disolvente mediante condensación directa, en el que se utiliza destilación azeotrópica; con estos procesos se pueden obtener diferentes pesos moleculares [11-12].

El PLA por sus propiedades de bioabsorción y biodegradabilidad es viable para ser utilizado en el campo de los biomateriales, por lo que ha crecido el interés en su investigación en el área de síntesis y procesado de espumas [13].

Un método de síntesis de polimerización que puede ser utilizado para realizar mezclas de polímeros y obtener nanoespumas, es el método *in situ*. El método *in situ* consiste en dispersar al polímero de ácido poliláctico en una solución del monómero metilmetacrilato el cual es polimerizado por los métodos ya conocidos. Un aspecto afortunado de este método es el potencial que existe para injertar polímeros sobre la superficie de la partícula espumada [14].

En la presente investigación se polimerizó metilmetacrilato (MMA por sus siglas en inglés) en solución empleando dioxano como disolvente en presencia de ácido poliláctico. Se prepararon tres diferentes concentraciones de polimetil metacrilato y ácido poliláctico (PMMA/PLA). Posteriormente la mezcla fue precipitada, secada y procesada en placas por presión con moldeo, las cuales se espumaron empleando CO<sub>2</sub> como agente espumante a diferentes condiciones experimentales (presión, temperatura y composición). Las mezclas precipitadas antes de espumarse fueron analizadas por cromatografía de permeación de gel (GPC por sus siglas en inglés), analizador termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés). La morfología de las espumas fue analizada utilizando microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), DSC y TGA. Se determinó el tamaño de celda y densidad de celda de las espumas.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 Polimerización del Metilmetacrilato (MMA)**

La polimerización del metilmetacrilato se lleva a cabo por una reacción de radicales libres. Dicha reacción consiste en 3 etapas que son: iniciación, propagación y terminación.

En la iniciación se genera el radical libre, posteriormente en la propagación se unen las unidades monoméricas al radical y en la terminación se detiene el crecimiento de la cadena por la combinación de radicales[15].

#### **2.1.1 Polimerización en Solución**

La polimerización mediante radicales libres se puede llevar a cabo en masa, suspensión, emulsión y por solución, siendo esta última la que se utilizó en el presente trabajo de investigación.

La polimerización por solución es una reacción en la cual los monómeros y los iniciadores están disueltos en un disolvente. Se utiliza principalmente para la obtención de barnices, esmaltes, adhesivos. Este tipo de polimerización permite una reacción más regular; sin embargo, exige una cantidad de disolvente para limitar la viscosidad del medio. Una ventaja es limitar la temperatura de reacción aprovechando el punto de ebullición bajo del disolvente, lo que permite obtener polímeros de altos pesos moleculares cuando las reacciones son muy exotérmicas [15].

El mecanismo de polimerización consta de tres pasos que son: reacción de iniciación, en donde se lleva a cabo la formación de los radicales libres y en donde existe la fijación de una primera molécula de monómero. El segundo paso es la reacción de propagación en la cual las cadenas crecen debido a la unión de monómeros a los centros activos. El último paso es la reacción de terminación en donde la reacción es detenida por la combinación de los radicales entre sí mismos [15].

#### **2.1.1.1 Polimerización en Solución del Metilmetacrilato (MMA)**

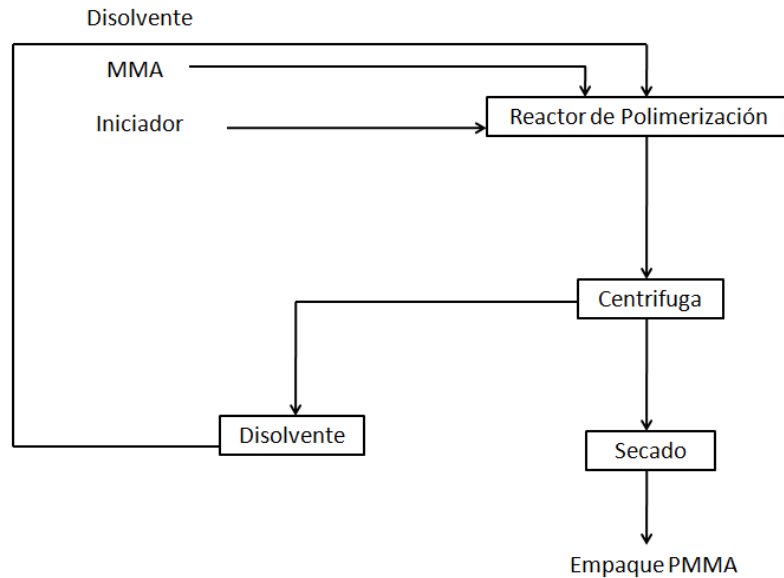
Jarvis M.A. reportó [16] el proceso para obtener polimetilmetacrilato (PMMA). Este proceso se puede utilizar para copolimerizar el metilmetacrilato con otros monómeros como el estireno. La reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 60 a 150°C, empleando solventes como tolueno, etilbenceno,

xileno, propilbenceno, entre otros. Los iniciadores que pueden ser empleados son el peróxido de benzoílo, 2'2-axo (bis) isobutirinitrilo, entre otros [16].

También se reporta la polimerización en solución del PMMA, agregando el monómero gradualmente en un periodo de una a cuatro horas, utilizando como solventes metil etil cetona, benceno y tolueno. Se empleó como iniciador peróxido de benzoílo y la temperatura de reacción fue de 90 a 110°C . El producto final se obtiene de 40 a 60% de sólidos con un peso molecular promedio de 90,000 [17].

La polimerización en solución del PMMA se lleva a cabo a la temperatura de 75 a 110°C, en presencia de solventes aromáticos tales como benceno, tolueno, cetonas como la metil etil cetona o mezcla de metanol – agua en presencia de 40% de metilmetacrilato (MMA) y un contenido de iniciador de 0.2 a 1%. La Figura 1 muestra el esquema de proceso [18].





**Figura 1. Polimerización en solución del MMA.**

Srivastava y Kumar polimerizaron el MMA mediante el método de polimerización en solución empleando dioxano como solvente y como iniciador el (1,2,3,4-tetraphenyl-cyclopentadienylide triphenylstibonium) con temperatura de reacción de  $60 \pm 20^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de nitrógeno con tiempo de reacción de 10 h. El polímero obtenido se precipitó utilizando metanol acidificado [19].

## 2.2 Espumado

Nawaby y colaboradores [20] realizaron espumas con mezclas mecánicas de PLLA/PMMA en relaciones de (25/75, 50/50, 75/25) usando como agente espumante el  $\text{CO}_2$ . Las muestras se prepararon por mezclado en fundido a  $200^\circ\text{C}$  y recirculadas por dos minutos en el mezclador, posteriormente se prepararon muestras en forma de discos con un diámetro de 13.5 mm y con un

espesor de 0.37 mm mediante el proceso de moldeo por compresión a 200°C y enfriadas bruscamente en agua con hielo. Las muestras espumadas fueron preparadas por saturación con CO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente bajo diferentes presiones después de la saturación, la presión fue liberada rápidamente y las muestras fueron espumadas en un intervalo de 50 a 80°C. Se encontró que el comportamiento de descomposición térmica y cristalización de las mezclas de los materiales depende en parte del contenido del PLLA.

Recientemente se ha estudiado [4] la preparación de espumas de nanoceldas a partir de nanomezclas de polímeros por polimerización. En dichos estudios se han utilizado mezclas de polímeros de poliestireno (PS) con polimetilmetacrilato (PMMA), las cuales se prepararon polimerizando el monómero de metilmetacrilato (MMA) en una matriz de PS, usando CO<sub>2</sub> como agente espumante. Se emplearon diferentes relaciones de PS/PMMA. En esta investigación se encontró que el peso molecular del PMMA en la matriz de PS es mayor que el peso del PMMA sin PS. Asimismo, conforme se aumenta la relación de PS en PMMA el tamaño promedio de los dominios de PMMA disminuye. De igual manera, conforme se aumenta la despresurización después del espumado, el diámetro de las células se reduce. Los investigadores también encontraron que la dispersidad de los dominios del PMMA en PS y la diferencia entre el efecto de plastificación del CO<sub>2</sub> sobre el PMMA y el PS pueden crear estructuras celulares a nanoescala [4].

Nawaby *et al.*, [13] estudiaron la síntesis de PLLA y su tratamiento en condiciones subcríticas para observar su morfología en aplicaciones potenciales biomédicas. Los autores percibieron que utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e incrementando la presión de operación a 25 °C se induce la cristalinidad. Además, los autores señalan que en sistemas en donde la solubilidad del gas en el polímero es alta, el coeficiente de difusión como una función de presión, exhibe una concentración que depende del comportamiento y por consiguiente un incremento en el coeficiente de difusión, indicando una transición del estado vítreo al ahulado en el polímero. La presión a la cual ocurre este cambio es definida como la presión de transición vítrea (T<sub>g</sub>), para el caso del PLLA la transición vítrea se presenta a una presión de 1.6 MPa. Muestras tratadas con CO<sub>2</sub> por 24 h produjeron morfologías con interconexiones con capas finas y con poros parcialmente abiertos en el rango de 200 a 500 nm [13].

Además, se ha evaluado el incrementar el peso molecular del ácido poliláctico empleando extendedores de cadena para mejorar las propiedades viscoelásticas del polímero con el fin de procesarlo por espumando. Di *et al.*, utilizaron 1,4-butanediol y 1,4 butendiisocianato como extendedores de cadena. Se realizó una reacción de dos pasos para obtener una cadena entrelazada de alto peso molecular, la cual se llevó a cabo reaccionando primero el alcohol como agente acoplante, reduciendo así los grupos carboxílicos para posteriormente añadirle el diisocianato para que reaccionaran los grupos OH. El peso molecular fue medido utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC). Asimismo, se empleó espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) para

monitorear la desaparición y aparición de grupos funcionales. Dichos autores prepararon varias relaciones de COOH/OH y de OH/CNO. Estos autores concluyeron que el ácido poliláctico puede extender su cadena incrementando su peso molecular, así como entrecruzarse controlando la cantidad de extendedores. También observaron que la alta viscosidad y elasticidad alcanzada permite la producción de espumas de ácido poliláctico con tamaño pequeño de celda, alta densidad de celda y baja densidad como espuma. En este estudio se mostró que la modificación reactiva con extendedores de cadena como una técnica postproceso provee una nueva estrategia para el control y diseño de la estructura de la célula en espumas de ácido poliláctico y mejorar el procesado de éste [21].

En otro estudio llevado a cabo por Ohshima *et al* [4], se reportó el análisis de las propiedades morfológicas de dos espumas extraídas de almidón – ácido poliláctico acetilados. Los autores reportaron los efectos del contenido de ácido poliláctico, temperatura de barril y velocidad del tornillo del extrusor sobre las propiedades funcionales y los requerimientos de energía mecánica específica de las espumas durante la extrusión. Mediante el empleo de difracción de rayos X (DRX), encontrando que los almidones acetilados y las mezclas de ácido poliláctico pierden cristalinidad durante la extrusión.

Mihai *et al*. [22], realizaron una investigación en donde evaluaron el grado de espumado de la mezcla de ácido poliláctico (PLA) con almidón termoplástico (TPS) y el efecto de las modificaciones interfaciales usando ácido poliláctico y anhídrido maléico (MA), utilizaron CO<sub>2</sub> como agente espumante. Los autores

emplearon un proceso de extrusión de doble tornillo para incorporar y disolver el agente espumante dentro del polímero en la segunda parte del extrusor. La caracterización morfológica la realizaron mediante el uso de microscopía electrónica de barrido. Asimismo, determinaron la densidad de la espuma. Además, en este estudio determinaron el contenido de la fase cristalina utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y DRX. Obtuvieron como resultado que con la solubilidad del agente espumante en concentraciones de 7 a 10 % en peso se logra un espumado sin colapsamiento. Con las mezclas de TPS/PLA-g-MA lograron disminuir el tamaño de celda. También reportaron que el agente espumante es importante, ya que se pueden generar fracturas cuando el CO<sub>2</sub> se queda atrapado dentro de la espuma. Asimismo, cuando no se solubiliza, de acuerdo con los autores se presentan hoyos. Para las espumas que obtuvieron de las mezclas de TPS/PLA, lograron espumados con valores de baja densidad. También observaron que debido al proceso de espumado se incrementa la cristalinidad del PLA.

Cink R.K. Smith [23] reportó el uso de una mezcla de ácido poliláctico, la cual es extruida a través de un dado a una región de presión reducida en donde se introduce CO<sub>2</sub> como agente espumante. En la patente señalan que la resina del ácido poliláctico (PLA) puede ser lineal o ramificada, la mezcla puede llevar desde un 50% hasta un 99% en peso de la resina de PLA y el resto pueden ser otros monómeros tales como ácidos hidrocarboxílicos como el ácido glicólico.

Marcelle, *et al.*, [24] realizaron una investigación en la que estudiaron la arquitectura y propiedades de soportes de compuestos poliméricos anisotrópicos para la ingeniería de tejido de hueso. Desarrollaron espumas de ácido poliláctico con cargas cerámicas como la hidroxiapatita y el fosfato tricalcico. Al ácido poliláctico le agregaron polvos cerámicos de tamaño nanométrico y se mezclaron, se extruyó la mezcla y posteriormente se espumó utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como agente espumante. Los autores reportan la determinación del grado de porosidad, anisotropía y comportamiento mecánico de las espumas. Observaron que a medida que se agrega el contenido de cerámico, la porosidad y la superficie específica decrecen. En la investigación reportan también que las espumas compuestas tienden a ser más resistentes que las espumas del polímero solo, ya que las cargas refuerzan la matriz del esqueleto, la cual resulta en una mejora de las propiedades mecánicas de las espumas proporcionadas. Igualmente, reportaron que tanto el polímero solo como compuesto exhibe una anisotropía en la morfología con poros orientados a lo largo de la dirección del espumado.

Lee *et al.* [25], estudiaron la preparación de espumas basadas en mezclas de polímeros de PS con PMMA, para lo cual prepararon barras de dos a tres milímetros de diámetro utilizando un extrusor de doble husillo. Las muestras se cargaron en un tubo de acero que fue sellado y al cual se le introdujo CO<sub>2</sub>. Los investigadores encontraron que bajo las mismas condiciones de espumado el PS tiene un tamaño de celda mayor y una densidad menor que la del PMMA de bajo peso molecular. Concluyeron que la eficiencia de la nucleación depende

del dominio dispersado y que el tamaño de celda decrece y la densidad aumenta con el decrecimiento del tamaño de dominio del PMMA. Asimismo, encontraron que cuando se localizan nanoarcillas en la interface de dominios de PS/PMMA, se obtiene tamaños pequeños de celda y alta densidad. También encontraron que en mezclas de PS/PMMA las celdas pequeñas se localizan en la fase de PS, mientras que las grandes en la de PMMA.

Por otra parte, Fujimoto *et al.*, [26] procesaron espuma de ácido poliláctico en forma individual y como nanocompósitos. Emplearon polímero junto con los nanocompósitos para la elaboración de hojas con un espesor de 1 mm por moldeo bajo presión. Los nanocompuestos y el PLA se mezclaron en seco, por agitación en una bolsa, la mezcla fue extruida en fundido usando un extrusor de doble husillo. Las fibras obtenidas fueron cortadas en forma de *pellets* y posteriormente se transformaron en hojas con un espesor de un milímetro bajo presión con moldeo. El PLA cristalizado y las hojas de los nanocompositos se cortaron en cuadrados de dos por dos centímetros y se colocaron en un autoclave, se saturaron con CO<sub>2</sub> a diferente temperatura (140 – 165 °C) y presión de 450.3 psi por un tiempo de dos horas. Posteriormente, se sumergieron en un baño de aceite de silicona a temperatura y tiempo controlado. Después las muestras fueron enfriadas bruscamente en una mezcla de etanol/agua (1:1) durante 30 min y secadas al vacío a 30°C por 49 h. Los autores observaron que las muestras con nanocompósitos presentan menor tamaño de celda que el PLA natural, el tamaño de celda que obtuvieron fue de 2.59 y 0.36 μm.

Okamoto *et al.* [27], reportaron el espumado de PLA y dos diferentes PLA con nanocompósitos, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico a diferente presión (2030 - 4351 psi) y temperatura (100 - 150 °C). Las capas de silicato orgánicamente modificadas contenían diferentes tipos de intercalantes. Los empleados en este estudio fueron sintetizados reemplazando los iones Na<sup>+</sup> en MMT (montmorilonita) con cationes de alquilamonio, octadecilamonio, dioctadecil diamonio. Antes del espumado, se obtuvieron *pellets* los cuales fueron procesados en hojas con espesor de 0.7 - 1.5 mm., a presión de 217.55 psi a 190°C por tres minutos. Posteriormente se enfría rápidamente entre platos de vidrio y después se hornea a 110°C por 1.5 h. hasta cristalizar isotérmicamente. Los autores percibieron que la incorporación de nanoarcillas induce la nucleación heterogénea debido a una baja barrera de energía de activación comparada con la nucleación homogénea, reportando tamaño de diámetro de celda de 200 nm. Sin embargo, las espumas con nanocompósitos muestran tamaño de celda pequeño y densidad de celda grande comparado con las espumas de PLA puro.

Por otra parte, se ha reportado el estudio de la relación entre la cristalinidad formada por la alta presión de CO<sub>2</sub> y las morfologías microcelulares resultantes, así como también el tamaño de célula, la densidad promedio comparando el PMMA amorfo y el efecto de la estructura cristalina en PMMA sobre las morfologías microcelulares. Primeramente prepararon película cast con PMMA amorfo. Se disolvió PMMA isotáctico y PMMA sindiotáctico en diclorometano. El 30% de la solución fue moldeado sobre película de PET y la mayoría de los



solventes fueron evaporados a 40°C por 20 min. La película resultante fue removida del PET y secada durante un día a temperatura ambiente a vacío. La película obtenida tuvo una superficie lisa, con espesor de 110 µm. Las hojas de PMMA con espesor de 600 - 1500 µm fueron preparadas por fundido bajo presión, mezclas de PMMA isotático y sindiotático se prepararon en una máquina amasadora precalentada a 240°C, posteriormente fueron prensadas por seis minutos a 220°C y enfriadas lentamente a temperatura ambiente. El espumado se llevó a cabo a una presión de 725.2 - 5076 psi a una temperatura de 40 °C por cinco horas. El tamaño de celda que reportaron para el PMMA sindiotático fue de 1.76 µm. Para la mezcla de PMMA isotático y sindiotático se obtuvieron un tamaño de celda de 0.26 µm [28].

Naguib et al. [29], estudiaron las propiedades mecánicas de las espumas de PMMA, empleando el modelo de Maxwell. La resina de PMMA fue moldeada dentro de paneles con espesor de 1.5 mm bajo moldeo por compresión en caliente, aplicando 5 toneladas de presión durante cuatro minutos. La temperatura de los platos de presión fue 180°C. Se obtuvieron tiras rectangulares con dimensiones de 6 mm x 50 mm. El espumado se llevó a cabo a una presión de 551.1 - 841.2 psi, temperatura de 21 – 23 °C durante seis horas. Los autores reportaron una disminución de resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura al disminuir la densidad de la espuma [29].

