

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL  
DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS  
DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES

P R E S E N T A:

**EDWIN YESID GÓMEZ PACHÓN**

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. RICARDO VERA GRAZIANO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-  
UNAM

Dr. FEDERICO JUAN SABINA CÍSCAR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATEMÁTICAS  
APLICADAS Y EN SISTEMAS-UNAM





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL  
DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS  
DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES

P R E S E N T A:

**EDWIN YESID GÓMEZ PACHÓN**



COMITÉ TUTORAL  
Dr. RICARDO VERA GRAZIANO  
Dr. FEDERICO JUAN SABINA CÍSCAR  
Dr. ARMANDO ORTIZ PRADO  
Dr. ALFREDO MACIEL CERDA

CIUDAD UNIVERSITARIA

Diciembre 2013

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. FEDERICO JUAN SABINA CÍSCAR

Secretario: Dra. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS

1<sup>er</sup>. Vocal: Dr. RICARDO VERA GRAZIANO

2<sup>do</sup>. Vocal: Dr. RAÚL MONTIEL CAMPOS

3<sup>er</sup> Vocal: Dr. RAFAEL SCHOUWENAARS FRANSSENS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: MÉXICO D. F.

TUTORES DE TESIS:

Dr. RICARDO VERA GRAZIANO

.....  
**FIRMA**

Dr. FEDERICO JUAN SABINA CÍSCAR

.....  
**FIRMA**

México, D.F 10 de Diciembre del 2013

Gracias a mi padre<sup>†</sup>: aunque no está conmigo físicamente, está en todas mis acciones, gracias por sus enseñanzas y en especial por su ejemplo de constancia y creatividad. Te dedico especialmente este triunfo en mi vida profesional.

A mi madre por todo su amor, abnegación, enseñanza y fortaleza, que hizo nacer en mí el amor a la educación y la investigación, para reconocer la misión que tengo en mi vida.

A mi esposa Yoly por su compañía, cariño, apoyo, amor y paciencia; has estado conmigo en todos estos momentos de crecimiento profesional y personal.

A mi hijo Steve Daniel, que es un rayo de esperanza para nuestras vidas.

A mis hermanos Milena y Juan Manuel por su amistad y apoyo incondicional, siempre tendré una deuda de gratitud con ustedes.

# AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Federico Juan Sabina Císcar, codirector del presente trabajo de investigación por su confianza, dedicación, colaboración y por compartir su conocimiento de la investigación. Sin su apoyo hubiera sido muy difícil realizar este proyecto.

Al Doctor Ricardo Vera Graziano, codirector del presente trabajo de investigación por su colaboración, paciencia, confianza y aportes de conocimiento. Su apoyo fue fundamental para el desarrollo de este trabajo.

Al Doctor Armando Ortiz Prado, miembro del comité tutor del presente trabajo por sus valiosos aportes, sugerencias, consejos y apoyo al desarrollo del proyecto.

Al Doctor Alfredo Maciel Cerda, miembro del comité tutor del presente trabajo por sus valiosas orientaciones, aportes de conocimiento, por su confianza y amistad.

Al Dr. Francisco Sánchez Arévalo, por sus aportes de conocimiento, asesoría y colaboración a este trabajo con respecto a los ensayos de tracción de las nanofibras de Poliácido láctico-PLA.

Al Dr. Raúl Montiel Campos por sus aportes a este trabajo y por su valiosa colaboración con el diseño de equipos y elementos para el equipo de electrohilado, sin ellos hubiera sido imposible el desarrollo experimental del trabajo

Al posgrado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales-PCEIM. Por todo su apoyo y organización para el desarrollo del Doctorado, así como el patrocinio del boleto de avión para asistir al 8th congreso European Solid Mechanics en Julio de 2012 y al congreso Nacional de Ingeniería Biomédica 2011 en Octubre del 2011.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales-IIM por su apoyo y patrocinio para asistir a los congresos de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mexicana de los años 2010 y 2011, así como la participación al XIX International Material Research Congress en Cancún en Agosto del 2010.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por otorgarme la beca para la realización de mis estudios de Doctorado, así como al proyecto CONACYT No 129658 por el apoyo otorgado al proyecto.

Al Instituto en Ciencia y Tecnología del D.F (ICyTDF), con el proyecto No 180/2009.

También agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM, por su apoyo económico al proyecto, mediante el proyecto PAPIIT, IN-116809 del fondo DGAPA-UNAM.

A mis compañeros del Grupo de Investigación dirigido por el Dr. Ricardo Vera Graziano: las Maestras Eyleen Vanessa Moreno, Alida Ospina Orejarena y Lizeth Ávila, por su amistad, aportes de conocimiento y colaboración. A los estudiantes Raúl Alejandro Zúñiga, Lauro Daniel Muñoz, Ulises Espinoza y Rafael Castañón por su amistad, colaboración y apoyo.

A mi esposa Yolanda Torres por su colaboración en la lectura y revisión del texto de este proyecto y por su constante apoyo.

A Griselda Pablo, secretaria de dirección del Instituto de Investigaciones en Materiales, así como a las secretarías del Posgrado: María Isabel Gómez y María Esther Carrillo, por la orientación y colaboración en la realización de todos los trámites.

A todos aquellos que colaboraron directa e indirectamente con mi formación de investigador en la Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM y para la culminación de esta etapa de mi vida.

# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
AGRADECIMIENTOS.....	V
GLOSARIO.....	XXVII
RESUMEN.....	XXIX
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
Planteamiento del Problema.....	6
Orientación del Estudio.....	8
Hipótesis de Investigación.....	8
Objetivo General.....	9
Objetivos Específicos.....	9
Referencias Bibliográficas de la Introducción.....	9
<b>1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
1.1 GENERALIDADES SOBRE LOS ANDAMIOS CELULARES.....	12
1.1.1 Técnicas de fabricación de los andamios celulares.....	13
1.1.2 Andamios celulares conformados por nanofibras poliméricas.....	13
1.1.3 Sólidos celulares.....	15
1.1.4 Elaboración de los andamios celulares y nanofibras poliméricas por electrohilado.....	17

1.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE POLI (ÁCIDO LACTICO) PLA.....	19
1.2.1 Poli (ácido láctico).....	20
1.2.2 Propiedades del poli (ácido Láctico) - PLA.....	22
1.3 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA DE LAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS.....	24
1.4 COLECTORES.....	30
1.4.1 Colectores rotatorios.....	31
1.4.2 Efectos del colector sobre las propiedades estructurales de las nanofibras.....	31
1.4.3 Efectos del tipo de colector en las propiedades de tracción.....	31
1.5 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 1.....	33
1.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1.....	33
<b>2. METODOLOGÍA GENERAL.....</b>	<b>38</b>
2.1 ASPECTOS METODOLÓGICOS.....	38
2.2 ESPECIFICACIÓN DE VARIABLES.....	39
2.3 PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL.....	40
2.4 SELECCIÓN DE MATERIALES.....	40
2.5 PREPARACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE PLA POR EL PROCESO DE ELECTROHILADO.....	41
2.5.1 Preparación del polímero poli (ácido láctico)-PLA.....	41

2.5.2 Proceso de elaboración de las nanofibras de PLA.....	42
2.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, FÍSICA, TÉRMICA Y MECÁNICA DE LAS NANOFIBRAS DE PLA.....	42
2.6.1 Factores y niveles a analizar en la caracterización de las nanofibras.....	42
2.6.2 Caracterización química de los andamios por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	44
2.6.3 Caracterización morfológica de los andamios por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
2.6.4 Caracterización morfológica de los andamios por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	45
2.6.5 Caracterización morfológica de los andamios por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	46
2.6.6 Caracterización cristalográfica de las nanofibras por difracción de rayos-X (DRX).....	47
2.6.7 Caracterización morfológica de las nanofibras de PLA por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	47
2.6.8 Análisis térmico de las nanofibras de PLA.....	48
2.6.9 Caracterización mecánica de los andamios de nanofibras de PLA.	49
2.7 MODELADO MATEMÁTICO DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LOS ANDAMIOS CELULARES DE NANOFIBRAS DE PLA.....	50
2.7.1 Estructura bimaternal periódica laminada (EBPL).....	51
2.7.2 Estructura jerárquica cilíndrica bimaternal (EJCB).....	53
2.7.3 Métodos matemáticos desarrollados y usados.....	54
2.8 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 2.....	55

2.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 2.....	56
<b>3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>60</b>
3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, FÍSICA, TÉRMICA Y MECÁNICA DE LAS NANOFIBRAS DE PLA.....	60
3.1.1 Caracterización química de los andamios por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	60
3.1.2 Caracterización morfológica de los andamios de nanofibras de PLA por SEM.....	63
3.1.3 Caracterización morfológica de los andamios por TEM.....	69
3.1.4 Caracterización morfológica de los andamios por AFM.....	73
3.1.5 Caracterización cristalográfica de los andamios y nanofibras de PLA.....	77
3.1.6 Análisis térmico de las nanofibras poliméricas.....	82
3.1.7 Caracterización mecánica de los andamios de nanofibras de PLA por ensayos de tracción.....	86
3.2 COMENTARIOS SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ANDAMIOS Y LAS NANOFIBRAS DE PLA.....	89
3.3 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 3.....	90
3.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 3.....	90
<b>4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO UNIDIMENSIONAL DE NANOFIBRAS.....</b>	<b>92</b>
4.1 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA EL MODELO PERIÓDICO LAMINADO DE LAS NANOFIBRAS DE PLA: CASO ELÁSTICO ISÓTROPPO SIN CONTRACCIÓN LATERAL.....	94