Spontak *et al.*, [30] prepararon películas de 95 -100 $\mu$ m por moldeo, disolviendo PMMA con y sin carga/surfactante sobre platos de vidrio con un aplicador de pala universal. Las películas moldeadas fueron secadas por 48 h a temperatura ambiente y posteriormente colocadas a vacío 24 h a 40 °C. Estas fueron removidas de los platos de vidrio por inmersión en agua y sujetas adicionalmente a vacío en seco 12 h más a 40 °C (para remover el agua residual o los disolventes). Trabajaron en un intervalo de presión de 999.3 - 5003 psi, a una temperatura de 40 – 120 °C durante seis horas. Observaron que al agregarle las nanopartículas se reduce el tamaño de la celda y que, a medida que se incrementa la presión disminuye el tamaño de poro. No obstante, alcanzaron tamaños de poro de 100 a 300 nm.

Macosko *et al.* [31], emplearon tres diferentes copolímeros en bloque así como de dos agentes sólidos nucleantes, para estudiar la influencia del tamaño y tipo de nucleación sobre el proceso de espumado termoplástico. El material se prensó dentro de discos circulares (aproximadamente un gramo) a 200 °C usando una prensa hidráulica. Las muestras se llevaron a temperatura deseada por cinco minutos, presionadas a baja presión (130 kPa) por dos minutos y sometidas a alta presión (900KPa) por ocho minutos. Las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente en aproximadamente tres minutos usando agua fría. Los discos tienen un espesor final de dos milímetros y un diámetro de 25 mm. Se empleo CO<sub>2</sub> como agente espumante a presión de 507.6 psi y temperatura de 105 °C, se satura primeramente durante un tiempo de 20 h y posteriormente espumadas por 30 segundos. Las espumas de PS presentan

tamaño de celda menor cuando el tiempo de espumado es de 30 s. Los autores observan en las espumas de copolímero PS-PEP que a mayor contenido de agentes nucleantes mayor es el tamaño de celda. En las espumas PS-PMMA no perciben efecto alguno sobre tamaño de la celda.

De acuerdo a los datos experimentales, los autores (Nawaby y colaboradores) observaron que la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en la fase de PMMA de los nanocompuestos es aproximadamente la misma que para el PMMA puro y que el coeficiente de difusión para el  $\text{CO}_2$  en la fase de PMMA del nanocompuestos es mucho más grande que para el PMMA solo. Además, el alto coeficiente de difusión encontrado para los nanocompuestos sugiere que las moléculas de gas se pueden mover más fácilmente en las muestras nanocompuestos preparadas en este estudio. Los autores atribuyen este fenómeno a la creación de vacíos multi-modales cuando los nanocompuestos coprecipitados son moldeados por compresión. Se encontró que agregando hasta un 10% de cargas de arcillas no es significativa la restricción en la movilidad de la cadena en la matriz debido a que el efecto en la temperatura de transición vítrea no existe [32].

Wynne *et al.*, emplearon  $\text{CO}_2$  supercrítico para estudiar el hinchamiento de composiciones de D-láctico y L-láctico usando el método de transformadas diferenciales de variables lineales. Obtuvieron muestras bajo moldeo por inyección, las cuales fueron cortadas en forma de barras rectangulares (9 x 3 x 2.5 mm). Los investigadores encontraron que generando PLA poroso con  $\text{CO}_2$

supercrítico, a diferente temperatura, presión y cristalinidad inicial se puede controlar el tamaño de poro y la porosidad [33] .

### **2.2.1 Agente Espumante**

Los agentes espumantes juegan un papel muy importante en el proceso de espumado, por tal motivo, se han llevado a cabo investigaciones en donde se reporta el estudio del efecto de éstos sobre los polímeros. Tal es el caso en que se reporta el uso de CO<sub>2</sub> supercrítico para ver el efecto sobre el comportamiento de la cristalización y fusión del policarbonato (PC). En esta investigación reportaron que con el uso de CO<sub>2</sub> supercrítico se disminuye la temperatura de cristalización del policarbonato. Asimismo, a medida que incrementa la presión del CO<sub>2</sub> se observa la aparición de picos de cristalización del PC y un incremento en la temperatura de fusión [34].

Reglero y colaboradores realizaron una investigación en la que estudiaron el efecto de la microestructura sobre el comportamiento de la compresión en espumas microcelulares de polimetilmetacrilato con CO<sub>2</sub> supercrítico. Las muestras fueron saturadas con CO<sub>2</sub> supercrítico a 40°C a una presión de 300 bar durante 24 h. Las muestras fueron despresurizadas a diferentes rampas que iban desde 0.5 MPa/s hasta  $1.6 \times 10^{-2}$  MPa/s. La densidad de las muestras fue determinada por desplazamiento. Los investigadores encontraron que conforme se incrementa el tiempo de despresurización, mayor es el tamaño de celda y son menos homogéneos los poros (150 -200 µm). Observaron el efecto

de partículas nucleantes de hule que se agregaron a la espuma logrando incrementar el módulo elástico [35].

Hirokazu y otros autores realizaron un estudio en el que midieron la solubilidad y coeficientes de difusión del dióxido de carbono en el PLA. Emplearon hojas de PLA que fueron expuestas a CO<sub>2</sub> a diferente temperatura (desde los 313.15 K hasta los 463.15 K) y presión (que van desde 0.5 hasta 11 MPa). De acuerdo a los resultados observados, conforme aumenta la presión la solubilidad del CO<sub>2</sub> aumenta, contrario a lo que ocurre al aumentar la temperatura en donde la solubilidad decrece. La cristalinidad inducida por el CO<sub>2</sub> ocurrió debajo de dos mega pascales a una temperatura de 313.15 K y a un mega pascal a 333.15 K. A una presión alta la cristalinidad se mantiene estable, a 353.15K no hay cambio debido a que el PLA estaba en su estado ahulado ( la temperatura de transición vítrea es de 337K) [36].

Otros investigadores como Handa *et al.* [37], realizaron estudios para ver la solubilidad, difusividad y la vitrificación retrograda en PMMA-CO<sub>2</sub>, así como el desarrollo de estructuras submicrocelulares. Se prepararon películas de PMMA con un espesor de 60 a 600 μm hechas por moldeo con compresión a 200°C. Se observó que la solubilidad del CO<sub>2</sub> decrece conforme aumenta la temperatura y se incrementa conforme aumenta la presión. De acuerdo al gráfico de cinética presentado después de tres horas la sorción de CO<sub>2</sub> se mantuvo estable a 50°C cuando la presión se cambia de 0 a 3.5 atm. Lograron

obtener celdas ultramicrocelulares de PMMA saturando el polímero a 0°C, 34 atm y posteriormente espumado a 80°C.

Yang y colaboradores realizaron una investigación en la que estudiaron las estructuras superficiales de mezclas de polimetilmetacrilato con poliestireno en presencia de CO<sub>2</sub> supercrítico, caracterizando las muestras por medio de microscopia de fuerza atómica. Sometieron las muestras a una temperatura de 343K a 20 MPa. Observaron que a altas presiones, cambios estructurales ocurren en las muestras [38].

Shieh y colaboradores investigaron el efecto del CO<sub>2</sub> supercrítico sobre la estructura morfológica de mezclas de óxido de polietileno con polimetilmetacrilato por dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS por sus siglas en inglés). Las muestras fueron tratadas a 5000 psi a una temperatura de 32°C. Los investigadores encontraron cambios en su estructura lo cual se observó con el aumento en la intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño debido a que se incrementó el contraste de la densidad de electrón entre las capas cristalina y amorfa [39].

### **2.2.2 Mecanismo de Espumado**

El crecimiento de las celdas abiertas se lleva a cabo cuando la presión del gas espumante se incrementa debido a que la presión interior del gas busca un equilibrio con la presión exterior.

El proceso de espumado en estado sólido de acuerdo con Kumar [40] lo podemos ver en la Figura 2 :

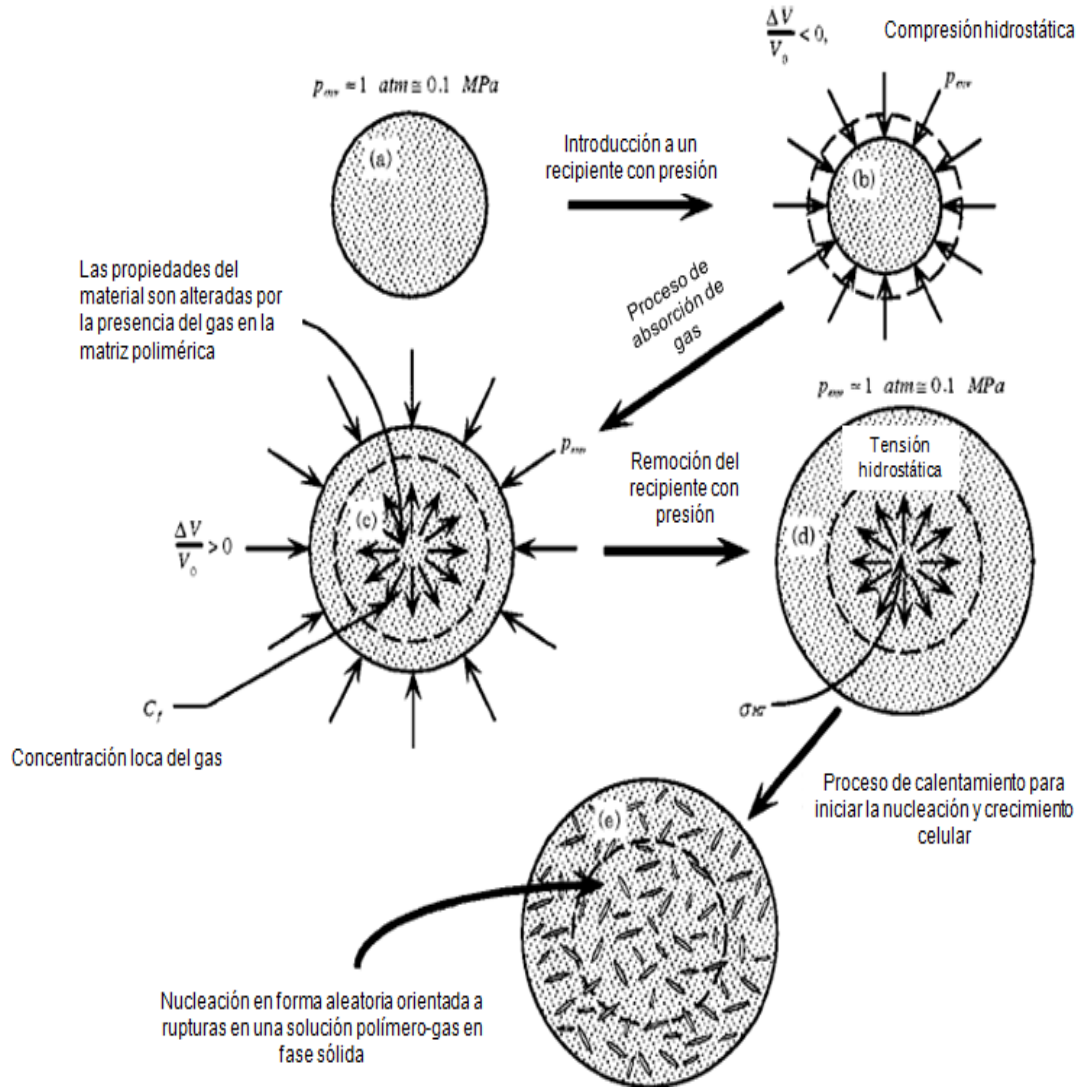


Figura 2. Estado equilibrado en un sistema polímero-gas para la nucleación de huecos en la mezcla.

El mecanismo para nucleación de celdas inicia con el material libre de gas, el cual posteriormente es sometido a presión. El gas se difunde dentro de la muestra expandiéndose, observándose un incremento de volumen. El material es despresurizado y se obtiene una expansión de volumen mayor. Se calienta el material y decrece la resistencia mientras aparece en el sólido fracturas internas.

Después de iniciar la nucleación, el gas que se encuentra en la mezcla tiende a salir para llenar las celdas de crecimiento. Al reducirse el gas, el hinchamiento del polímero se reduce y por consecuencia su tensión hidrostática. Debido a lo anterior la nucleación de las celdas es disminuida.

### **2.2.3 Biomateriales**

Los biomateriales son materiales funcionales y una de sus aplicaciones en el campo médico es reparar o reconstruir partes del cuerpo humano que han sufrido daño. Se clasifican en metálicos, plásticos, cerámicos y compuestos. De acuerdo con Piña [41], un material para ser considerado biomaterial debe de ser biocompatible, químicamente estable, tener resistencia mecánica, tiempo de fatiga, densidad, tamaño, forma y peso adecuados, así mismo deberá no ser tóxico ni carcinógeno, reproducible y fácil de fabricar.

En la Figura 3 de acuerdo con Panitch [42] se observan los factores que deben de considerarse al momento de diseñar un nuevo biomaterial.



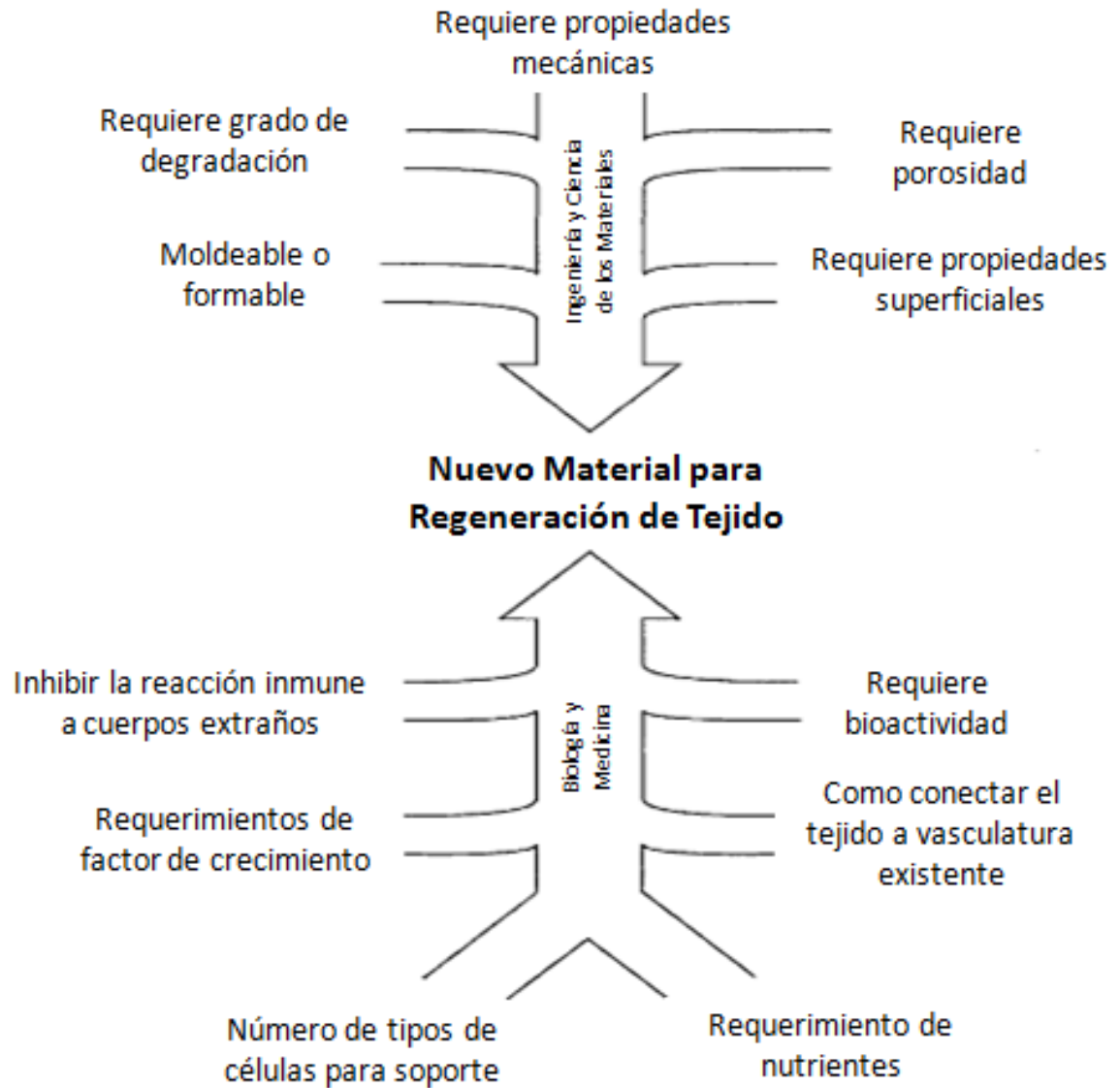


Figura 3. Ilustración de cómo algunas propiedades del material, biológicas, medicas e ingenieriles deben de ser integradas para obtener un biomaterial exitoso para la regeneración del tejido.

### **3. HIPÓTESIS**

El uso de ácido poliláctico como matriz receptora para polimerizar el metilmetacrilato *in situ* por el proceso de polimerización en solución, y el posterior espumado de la mezcla mediante el empleo de CO<sub>2</sub>, favorecerá la formación de nanoceldas con un alto potencial de aplicación en el área de biomateriales.

#### 4.- OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanocélulas de mezclas de ácido poliláctico con polimetilmetacrilato polimerizado *in situ* para su posterior espumado utilizando CO<sub>2</sub> como agente espumante y determinar su potencial aplicación como biomateriales.

#### 5.- OBJETIVOS PARTICULARES

- a) Sintetizar las diferentes mezclas poliméricas de ácido poliláctico / polimetilmetacrilato vía polimerización *in situ*.
- b) Espumar las diferentes mezclas poliméricas obtenidas a alta presión.
- c) Caracterizar las espumas obtenidas empleando cromatografía de permeación de gel, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, espectroscopia por FTIR, microscopia electrónica de barrido y análisis dinámico mecánico.
- d) Definir la densidad y tamaño de celda de las espumas obtenidas.

## 6.- METODOLOGÍA

### 6.1.- Materiales y Reactivos

El ácido poliláctico empleado en este trabajo es PLA (Figura 4) Polymer 3001D de NatureWorks, con peso molecular de  $M_w = 152,437$ ,  $M_n = 75,700$  y una polidispersidad de 2,01. Peróxido de dibenzoilo **utilizado como catalizador** de la marca Aldrich con una pureza de 97%. El monómero de metilmetacrilato grado reactivo de la marca Tedia. El polimetil metacrilado (Figura 5) utilizado es de la marca Arkema / Atoglas, con peso molecular  $M_w = 108209$ ,  $M_n = 42923$  y una polidispersidad de 2.52.

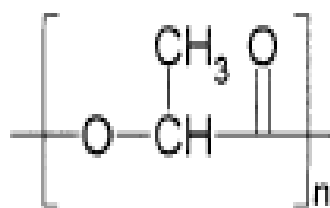


Figura 4. Ácido poliláctico.

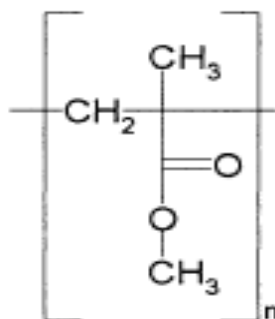


Figura 5. Polimetil metacrilato

## 6.2 Preparación de Placas de Ácido Poliláctico (PLA), Polimetilmetacrilato (PMMA) y Mezclas de Ambos.

Las placas fueron moldeadas por compresión, empleando un equipo de prensa (marca PHI). Con moldes de un espesor de un milímetro. Se pesaron 30 g de cada polímero y se colocaron en los moldes. Se emplearon hojas de PET Mylar para desmoldar, adicionalmente en el caso del PMMA puro y de las mezclas de éste con el PLA se utilizó un aceite desmoldante (aceite de silicón).

La temperatura utilizada en la prensa fue 190°C para el caso del PLA y 200°C para el PMMA y las mezclas de ambos. Asimismo, el tiempo de acondicionamiento previo a la compresión fue de dos minutos, posteriormente se comprimieron bajo una presión de 30 ton por un período de dos minutos, después se enfriaron en una prensa que contenía un recirculador de agua a temperatura ambiente. Se procedió al corte de las placas para preparar

muestras con un centímetro de ancho, cinco centímetros de largo y un milímetro de espesor para ser espumadas con CO<sub>2</sub>.

### **6.3 Purificación del Metilmetacrilato (MMA) [43].**

Se pesaron 230 g de MMA y se les agregó 200 ml de solución acuosa de NaOH al 5%, se agitó por dos horas, permaneciendo en reposo por espacio de 14 h. Una vez transcurrido este tiempo se agitó durante 30 min y se separaron las dos fases. Posteriormente, se le agregaron 200 ml de solución de NaOH al 5% y se mantuvo en agitación durante 40 min, separándose las fases y repitiéndose este procedimiento en dos ocasiones más. Se lavó el MMA con agua destilada y se procedió a su destilación al vacío empleando un evaporador rotatorio a 50°C. El destilado se conserva en un frasco ámbar a -4°C hasta el momento de de su uso.

### **6.4 Polimerización del Monómero de Metilmetacrilato (MMA)**

Se realizó una reacción exploratoria con el fin de obtener muestras para determinar pesos moleculares y así definir el tiempo de reacción de las polimerizaciones del metilmetacrilato en presencia de ácido poliláctico. La polimerización fue llevada a 85°C y el tiempo de reacción fue de dos horas y media.

La polimerización se llevó a cabo en un matraz bola de 250 ml y se empleó una manta de calentamiento. Se colocó 119.9 g de 1,4 dioxano bajo agitación magnética, posteriormente se agregó 79.9 g del monómero agitándose durante 15 min. Una vez concluido este tiempo se agregaron 0.2 g de peróxido de dibenzoilo bajo calentamiento hasta alcanzar 90°C en 30 min. Se mantuvo la temperatura por espacio de dos horas y media, durante el transcurso de este tiempo se extrajeron siete muestras para determinar su peso molecular.

### **6.5 Precipitación de las Muestras de Reacción**

Las muestras fueron precipitadas empleando 20 ml de metanol, se agitó por espacio de 15 min, se decantó el líquido y se repitió la operación por dos ocasiones más. Se dejó evaporar el solvente y las muestras se guardaron en viales para analizarlas por GPC.

### **6.6 Preparación de las Mezclas Reactivas**

Las mezclas reactivas se prepararon polimerizando el metilmetacrilato en presencia del ácido poliláctico en solución, empleando dioxano como solvente y peróxido de dibenzoílo como iniciador. La reacción se llevó a cabo de la siguiente manera:

- a) Se disolvió el PLA en dioxano, obteniéndose una solución de 10.33% de sólidos, a la que llamamos intermedio.

- b) Se cargó en un reactor de un litro una parte de dioxano (22.162% en peso base solución total), posteriormente se agregó el intermedio de PLA (64.469%), se agitaron durante 30 minutos.
- c) Al transcurrir el tiempo se agregó el monómero de metilmetacrilato (13.335%) y se agitó durante 30 minutos más.
- d) Después de este tiempo se cargó el iniciador (0.033%), se agitó durante 15 minutos y se inició el calentamiento para alcanzar en 30 minutos la temperatura de 85 °C y mantener esta por espacio de 1.5 h.

El equipo utilizado para llevar a cabo la reacción es el siguiente:



**Figura 6. Fotografía del equipo usado durante la reacción.**

La agitación empleada fue mecánica.



Las relaciones de PLA/PMMA utilizadas para realizar este estudio fueron las siguientes:

### I. Identificación de Fórmulas

Fórmula	Relación PLA / PMMA
I	68 / 32
II	88 / 12
III	93 / 7

La mezcla polimérica obtenida se purificó con metanol y se filtró empleando un filtro con tamaño de poro de 0.2 µm marca Aldrich.

### 6.7.- Espumado

El espumado de las muestras se realizó bajo el siguiente procedimiento:

- a) Las muestras con dimensiones de 1 cm de ancho x 5 cm de largo x 0.1cm de espesor, se colocaron dentro de viales previamente tarados.
- b) Se les determinó la densidad siguiendo la norma estándar de la ASTM D792-08 [44] empleándose la siguiente fórmula:

$$D = \frac{(a)}{(a + w - b)} 0.9975$$

En donde

$a$  = peso (g) de la muestra después de haberse acondicionado por más de 48 h

a  $50 \pm 5\%$  H, y a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$

$w$  = (g) peso del alambre sumergido en el agua

$b$  = (g) peso del alambre con la muestra

$D = \text{g} / \text{cm}^3$

- c) Las muestras fueron colocadas dentro de una celda de alta presión (Figura 5) y saturadas con  $\text{CO}_2$  a una presión de 1100 y 2500 psi y temperaturas (30, 40 y 50  $^\circ\text{C}$ ) por espacio de una hora. El calentamiento se inició a temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura deseada en un lapso de 30 minutos. Posteriormente la celda fue despresurizada a 220 psi/min.
- d) Las muestras se extrajeron de la celda, se colocaron dentro de viales, se pesaron y se calculó la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbido.
- e) Las muestras fueron sumergidas en un baño de aceite de silicona a  $70^\circ\text{C}$  por un minuto.
- f) Se determinó la densidad aparente de las placas de acuerdo al método ASTM D792-08 [44].



Figura 7. Celda de alta presión para impregnación de CO<sub>2</sub>.

### **6.8 Determinación de Contenido de PLA en las Mezclas.**

Se colocaron las muestras con las diferentes formulaciones así como los polímeros puros en viales previamente pesados. Se les agregó 10 ml de ácido clorhídrico 6 N, se cerraron los viales y se dejaron reposar por un período de 32 días. Posteriormente el material que no se disolvió se lavó con agua destilada y metanol, por último se dejaron secando en una estufa a 45°C durante 24 h.

## **7. CARACTERIZACIÓN**

### **7.1 Determinación de Tamaño de Celda**

Se empleó un microscopio electrónico de barrido SEM-SM-510 TOPCOM. El tamaño de celda promedio se determinó midiendo el tamaño de poro observado por SEM, para dicho conteo se empleó el software Image J.

### **7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido**

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-2920 Modulated DSC TA Instruments, para la determinación de la temperatura de transición vítrea. Para lo cual se utilizó el siguiente programa de calentamiento:

- a) Calentamiento de 25°C a 200°C con una rampa de 10°C/min
  
- b) Enfriamiento de 200°C a 25°C con una rampa de 10°C/min
  
- c) Calentamiento de 25°C a 200°C con una rampa de 10°C/min. En una atmósfera de nitrógeno.

### **7.3 Termogravimetría**

Se empleó un analizador termogravimétrico TGA- TGA Q500 TA Instruments para determinar la pérdida en peso de las muestras con un programa de calentamiento de 25°C a 800°C con una rampa de calentamiento de 10°C/mim, en una atmósfera de nitrógeno.

### **7.4 Análisis Termomecánico**

La evaluación del módulo elástico se realizó mediante el empleo de un equipo Termomecánico (TMA) TA Instruments Modelo 2940 equipado con el accesorio de Flexión, la temperatura fue controlada a 30°C y el intervalo de fuerzas aplicado fue de 0.1 a 1 Newton con una rampa de 0.1 Nw/minuto. La lectura obtenida para cada muestra fue en el punto medio de las mediciones a 0.5 Nw y que fue utilizado para realizar los cálculos.

### **7.5.- Cromatografía de Permeación en Gel.**

El peso molecular de las mezclas preparadas fue determinado utilizando un cromatógrafo de permeación de gel HPLC Waters Modelo Allialce 2695. Las muestras fueron disueltas en cloroformo y filtradas con un filtro de 0.1 micras de teflón. La fase móvil empleada fue cloroformo a 25°C.

## 8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1.- Pesos Moleculares de la Reacción de Polimerización del Metilmetacrilato.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de las muestras a diferentes tiempos de reacción de la polimerización del MMA, utilizando como fase móvil tetrahidrofurano.

**Tabla II Pesos moleculares de la reacción exploratoria**

No. Muestra	Tiempo de reacción h	Mw	Mn	Mw/Mn	% Conversión
1	0	117082	46905	2,50	11,65
2	1	104967	43883	2,39	44,84
3	1,5	136944	59283	2,31	53,73
4	1,75	138570	64897	2,14	57,01
5	2	135172	61787	2,19	44,06
6	2,25	129927	52527	2,47	55,71
7	2,5	135491	65376	2,07	76,32

Se observa que a partir de 1.5 hrs de reacción el peso molecular del polímero se mantiene prácticamente sin cambio significativo. A la vista se observó un cambio de viscosidad por su diferente grado de fluidez después de 1.5 hrs ésta se incrementa, teniéndose problemas para mantener una agitación uniforme, esto puede deberse a que se reducen las cadenas de corto peso molecular, lo cual se ve reflejado en el porcentaje de conversión. Es por esto que se decidió detener las reacciones a un tiempo de hora y media.

Se prepararon tres reacciones con las siguientes composiciones en peso de PLA/PMMA [68/32 (fórmula I)], [88/12 (fórmula II)] y [93/7 (fórmula III)], para la determinación de su peso molecular, se presentaron problemas de disolución con el solvente THF, por lo que fue sustituido por cloroformo con fase móvil; en la siguiente Tabla se presentan los resultados.

**Tabla II Pesos moleculares de mezclas de PLA / PMMA**

<b>Muestra</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mw/Mn</b>
Fórmula I	42649	120321	2,82
Fórmula II	48969	118701	2,42
Fórmula III	49798	123829	2,49
PLA	75700	152437	2,01

Las reacciones fueron suspendidas en hora y media, el peso molecular de las fórmulas fue prácticamente el mismo muy similar entre ellas. La diferencia se observó en la polidispersidad en donde la fórmula I presentó el valor más elevado. En la siguiente gráfica podemos observar las curvas de distribución de pesos moleculares de las tres reacciones:

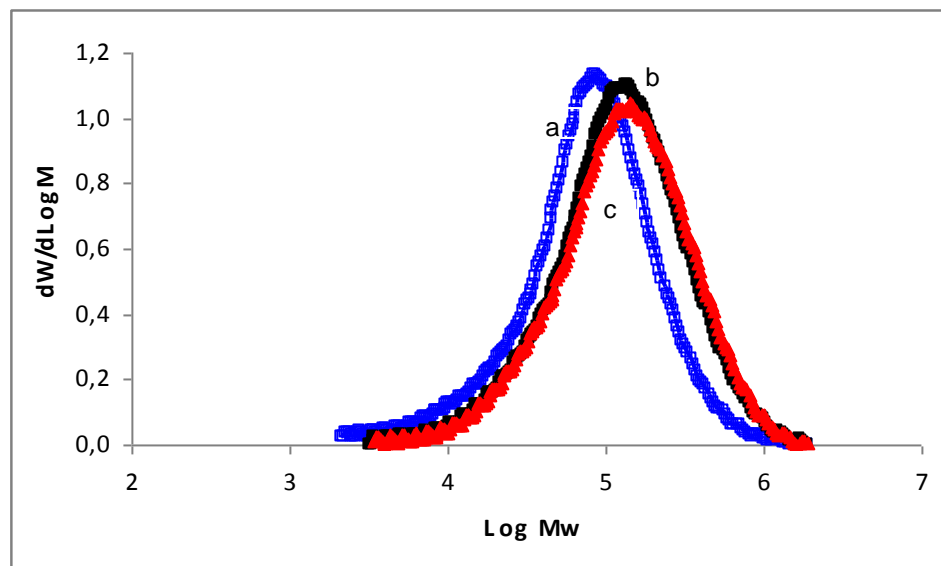


Figura 8. Pesos moleculares de las tres fórmulas de PLA/PMMA a) fórmula I, b) fórmula II y c) fórmula III.

Para conocer la composición real entre el PLA y el PMMA de las formulaciones preparadas, se colocaron placas de las tres mezclas en ácido clorhídrico concentrado por un período de 32 días a temperatura ambiente para disolver al PLA por hidrólisis, mismo tratamiento fue aplicado al PLA y PMMA puros para usarlos como testigos. Una vez disuelto el PLA se procedió a lavar el resto de las placas con agua destilada y se colocaron en una estufa a 100°C por un



período de 24 h. Se pesaron las placas y se determinó la diferencia en peso antes y después de colocarlas en la solución ácida. Cabe mencionar que el PMMA puro no sufrió cambio alguno.

## 8.2. Resultados de Análisis Térmico.

Se estudió el comportamiento térmico de los polímeros en forma individual como en las mezclas, en los siguientes termogramas se muestran los resultados de la pérdida en peso del PLA y del PMMA.

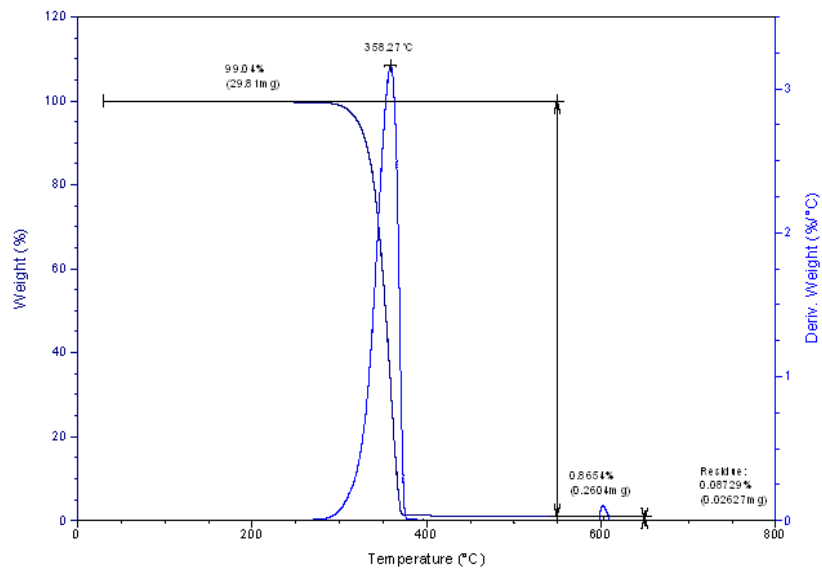


Figura 9. Termograma por TGA del PLA.

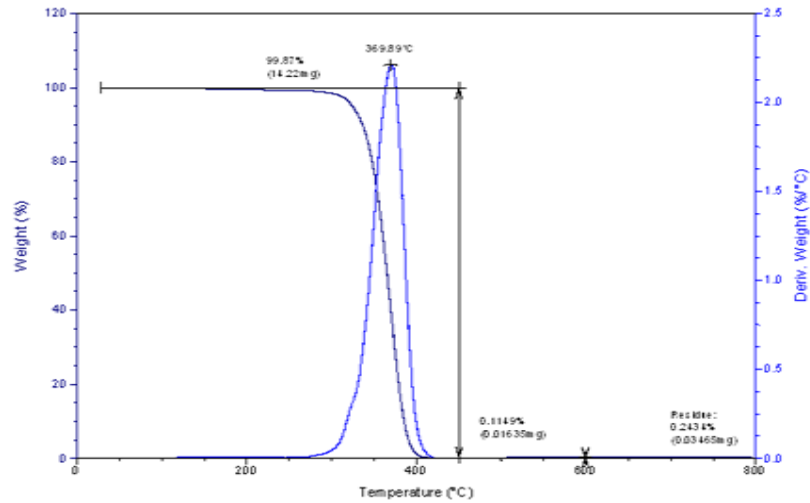


Figura 10. Termograma por TGA del PMMA

De acuerdo a los termogramas, el PLA comienza a perder peso a menor temperatura (358°C) comparado con el observado en el PMMA (369°C).

El comportamiento térmico de las muestras con diferente composición se presenta a continuación:

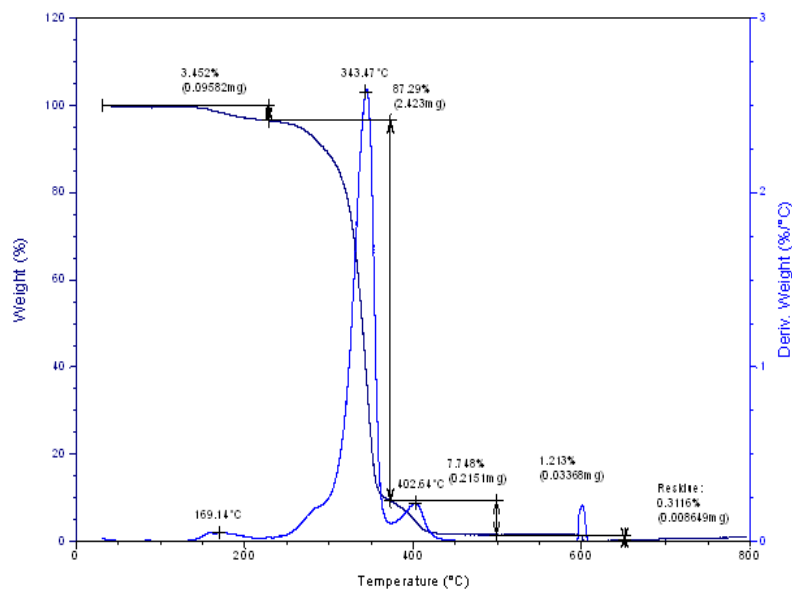


Figura 11. Termograma por TGA fórmula I

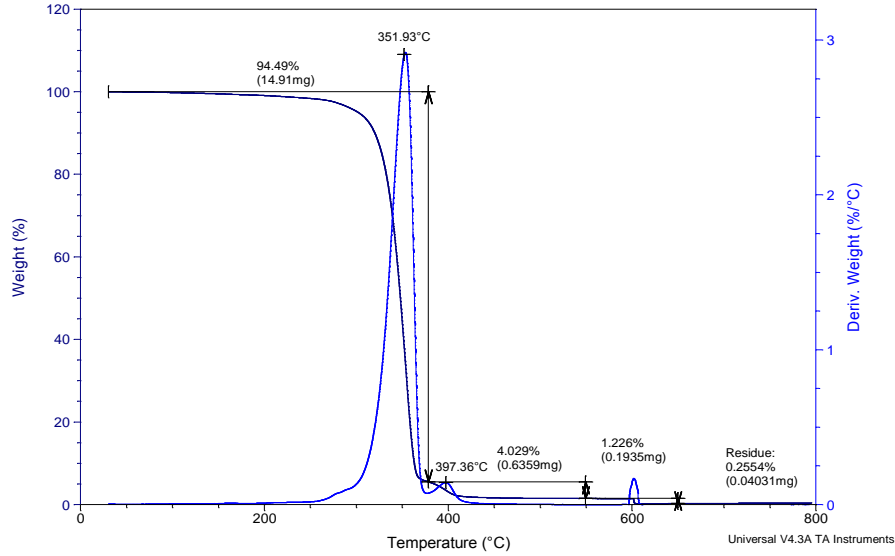


Figura 12. Termograma por TGA de la fórmula II.