4.1.1 Planteamiento y desarrollo del MHA para el caso elástico sin contracción lateral.....	95
4.1.2 Planteamiento y desarrollo del MDR para el caso elástico sin contracción lateral.....	97
4.1.3 Conceptualización y aplicación del método Cauchy-Lipschitz al MDR.....	103
4.1.4 Planteamiento y desarrollo del MHA-MDR para el caso elástico sin contracción lateral y para fase con transición graduada lineal.....	107
4.2 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA EL MODELO DE EPBL DE NANOFIBRAS DE PLA.....	109
4.2.1 Planteamiento y desarrollo del MHA para el caso laminado isótropo: Dos módulos elásticos.....	109
4.2.2 Planteamiento y desarrollo del MDR para el caso laminado isótropo: Transversalmente isótropo.....	114
4.3 CÁLCULO DEL MÓDULO ELÁSTICO DE LA EBPL DE NANOFIBRAS DE PLA.....	119
4.4 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 4.....	120
4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 4.....	121
<b>5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MODELOS DE ESTRUCTURAS PERIÓDICAS LAMINADAS (EPBL) PARA NANOFIBRAS</b>	<b>123</b>
5.1 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DEL MODELO CON BASE EN LA EPBL DE LAS NANOFIBRAS. ....	123
5.2 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA EL MODELO PERIÓDICO LAMINADO DE LAS NANOFIBRAS DE PLA: CASO ELÁSTICO ISÓTROPO SIN CONTRACCION LATERAL.....	123

5.2.1 EBPL con variación discontinua entre las fases: caso elástico isótropo sin contracción lateral.....	124
5.2.2 Conceptualización del método Cauchy-Lipschitz (C-L).....	125
5.2.3 Planteamiento y desarrollo del MHA-MDR para el caso elástico sin contracción lateral con transición lineal funcionalmente graduada.....	127
<b>5.3 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA LA EBPL DE LAS NANOFIBRAS DE PLA: DOS MÓDULOS ELÁSTICOS.....</b>	<b>131</b>
5.3.1 Planteamiento y desarrollo del MHA para el caso laminado isótropo.....	131
5.3.2 Planteamiento y desarrollo del MDR para el caso laminado: Transversalmente isótropo.....	132
5.4 CÁLCULO DEL MÓDULO ELÁSTICO DE LA EBPL DE NANOFIBRAS DE PLA.....	135
5.5 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 5.....	138
5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 5.....	139
<b>6. METODOLOGÍA Y DESARROLLO MATEMÁTICO PARA EL MODELADO DE NANOFIBRAS JERÁRQUICAS .....</b>	<b>141</b>
6.1 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DE LAS NANOFIBRAS DE PLA JERÁRQUICAS.....	143
6.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO DEL CILINDRO CON EJCB.....	146
6.3 DESARROLLO DEL MÉTODO DIFERENCIAL DE REEMPLAZO (MDR).....	152

6.4 VALIDACIÓN DEL MDR EN COMPARACIÓN CON EL MODELO DE SHEN & LÍ.....	153
6.4.1 Caso de cambio abrupto del módulo de la corteza.....	154
6.4.2 Caso de variación gradual lineal del módulo de la corteza.....	155
6.5 COMPARACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO MDR-CHRISTENSEN Y LA REGLA DIRECTA DE MEZCLAS DE VOIGT.....	157
6.6 APLICACIÓN DEL MÉTODO MDR PARA MODELAR UN ANDAMIO CELULAR COMPUESTO POR NANOFIBRAS DE PLA.....	159
6.6.1 Modelado de nanofibra por MDR para cambio abrupto del módulo elástico (función escalón).....	160
6.6.2 Modelado de la nanofibra por el MDR para transición gradual lineal del módulo elástico de la corteza supramolecular.....	162
6.7. CONCEPTUALIZACIÓN DEL MÉTODO CAUCHY-LIPSCHITZ (C-L) AL MDR PARA EL CASO JERÁRQUICO.....	163
6.8 APLICACIÓN DEL MÉTODO DE C-L PARA NANOFIBRAS DE PLA.....	166
6.9 MODELADO PARA UN MATERIAL COMPUESTO CON REFUERZO DE NANOFIBRAS DE PLA.....	167
6.10 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 6.....	170
6.11 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 6.....	170
<b>7. RESULTADOS Y ANÁLISIS SOBRE EL MODELO DE NANOFIBRA CON ESTRUCTURA EJCB.....</b>	<b>173</b>
7.1 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DE LA EJCB DE LAS NANOFIBRAS DE PLA.....	174

7.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO DEL CILINDRO CON ESTRUCTURA EJC B Y DESARROLLO DEL MÉTODO MDR.....	174
7.3 VALIDACIÓN DEL MDR EN COMPARACIÓN CON EL MODELO DE SHEN & LÍ.....	175
7.3.1 Caso de cambio abrupto del módulo de Young.....	176
7.3.2 Caso de transición gradual lineal del módulo de Young en la corteza.....	180
7.4 VALIDACIÓN DEL MDR CON LA REGLA DIRECTA DE VOIGT.....	185
7.5 APLICACIÓN DEL MÉTODO MDR-CHRISTENSEN AL CASO DE ANDAMIO CELULAR COMPUESTO POR NANOFIBRAS DE PLA.....	187
7.5.1 Cálculo por MDR de los módulos elásticos para cambio abrupto en las nanofibras de PLA.....	188
7.5.2 Modelado de la nanofibra por MDR para transición gradual lineal elástica de la corteza supramolecular.....	190
7.6 CONCEPTUALIZACIÓN DEL MÉTODO CAUCHY-LIPSCHITZ (C-L)...	192
7.6.1 Aplicación del método C-L al caso de doble escalón.....	194
7.6.2 Aplicación del método de C-L para el caso de la nanofibra de PLA con transición gradual lineal de la corteza supramolecular.....	197
7.7 DETERMINACIÓN DE LOS MÓDULOS EFECTIVOS $\mu_{23}$ y $K_{23}$ PARA UN MATERIAL COMPUESTO CON REFUERZO DE NANOFIBRAS PLA...	199
7.8 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 7.....	201
7.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 7.....	203

<b>8. CONCLUSIONES.....</b>	<b>205</b>
<b>9. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>209</b>

# LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1. Factores que afectan las características de las nanofibras de PLA y sus niveles.....	39
Tabla 2.2. Velocidades del colector rotacional del tambor $V_{\text{tambor}}$ .....	43
Tabla 3.1. Asignación de señales infrarrojas del PLA puro y de las nanofibras de PLA.....	61
Tabla 3.2. Determinación de diámetro y porosidad en las nanofibras de PLA.....	64
Tabla 3.3. Medición de las nanofibras de PLA observadas por TEM pertenecientes a un andamio celular.....	71
Tabla 3.4. Resultado de la indexación del PLA en grado ACS.....	78
Tabla 3.5. Carta cristalográfica del PLA (D-láctida) del PDF-2-2006 número de tarjeta 00-054-1917.....	78
Tabla 3.6. Datos adicionales del difractograma de NOR $_{1100 \text{ m/min}}$ .....	79
Tabla 3.7. Datos adicionales del difractograma de NOR $_{1217 \text{ m/min}}$ .....	80
Tabla 3.8. Datos adicionales del difractograma de NOR $_{1480 \text{ m/min}}$ .....	80
Tabla 3.9. Valores cristalográficos de las nanofibras obtenidas por SAXS.	82
Tabla 3.10. Grado de cristalinidad de las nanofibras electrohiladas.....	85
Tabla 3.11. Resultados de los ensayos de tracción en los diferentes tipos de nanofibras.....	87

Tabla 5.1. Módulo efectivo de Young de nanofibras con fracción de 35.7%.( $t=1.8011$ ).....	127
Tabla 5.2. Comparación de los módulos de Young con fracción lamelar de 35.7 % obtenidos por diferentes métodos analíticos.....	136
Tabla 6.1. Datos medidos de las nanofibras por TEM pertenecientes a un andamio celular.....	161
Tabla 6.2. Fracciones de volúmenes.....	161
Tabla 6.3. Valores de entrada al modelo para cambio abrupto de fases (función escalón) .....	162
Tabla 6.4. Valores de entrada para el modelo lineal de la corteza supramolecular.....	163
Tabla 7.1. Módulos efectivos de cilindros compuestos para cambio abrupto de sus propiedades $\nu = 0.25$ .....	178
Tabla 7.2. Módulos efectivos de cilindros compuestos para cambio abrupto de propiedades con diferentes coeficientes de Poisson .....	180
Tabla 7.3. Módulos efectivos de los materiales compuestos con transición lineal con $\nu = 0.25$ .....	183
Tabla 7.4. Módulos efectivos de los materiales compuestos con transición lineal con diferentes $\nu$ .....	185
Tabla 7.5. Módulos efectivos de los materiales compuestos con cambios abruptos del módulo elástico.....	187
Tabla 7.6. Propiedades efectivas de las nanofibras calculadas por MDR-Christensen y por la regla de mezclas-Voigt.....	190
Tabla 7.7. Propiedades efectivas de nanofibras con corteza supramolecular con transición lineal.....	192
Tabla 7.8. Propiedades efectivas de nanofibras con corteza supramolecular	

con transición lineal a diferentes intervalos en C-L.....	194
Tabla 7.9. Determinación de los límites superiores e inferiores del módulo efectivo $\mu_{23}$ por C-L .....	195
Tabla 7.10. Determinación de los límites superiores e inferiores del módulo efectivo $K_{23}$ por C-L.....	197
Tabla 7.11. Comparación con el método de Cauchy-Lipschitz .....	199
Tabla 7.12. Módulos elásticos del material compuesto con nanofibras de PLA inmersas en una matriz biodegradable .....	201

# LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Arquitectura de varios tipos de andamios celulares y su adherencia a las células.....	14
Figura 1.2. Micrografías de SEM 1000X de andamios de red de nanofibras de PLA obtenidas en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM que poseen.....	16
Figura 1.3. Esquema general de un equipo de electrohilado.....	18
Figura 1.4. Equipo de electrohilado del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).....	19
Figura 1.5. Equipo de electrohilado del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) usado para obtener nanofibras orientadas por medio de un colector rotatorio.....	19
Figura 1.6. Enantiómeros de ácido láctico.....	21
Figura 1.7. Síntesis para la obtención de poli (ácido láctico) de alto peso molecular.....	22
Figura 1.8. Fibra observada por AFM .....	24
Figura 1.9. Dependencia de las propiedades mecánicas de las nanofibras respecto al diámetro de las fibras de electrohilado de PCL(a diferentes concentraciones).....	25
Figura 1.10. Morfología superficial de nanofibras de PCL PCL con diagramas de la nanoestructura. ....	26
Figura 1.11. Variación del módulo elástico de nanotubos de poli (pirrol), con respecto al diámetro exterior del nanotubo.....	27