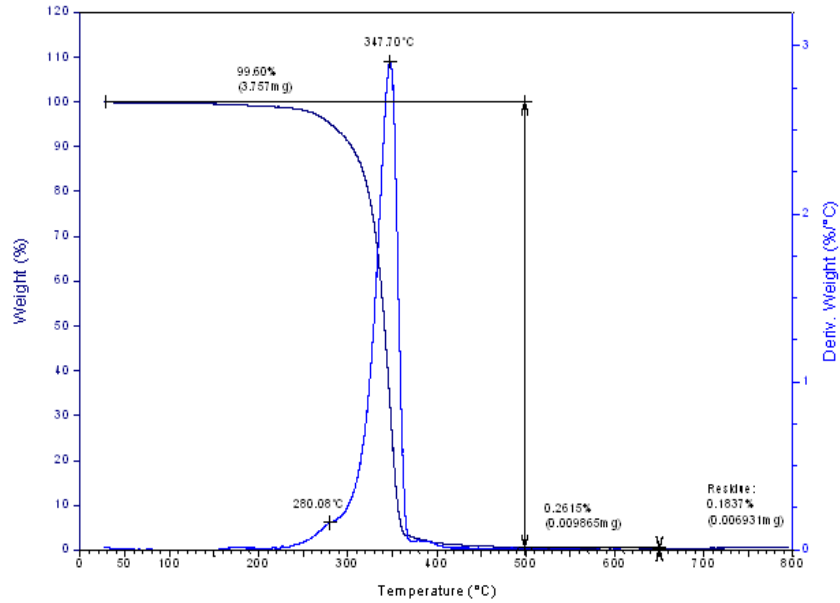


Figura 13. Termograma por TGA de la fórmula III.

Con base a los resultados podemos observar que la fórmula I comienza a perder peso a más baja temperatura comparada con las otras dos formulaciones. Esta pérdida se puede deber a formación de cadenas de bajo peso molecular del PMMA lo cual se comprueba por la polidispersidad que

presenta la muestra. Sin embargo, la mayor pérdida en peso se presentó prácticamente a la misma temperatura (340°C).

Con respecto a las formulaciones II y III se observó que ésta última manifestó la mayor pérdida en peso a 347°C.

La fórmula II manifestó la mayor pérdida en peso a más alta temperatura (351°C) aún y cuando su peso molecular fue más bajo, pero presentó la menor polidispersidad, indicativo de mayor homogeneidad en las cadenas poliméricas y bajo contenido de cadenas cortas de bajo peso molecular.

### 8.3.- Calorimetría Diferencial de Barrido

Los polímeros puros tanto como las mezclas fueron evaluadas por calorimetría diferencial de barrido, en los siguientes termogramas podemos observar el comportamiento.

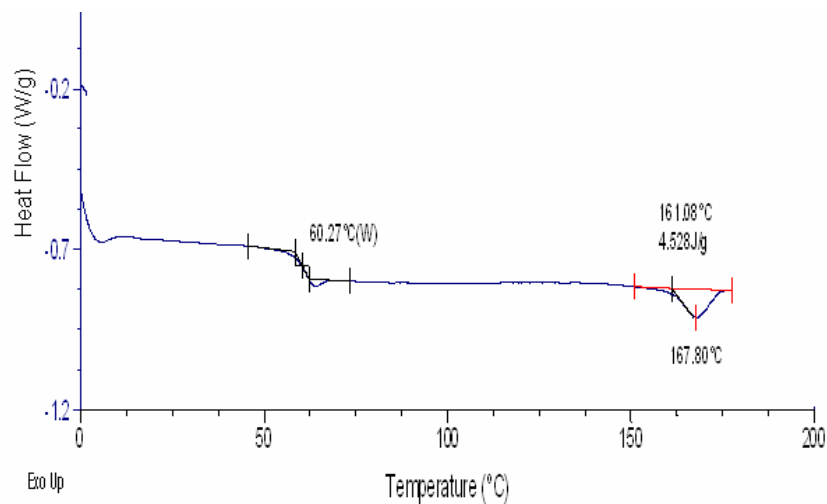


Figura 14. Termograma por DSC del PLA

El polímero es semicristalino y su temperatura de transición vítrea se presenta a 60.27°C, su temperatura de fusión a 161.08 °C.

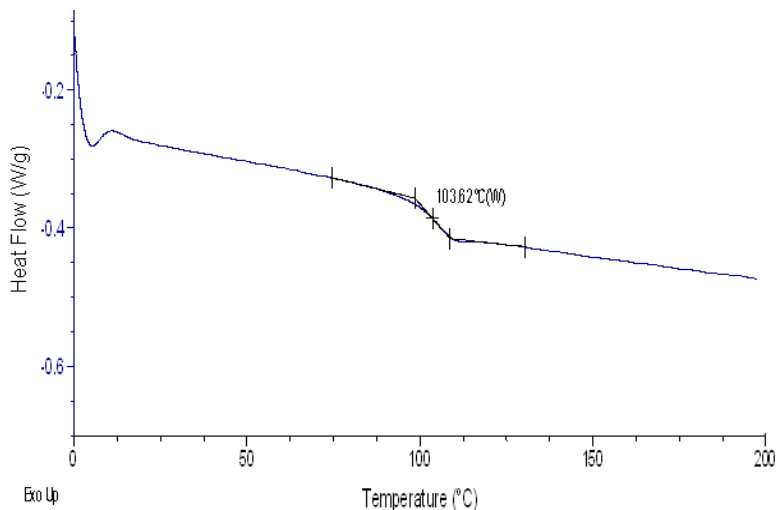


Figura 15. Termograma por DSC del PMMA

De acuerdo al termograma anterior el polímero es amorfo ya que no manifiesta temperatura de fusión, sólo un cambio de pendiente que corresponde a la temperatura de transición vítrea a 103.62 °C.

En los termogramas siguientes vemos el comportamiento térmico de las composiciones.

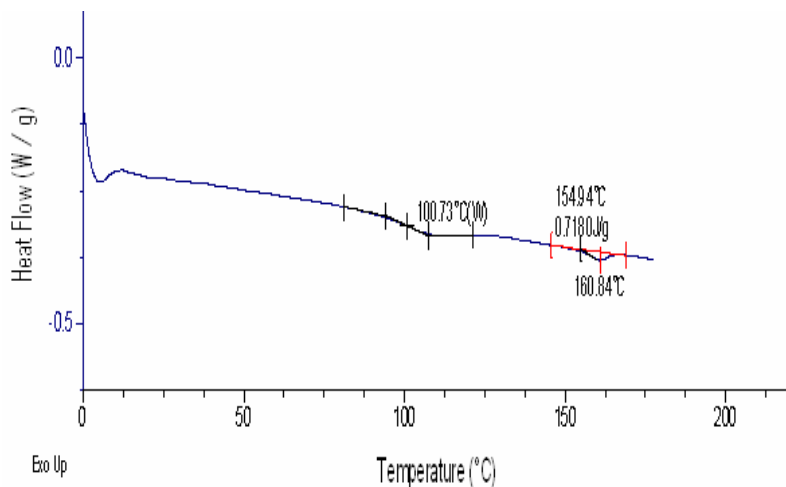


Figura 16. Termograma por DSC de la fórmula I

En el termograma de la Figura 16 se observa la aparición de una sola temperatura de transición vítrea a 100.73°C, por lo que se deduce que corresponde al PMMA. Aún y cuando no hay otra señal de temperatura de transición vítrea, si se observa la aparición de la temperatura de fusión indicativo de la presencia del ácido poliláctico (154.94°C).

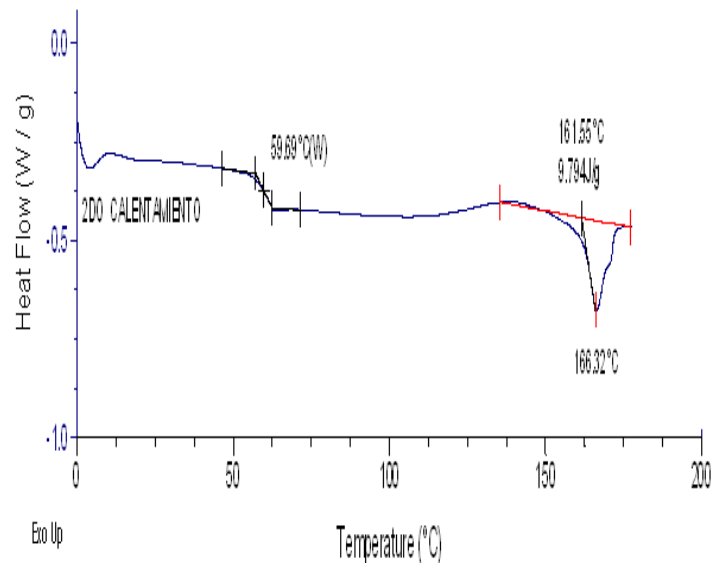


Figura 17. Termograma por DSC de la fórmula II.

En la Figura anterior observamos la aparición de la temperatura de transición vítrea del PLA (59.69 °C), así como la señal correspondiente a su temperatura de fusión (166.32°C).

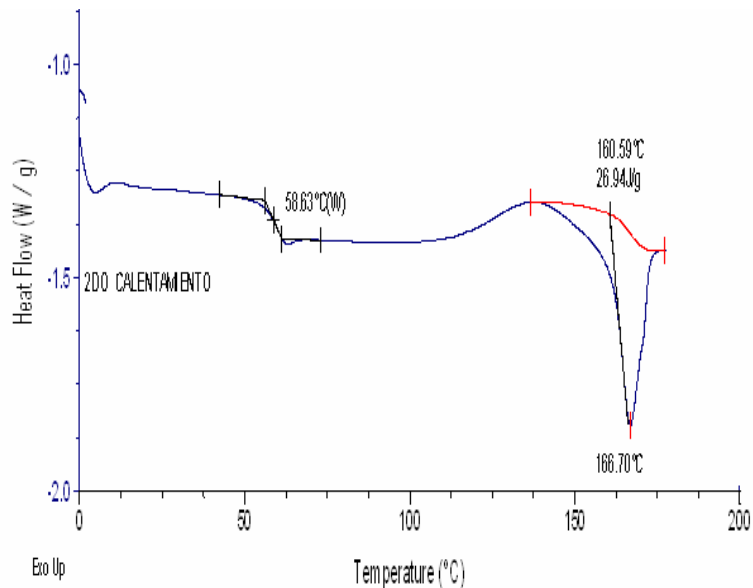


Figura 18. Termograma por DSC de la fórmula III.

En el termograma se observa tanto la temperatura de transición vítrea (58.63°C) como la temperatura de fusión (166.7°) del PLA.

Con base a los resultados de los termogramas obtenidos, podemos observar que en las formulaciones II y III aparece la T<sub>g</sub> (59.69°C y 58.63°C) y la temperatura de fusión del PLA. La temperatura de transición vítrea del PMMA no aparece en estas fórmulas, lo cual nos indica un enmascaramiento por la mezcla entre los dos polímeros y a mayor contenido de PLA la T<sub>g</sub> es desplazada hacia la del PLA puro. En las muestras con un contenido menor de PLA se puede observar la aparición de la T<sub>g</sub> del PMMA y la temperatura de transición vítrea del PLA.

#### 8.4.- Espumado de Polímeros

Se realizaron pruebas preliminares para fijar las condiciones de espumado utilizando placas de PMMA y PLA con dimensiones de cinco centímetros de largo por un centímetro de ancho con un espesor de un milímetro, las cuales fueron espumadas con CO<sub>2</sub> a 50°C, con diferentes tiempos de impregnación y posteriormente espumadas a una temperatura de 70°C por una hora, en una estufa a condiciones normales y al vacío.

Las placas espumadas fueron analizadas por SEM y los resultados se muestran a continuación:

- a) Placa de PLA impregnada con CO<sub>2</sub> a 50°C, 1100 psi durante dos horas y espumada a 70°C .

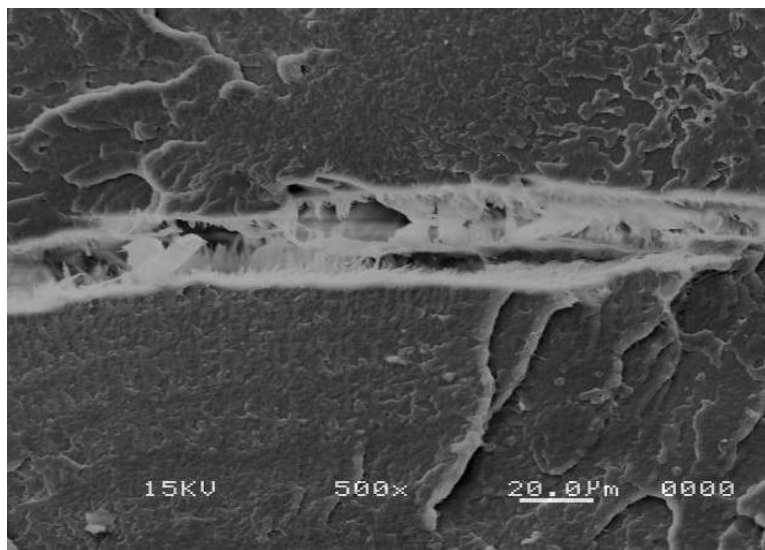


Figura 19. Micrografía por SEM de PLA espumado.

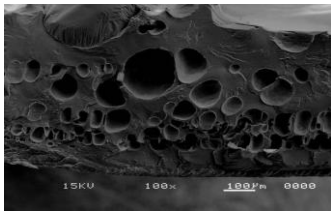
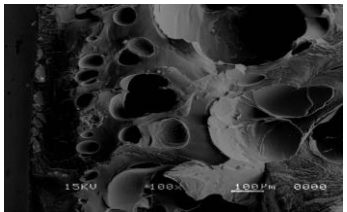
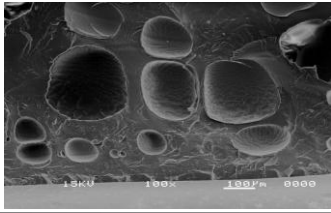
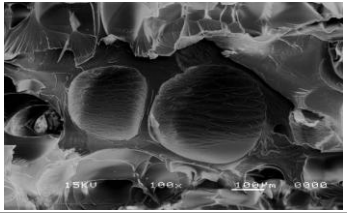
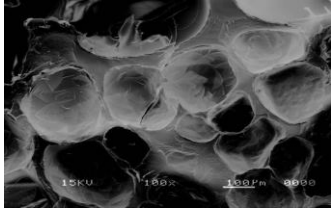
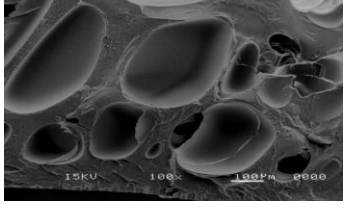


Se colocaron cuatro placas en la celda de alta presión, el peso promedio de CO<sub>2</sub> absorbido por las muestras fue 129.774 mg de CO<sub>2</sub> / g de polímero en el período de dos horas.

No se aprecia un espumado uniforme, solo se observa en una pequeña región de la muestra el intento de formación de espuma.

- b)** Placas de PMMA Impregnadas con CO<sub>2</sub> a 1100 psi con diferente tiempo de alimentación, y espumadas a 70°C durante una hora, bajo condiciones normales y al vacío.

**Tabla IV Resultados de placas de PMMA espumadas a diferente tiempo**

Tiempo de impregnación h	mg de CO <sub>2</sub> absorbidos / g de polímeros	Estufa normal	Estufa con vacío
1	100.45		
2	93.88		
4	105.57		

Con base a las micrografías se puede observar que la placa con tiempo de alimentación de una hora y espumado en estufa a condiciones normales es la que presenta menor tamaño de celda y mayor uniformidad en el espumado. El resto de las placas presentan tamaño de celda mayor y un espumado poco uniforme.

Con respecto a la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido por las muestras a diferente tiempo de exposición al gas, los valores son muy aproximados entre sí por lo que se decidió alimentar las placas con CO<sub>2</sub> por solamente una hora.

#### **8.4.1.- Determinación de Densidad de Celda y Contenido de CO<sub>2</sub>**

##### **Absorbido por las Placas.**

La densidad de celda de las espumas se determinó empleando la siguiente ecuación[27]:

$$N_c = 10^4 \frac{3 \left[ 1 - \left( \frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \right]}{4\pi d^3}$$

En donde

$N_c$  = densidad de celda: número de celdas/cm<sup>3</sup>

$\rho_f$  = densidad de la muestra espumada g /cm<sup>3</sup>

$\rho_p$  = densidad de la muestra antes de espumar g /cm<sup>3</sup>

$d$  = radio promedio de la celda en cm.

La densidad de las muestras fue obtenida de acuerdo a la norma estándar de la ASTM D792-08 [44] empleándose la siguiente fórmula:

$$D = \frac{(a)}{(a + w - b)} 0.9975$$

En donde

$a$  = peso(g) de la muestra después de haberse acondicionado más de 48 h a 50  
 $\pm 5\%$  HR, a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$

$w$  = (g) peso del alambre sumergido en el agua

$b$  = (g) peso del alambre con la muestra

$D$  = g /cm<sup>3</sup>

El contenido de CO<sub>2</sub> se determinó a partir de la diferencia en peso de las placas antes y después de la absorción de CO<sub>2</sub>.

### 8.4.2 Resultados del Espumado de las Placas de PLA y PMMA.

Utilizando las ecuaciones anteriormente mencionadas se obtuvieron diferentes resultados de las placas espumadas de PLA y PMMA y que se presentan en la siguiente Tabla.

**Tabla III Resultados de PLA y PMMA espumados bajo diferentes condiciones**

Material	Condiciones		Cantidad de CO <sub>2</sub> absorbido en mg	Diámetro promedio de celda en $\mu\text{m}$	Densidad de Celda Nc (celdas/cm <sup>3</sup> )
	T°C	P psi			
PLA	30	1100	165,74	0,00	0
PLA	30	2500	193,70	0,00	0
PLA	40	1100	189,04	0,00	0
PLA	40	2500	171,55	0,00	0
PLA	50	1100	179,99	0,00	0
PLA	50	2500	192,60	0,00	0
PMMA	30	1100	155,35	53,23	1,1761E+10
PMMA	30	2500	138,88	19,48	2,131E+11
PMMA	40	1100	178,70	44,70	1,8551E+10
PMMA	40	2500	137,89	47,83	1,4327E+10
PMMA	50	1100	153,93	41,15	2,363E+10
MMA	50	2500	138,45	48,43	1,3084E+10

El contenido de dióxido de carbono en la muestra de PLA a las presiones de 1100 y 2500 psi en función de la temperatura, no muestra tendencia alguna. Sin embargo, a la temperatura de 40°C podemos observar que a una presión mayor, el contenido de CO<sub>2</sub> se incrementa, lo cual se puede explicar debido a que a presiones mayores se suprime el punto de fusión del polímero permitiendo mayor volumen libre, lo que permite una mejor difusión del gas[39, 45].

Comparando las placas de PLA y PMMA en cada condición estudiada, la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida siempre es mayor en el ácido poliláctico que en el polimetil metacrilato. Este comportamiento se puede explicar por las condiciones experimentales de temperatura estuvieron cercanas a la temperatura de transición vítrea del PLA, así como a la polaridad de éste ya que al ser más polar que el PMMA absorbe mayor cantidad de CO<sub>2</sub> por su mayor grado de solubilidad [46].

La ausencia de espumado del PLA puro a las condiciones de trabajo se puede explicar por el alto contenido de regiones cristalinas que limitan la absorción del CO<sub>2</sub> ya que este sólo puede quedar atrapado en la región amorfa de la matriz polimérica. De acuerdo con los resultados los dominios amorfos se encontraban rodeados por los cristalinos lo que permitió la absorción pero no así el espumado.

Los resultados obtenidos de las placas espumadas de PMMA no manifiestan a las condiciones estudiadas, una tendencia con respecto a la absorción de CO<sub>2</sub> que nos permitan inferir algún comportamiento.

Sin embargo, una diferencia apreciable entre las muestras de PLA y PMMA, es que ésta última presenta buen espumado bajo todas las condiciones de prueba a diferencia de las primera. La explicación a éste comportamiento se debe a la naturaleza amorfa del polímero que permite retener al CO<sub>2</sub> en su matriz. De manera que al someter las muestras a un baño de aceite para su espumado, el CO<sub>2</sub> se expulsa generando las celdas abiertas.

Las muestras de PMMA que fueron espumadas a una presión de 1100 psi, se observa una tendencia a disminuir el tamaño de las celdas conforme aumenta la temperatura, originándose un incremento en la densidad de la celda (Figura 20). Esto se puede explicar al hecho de que conforme se aumenta la temperatura existe un relajamiento mayor en las cadenas poliméricas promoviendo que el CO<sub>2</sub> se absorba en los dominios amorfos. Un efecto contrario se manifiesta a una presión de 2500 psi observándose una disminución de la densidad de la celda al incrementar la temperatura, esto nos permite inferir que una alta presión limita el movimiento de las cadenas impidiendo la absorción del CO<sub>2</sub>.

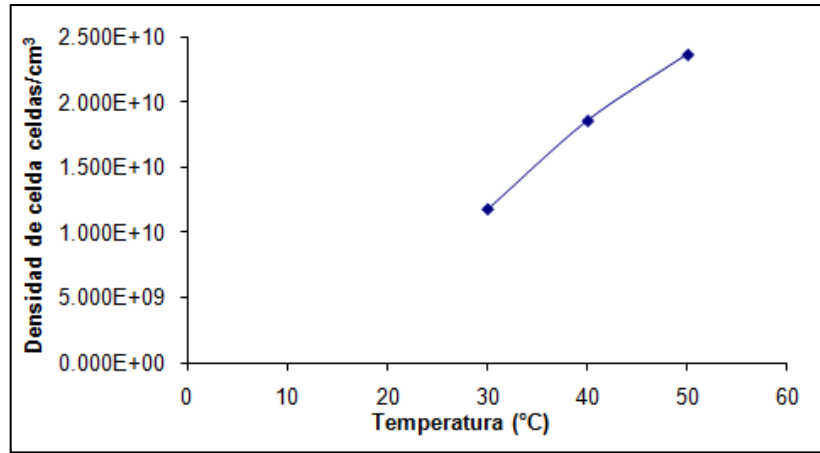


Figura 20. Gráfica de densidad de celda de PMMA vs temperatura a 1100 psi.

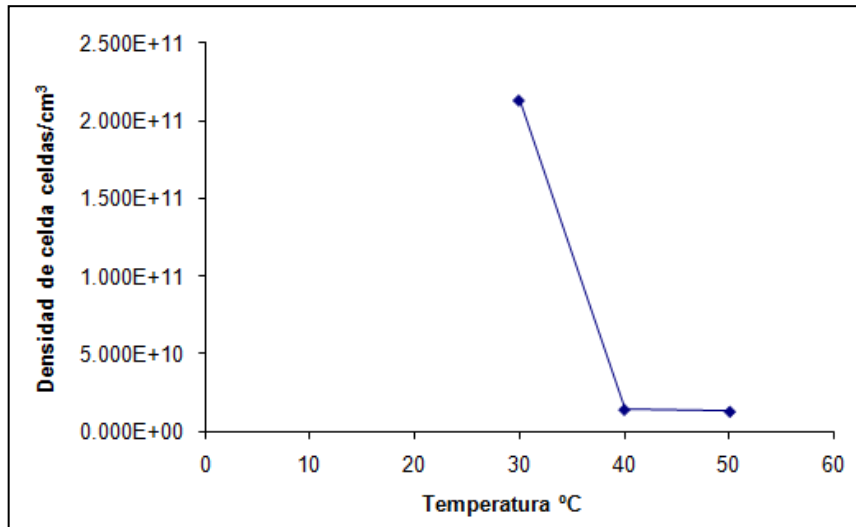


Figura 21. Gráfica de densidad de celda de PMMA vs temperatura a 2500 psi.

En las siguientes micrografías podemos apreciar la morfología de las espumas.

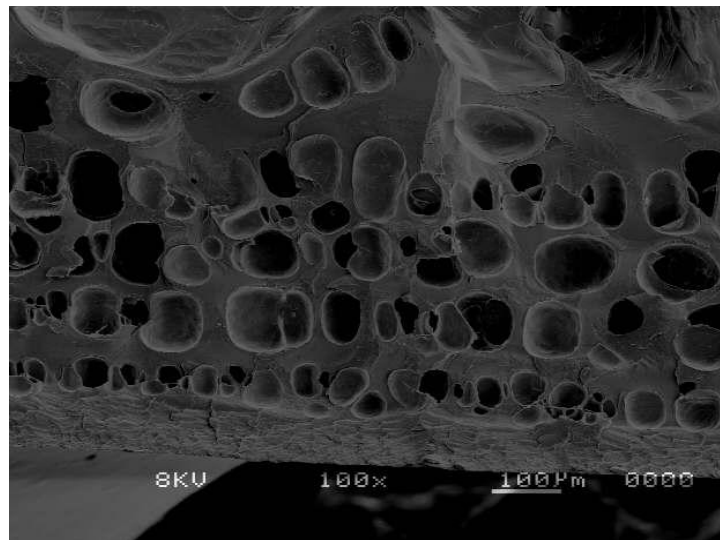


Figura 22. Micrografía de PMMA a 30°C , 1100 psi

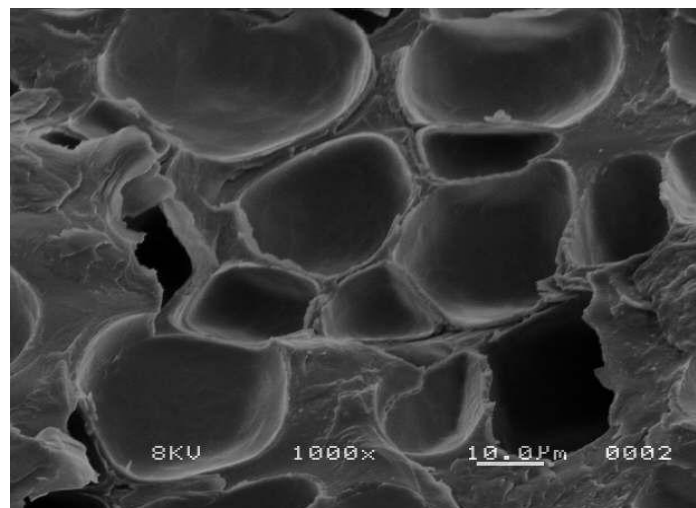


Figura 23. Micrografia PMMA a 50°C, 1100 psi

En las siguientes micrografías se puede observar la morfología superficial del PLA a diferentes condiciones del proceso de espumado.



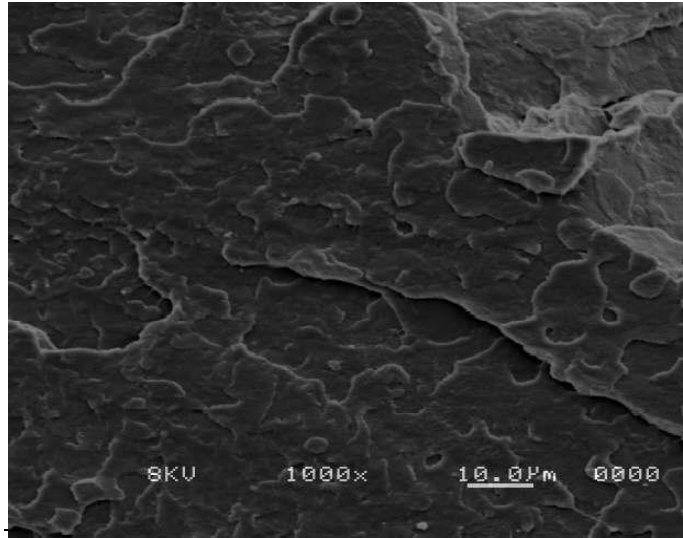


Figura 24. Micrografía de PLA espumado 30°C, 1100 psi

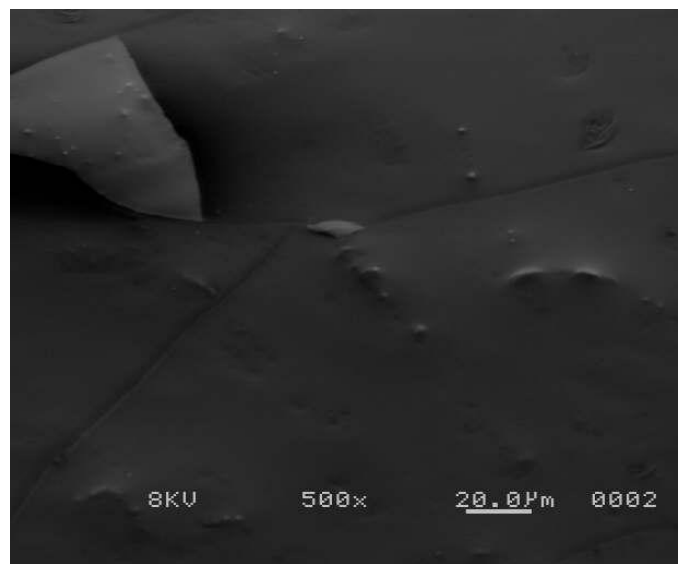


Figura 25. Micrografía de PLA espumado a 40°C, 1100 psi

### 8.4.3 Resultados del Espumado de las Placas a partir de Mezclas de PLA y PMMA.

Los resultados obtenidos de las diferentes mezclas de PLA y PMMA se presentan en la siguiente Tabla:

**Tabla IVI. Tabla de densidades de celda, diámetro promedio de celda y contenido de CO<sub>2</sub> absorbidos a diferentes condiciones de presión y temperatura.**

Relación PLA /PMMA	Condiciones		Cantidad de CO <sub>2</sub> absorbido en mg	Diámetro promedio en μm	N <sub>c</sub> (1/cm <sup>3</sup> )
	T °C	P psi			
Fórmula I	30	1100	162.3	0.356	1.76E+17
Fórmula I	30	2500	65.09	0.659	2.25E+16
Fórmula I	40	1100	148.9	0.351	1.17E+17
Fórmula I	40	2500	91.22	5.877	3.31E+13
Fórmula I	50	1100	138.44	0.426	5.01E+16
Fórmula I	50	2500	123.8	3.76	1.09E+14
Fórmula II	30	1100	184.82	1.842	4.15E+14
Fórmula II	30	2500	186.04	2.19	2.04E+14

Continúa tabla

Material	Condiciones		Cantidad de CO <sub>2</sub> absorbido en mg	Diámetro promedio en μm	N <sub>c</sub> (1/cm <sup>3</sup> )
	T °C	P psi			
Fórmula II	40	1100	102.09	4.177	5.33E+13
Fórmula II	40	2500	218.97	1.818	4.29E+14
Fórmula II	50	1100	177.9	0	0.00E+00
Fórmula II	50	2500	184.66	0	0.00E+00
Fórmula III	30	1100	176.97	0.236	1.40E+17
Fórmula III	30	2500	288.91	0.387	1.71E+16
Fórmula III	40	1100	172.72	0.174	9.70E+17
Fórmula III	40	2500	175.6	1.551	1.06E+15
Fórmula III	50	1100	153.15	0.6	2.94E+16
Fórmula III	50	2500	187.57	0.32	1.73E+17

Con base a estos resultados se observa que para la fórmula I tratada a una presión de 1100 psi, disminuye la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido a medida que aumenta la temperatura (ver Figura 28). Este fenómeno se puede deber a que

las cadenas al no estar sujetas a una presión mayor, su relajamiento se incrementa y se reduce la barrera, impidiendo la retención del gas de CO<sub>2</sub>.

El efecto contrario se presenta para esta misma fórmula pero a una presión de 2500 psi, en donde conforme se incrementa la temperatura aumenta la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida. Este efecto se pudiera deber a que la presión aplicada es mayor y existe mayor resistencia a la fuga del gas del interior de las celdas. La temperatura se acerca a la temperatura de transición vítrea y las cadenas se relajan permitiendo mayor absorción de CO<sub>2</sub> [39, 45].

Si analizamos los resultados en función del impacto de la presión se observa que conforme aumenta la presión el contenido de CO<sub>2</sub> absorbido es menor. Este fenómeno se debe a que con el aumento de la presión se reduce la movilidad de las moléculas poliméricas reduciéndose el espacio libre por lo que la absorción de gas se reduce.

Con respecto al tamaño de celda, en las siguientes gráficas se observa el comportamiento de las muestras de la fórmula I que fueron impregnadas con CO<sub>2</sub> a diferente temperatura y presión, posteriormente espumadas a 70°C en aceite de silicona por un minuto.

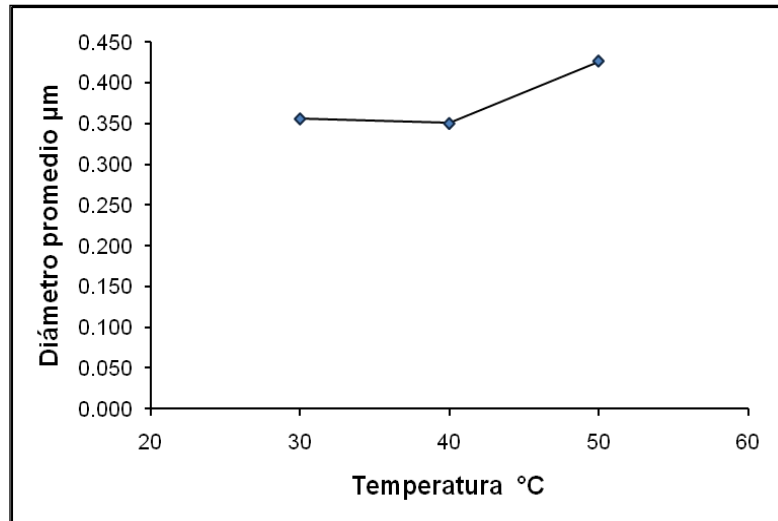


Figura 26. Gráfica de diámetro promedio de celda de la fórmula I a diferente temperatura a 1100 psi.

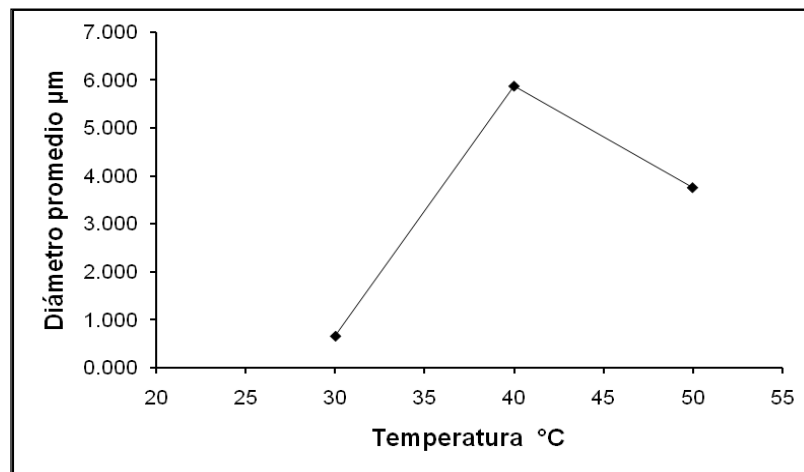


Figura 27. Gráfica de diámetro promedio de **celda** de la fórmula I a diferente temperatura a 2500 psi.

Con base a estos resultados se observa que las muestras sometidas a presión de 1100 psi a la temperatura de impregnación de 30 y 40°C el tamaño promedio de las celdas es muy similar, solo a 50°C se aprecia que aumenta su tamaño. Lo anterior se puede explicar a que el contenido de CO<sub>2</sub> absorbido fue mayor a

la temperatura menor que se traduce a una disminución en el tamaño de celda [35]. Para una presión de 2500 psi los resultados mostrados no presentan una tendencia marcada en el diámetro promedio conforme se incrementa la temperatura de impregnación de CO<sub>2</sub>. Lo que si se aprecian es que conforme se incrementa la presión para las mismas temperaturas el tamaño de celda aumenta. Lo cual puede ser explicado como se mencionó anteriormente por la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida ya que fue mayor para las muestras expuestas a 1100 psi [35].

En las fórmulas II y III solo se observa que a medida que aumenta la presión el contenido de CO<sub>2</sub> absorbido es mayor. Esto se puede explicar a que conforme se incremente la presión, la temperatura de fusión y transición vítrea se manifiesta a más baja temperatura y por lo tanto se pueda absorber mayor cantidad de CO<sub>2</sub> [47].

Con respecto al tamaño promedio de celda para las muestras de la fórmula II que se impregnaron con CO<sub>2</sub> a diferente temperatura y presión se observan en las siguientes gráficas:

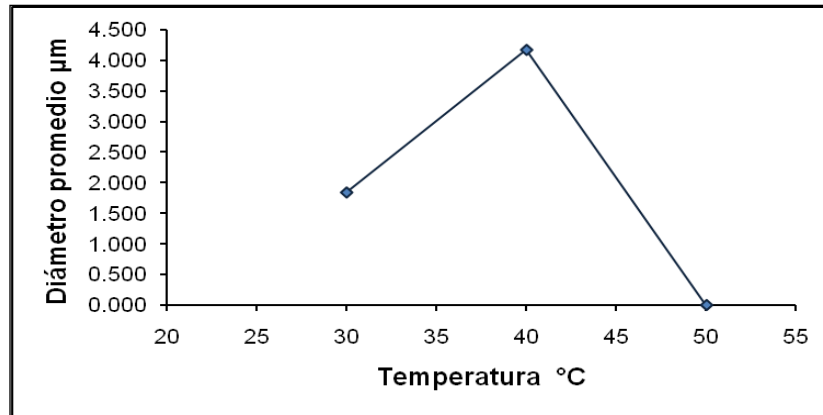


Figura 28. Gráfica de diámetro promedio de celda de la fórmula II a diferente temperatura a 1100 psi.