Figura 1.12. Resultados de ensayos de tracción a fibras poliméricas electroactivas PAMPS.....	27
Figura 1.13. Módulo elástico de nanotubos de poli (pirrol) ( $E_r$ ) vs diámetro exterior ( $d_{out}$ ).....	28
Figura 1.14. Representación esquemática de nanofibrillas en un fibra única de poli (oximetileno) POM, representación esquemática de la orientación del cristal de 700nm de fibra y conformación helicoidal de la cadena .....	29
Figura 1.15. Variación del módulo elástico con el diámetro de la nanofibra de PLA, medido por la técnica de nanoindentación .....	29
Figura 1.16 Micrografías de nanofibras orientadas (NO) en SEM a 5000 X producidas en el laboratorio de nanofibras poliméricas del IIM.....	30
Figura 1.17. Micrografías de nanofibras dispuestas al azar (NA) en SEM a 5000 X producidas en el laboratorio de nanofibras poliméricas del IIM.....	32
Figura 2.1. Planteamiento del estudio teórico-experimental.....	41
Figura 2.2. Descripción del análisis estructural sobre las nanofibras de PLA....	43
Figura 2.3. Metodología del modelado matemático de las nanofibras.....	50
Figura 2.4. Abstracción geométrica del modelo de las nanofibras.....	51
Figura 2.5. Modelos físicos y geométricos de los dos modelos de las nanofibras de PLA.....	52
Figura 2.6. Modelado unidimensional de la nanofibra (laminar).....	52
Figura 3.1. Espectro de infrarrojo de PLA puro, nanofibra aleatoria (NA) y orientada con velocidad de colección de 1480 m/min (NO 1480m/min).....	61
Figura 3.2. Comparación entre los espectros de infrarrojo del polímero puro de PLA y las nanofibras dispuestas al azar (NA) y dispuestas al azar recocidas (NAR).....	62

Figura 3.3. Comparación entre los espectros de infrarrojo del polímero puro de PLA y las nanofibras orientadas (NO) y no orientadas con tratamiento recocido (NOR), a diferentes velocidades.....	<del>63</del>
Figura 3.4. Micrografías por SEM a 1000X de andamios sin recocido.....	64
Figura 3.5. Micrografías por SEM de andamios con nanofibras al azar sin recocido.....	65
Figura 3.6. Micrografías por SEM de andamios con nanofibras orientadas a 1100 m/min (NO 1100 m/min) a 25000 X . ....	66
Figura 3.7. Micrografías por SEM de andamios con nanofibras orientadas.....	67
Figura 3.8. Micrografías de SEM de andamios con nanofibras de PLA.....	68
Figure 3.9. Efectos de la velocidad de colección y del recocido en el diámetro de los diferentes tipos de nanofibras de PLA.....	69
Figura 3.10. Panorámica de nanofibras NO <sub>1100 m/min</sub> y de NO <sub>1480m/min</sub> .....	70
Figura 3.11. Observación experimental de la estructura de una nanofibra NO <sub>1100 m/min</sub> de PLA.....	72
Figura 3.12. Observación de la estructura de las nanofibras orientadas recocidas mediante micrografías de TEM a diferentes aumentos.....	73
Figura 3.13. Superficie de microfibras de PLA por AFM en imagen de fase.....	74
Figura 3.14. Análisis por AFM en imagen de fase de la periodicidad de la estructura en las NA de PLA.....	74
Figura 3.15. Imagen 3D por AFM de una nanofibra de PLA en un andamio con NA.....	75
Figura 3.16. Análisis por AFM de la periodicidad de la estructura en las NO <sub>1217 m/min</sub> de PLA, la flecha roja indica la dirección de la nanofibra.....	76
Figura 3.17. Imagen 3D por AFM de una NOR <sub>1217 m/min</sub> de PLA .....	76

Figura 3.18. DRX de PLA grado ACS-PLA puro, NA y NAR .....	77
Figura 3.19. DRX de nanofibras orientadas paralelamente (NO), antes y después del recocido.....	79
Figura 3.20. Espectros del PLA grado ACS, nanofibras al azar y nanofibras orientadas a 1480 m/min.....	80
Figura 3.21. Geometrías para el cálculo de B y el cálculo del tamaño del cristal A.....	81
Figura 3.22. DSC de PLA grado ACS y nanofibras al azar (NA) y recocidas (NAR).....	82
Figura 3.23. DSC de nanofibras orientadas: NO <sub>1100 m/min</sub> , NO <sub>1217 m/min</sub> , NO <sub>1480 m/min</sub> y recocidas: NOR <sub>1100 m/min</sub> , NOR <sub>1217 m/min</sub> y NOR <sub>1480 m/min</sub> .....	83
Figura 3.24. Comportamiento mecánico de las nanofibras dispuestas al azar	86
Figura 3.25. Comportamiento mecánico de las nanofibras orientadas.....	86
Figura 3.26. Comparación de resultados de los ensayos de tracción de andamios con NA y andamios con NO.....	88
Figura 3.27. Comparación de resultados de los ensayos de tracción de andamios con NO <sub>1217 m/min</sub> .....	89
Figura 4.1. Estructura bimaterial periódica laminada EBPL.....	92
Figura 4.2. Proceso de modelado de la nanofibra como una estructura bimaterial periódica laminada.....	94
Figura 4.3. Esquema básico del modelo diferencial para una dimensión.....	99
Figura 4.4. Esquema básico del modelo diferencial normalizado para una dimensión.....	100
Figura 4.5. Esquema del modelo diferencial en función de $\varphi$ .....	102

Figura 4.6. Esquema del dominio rectangular (D) de la función $f(x, y)$ .....	104
Figura 4.7. Esquema gráfico que representa la función $Y(x)$ y la manera discreta de representar las pendientes sucesivas de manera que cumpla con la formulación de Cauchy-Lipschitz .....	106
Figura 4.8. Modelo de la transición de propiedades elásticas entre las dos fases en la EBPL.....	107
Figura 5.1. Comparación entre los valores obtenidos de aplicar el MDR y el MHA para el caso elástico isótropo sin contracción lateral.....	124
Figura 5.2. Esquema del modelo diferencial normalizado en función de $\varphi$ para 50% de fracción lamelar .....	125
Figura 5.3. Diferentes aproximaciones con el método de Cauchy-Lipschitz.....	126
Figura 5.4. Ampliación del método Cauchy-Lipschitz para $n=100000$ .....	127
Figura 5.5. Calculo del módulo efectivo de Young obtenido por MDR fracción lamelar de 66.66% para transición lineal de la fase amorfa .....	128
Figura 5.6. Módulo efectivo de Young obtenido por MDR para la nanofibra de PLA con transición lineal de la fase amorfa.....	129
Figura 5.7. Determinación por MDR del módulo elástico por efecto de la transición cuadrática de las propiedades elásticas.....	130
Figura 5.8. Módulos efectivos del tensor elástico de cuarto orden en función de la fracción lamelar de la nanofibra de PLA.....	131
Figura 5.9. Comportamiento del módulo efectivo elástico $m$ .....	132
Figura 5.10. Comportamiento del módulo efectivo elástico $p$ .....	133
Figura 5.11. Comportamiento de las constantes $n, L$ y $k$ .....	133
Figura 5.12. Módulo efectivo elástico $k + m$ .....	134

Figura 5.13. Módulo efectivo elástico $k - m$ .....	134
Figura 5.14. Módulo de Young por homogenización en comparación con las estimaciones de Voigt y Reuss en función de la fracción lamelar de la nanofibra.....	135
Figura 5.15. Comportamiento de los módulos elásticos obtenidos por el MDR con variación polinómica de la fase amorfa, con potencia cuadrática $n_e=2$ .....	138
Figura 5.16. Comportamiento de los módulos elásticos obtenidos del MDR con variación polinómica con potencia $n_e=0.2$ con espesor de variación 1.....	139
Figura 6.1. Etapas del modelado de la nanofibra como una estructura jerárquica.....	142
Figura 6.2. Modelado geométrico y físico de la estructura jerárquica de las nanofibras.....	143
Figura 6.3. Esquema de la microestructura de polímeros hilados.....	145
Figura 6.4. Sistema de alineamiento de las nanofibras de PLA.....	146
Figura 6.5. Modelo geométrico de la sección transversal del andamio que muestra las estructuras internas de varias nanofibras .....	148
Figura 6.6. Modelos geométricos para determinar los módulos elásticos por MDR-Christensen y Shen & Lí.....	154
Figura 6.7. Modelos geométricos para determinar con transición lineal, los módulos elásticos por MDR-Christensen y Shen & Lí.....	157
Figura 6.8. Modelo físico del núcleo y corteza de la nanofibra con cambio drástico de propiedades elásticas entre las fases.....	158
Figura 6.9. Micrografías de TEM de nanofibras de PLA colectadas a 1480 m/min .....	159
Figura 6.10. Esquema del material compuesto base para desarrollar el	

algoritmo de Cauchy-Lipschitz.....	164
Figura 6.11. Modelo Geométrico y físico de la fibra y matriz con doble escalón para la aplicación del método de Cauchy-Lipschitz .....	166
Figura 6.12. Abstracción geométrica de las nanofibras de PLA para aplicar el método de Cauchy-Lipschitz .....	167
Figura 7.1. Comparación entre los resultados por el MDR-Christensen y los resultados de Shen & Lí para cambios discontinuos de propiedades con coeficiente de Poisson de 0.25.....	177
Figura 7.2. Comparación de resultados obtenidos mediante el MDR-Christensen y el de Shen & Lí para cambios abruptos de propiedades con diferentes coeficientes de Poisson .....	179
Figura 7.3. Comparación entre el modelo MDR y Shen & Lí ( $\nu = 0.25$ ) para transición lineal.....	182
Figura 7.4. Comparación entre el modelo MDR y Shen & Lí con diferente coeficiente de Poisson para cada fase, en el caso de transiciones lineales.....	184
Figura 7.5. Comparación del modelo propuesto MDR-Christensen y la regla de mezclas de Voigt .....	186
Figura 7.6. Comportamiento con cambio abrupto de propiedades de la nanofibra de PLA.....	189
Figura 7.7. Comportamiento con transición gradual lineal de las propiedades de la nanofibra de PLA .....	191
Figura 7.8. Diferentes aproximaciones con el método de Cauchy-Lipschitz ....	193
Figura 7.9. Aplicación del método de C-L.....	196
Figura 7.10. Comportamiento de los módulos $\mu_{23}$ y $K_{23}$ mediante Cauchy-Lipschitz con $n=1000$ .....	198
Figura 7.11. Comportamiento del material compuesto de nanofibras de PLA cuando tiene variación gradual (con dos tipos de interacciones: NIA y KLS)...	200

# LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Ficha técnica del Poli (ácido láctico).....	210
Anexo 2. Diseño del equipo de electrohilado en el IIM.....	211
Anexo 3. Imágenes de AFM sobre nanofibras dispuestas al azar (NA).....	212
Anexo 4. Imágenes de AFM sobre nanofibras orientadas (NO).....	215
Anexo 5. Termogramas en DSC.....	216
Anexo 6. Ecuaciones para homogeneizar-caso unidimensional con coeficiente elástico sin contracción lateral.....	221
Anexo 7. Ecuaciones de homogeneización para material laminado isótropo.....	225

# GLOSARIO

Se usa la nomenclatura de acuerdo a Int. J .Solids Structures.