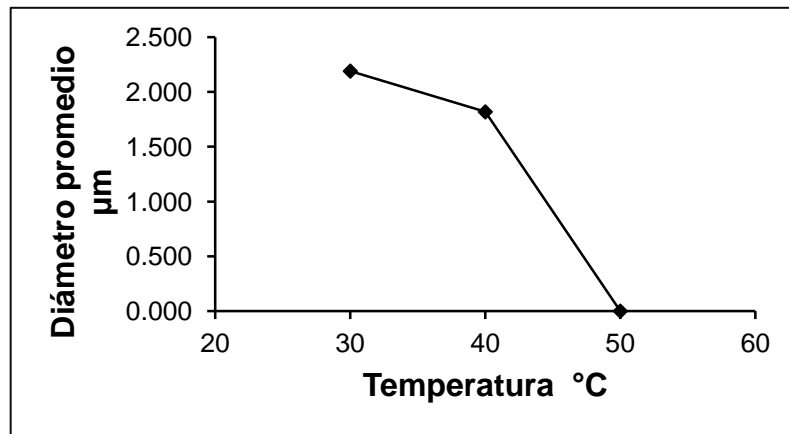


Figura 29. Gráfica de diámetro promedio de celda de la fórmula II a diferente temperatura a 2500 psi.

De acuerdo a los resultados reportados se observa que a la presión de 1100 psi no se manifiesta una tendencia en el tamaño promedio de celda cuando se incrementa la temperatura, mientras que para la presión de 2500 psi se aprecia que al aumentar la temperatura de 30 a 40°C disminuye el tamaño promedio de la celda. También observamos que a la temperatura de 50°C en las dos

condiciones de presión no hay espumado. Así mismo, al comparar las mismas condiciones de temperatura pero diferente presión no se observa una tendencia con respecto al tamaño de celda. Sin embargo para la temperatura de 40°C se observa que el tamaño celda es menor para la muestra sometida a 2500 psi, lo cual se puede explicar a que el contenido de CO<sub>2</sub> absorbido fue mayor que la sometida a 1100 psi [35].

Ahora bien para una temperatura de 50°C no se logra espumar aún y cuando se absorbe CO<sub>2</sub>, este fenómeno se puede deber a un alto contenido de dominios cristalinos debido al alto porcentaje de PLA que impide que el gas sea absorbido en la matriz polimérica además de una separación de fases muy definida y el CO<sub>2</sub> se absorbe en mayor cantidad en la fase amorfa de los dominios del PMMA por lo que al momento de espumar solo se genera una burbuja grande.

A 30°C aún y cuando la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida es igual para las dos condiciones de presión utilizadas, el tamaño de celda es diferente lo que nos indica que a una presión mayor es probable que el gas haya tenido mejor penetración dentro de las cadenas lo que le permitió generar celdas con un tamaño menor que a la presión de 1100 psi.

En la fórmula III se observa una tendencia a disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbidos a medida que aumenta la temperatura a una presión de 1100 psi esto también podría explicarse por el carácter semicristalino del PLA con



dominios de mayor cristalinidad con baja solubilidad del gas, mientras que a presión mayor no se aprecia una tendencia. Este fenómeno se puede explicar a que la matriz polimérica presenta mayores dominios de PLA con mayor contenido de zonas cristalinas y pocas zonas amorfas del PMMA capaces de retener mayor volumen de gas.

Por otro lado, a medida que se aumenta la presión se aprecia un incremento en la absorción de  $\text{CO}_2$ , que como se mencionó anteriormente es debido a que existe una relajación mayor de las cadenas, lo que favorece a la absorción de  $\text{CO}_2$  [47].

Los resultados de tamaño promedio de celda de las muestras de la fórmula III impregnadas con  $\text{CO}_2$  a diferentes condiciones de presión y temperatura se muestran en las siguientes gráficas:

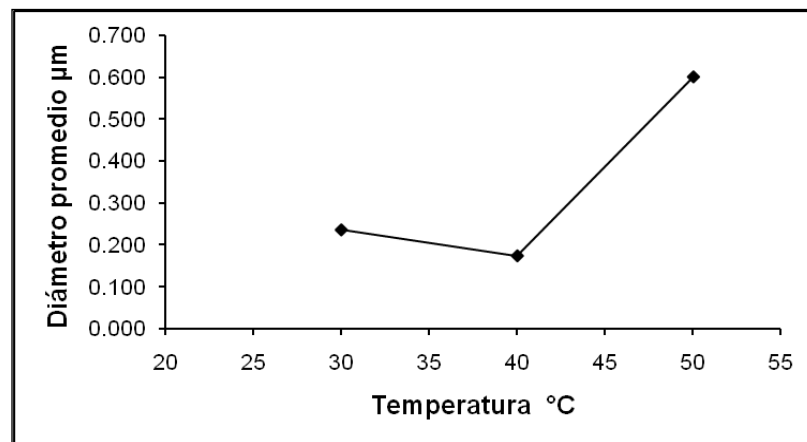


Figura 30. Gráfica de diámetro promedio de **celda de la fórmula III a diferente temperatura a 1100 psi.**

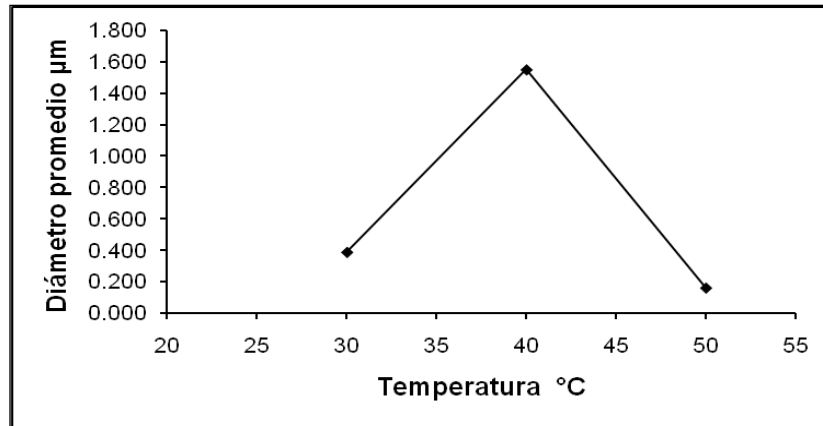


Figura 31. Gráfica de diámetro promedio de **celda de la fórmula III a diferente** temperatura a una presión de 2500 psi.

De acuerdo a los resultados podemos ver que para las dos condiciones de presión analizadas, al incrementar la temperatura no se observa una tendencia con respecto al diámetro promedio de las celdas. Por otro lado, a de 50°C, el diámetro de las celdas es menor a una presión de 1100 psi que para 2500 psi. Cabe mencionar que la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida es mayor a 2500 psi por lo que se esperaría que el diámetro de celda sea menor, ocurriendo lo contrario. Sin embargo hay que recordar que la cantidad de PLA en la fórmula III es de un 93% lo que nos lleva a suponer que hay mayor cantidad de dominios cristalinos que rodean a los amorfos, permitiendo la absorción de CO<sub>2</sub> pero no la formación de espumas con diámetro de celda menor a las muestras espumadas a la misma temperatura pero presión de 1100 psi.

Analizando los resultados de tamaño de celda para una presión de 1100 psi podemos observar que aún y cuando la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida es muy similar (muestras de 30 y 40°C), se nota una diferencia en el tamaño de celda,

ya que al parecer a la temperatura de 40°C hay una mejor penetración del gas. Para la presión de 2500 psi se observa que salvo la condición de 50°C conforme se absorbe mayor cantidad de gas el tamaño de celda decrece [35]. Al parecer la condición de 50°C a una presión de 2500 psi el gas logra penetrar las cadenas y espumar de manera tal que las celdas son pequeñas.

Con respecto a las densidades de celda en las siguientes gráficas se observa el comportamiento en las diferentes muestras espumadas.

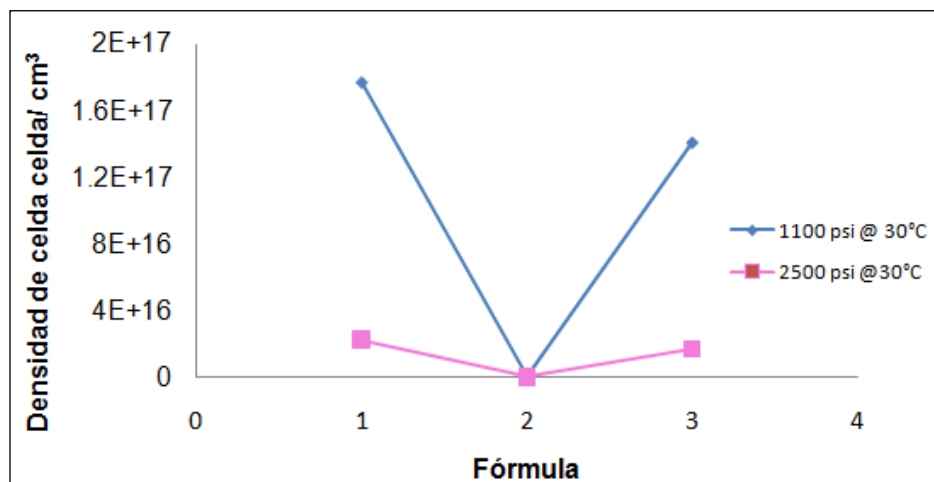


Figura 32. Gráficas de densidad de celda a diferente composición de PLA/PMMA a presiones de 1100 y 2500 psi a 30°C

La gráfica anterior nos muestra que la densidad de celda para las muestras sometidas a impregnación con CO<sub>2</sub> a una presión de 1100 psi es mayor que las impregnadas a 2500 psi para una temperatura de 30°C. Lo cual es debido a que el tamaño de celda de las muestras a 1100 psi fue menor que las obtenidas a una presión de 2500 psi. Con respecto a las fórmulas se observa que aún

para la fórmula número uno con un tamaño de muestra similar que la fórmula II la densidad de celda es menor lo que nos indica que el material espumó menos.

En las siguientes micrografías podemos observar el espumado de la fórmula I:

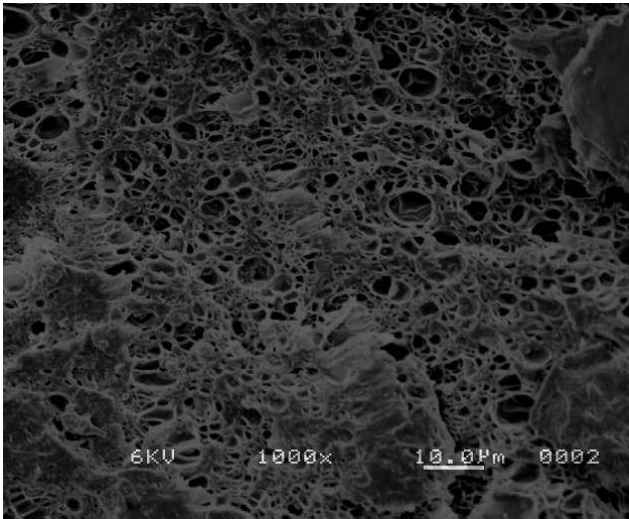


Figura 33. Micrografía por SEM de la fórmula I a 30°C, 1100 psi

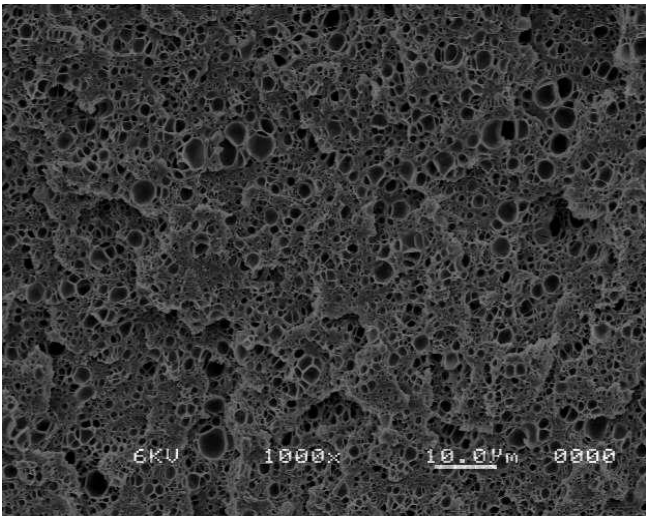


Figura 34. Micrografía por SEM de la fórmula I a 30°C, 2500 psi

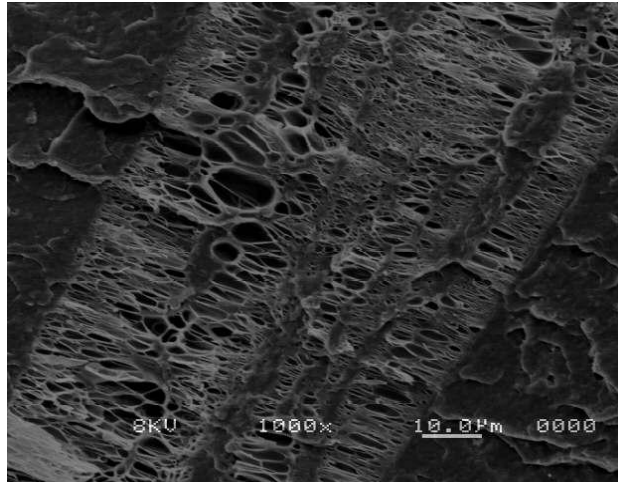


Figura 35. Micrografía por SEM de la fórmula II a 30°C, 1100 psi.

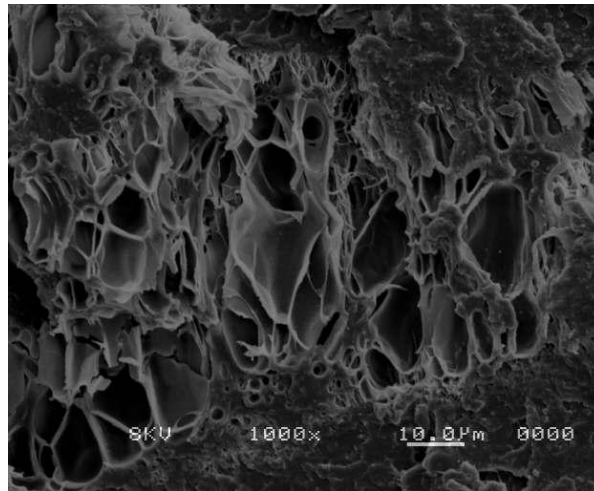


Figura 36. Micrografía por SEM de la fórmula II a 30°C, 2500 psi.

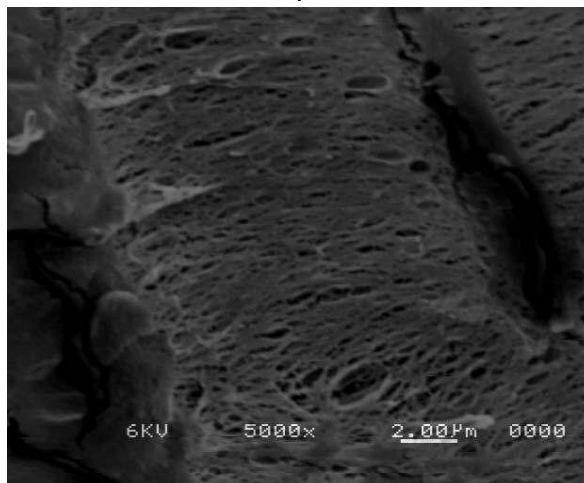


Figura 37. Micrografía por SEM de la fórmula III a 30°C, 1100 psi.

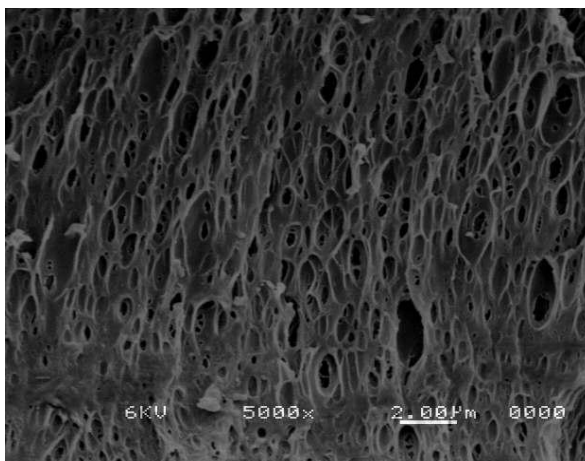


Figura 38. Micrografía por SEM de la fórmula III a 30°C, 2500 psi.

En la Figura 39 se observa el comportamiento de la densidad de celda de las diferentes fórmulas que fueron impregnadas con CO<sub>2</sub> a 40°C a diferente presión.

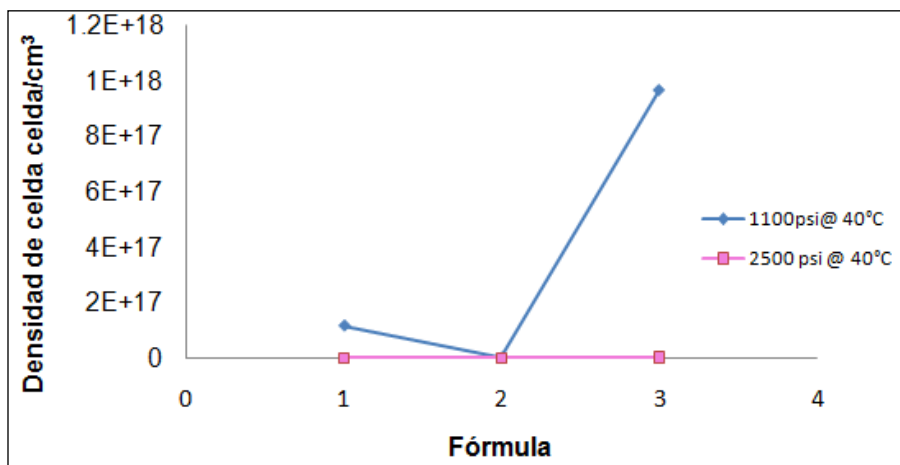


Figura 39. Gráfica de densidad de celda a diferente composición a presiones de 1100 y 2500 psi a 40°C.

Las densidades de celda para las dos condiciones de presión no muestran una tendencia, sin embargo se observa ver que para la fórmula I y III la densidad es

mayor para la presión de 1100 psi que para 2500 psi debido al tamaño de celda, el cual es menor para la primera presión.