$\mathbf{u}$  : Campo de desplazamientos.

$\boldsymbol{\sigma}$  : Tensor de esfuerzos.

$\mathbf{e}(\mathbf{u})$ : Tensor de deformaciones pequeñas.

$\mathbf{c}$ : Tensor de elasticidad.

$\mathbf{e}_y$  y  $\mathbf{e}_x$  son los tensores de deformación calculados acordes a las variables “ $y$ ” y “ $x$ ”, respectivamente.

$E$  : Módulo de Young.

$\nu$ : Coeficiente de Poisson.

$\rho(y)$ : Densidad de la celda periódica.

$f(x)$ : Fuerzas de cuerpo.

$\lambda$ : Módulo de Lamé.

$\mu$ : Módulo cortante.

MHA: Método de Homogeneización asintótica.

MDR: Método diferencial de reemplazo.

$\mathbf{C}^0$ : Tensores elásticos a primer orden.

$\mathbf{C}^1$  : Tensores elásticos a segundo orden.

$\mathbf{U}^0$ : Vector de vector desplazamiento a primer orden

$\mathbf{U}^1$  : Vector de desplazamientos a segundo orden.

$\mathbf{U}^2$  : Vector desplazamiento a tercer orden

$K_{23}$ : Módulo elástico de compresibilidad en el plano

$\mu_{23}$ : Módulo cortante en el altiplano.

$\mu_{12}$ : Módulo cortante en el plano.

NA: Nanofibras dispuestas al azar.

NAR: Nanofibras dispuestas al azar recocidas.

NO: Nanofibras orientadas.

NOR: Nanofibras orientadas recocidas.

PLA: Poli (ácido láctico)

NIA: Formulación matemática para no interacción entre las nanofibras entre un material compuesto

KLS: Formulación matemática que considera la influencia de las nanofibras a un material compuesto.

## RESUMEN

La motivación de esta tesis doctoral es contribuir a la ingeniería de tejidos mediante el estudio experimental y teórico de las propiedades elásticas de andamios porosos conformados por nanofibras de poliácido-láctico (PLA), y predecir su respuesta elástica mediante el desarrollo de modelos matemáticos que consideran su estructura nanoscópica y microscópica. Se prepararon muestras de andamios de nanofibras de PLA por la técnica de electrohilado en solución, se orientaron uniaxialmente y al azar. Para tener andamios con calidad, se controlaron los principales parámetros del proceso de electrohilado y se analizó el efecto de la velocidad de rotación de un colector cilíndrico sobre la estructura interna de las nanofibras.

La estructura nanoscópica y microscópica de las nanofibras de PLA se estudió por diferentes técnicas experimentales analíticas. Por una parte, la morfología superficial de las nanofibras de PLA se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM); mientras la estructura cristalina se determinó con difracción de rayos X (XDR) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), y se encontraron evidencias sólidas de que las nanofibras de PLA tienen estructura jerárquica con un núcleo amorfo y una corteza semicristalina. Además, por medio de calorimetría diferencial de barrido se determinaron sus temperaturas de fusión, transición vítrea y cristalización.

Con los resultados obtenidos mediante las anteriores técnicas, se determinaron dos tipos de estructuras que describen la morfología de las nanofibras: una *estructura bimaterial periódico laminado (EBPL)*, la cual es modelada por un método matemático de homogeneización asintótica (MHA) y una *estructura jerárquica cilíndrica bimaterial (EJCB)* la cual es modelada por un método diferencial de reemplazo (MDR). Con estos modelos se obtuvieron ecuaciones diferenciales que representan la variación de los módulos elásticos efectivos en función de la fracción lamelar de las nanofibras. Por lo tanto, estos modelos determinan, correlacionan y predicen adecuadamente los efectos de la morfología de las nanofibras con sus propiedades elásticas determinadas mediante ensayos de tracción uniaxial.

Las contribuciones más importantes del presente trabajo son: (a) el desarrollo de modelos estructurales en una y dos dimensiones, para predecir y evaluar el comportamiento elástico de andamios celulares conformados de nanofibras poliméricas de PLA, (b) el estudio de correlaciones estructura-propiedades en andamios de PLA y (c) optimización de los parámetros de electrohilado para elaborar nanofibras de PLA dispuestas al azar y orientadas.

Del trabajo desarrollado se presentaron dos publicaciones en revista Indexada: bajo el título: “*Characterisation and modelling of the elastic properties of poly(lactic acid) nanofibre scaffolds*” en el Journal of material Science, JMS (F.I=2.16) y “*Modified Polylactide Microfiber Scaffolds for Tissue Engineering*” en el proceeding Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1376 © 2012 Materials Research Society DOI: 10.1557/opl.2012.274. Se presentaron 3 artículos en congresos en México, uno Internacional en Austria.

# INTRODUCCIÓN

La ingeniería de tejidos surge como una alternativa en la regeneración de tejidos. Uno de los tres componentes principales en ingeniería de tejidos es la fabricación de andamios que cumplan las funciones de la matriz extracelular, es decir la regeneración de tejido vivo de órganos humanos. Entre las propiedades más importantes de los andamios celulares está la adhesión, crecimiento y diferenciación de células *in-vitro*, su biocompatibilidad, su biodegradabilidad, su capacidad para generar adhesión, crecimiento y diferenciación de células que generen tejido vivo, así como las propiedades mecánicas suficientes para soportar su desarrollo de tejido celular, una vez son implantados en el cuerpo humano.

Los andamios celulares a base de nanofibras con diámetros nanoscópicos tienen varias ventajas en comparación con otro tipo de andamios. Por ejemplo, las nanofibras poseen mayor probabilidad de que se adhieran las células, así como una mejor porosidad para la entrada y salida de fluidos vasculares, control de la degradación, buena resistencia mecánica, entre otras. Sin embargo, dada su baja densidad y estructura requieren de propiedades mecánicas que permitan soportar todo el proceso que implica el desarrollo de los tejidos.

Por lo anterior, se consideró necesario realizar un estudio de las propiedades elásticas de andamios de nanofibras poliméricas fabricados por medio de electrohilado. El presente proyecto se enfoca a correlacionar la estructura, las propiedades y el proceso de fabricación de andamios con la técnica de electrohilado. A partir de evidencias experimentales se desarrollan modelos estructurales para explicar y predecir el comportamiento elástico de las nanofibras.

Los materiales en que se basó el proyecto corresponden a la clase denominada andamios celulares, conformada por redes porosas de nanofibras superpuestas muy delgadas. Entre estos materiales desarrollados, se encuentran las nanofibras biocompatibles y biodegradables, las cuales se usan como soporte para la regeneración de tejido, debido a las características geométricas y morfológicas de las nanofibras que actúan como matriz extracelular (ECM) [1] que son similares a las nanofibras de colágeno natural.

La técnica de electrohilado ha mostrado varias ventajas para fabricar redes o andamios de microfibras y nanofibras, ya que permite controlar la longitud y el diámetro de las nanofibras, así como la estructura del andamio (dirección de nanofibras, porosidad, entre otros), lo que facilita la manufactura controlada de andamios celulares útiles en la ingeniería de tejidos [2].

Los andamios poliméricos producidos por el proceso del electrohilado resultan ser una alternativa a los inconvenientes que presentan otros tipos de materiales porosos, debido a que forman canales interconectados que facilitan la entrada y salida de fluidos sanguíneos y el movimiento de las células para su posterior adhesión a la superficie de las nanofibras. En diámetros pequeños, del orden de 100 a 1000 nm, las nanofibras de polímeros como poli (ácido láctico)-PLA, poli (caprolactona)-PCL y poliuretano-PUR entre otros, facilitan la adhesión de las células a la vez que presentan buena resistencia mecánica para soportar el peso del tejido en crecimiento [1,2]

El proceso de electrohilado ofrece la posibilidad de mejorar algunas propiedades de los polímeros para satisfacer los requerimientos mecánicos del andamio celular y del ambiente biológico al que va a estar sometido. Otra ventaja que presentan cuando el andamio se manufactura por electrohilado es su versatilidad para construir formas complejas en 2D y 3D [2, 3].

Las nanofibras poliméricas presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas similares a las que poseen algunos tejidos vivos (hueso, cartílago, músculo, venas y arterias), algunas de estas propiedades son: elevada relación superficie/volumen, que facilita su adhesión con las células; buena resistencia mecánica que brinda el soporte mecánico durante las primeras etapas de reparación del tejido; posibilidad de funcionalizar su superficie y facilidad para adoptar la forma de un tejido, cuando se utiliza como andamio celular [1]. Las nanofibras poliméricas también presentan propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad, que garantiza el soporte de las células durante un período de tiempo, para luego degradarse a medida que se obtiene el nuevo tejido, así como una respuesta biológica favorable del organismo receptor [2].

Los recientes avances en la nanotecnología han estimulado diversas investigaciones, una de las cuales es el modelado de nanoestructuras. Sin embargo, hasta ahora son pocos los avances en cuanto a modelos físico-matemáticos del comportamiento mecánico de andamios celulares que tomen en cuenta la estructura interna de las nanofibras. Existen algunos modelos básicos de microfibras ordenadas tipo sándwich, fibras cortas y con partículas. Estos modelos consideran a las fibras como láminas anisótropas [4, 5].