En las siguientes micrografías se observa el espumado de las mezclas a estas condiciones:

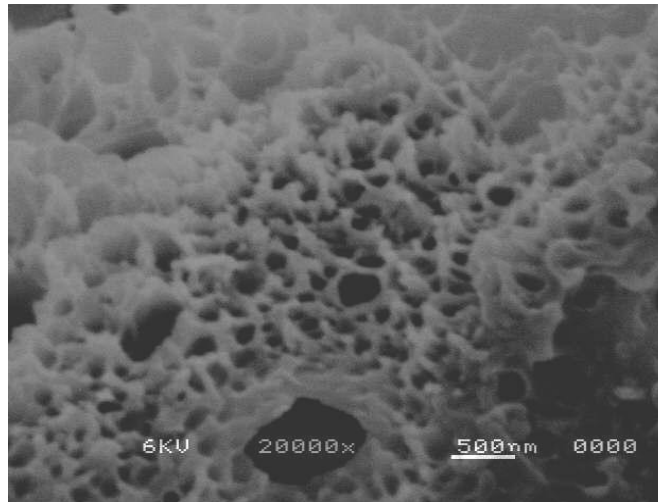


Figura 40. Micrografía de la fórmula I a 40°C, 1100 psi

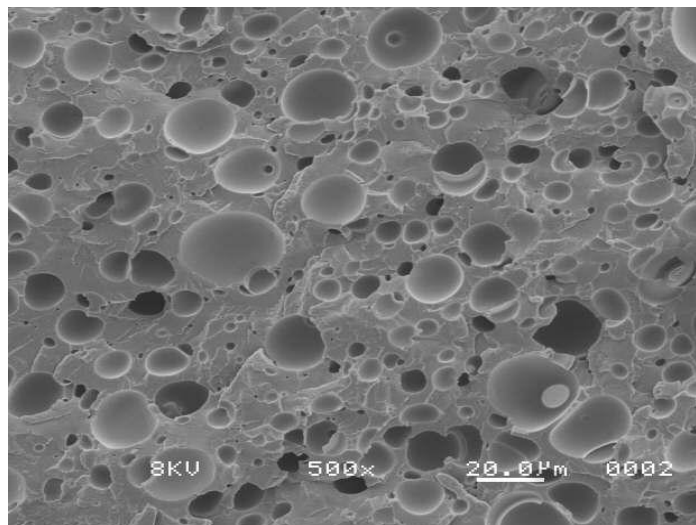


Figura 41. Micrografía de la fórmula I a 40°C, 2500 psi

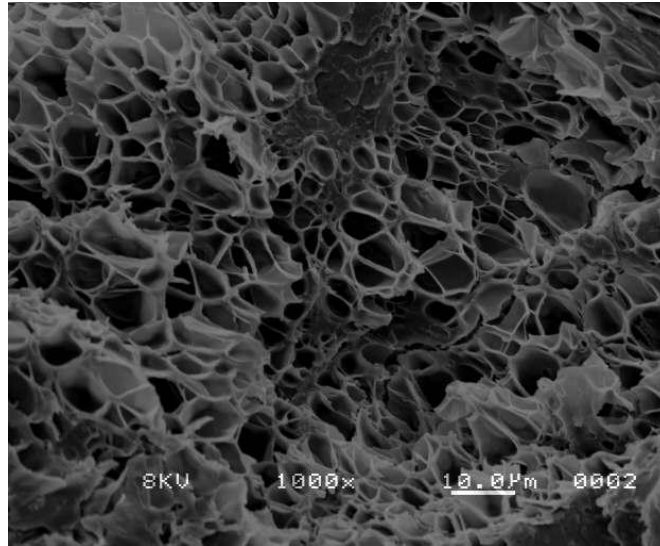


Figura 42. Micrografía de la fórmula II a 40°C, 1100 psi

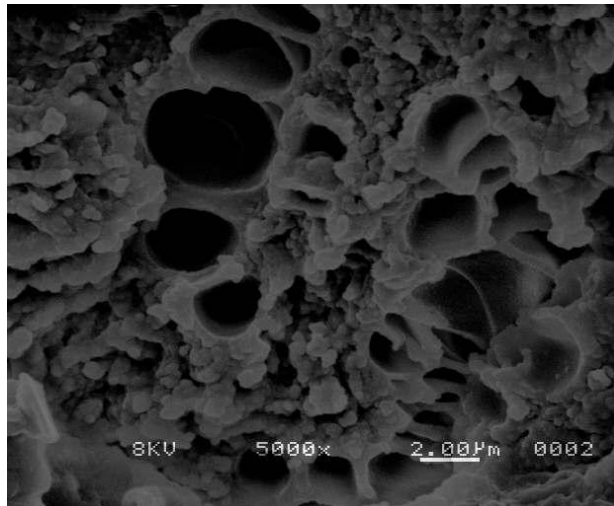


Figura 43. Micrografía de la fórmula II a 40°C, 2500 psi



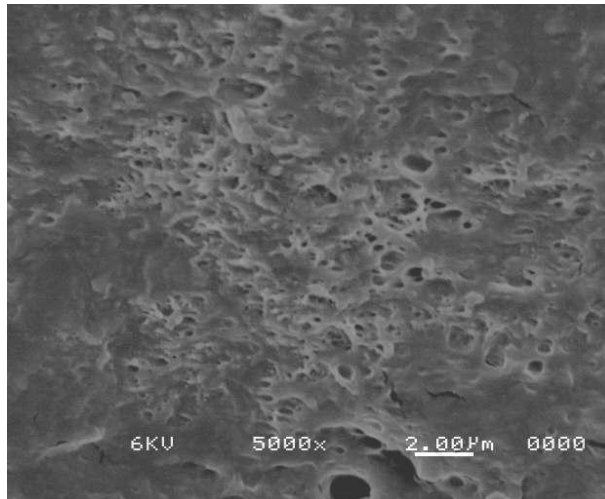


Figura 44. Micrografía de la fórmula III a 40°C, 1100 psi

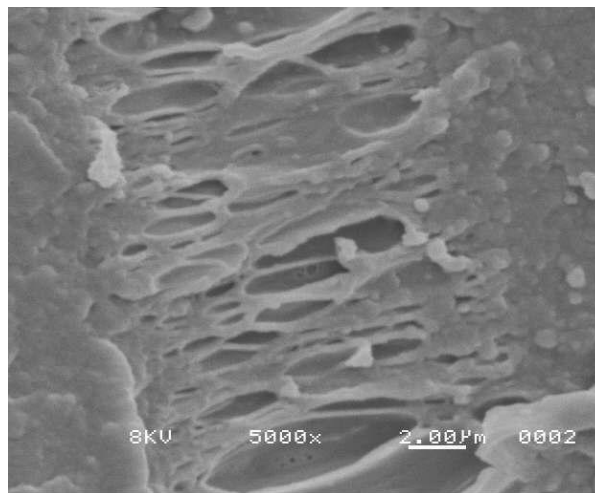


Figura 45. Micrografía de la fórmula III a 40°C, 2500 psi

En la siguiente gráfica se observa el comportamiento de la densidad de celda de las diferentes fórmulas que fueron impregnadas con CO<sub>2</sub> a 50°C a diferente presión.

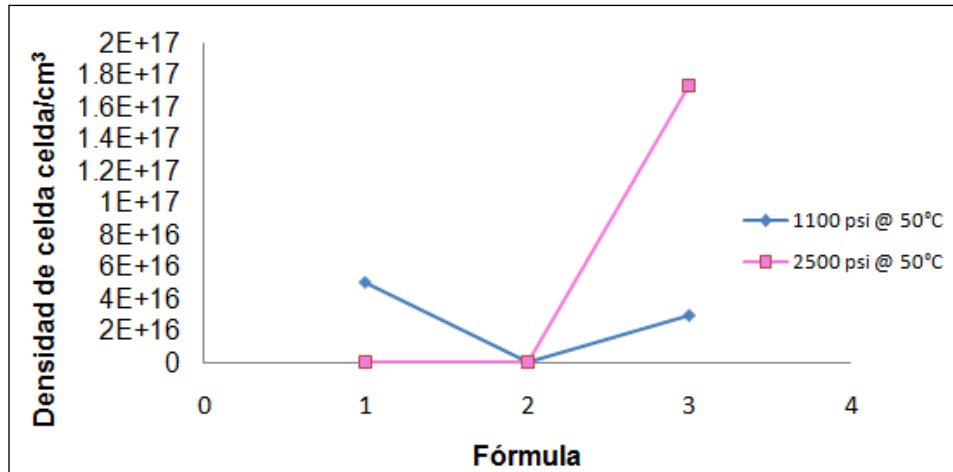


Figura 46. Gráficas de densidad de celda a diferentes composiciones de PLA / PMMA a presiones de 1100 y 2500 psi a 50°C .

Con respecto a la densidad de celda no se observa tendencia alguna en ninguna de las dos condiciones de presión. En las fórmulas que presentan mayor densidad es debido al menor tamaño de celda obtenido.

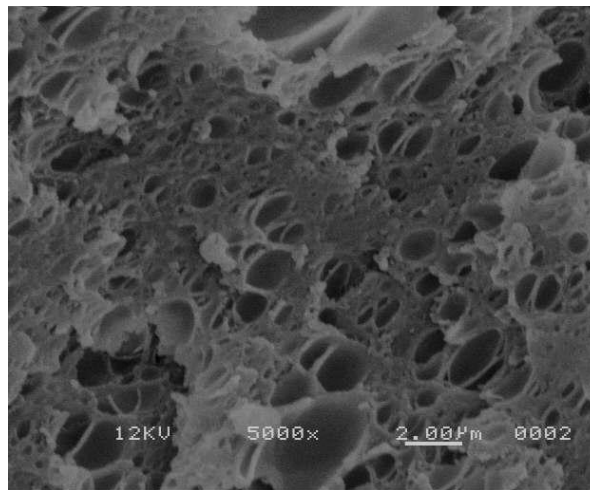


Figura 47. Micrografía de **la fórmula I** a 50°C, 1100 psi

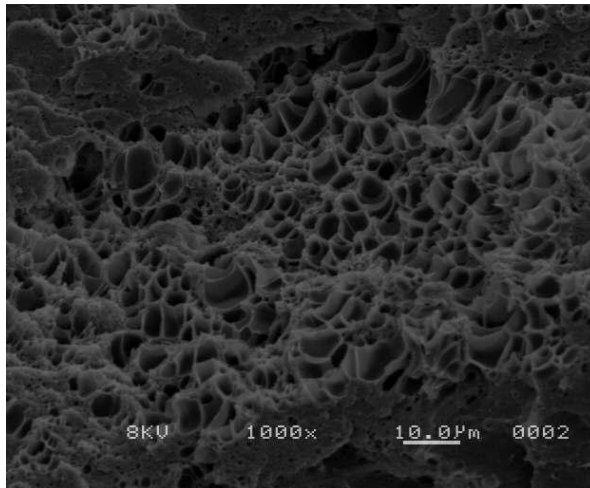


Figura 48. Micrografía de la fórmula I a 50°C, 2500 psi

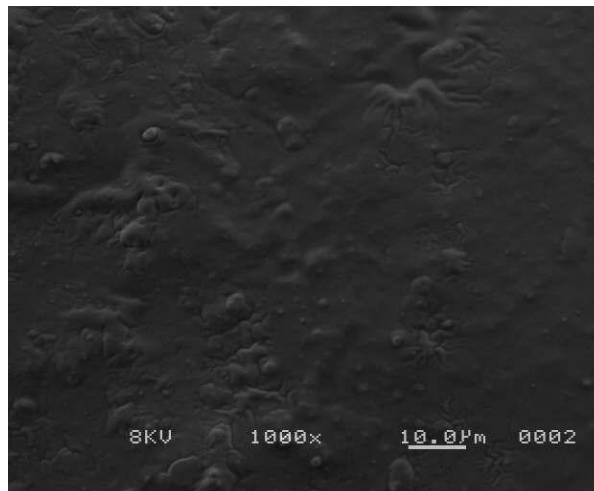


Figura 49. Micrografía de la fórmula II a 50°C, 1100 psi

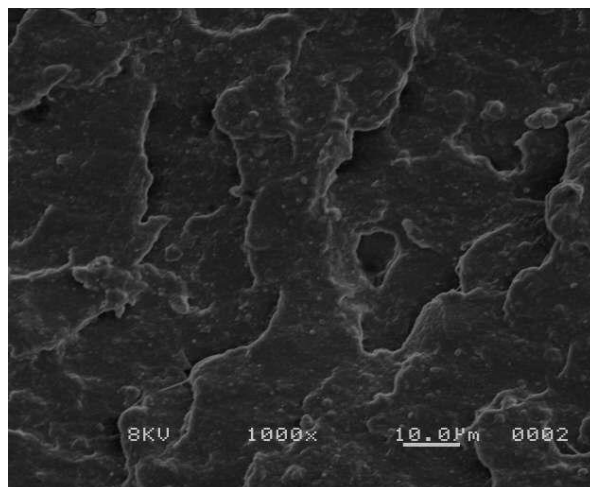


Figura 50 Micrografía de la fórmula II a 50°C, 2500 psi

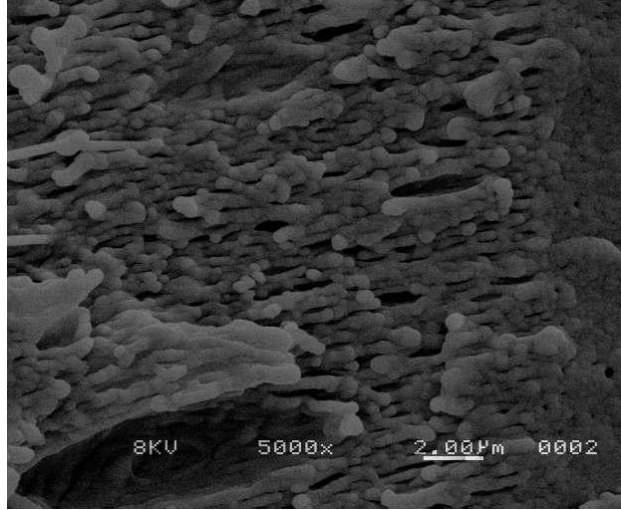


Figura 51 Micrografía de la fórmula III a 50°C, 1100 psi

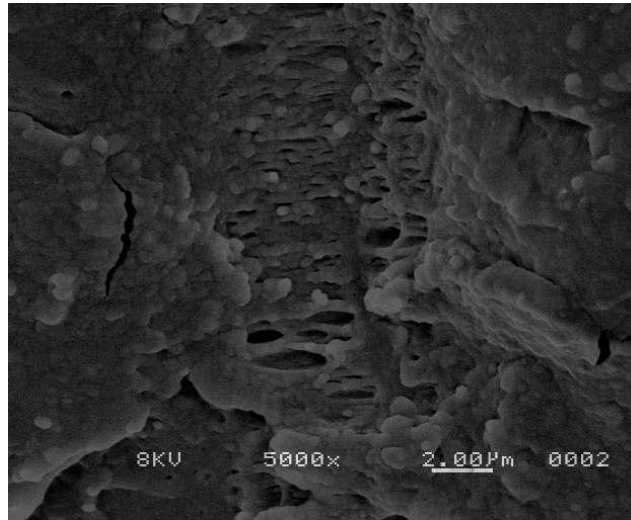


Figura 52. Micrografía de la fórmula III a 50°C, 2500 psi

Analizando el comportamiento de la densidad de celda para cada una de las mezclas, de acuerdo a las condiciones en que fueron sometidas a la absorción de CO<sub>2</sub> podemos observar que en las fórmulas I y II se ve una clara tendencia a

1100 psi a disminuir la densidad de celda conforme aumentamos la temperatura, lo cual nos indica que el espumado es menor.

En las siguientes micrografías podemos ver el espumado de las mezclas.

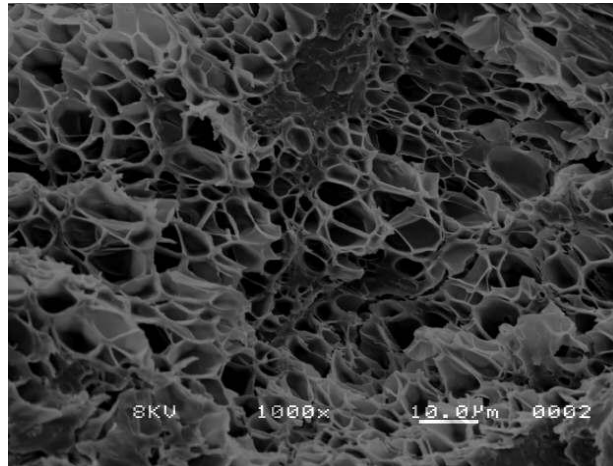


Figura 53. Micrografía por SEM de la fórmula II a 40°C, 1100 psi

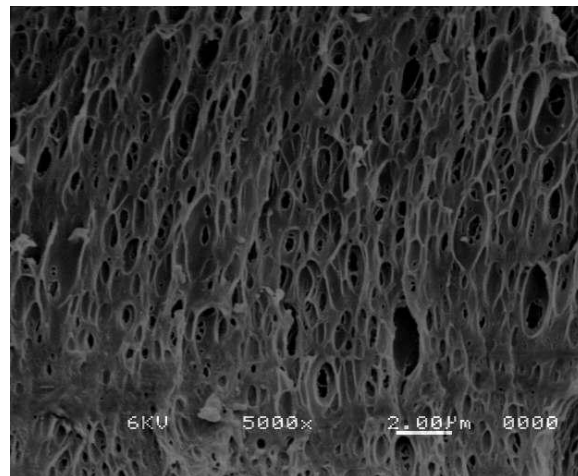


Figura 54. Micrografía por SEM de la fórmula III a 30°C, 2500 psi

En lo que respecta a una presión de 2500 psi en las fórmulas I y II no se observa una tendencia conforme aumenta la temperatura.

En las siguientes micrografías podemos observar el comportamiento de las mezclas a diferente presión:

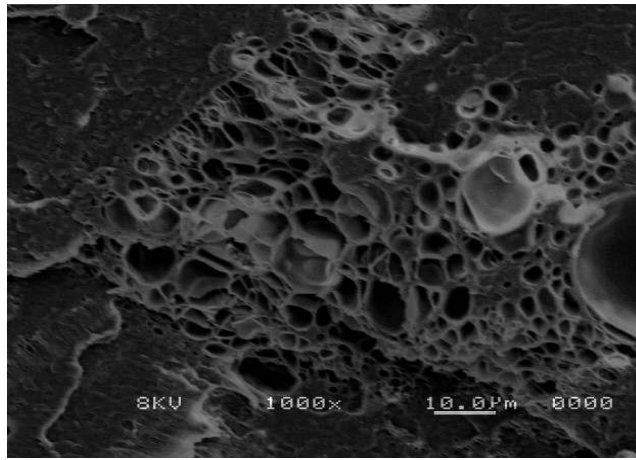


Figura 55. Micrografía por SEM de la fórmula II a 30°C, 2500 psi

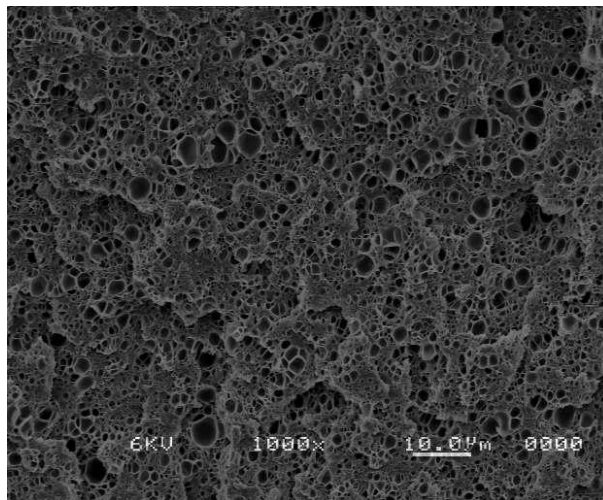


Figura 56. Micrografía por SEM de la fórmula I a 30°C, 2500 psi

Con base a los resultados obtenidos se observa que en la mezcla con mayor cantidad de PMMA al incrementar la presión y la temperatura la densidad de celda decrece. Si observamos el peso molecular de esta mezcla y su

polidispersidad podemos ver que existen cadenas de más bajo peso molecular por lo que su viscosidad baja y al ocurrir esto la formación de celdas de mayor tamaño puede favorecerse ya que de acuerdo con Di [21] al tener una viscosidad alta se forman celdas con tamaño menor.

#### 8.4.4 Resultados de Análisis Termomecánico de las Muestras Espumadas de PLA y PMMA.

En la siguiente Tabla se presentan los resultados de módulo de Young de diferentes muestras espumadas.