Barocas y Triantafyllos [3] estudiaron el comportamiento mecánico de redes de nanofibras de poliuretano elaboradas por electrohilado. Usaron el método de volumen promedio junto con el método de elementos finitos, que se basa en la ecuación constitutiva del comportamiento elástico del colágeno. Sin embargo, el modelo presenta desviaciones significativas respecto a los resultados obtenidos experimentalmente cuando aumenta la orientación de las nanofibras. En la Facultad de Ingeniería de la UNAM, algunos proyectos se han enfocado a predecir el comportamiento mecánico de huesos trabeculares por medio de elementos finitos [6, 7]. Para ello, modelaron el tejido óseo como laminillas de colágeno tipo II (tipo red aleatoria) que es una propuesta interesante para redes similares, porque determinaron las propiedades mecánicas de las estructuras trabeculares por medio de redes de Voronoi y elementos finitos para una región del hueso, de manera que represente a todo el hueso.

Existen diferentes metodologías para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales, como son: análisis de pruebas mecánicas a tracción, modelado matemático y aproximaciones por elementos finitos (FEM). Para el caso particular de los andamios celulares constituidos por nanofibras, que presentan diferentes escalas en su estructura (macro y micro), se hace necesario emplear además nuevas herramientas de análisis.

La combinación de métodos de caracterización permiten entender la influencia de los parámetros estructurales sobre las propiedades elásticas y es aquí donde las metodologías de multiescala (nano, micro y macroscópica) basadas en “teorías de volumen promedio” y “teorías de homogenización asintótica” tienen cabida, ya que brindan una herramienta matemática que permite realizar estudios estructurales a diferentes niveles (macro y micro) con alta precisión y con poca demanda de capacidad computacional.

Con el fin de optimizar el diseño de los andamios celulares, en este trabajo se desarrollaron nuevos modelos físico-matemáticos basados en parámetros resultantes de la caracterización morfológica de nanofibras poliméricas de poli (ácido láctico) PLA, para analizar y predecir las propiedades elásticas de las nanofibras y de redes alineadas uniaxialmente cuando son sometidas a cargas estáticas.

El presente estudio se inició con el propósito de desarrollar andamios para la regeneración de tejidos dentales, en particular la dentina. Se tomó en cuenta que la mayoría de los procesos de formación de andamios tienen limitaciones para controlar la estructura y las propiedades biológicas, elásticas, químicas y físicas adecuadas para optimizar la regeneración de estos tejidos.

Un trabajo pionero en el desarrollo de materiales para regeneración dental fue el desarrollo y caracterización de andamios compuestos por PLA e hidroxiapatita, elaborados por la técnica de electrohilado para su potencial aplicación en la ingeniería de tejidos duros [8]. Se obtuvieron andamios de PLA mezclado e injertado con nano partículas de hidroxiapatita. Se lograron buenas propiedades mecánicas, químicas y biológicas, en comparación con otros andamios desarrollados hasta ese momento. Otro trabajo alrededor de este tema fue la obtención y caracterización de nanofibras de PLA modificado con colágeno, mediante la técnica de electrohilado. Se sintetizaron compuestos de PLA injertado en colágeno, para su aplicación en la regeneración de tejidos [9-10].

Varios estudios se han enfocado en el análisis de las propiedades elásticas y mecánicas de nanofibras poliméricas [11-13] y a la observación de la estructura superficial de nano y microfibras por técnicas como microscopía de fuerza atómica (AFM) [12-21], los cuales brindan algunas descripciones de la morfología, pero no han logrado hacer una correlación de la morfología de las nanofibras con sus propiedades elásticas; más aún sobresale la ausencia de modelos que permitan predecir estas propiedades, para usarse en el diseño de andamios celulares y materiales compuestos a base de nanofibras poliméricas.

El estudio de las propiedades reales de los andamios debe abarcar la parte experimental y el desarrollo de modelos robustos y confiables, para avanzar en el diseño de andamios con geometrías diferentes y polímeros con diversas propiedades. El estudio de métodos teóricos y simulación de propiedades es un camino para avanzar en este campo. Cabe mencionar que en la mayoría de las investigaciones donde se intenta modelar materiales de este tipo, utilizaron técnicas de elementos finitos, donde se ha observado que no es fácil asegurar la correlación entre los análisis teóricos y los resultados experimentales.

Con base en estos antecedentes, se inició este trabajo con el propósito de construir una herramienta basada en conceptos fundamentales en donde se incluyen las características mecánicas y morfológicas de las nanofibras de PLA para determinar las propiedades elásticas de andamios celulares y que permitiera su comparación con información experimental confiable para mostrar su validez.

Este trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera. En el primer capítulo, se resumen las características y la estructura de las nanofibras poliméricas, en especial las de PLA y los estudios más recientes sobre las propiedades elásticas de nanofibras que apoyan el presente trabajo. Se revisa también el proceso de elaboración de andamios de micro y nanofibras por medio de electrohilado en solución.

En el segundo capítulo, se muestra la metodología general del proyecto, describiendo las herramientas de caracterización experimental y teórica. La metodología utilizada en los estudios experimentales con base en técnicas confiables de análisis y caracterización (FTIR, DRX, SAXS, SEM, TEM, AFM, DSC y pruebas mecánicas). Se presenta el esquema general del desarrollo de los métodos teóricos usados en el proyecto: homogeneización asintótica (MHA) y diferencial de reemplazo (MDR) y su correlación con la estructura interna de las nanofibras obtenidas por las evidencias experimentales.

En el tercer capítulo, se muestra la caracterización de los andamios constituidos por nanofibras el PLA depositadas al azar y alineadas paralelamente. Se describen y analizan los resultados sobre la estructura de las nanofibras para cada caso. Estos resultados fueron indispensables para determinar los parámetros del diseño que sirven como base en los modelos estructurales para simular y predecir el comportamiento elástico de las nanofibras. Se presentan también los resultados de las pruebas mecánicas de tracción uniaxial practicadas a los andamios de nanofibras dispuestas al azar y orientadas paralelamente.

El cuarto capítulo trata la metodología y los desarrollos matemáticos usados para modelar las propiedades elásticas de la nanofibra en una dimensión, bajo el esquema de una *estructura bimaterial periódico laminado (EBPL)*, se presentan dos métodos, el de homogeneización asintótica (MHA) y el método diferencial de reemplazo (MDR), mostrando en detalle sus bases teóricas matemáticas, limitaciones y la manera de aplicarlos para calcular los módulos elásticos de las nanofibras cuando se modelan en forma de un bimaterial laminado. Siendo MHA una técnica matemática conocida fue aplicada a las condiciones de las nanofibras.

En el quinto capítulo se presentan los resultados del modelado unidimensional laminado por MHA y por MDR; mientras que el MDR fue comparado con los resultados de MHA.

En el sexto capítulo, se presenta la metodología en detalle y los desarrollos matemáticos de las técnicas usadas para el modelado bidimensional del comportamiento elástico de las nanofibras jerárquicas como es el MDR y el método de Cauchy-Lipschitz. Se muestran las validaciones de estas técnicas con otras conocidas.

En el séptimo capítulo, se presenta el modelado bidimensional del comportamiento elástico de las nanofibras por el método MDR, bajo el esquema de una *estructura jerárquica cilíndrica bimaterial (EJCB)*. Se compara el modelo con otras soluciones analíticas, se establecen los parámetros de nanofibras tanto con cortezas

homogéneas, como funcionalmente graduadas. Se analiza la convergencia de las ecuaciones con base en el método de Cauchy-Lipstchiz (CL) con el fin de acotar y validar las soluciones obtenidas por MDR. Posteriormente, se presenta la aplicación para el caso de material compuesto bajo las consideraciones de interacción de nanofibras ó sin tenerla en cuenta.

Finalmente, se presentan las conclusiones específicas y generales de esta tesis.

El presente trabajo se realizó en el grupo *Síntesis y Caracterización de Polímeros para usos Biomédicos* del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) en colaboración con investigadores el Instituto de Investigaciones Aplicadas y en Sistemas (IIMAS) y con el apoyo de investigadores de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-Iztapalapa) y de la Universidad de Cornell - Ithaca, NY, EU.

### **Planteamiento del Problema**

Gracias a sus propiedades, las nanofibras poliméricas ofrecen una amplia gama de aplicaciones a través de productos de consumo en medicina, biología, farmacia, cosmetología, procesos industriales, dispositivos para la liberación controlada de medicamentos, materiales para regeneración de tejidos, elementos de alta tecnología para el sector aeroespacial, condensadores, transistores, separadores de baterías, almacenamiento de energía, prendas para vestir y tecnología de la información.

En la regeneración de tejidos se requiere abordar y analizar diferentes aspectos, tales como los biológicos (biocompatibilidad y biodegradabilidad), los químicos (síntesis de los polímeros, copolímeros y compuestos), los físicos (estructura de las nanofibras y andamios), los ingenieriles (fabricación de las nanofibras) y mecánicos (determinación y modelado de parámetros de comportamiento elástico de andamio celulares de nanofibras).

De acuerdo al estado del arte [11-22], resulta evidente que la investigación actual sobre la descripción y predicción de las propiedades elásticas de nanofibras de polímeros y otras nanoestructuras, no es lo suficientemente satisfactoria y existen varios vacíos conceptuales. Algunas explicaciones cualitativas ofrecidas sobre el comportamiento elástico son de tipo general, en ocasiones parciales y en otras de naturaleza especulativa, por lo que se hace notar que hay mucho por hacer en torno a los modelos físico-matemáticos basados en la morfología y geometría de los andamios para explicar mejor el comportamiento mecánico de las nanofibras.

Las formulaciones clásicas de mecánica del medio continuo a nivel macroscópico se plantean bajo la hipótesis de una variación suave de esfuerzos y deformaciones en un medio homogéneo y por lo tanto, asumen que el comportamiento microscópico es similar al macroscópico. Sin embargo, el modelado de materiales heterogéneos como las nanofibras poliméricas no han tenido soluciones satisfactorias debido a la limitación de las ecuaciones analíticas micromecánicas [21,22].

Un trabajo relevante que sirvió de base fue el presentado por Shen & Lí [24-25] que introdujeron el método de reemplazo (MR), haciendo uso de las fórmulas de Mori-Tanaka (M-T) para derivar una ecuación diferencial de primer orden que gobierna la propiedad efectiva de un cilindro compuesto. De hecho, derivaron dos ecuaciones independientes para los módulos de compresibilidad ( $K$ ) y cortante ( $G$ ), respectivamente. Además, ellos usan FEM para hallar la propiedad efectiva de un cilindro compuesto por capas. Algunos de sus resultados para el caso cuando las transiciones de elasticidad entre las fases tienen propiedades elásticas superiores a los propios de la inclusión y la matriz con MR han sido exactos en solo algunos casos con las soluciones de FEM, por lo que concluyen que sólo se puede usar en ciertos casos porque se debe comprobar la efectividad del método para todos los casos.

Para el desarrollo de este proyecto, se propuso desarrollar dos modelos físico-matemáticos para determinar los módulos elásticos de las nanofibras de PLA. El primero, llamado MHA, con el cual se modeló la fibra como una *estructura laminada (EPBL)*. Mientras, con el MDR, que es la actual propuesta de modelado fue validada con respecto a la técnica de MHA, para una dimensión. Para dos dimensiones el MDR, se combinó con el método de Cauchy-Lipschitz para determinar los límites superiores e inferiores de soluciones con el objeto de evaluar su exactitud.

Con la técnica de MDR se modeló la fibra como una estructura jerárquica *EJCB*. En cada uno de los modelos se consideró que la corteza puede ser homogénea o con transición de propiedades elásticas. Estos modelos requerían del conocimiento preciso de la morfología de las nanofibras para simular su comportamiento mecánico en andamios celulares de fibras alineadas con el fin de contrastarlos y validarlos con los resultados experimentales.

Se buscó, por medio de estos modelos, describir y predecir el comportamiento elástico general de nanofibras de PLA por medio de la obtención de fórmulas analíticas que permitieran determinar las constantes elásticas: módulo longitudinal de Young ( $E_{11}$ ), módulo volumétrico planar ( $K_{23}$ ), el módulo cortante antiplanar

( $\mu_{12}$ ), el módulo cortante planar ( $\mu_{23}$ ) y el coeficiente de Poisson mayor ( $\nu_{12}$ ) a través de la medición de las propiedades geométricas de las nanofibras y el conocimiento de los módulos elásticos de cada fase, que hace parte de la nanofibras.

Además, se planteó correlacionar los resultados con los siguientes parámetros del electrohilado: grado de orientación de las nanofibras, velocidad de colección de nanofibras en tambor rotatorio y postratamiento térmico con el fin de optimizar el proceso y describir el comportamiento del módulo de Young de las nanofibras.

### **Orientación del Estudio**

La motivación de esta tesis doctoral fue contribuir al estudio de las propiedades mecánicas de andamios de nanofibras para su uso en ingeniería de tejidos. El trabajo se orientó al estudio teórico-experimental del comportamiento elástico de andamios celulares y redes de nanofibras de PLA obtenidas por el proceso de electrohilado.

### **Hipótesis de Investigación**

En el planteamiento del diseño teórico-experimental se formularon las siguientes hipótesis de investigación:

**Hipótesis 1.** El diámetro y morfología de las nanofibras dependen del tipo de colector y en el caso de nanofibras orientadas, de la velocidad de rotación del colector cilíndrico (velocidad tangencial en la superficie del cilindro).

**Hipótesis 2.** La cristalinidad de las nanofibras se mejora al aumentar la velocidad tangencial del cilindro que colecta las nanofibras y al someterlas a un tratamiento de recocado.

**Hipótesis 3.** El módulo longitudinal de Young (E) de las nanofibras se incrementa con la velocidad tangencial del cilindro y al sometimiento a un tratamiento de recocado.

**Hipótesis 4.** El método diferencial de reemplazo (MDR) permite modelar diferentes tipos de estructura interna de las nanofibras y se obtienen estimaciones del módulo de Young de las propiedades efectivas de los andamios celulares de nanofibras de PLA.

**Hipótesis 5.** El método diferencial de reemplazo (MDR) permite determinar el módulo de Young de la corteza supramolecular de las nanofibras de PLA.

## **Objetivo General**

El objetivo de este trabajo fue estudiar y predecir la respuesta elástica de andamios porosos conformados por nanofibras de poli (ácido-láctico) PLA.

## **Objetivos Específicos**

- Establecer la influencia de los parámetros estructurales de las nanofibras de PLA que constituyen los andamios en sus propiedades elásticas.
- Determinar las principales propiedades elásticas efectivas de las nanofibras poliméricas de PLA, en el andamio celular.
- Formular modelos físico-matemáticos representativos que tomen en cuenta la estructura macro y microscópica de las nanofibras.
- Desarrollar las ecuaciones matemáticas que determinen los módulos elásticos efectivos en cada modelo con base en el método de homogeneización asintótica y método diferencial de remplazo.
- Correlacionar y validar el comportamiento elástico de las nanofibras de PLA con base en su morfología y diámetro.

## **Referencias Bibliográficas de la Introducción**

- [1] Barnes CP, Sell SA, Boland ED, Simpson DG, Bowlin GL. Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds. *Adv. Drug Delivery Reviews* 2007; 59:1413–1433.
- [2] Kumbara SG, Nukavarapu SP, Jaimes R, Hogan MV, Laurencin CT. Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: An Overview. *Recent Patents on Biomedical Engineering* 2008; 1: 68-78.
- [3] Triantafyllos S, Barocas V. Computational predictions of the tensile properties of electrospun fibre meshes: Effect of fibre diameter and fibre orientation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2008; 4: 326-335.
- [4] Miravete A., Cuartero J. *Materiales Compuestos*. Barcelona: Reverte 2004: 15- 20.
- [5] Gómez E Y, Hernández H, Cortes CJ, Mendoza H. Análisis del comportamiento mecánico de fibras de carbón con matriz de resina epóxica” memorias del III Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica y I de Mecatrónica 2006; 1: 25-33.
- [6] Ramírez E., Ortiz A., Schouwenaars R., Ruiz O., Metodología para el modelado del comportamiento mecánico de hueso esponjoso a partir de sus microestructuras. *Revista Ingeniería, Investigación y Tecnología UNAM* 2010; 2: 199-216.

- [7] Ruiz O, Schouwenaars R, Ramírez E., Jacobo V., Ortiz A. Analysis of the Architecture and Mechanical Properties of Cancellous Bone Using 2D Voronoi Cell Based Models. World Congress on Engineering 2010; 1: 1-10.
- [8] Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Moreno-Rondon EV, Ospina A, Gomez-Pachon EY, *Modified polylactide microfiber scaffolds for tissue engineering*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1373, 2012. ISSN: 0272-9172 DOI 10.1557/opl2012.274.
- [9] Ospina A. Obtención y caracterización de nanofibras de poli (ácido láctico) modificado con colágeno mediante la técnica de electrohilado. Tesis de Maestría de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM 2011; 1-102.
- [10] Ospina-Orajerena A, Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Castillo MMA, Caracterización estructural y mecánica de membranas de nanofibras de poli(ácido láctico)-colágeno obtenidas mediante la técnica de electrohilado, Memorias VI Congreso internacional de Materiales, SE-BIO-P-005 2011; 1: 1-5. ISBN 978-958-44-9624-9.
- [11] Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. Nanotechnology 2005; 16: 208–213.
- [12] Tan EPS, Ng SY, Lim CT. Tensile testing of single ultrafine polymeric fiber. Biomaterials 2005; 26:1453–1456.
- [13] Tan E, Lim CT. Physical properties of a single polymeric nanofiber. Applied physics letters 2004; 84: 1603-1605.
- [14] Lim CT, Tan EPS, Ng SY. Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. Appl. Phys. Lett. 2008; 92:141908.
- [15] Wu XF, Dzenis YA. Size effect in polymer nanofibers under tension. J Appl.Phys 2007; 102:044306.
- [16] Cuenot S, Frétiigny C, Demoustier-Champagne S, Nysten B. Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy. J Appl.Phys 2003; 93: 5650-5655.
- [17] Cuenot S, Demoustier-Champagne S, Nysten B. Elastic modulus of polypyrrole nanotubes. Rev. Lett. 2000; 85: 1690–1693.
- [18] Shin M, Kim S. Size-dependent elastic modulus of single electroactive polymer nanofibers. Applied physics letters 2006; 89: 89-91.
- [19] Curgul S, Van Vliet K, Rutledge G. Molecular Dynamics Simulation of Size-Dependent Structural and Thermal Properties of Polymer Nanofibers. Macromolecules 2007; 40, 8483-8489.

- [20] Arinstein A, Burman M, Gendelman O, Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity. *Nature nanotechnology* 2007; 2:59–62.
- [21] Laurencin CT, Kumbar SG, Nukavarapu SP, James R, Hogan MV. Recent Patents on Electrospun Biomedical Nanostructures: An Overview. *Recent Patents on Biomedical Engineering* 2008; 1: 68-78.
- [22] Sun L, Han R, Wang J, Lim CT. Modelling the size-dependent elastic properties of polymeric nanofibers. *Nanotechnology* 2008; 19: 1-10.
- [23] Fleck NA, Hutchinson WJ. A reformulation of strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2001; 49: 2245-2271.
- [24] Shen L, Li J. Effective elastic moduli of composites reinforced by particle or fiber with an inhomogeneous interphase. *Int. J. Solids Structures* 2003; 40: 1393–1409.
- [25] Shen L, Li J. Homogenization of a fiber / sphere with an inhomogeneous interphase for the effective elastic moduli of composites. *Proc. R. Soc. London A* 2005; 461: 1475-1504.
- [26] Hashin Z, Rosen BW. The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *J. Appl. Mech.* 1964; 31: 223–32.
- [27] Christensen RM. *Mechanics of Composite Materials*. Edit. Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 1991.

# 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los principios teóricos generales sobre los andamios celulares; usos y aplicaciones en ingeniería de tejidos; métodos de fabricación y características estructurales. Se presenta una revisión de la aplicación de andamios celulares compuestos de nanofibras poliméricas de poli (ácido láctico) (PLA), en la regeneración de tejidos duros como huesos y dientes, en donde se hace visible la necesidad de conocer la estructura química de este polímero, así como, su morfología y sus propiedades físicas adquiridas cuando se transforma en nanofibras mediante el proceso del electrohilado.