**Tabla VI Tabla de Módulo de Young de muestras espumadas con CO<sub>2</sub> a diferente condiciones.**

Material	T (°C)	P (psi)	Diámetro promedio en µm	Nc (1/cm <sup>3</sup> )	E (Mpa)
PMMA	30	1100	53.228	1.18E+10	7.3E-06
PMMA	40	2500	47.831	1.43E+10	5.3E-06
PMMA	50	2500	48.434	1.31E+10	7.5E-06
PLA	30	1100	0	0.00E+00	5.9E-06
Fórmula I	30	1100	0.356	2.20E+16	2.8E-06
Fórmula I	40	1100	0.351	1.46E+16	6.4E-06
Fórmula I	40	2500	5.877	4.13E+12	4E-06
Fórmula II	40	2500	1.818	5.36E+13	4.8E-06
Fórmula II	30	1100	1.842	5.19E+13	3.2E-06
Fórmula II	40	1100	4.177	6.67E+12	2E-06
Fórmula III	30	1100	0.236	1.40E+14	5.4E-06
Fórmula III	40	1100	0.174	9.70E+14	3.9E-06
Fórmula III	40	2500	1.551	1.06E+06	6.2E-06
Fórmula III	50	2500	0.159802	1.73423E+14	6.4E-06

En la siguiente gráfica podemos observar el comportamiento de las muestras en lo referente al módulo de Young.

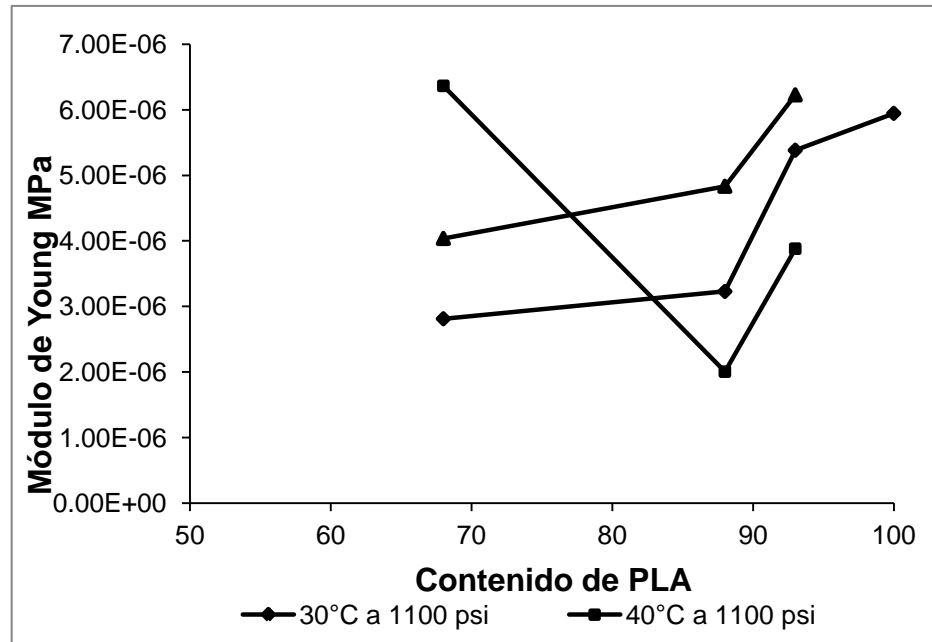


Figura 57. Módulo de Young de muestras con diferente contenido de PLA espumadas **bajo** diferentes condiciones.

Basados en los resultados, el comportamiento de las muestras de acuerdo al porcentaje de PLA / PMMA fue el siguiente:

1.- Con 68% de PLA (fórmula I):

- a) Las placas espumadas a 1100 psi conforme se aumenta la temperatura se incrementa el módulo de Young. Observando los tamaños promedio de celda, se detecta que no hay un cambio apreciable, mientras que la densidad de celda decrece en la muestra



de 40°C, lo que nos indica que se espumó menos, y esto origina que el módulo de Young aumente.

Comparando a la misma temperatura pero a diferente presión se observa que a mayor presión es mayor el tamaño de celda, el valor de densidad de celda decrece al igual que el módulo de Young.

b) Comparando a la misma temperatura pero a diferente presión se observa que a mayor presión decrece el módulo de Young.

2.- Con 88% de PLA (fórmula II):

a) Para una presión de 1100 psi conforme se aumenta la temperatura el módulo de Young decrece.

b) Para la misma temperatura incrementando la presión el módulo de Young aumenta.

3.- Con 97% de PLA (fórmula III):

a) Para una presión de 1100 conforme disminuye la temperatura el módulo de Young se incrementa.

b) Para la misma temperatura conforme se aumenta la presión el módulo de Young se incrementa.

Analizando de manera general se observa que las placas espumadas a 30°C a 1100 psi en la medida que se incrementa el contenido de PLA, se incrementa el módulo de Young. Sin embargo no ocurre ese comportamiento con las muestras espumadas a la misma presión pero a temperatura de 40°C.

Por otro lado, las placas que fueron espumadas a 40°C a 2500 psi presentan la misma tendencia que las espumadas a 30°C a 1100 psi.

Otra observación es que la fórmula I impregnada con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 40°C y una presión de 1100 psi, así como la fórmula III impregnada con CO<sub>2</sub> a 50 y 2500 psi presentan el valor de módulo de Young más alto.

Por lo anterior, podemos ver que el tamaño de celda, así como la densidad es diferente para estas muestras, por ejemplo para la que tiene mayor contenido de PLA el tamaño de celda es menor por lo que se esperaría que su densidad de celda se incrementase más que la otra cuyo tamaño de celda es mayor, sin embargo no es así. Lo anterior nos indica que la mezcla manifestó pocos dominios de fase espumada y por eso se presenta ese comportamiento.

Otra observación es que la muestra que presenta un tamaño de celda mayor tiene un porcentaje más alto de PMMA, lo que favorece el incremento en el módulo de Young.

Los valores de módulo elástico para los hueso humanos fueron reportados por Zysset[48] con un valor de  $19.1 \pm 5.4$  GPa para el hueso *diafisario femoral*, y para el hueso *osteonal* su valor es de  $21.2 \pm 5.3$  GPa en laminillas intersticiales. Para los huesos del cuello el modulo elástico promedio es de  $15.8 \pm 5.6$  GPa siendo el valor para el *ostenal*  $17.5 \pm 5.3$  GPa y para el *intersticial* y  $11.4 \pm 5.6$  GPa en laminillas trabeculares.

Comparando los valores obtenidos de módulo de Young de las muestras espumadas con los reportados para el hueso humano podemos observar que los valores de las primeras, son muy bajos y se encuentran aún lejos de alcanzar los valores del módulo del hueso humano, ya que ninguna de las muestras alcanza un valor superior a 1 GPa.

Cabe mencionar que en nuestro trabajo se logró obtener bajo ciertas condiciones un tamaño de celda cercano a los 200 nm sin alcanzar un espumado uniforme, por lo que es recomendable continuar trabajando con otras condiciones para lograr una mayor disminución del tamaño de celda y analizar el comportamiento mecánico de las muestras. Se pudiese trabajar con un intervalo mayor de pesos moleculares así como variando el tiempo de espumado en las muestras para encontrar las condiciones favorables para lograr un espumado uniforme con menor tamaño de poro.

## 9.- CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos respecto a las diferentes mezclas evaluadas bajo diferentes condiciones, podemos concluir los siguientes puntos:

El PLA puro bajo las condiciones de impregnación de CO<sub>2</sub> a 30,40 y 50°C de temperatura, a las presiones de 1100 y 2500 psi no se logró espumar lo cual se puede deber al alto contenido de polímero en fase cristalina que no permite la absorción del CO<sub>2</sub>.

Con respecto al PMMA puro, se logró una apreciable absorción de CO<sub>2</sub>, sin embargo no se observa alguna tendencia bajo las condiciones evaluadas.

Así mismo para el PMMA puro las condiciones de espumado que favorecen la formación de un tamaño de celda pequeño es presión alta (2500 psi) y temperatura baja (30°C), así como para una presión baja (1100 psi) y una temperatura alta (50°C).

Las espumas obtenidas de PMMA puro a las condiciones utilizadas (1100 y 2500 psi con temperaturas de 30, 40 y 50°C) presentan tamaño de celda por arriba de los 19 µm. Ninguna de las condiciones permite la formación de nanoespumas que se encuentran con un tamaño inferior a 0.1 micras.

Bajo las condiciones de impregnación de CO<sub>2</sub> que fueron utilizadas para la fórmula III (40°C a 1100 psi) se observa la formación de celdas con tamaños a una escala menor a los 200 nm. Sin embargo el espumado no es uniforme y se refleja en la densidad de celda presentada por las muestras. Así mismo el peso molecular de estas muestras fue mayor respecto a las otras muestras lo que favorece a la formación de celdas pequeñas.

Basados en la conclusión anterior podemos inferir que el uso de ácido poliláctico como matriz receptora para polimerizar el metilmetacrilato *in situ* por el proceso de polimerización en solución, y el posterior espumado de la mezcla mediante el empleo de CO<sub>2</sub>, favorecen la formación de celdas menores a 200 nm.

Las densidades de celda mayor se presentan en las muestras con PLA/PMMA que tienen más alto contenido de PMMA, ya que el 66% de las muestras de ésta relación tienen un valor alto de densidad, con un tamaño de celda promedio por debajo de los 450 nm y esto como resultado del alto grado de dominios amorfos en la mezcla que permiten una mayor solubilidad del CO<sub>2</sub>.

Las muestras con un contenido mayor de PMMA son las que presentan un espumado más uniforme.

Las muestras de la fórmula II presentaron tamaño de celda arriba de 1µm con densidades de celda menores.

De acuerdo al análisis termogravimétrico podemos concluir que la mezcla con menor contenido de PLA pierde peso a menor temperatura debido a su mayor contenido de cadenas cortas lo cual se ve reflejado en el valor más alto de la polidispersidad, comparativamente con el resto de las muestras .

Las tres fórmulas pierden peso a más baja temperatura que los polímeros puros. Lo anterior se debe a la formación de cadenas de bajo peso molecular durante la polimerización del metil metacrilato, reflejado en la polidispersidad obtenida por GPC.

## 10.-Bibliografía

- 1.- Lee, S.T., Ramesh, N.S; "*Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*"; CRC; USA ; 2004; 1- 2.
- 2.- Shau-Tarng, L., Park C.B., Ramesh N.S; "*Polymeric Foams Science and Technology*". CRC Taylor & Francis; 2006 ; 1.
- 3.- Askeland, D.R.; "*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*" ; 3ª ed.;International Thompson Editores, S. A. de C. V.; México; 1998; 480 – 481.
- 4.- Ohshima, M., Otsuka, T., Taki K.; "*Preparation of Nanoblend Polymer by Polimerization in Polymer and Its Nano Cellular Foams*"; ANTEC; 2007; 3002 – 3005.
- 5.- Naguib, H., Fu, J., Jo C.; "*Constitutive modeling for mechanical behavior of PMMA microcellular foams*"; Polymer; 2005; **46**; 11896 -11903.
- 6.- Han, X.; et. al.; "*CO<sub>2</sub> Foaming based on polystyrene poly(methyl methacrylate) blend and nanoclay*"; Polymer Engineering and Science; 2007; **47**(2); 103 -111.
- 7.- Hanna, M., Guan, J.; "*Selected Morphological and Functional Properties of Extruded Acetylated Starch-Polylactic Acid Foams*"; Ind. Eng. Chem. Res.; 2005; **44**; 3106 – 3115.
- 8.- Okamoto, M., Ray S.S.; "*New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites, 6a Melt Rheology and Foam Processing*"; Macromol. Mater Eng; 2003; **12**; 936 – 944.

- 9.- LCC, N.; "PLA: *El plástico que viene del maíz*"; Revista de Plásticos Modernos; 2005; **90**; 414 – 423.
- 10.- Lunt, J.; " *Large –scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. Polymer Degradation and Stability"; 1998; **59**;145 – 152.
- 11.- Gruber, P., et. al; " *Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity*"; Patente No 5142023; 1992: USA.
- 12.- Enomoto, K., Ajikona, M., Yamaguchi, A.; " *Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof*"; Patente No 5310865; 1994: USA.
- 13.- Nawaby, V., et. al; " *Layered Open Pore Poly(L-lactic acid) Nanomorphology*"; Biomacromolecules; 2006; **7**; . 2937 – 2941.
- 14.- Ajayan, P., Schandler, L., Brasn P.; " *Nanocomposite Science and Technology*"; Wiley-VCH.;2003;112.
- 15.- Uribe, M.; " *Los Polímeros*";. 4 ed.; Instituto Politécnico Nacional; México, D.F.; 2007; 375.
- 16.- Jarvis, M.A., " *Method for continuos polymerization of methyl metacrylate*"; Patente No. 4933400; 1990; USA; 8.
- 17.- *Solution Polymerization of MMA en*  
<http://web.mst.edu/~wlf/chem381/chap24.html> 06-Ene-2009 11:30 am.
- 18.- Feldman, D., Barbalata, A.; " *Synthetic Polymers. Thecnology, properties, applications*"; 1 ed; Chapman & Hall; Londres; 1996; 113-114.
- 19.- Srivastava, A.K., Chaurasia, A.K.; " *Kinetics and mechanism of polymerization of methyl methacrylate initiated by stibonium ylide*"; J. Chem. Sci; 2004; **Vol. 116**; 55–59.



- 20.- Nawaby, V., et. al.; "*Physical Characteristics of PLLA/PMMA Blends and Their CO<sub>2</sub> Blowing Foams*"; Journal of Cellular Plastics; 2007; **43**; 385 – 398.
- 21.- Di, Y.et. al.; "*Reactively Modified Poly(lactic acid) Properties and Foam Processin*"; Macromolecular Materials and Engineering; 2005;1083 – 1090.
- 22.- Mihai, M., et. al.; "*Extrusion Foaming of Semi-Crystalline PLA and PLA/Thermoplastic Starch Blends*"; Macromolecular Bioscience; 2007; **7**; 907 – 920.
- 23.- Cink, R., Smith, K.; "*Extruded Polylactide Foams Blown with Carbon Dioxide*"; Patente WO2005/097878 A1; 20-October- 2005: USA.
24. Marcelle, L., et. al.; "*Architecture and properties of anisotropic polymer composite scaffolds for bone tissue engineering*"; Biomaterials; 2006; **27**; 905 - 916.
- 25.- Lee, J., et. al.; "*CO<sub>2</sub> Foaming Based on Polystyrene / Poly(methyl methacrylate) Blend and Nanoclay*"; Polymer Engineering and Science; 2007; **47**; 103.
- 26.-Fujimoto, Y., et. al.; "*Well-Controlled Biodegradable Nanocomposite Foam: From Microcellular to Nanocellular*"; Macromol. Rapid Commun; 2003; **24**; 457–461.
- 27.- Okamoto, M., Ema, Y., Ikeya, M.; "*Foam processing and cellular structure of polylactide-Based nanocomposites*"; Polymer, 2006. **47**(15):

5350-5359.

- 28.- Sugimura, N., et. al.; "*Co-Induced stereocomplex formation of stereoregular poly(methyl methacrylate) and microcellular foams*";  
Macromolecules; 2000; **33**(18); 6757- 6763.
- 29.- Naquib, H.E., Jo, C., Fu, J.; "*Constitutive modeling for mechanical behavior of PMMA microcellular foams*"; Polymer; 2005; **46**(25); 11896-11903.
- 30.- Spontak, R., et. al.; "*Diffusion and the Addition of Nanosilica Particles or CO-philic Surfactants*"; Macromolecules; 2005; **38**; 2271-2280.
- 31.- Macosko, C.W., McClurg, R.B., Spitael, P.; "*Block Copolymer Micelles for Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foams*";  
Macromolecules; 2004; **37**; 6874-6882.
- 32.- Nawaby, A.V., et. al.; "*CO<sub>2</sub> Sorption and Diffusion in Polymethyl Methacrylate-Clay Nanocomposites*"; Polymer engineering and science 2005; **45**; 904-914.
- 33.- Wynne, K.J., et. al.; "*Poly(lactide) Swelling and Meeting Behavior in Supercritical Carbon Dioxide and Post-Venting Porous Material*";  
Biomacromolecules; 2005; **6**; 2370 -2373.
- 34.-Liao, X, et. al.; "*Effect of Supercritical Carbon Dioxide on the Crystallization and Melting Behavior of Linear Bisphenol A Polycarbonate*"; Wiley InterScience: 280 -285.
- 35.-Reglero, J., Viot P., Dumon M.; "*Microcellular Foaming of Polymethylmethacrylate in a Batch Supercritical CO<sub>2</sub> Process*:"

- Effect of Microstructure on Compression Behavior*"; Journal of Applied Polymer Science; 2010; **118**; 320–331.
- 36.- Hirokazu, Y., et. al.; "*Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in polylactide*" in *The 21st Japan Symposium on Thermophysical Properties*; 2000; Nagoya, Japón.
- 37.- Handa, Y., Wong, B., Zhang, Z.; "*Solubility, Diffusivity, and Retrograde Vitrification in PMMA-CO<sub>2</sub>, and Development of Sub-micron Cellular Structures*"; Cellular Polymers; 2001; **20**(1); 1-16.
- 38.- Yang, J.,et. al.; "*Effect of the supercritical CO<sub>2</sub> on surface structure of PMMA/PS blend thin films*"; J. of Supercritical Fluids ; 2003; **26**; 137-145.
- 39.- Shieh, Y.-T., Liu, Kuan-Hang, Lin, Tsang-Lang; "*Effect of supercritical CO<sub>2</sub> on morphology of compatible crystalline/amorphous PEO/PMMA blends*"; Journal of Supercritical Fluids; 2003; **28**; 101 - 112.
- 40.- Holl, M. R.; et al.; "*Cell nucleation in solid-state polymeric foams: evidence of a triaxial tensile failure mechanism*"; Journal of Materials Science; 1999; 34; 637– 644
- 41.- Piña B. M.C.; La Física en la Medicina en:  
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm/fis.htm>  
 ; 04-Ene-2011; 10:30 am
- 42.- Panitch, A.; T.C. Otero; B.L. Seal; "*Review Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration*" ; Material Science and Engineering; 2001; 34; 147-230
- 43.- Armarego, W., Chain, C.; "*Purification of Laboratory Chemicals*"; 5 ed; MPG

Books Ltd, Bodmin Cornwall; Gran Bretaña: 2003; 294.

- 44.- International, A., *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. 2008: USA.
- 45.- Kazarian, G., Fleming, O. and Chan, A.; "*High-pressure CO<sub>2</sub>-enhanced polymer interdiffusion and dissolution studied with in situ ATR-FTIR spectroscopic imaging*"; *Polymer*; 2006; **47**; 4649 -4658.
- 46.- Hongbo Li; et. al.; "*A Review of CO<sub>2</sub> Applications in the Processing of Polymers*"; *Ind. Eng. Chem. Res.*;2003; 42; 6431-6456
- 47.- Tomasko, D.; et. al.; "*A Review of CO<sub>2</sub> Applications in the Processing of Polymers*"; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 2003; **42**; 6431-6456.
- 48.- Shine, D.,et. al.; "*Carbon dioxide-induced melting point depression of biodegradable semicrystalline polymers*"; *J. of Supercritical Fluids*; 2006; **39**; 107–117.
- 49.- Zysset, P.,et. al.; "*Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bone lamellae measured by nanoindentation in the human femur*"; *Journal of Biomechanics*; 1999; **32**; 1005-1012.