Se hace énfasis en la revisión de teorías e hipótesis existentes sobre la estructura de las nanofibras poliméricas. De manera que, se describen brevemente los modelos y teorías existentes sobre las propiedades mecánicas de las nanofibras y andamios celulares, ya que, son la base teórica para este proyecto de investigación.

## 1.1 GENERALIDADES SOBRE LOS ANDAMIOS CELULARES.

Los andamios celulares son estructuras que se usan en la regeneración de tejido vivo. El avance de las investigaciones en el campo de la ingeniería de tejidos requiere de nuevos materiales, técnicas y procedimientos que permitan recuperar, reconstruir, mantener y hasta crear tejidos vivos cada vez más especializados y funcionales, como una alternativa factible para la regeneración parcial o total de tejidos u órganos. Una estrategia viable para la regeneración de tejidos, es la fabricación de andamios celulares que sean biológicamente activos, biocompatibles, biodegradables y que ofrezcan un soporte mecánico para el crecimiento de las células [1]. Los andamios celulares para la regeneración de cualquier tipo de tejido, requieren de un diseño estructural altamente poroso, con una gran relación superficie/volumen, lo cual brinde, una perfecta adhesión de las células que se implantan; las condiciones propicias para el soporte y promoción del crecimiento celular; así como también, facilidad en la distribución de nutrientes (oxígeno y fluidos vasculares) y la remoción de desechos [2].

A continuación, se describen brevemente las principales técnicas de fabricación de andamios celulares, para luego hacer referencia al proceso de electrohilado, con el cual se obtienen los andamios formados por micro y nanofibras poliméricas de poli (ácido láctico) PLA.

### **1.1.1 Técnicas de fabricación de los andamios celulares**

Existen diversas técnicas para fabricar andamios celulares, tales como: liofilización, separación de fases, evaporación de disolventes y disolución de partículas, polimerización in situ y electrohilado (electrospinning), entre otras [3].

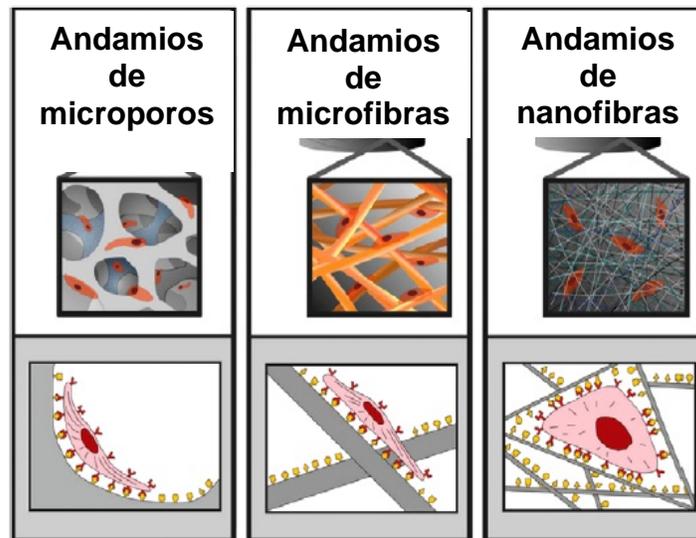
*La liofilización* implica enfriar una solución polimérica hasta temperaturas inferiores a la solidificación del sistema, luego el disolvente se elimina por sublimación al vacío en frío, para dejar un sólido poroso que sirve de andamio [4]. *La separación de fases* consiste en preparar una solución polimérica, seguida de una gelación por enfriamiento, el gel resultante se sumerge en un solvente que es retirado por liofilización quedando una estructura porosa [5].

En la técnica de *evaporación de disolventes* y disolución, se dispersan partículas solubles en agua (como cloruro de sodio) en una solución polimérica homogénea, posteriormente se retira el disolvente por evaporación o liofilización y, finalmente, las partículas son disueltas en agua, obteniéndose así, el andamio poroso. *La polimerización in situ*, se basa en la aplicación de hidrogeles, mediante la inyección directa en la zona de interés y, posteriormente, se lleva a cabo la polimerización en condiciones fisiológicas, donde se desarrollan estructuras ramificadas nanométricas.

El método de *electrohilado* (electrospinning) consiste en someter a un campo eléctrico, una solución polimérica ionizable, para inducir la formación de micro y/o nanofibras que, finalmente, se recolectan de manera aleatoria u ordenada. Este método permite obtener andamios con una gran variedad de poros interconectados [6]. Esta técnica fue usada en el presente trabajo de investigación, ya que, es un método relativamente versátil para formar redes de micro y/o nanofibras (andamios) con variadas características, donde las condiciones del proceso de electrohilado, afectan las propiedades estructurales y mecánicas de las nanofibras poliméricas.

### **1.1.2 Andamios celulares conformados por nanofibras poliméricas.**

Las nanofibras poliméricas biocompatibles ofrecen diversas ventajas en la regeneración de tejidos, entre las cuales, se encuentran como, los diámetros nanométricos presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas similares a las que poseen algunos tejidos vivos (hueso, cartílago, músculo, venas y arterias, entre otros). Algunas de éstas ventajas son: la elevada relación superficie/volumen y la alta porosidad interfibrilar, características que facilitan tanto, su adhesión con las células como el soporte del peso de células de crecimiento (ver Figura 1.1), y el flujo de fluidos vasculares.



**Figura 1.1.** Arquitectura de varios tipos de andamios celulares y su adherencia a las células [8]

Además, las nanofibras poliméricas poseen, la resistencia mecánica necesaria para soportar los esfuerzos durante las primeras etapas de reparación del tejido [1]; y la biodegradabilidad, que garantiza el soporte de las células durante un período de tiempo, para luego degradarse a medida que se genere el nuevo tejido vivo [6]. Por otra parte, la flexibilidad de sembrar células madres y células humanas en las nanofibras, hace que los andamios producidos por electrohilado sean adecuados para aplicaciones de ingeniería de tejidos. Otras aplicaciones importantes, como consecuencia de usar nanofibras son las membranas porosas, nano-filtros, nano-conductores eléctricos y térmicos, nanodispositivos entre muchas otras aplicaciones [7].

Entre las principales características de los andamios celulares conformados por nanofibras poliméricas biodegradables se pueden enumerar [1,6, 7]:

- Alta relación superficie/volumen, con la cual se logra mejorar la adhesión entre las células y las fibras [1,2].
- Debido a su pequeño diámetro, poseen alta resistencia y rigidez específica comparada con microfibras de los mismos polímeros [7].
- Las propiedades mecánicas de los andamios celulares con fibras alineadas, dependen de su carácter altamente anisótropo.
- Con tamaños adecuados de poros se logra la entrada de sustancias que permiten la sobrevivencia del nuevo tejido [1,3].
- El proceso de producción influye decisivamente en las propiedades finales del andamio celular.
- El diseño de este tipo de andamio celular debe ser adaptado a la geometría final y sollicitación mecánica [5].

### 1.1.3 Sólidos celulares

Debido a la cantidad de poros que permiten la difusión de los fluidos a través de su estructura, los andamios celulares pertenecen al tipo de materiales denominados sólidos celulares. En estos materiales se da una confluencia de propiedades únicas: gran rigidez específica, ligereza y gran capacidad de absorción de energía por deformación [9]. Sin embargo, la fabricación sintética de materiales porosos conlleva procesos que generan, en la mayoría de casos, la aleatoriedad en las propiedades finales del material, que en ocasiones no es controlable.

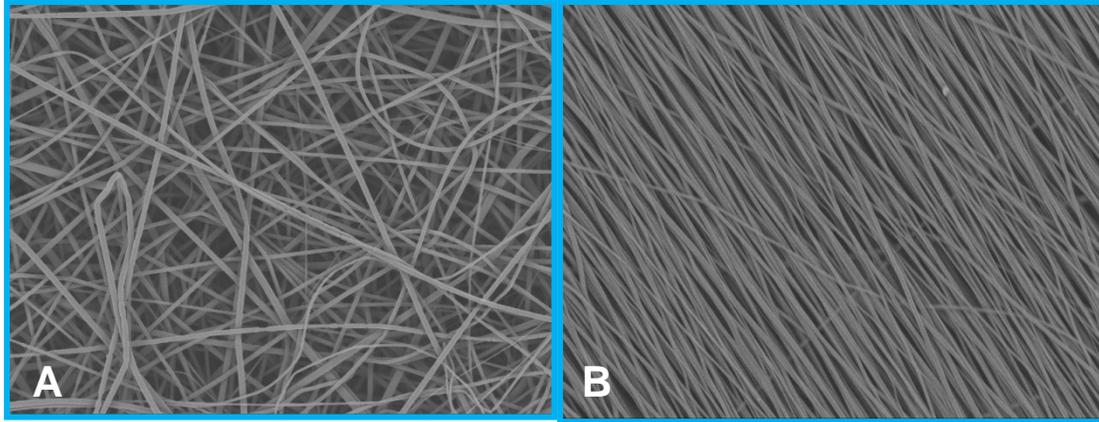
➤ *Consideraciones generales de los sólidos celulares* [9].

La palabra “celda” tiene su raíz en el latín, *cella*: pequeño compartimiento, espacio cerrado. Estas celdas pueden agruparse dando lugar a lo que los romanos denominaban *cellarium* y ahora se le denominan, sólidos celulares. Se entiende por sólido celular, una red o conjunto de celdas con caras y/o ejes sólidos (según el tipo de sólido celular) unidas entre sí, para formar una estructura tridimensional [9].

Estrictamente hablando, un sólido celular está formado por una red interconectada de barras o láminas, que forman los ejes o las caras (respectivamente) de las celdas. La clasificación de los sólidos celulares se da por la geometría de la celda. Atendiendo a la repetición o reproducción de una geometría a lo largo del sólido celular, se puede hablar de materiales celulares homogéneos o de materiales celulares heterogéneos [9,10]. Debido a la complejidad del proceso de obtención de los materiales celulares, el control sobre el tamaño y forma de las celdas es limitado, lo que hace que la mayoría de los materiales celulares sean heterogéneos. Si por el contrario, se tiene en cuenta la morfología de la celda, nos encontraremos con dos grandes grupos:

- Redes bidimensionales.
- Redes tridimensionales, que a su vez se clasifican en celda abierta (esponjas) y celda cerrada (espumas) y mixtas [9,10].

En el caso actual, los andamios celulares construidos de redes de nanofibras de PLA, tanto las fibras depositadas al azar (Figura 1.2A), como las orientadas (Figura 2.1B), se han catalogado dentro de la clasificación de sólidos celulares tridimensionales, porque no existe un patrón que se repita en el eje perpendicular a las celdas formadas por las micro y nanofibras [9]. Se observa por microscopía electrónica de barrido (SEM) en la Figura 1.2, que las celdas formadas por las fibras no presentan una forma regular. Estas celdas están abiertas por sus extremos (hacia las superficies de la red que forman).



**Figura 1.2.** Micrografías de SEM 1000X de andamios de red de nanofibras de PLA obtenidas en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM que poseen A) Fibras dispuestas al azar B) Fibras orientadas (NO) a 1100 m/min.

La variable más importante para clasificar un sólido celular es la densidad relativa,  $\rho_r$ :

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del material celular y  $\rho_s$  es la densidad del material en forma homogénea y sin poros. Esta variable ( $\rho_r$ ) brinda una idea de la cantidad de espacio vacío existente en la estructura celular, pero no da ningún tipo de información acerca de la geometría de dicha estructura celular. Cuanto mayor sea la densidad relativa del material, las paredes de las celdas serán más gruesas y los huecos, por el contrario, serán más reducidos.

La familia de los materiales celulares cubre un amplio intervalo de densidades relativas [10]:

- Materiales celulares especiales de muy baja densidad con densidades inferiores a 0,001.
- Las espumas poliméricas usadas habitualmente en amortiguamientos, acolchamientos y embalajes tienen una densidad relativa normalmente de entre 0,15 y 0,40.
- Las espumas metálicas suelen pertenecer al intervalo comprendido entre 0,1 y 0,7.

Sin embargo, existen modelos más complejos para el cálculo de la densidad relativa, donde intervienen las propiedades del material que compone el sólido celular, así como otras propiedades difíciles de cuantificar: porosidad, diámetros, geometrías y tipo de unión entre fibras [10].

➤ *Forma, tamaño y topología de las celdas.*

En cuanto a las redes 2D y 3D, existen diferentes tipos de formas, tamaños y topologías de celdas, algunas muy regulares formadas por celdas cuadradas, hexagonales y triangulares. Sin embargo, los dos tipos de arreglo de nanofibras en los andamios celulares, objeto del actual estudio son: dispuestas al azar (Figura 1.2 A) y orientadas (Figura 1.2 B), estas, no poseen formas de celdas definidas ni regulares, debido a que el proceso de electrohilado genera la deposición desordenada de las fibras sobre el colector estacionario en el primer caso, y la orientación de las fibras en el colector rotacional en el segundo caso.

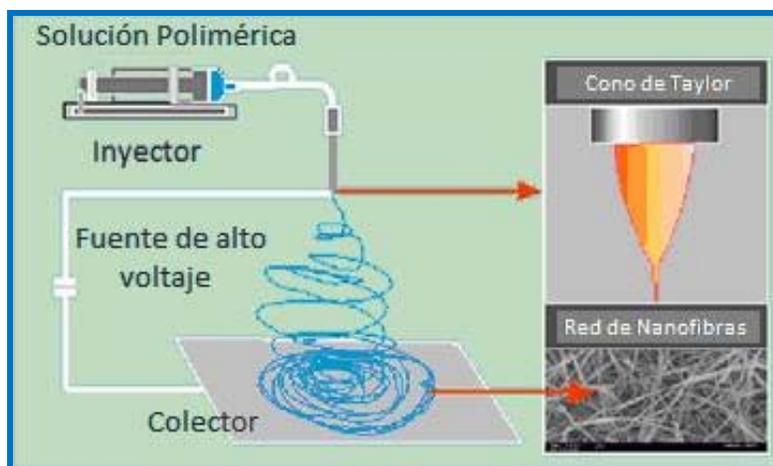
Debido a que no es posible lograr celdas regulares, y solo se pueden obtener redes cuyas fibras, pocas veces están “soldadas” entre sí y se encuentran comúnmente superpuestas, se les ubica en la categoría de sólidos celulares al azar (forma de la red y el tamaño de las celdas (huecos) son muy irregulares), condición que dificulta los análisis físicos y mecánicos.

#### **1.1.4 Elaboración de los andamios celulares y nanofibras poliméricas por electrohilado.**

La manufactura de las nanofibras que forman las redes mencionadas en el ítem anterior, se producen por diversas técnicas como autoensamble, extrusión continua, sol-gel, entre otras. Sin embargo, por sus bondades en la fabricación de las nanofibras y el control de sus características (diámetro, tipo de superficie, conectividad entre fibras, etc.) la mayoría de las investigaciones se refieren al proceso del electrohilado como el más usado en la actualidad.

El electrohilado es una herramienta poderosa para producir fibras resistentes debido a su versatilidad, habilidad para alinear estructuras, control de diámetro, textura de las fibras y economía del proceso.

El electrohilado en solución es un proceso similar a la extrusión de fibras, con la variante de ser asistido por una diferencia de potencial entre la punta del inyector que contiene un polímero disuelto, y el colector de las fibras. Previamente el polímero se debe disolver en un solvente volátil y polar para que la solución sea conductora. En el trayecto del inyector al colector el solvente se evapora para formar nanofibras sólidas que se depositan en el colector, como se muestra en la Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Esquema general de un equipo de electrohilado [11]

El resultado es una red de fibras con diámetros muy pequeños. El proceso del electrohilado, es quizás, el único método que genera nanofibras continuas de diámetro controlado, así como, andamios celulares con un tamaño de poros predeterminado [11]. Dependiendo del tipo de colector, las redes pueden estar formadas de fibras dispuestas aleatoriamente o alineadas uniaxialmente (orientadas).

En el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, se diseñó y se construyó un equipo de electrohilado (ver Figuras 1.4 y 1.5), el cual se ha usado para obtener y caracterizar nanofibras de diferentes tipos (cortas, largas heterogéneas u homogéneas) [12,13]. Actualmente, se han obtenido nanofibras con diferentes polímeros de diferente morfología, y se ha logrado fabricar andamios de fibras aleatorias y orientadas, de muy buena manufactura, con buenas propiedades mecánicas.

En la Figura 1.4, se muestra el esquema general del equipo: fuente de alto voltaje, inyector, jeringa con solución y caja aislante. En esta figura se muestra el colector estacionario, que es una placa metálica cubierta por hojas de papel aluminio. En la Figura 1.5, se muestra el colector rotacional, que sustituye al colector estacionario cuando se desean obtener nanofibras orientadas (NO). El colector rotacional diseñado, logra velocidades rotacionales de hasta 10000 revoluciones por minuto (rpm).

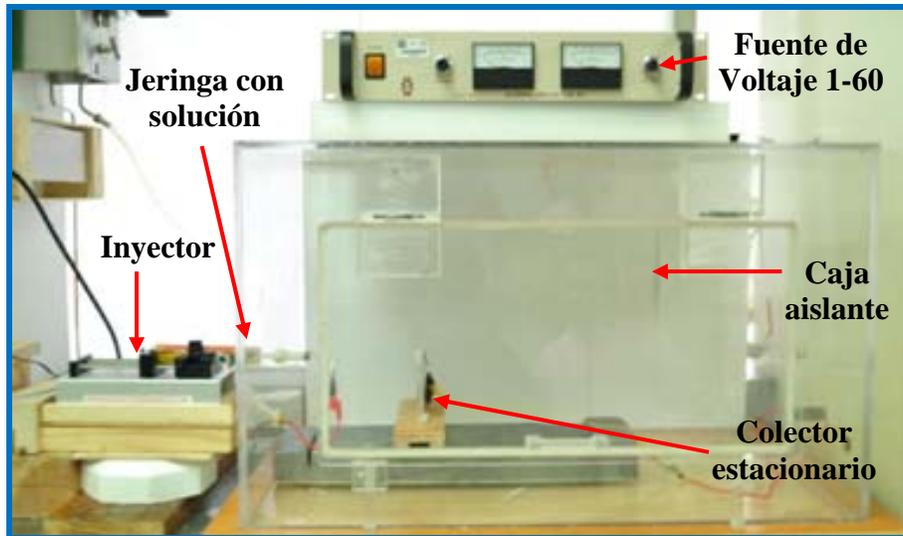


Figura 1.4. Equipo de electrohilado del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).



Figura 1.5. Equipo de electrohilado del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) usado para obtener nanofibras orientadas por medio de un colector rotatorio.

Debido a que la investigación está enfocada al estudio y modelado de las propiedades elásticas de las nanofibras poliméricas, se consideró electrohilar un polímero comercial previamente caracterizado, el poli (ácido láctico), (PLA).

## 1.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) PLA.

En la actualidad, los poliésteres como el poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido glicólico) PGA, la poli ( $\epsilon$ -caprolactona) PCL y sus copolímeros, son los polímeros sintéticos más usados en el campo de la ingeniería de tejidos. Estos polímeros han ganado interés de investigación y aplicación, ya que, ofrecen las propiedades típicas de los polímeros sintéticos, como, alta pureza, fácil procesabilidad y buenas propiedades mecánicas, con la ventaja adicional de ser biodegradables [14].

Han sido aplicados como suturas reabsorbibles y dispositivos de fijación, su uso ha sido aprobado para implantarse in-vivo en el cuerpo humano, en varias formas y formulaciones [15]. La polimerización se induce, ya sea, por reacciones de condensación directa entre los monómeros ácidos o por vía catalítica, mediante reacciones de apertura de anillo del dímero cíclico del ácido láctico [16]. A continuación, se revisa la estructura química del poli (ácido láctico) PLA puro para relacionarlo con la estructura y propiedades físicas adquiridas cuando se transforma en nanofibra.

### **1.2.1 Poli (ácido láctico).**

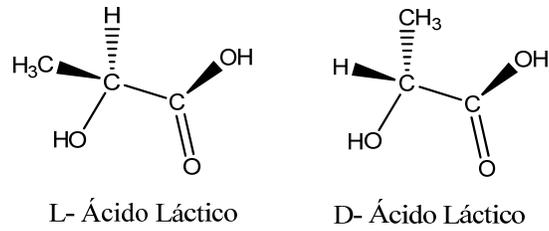
El poli (ácido láctico) es un poliéster alifático biodegradable, que se obtiene mediante diversas rutas de polimerización del ácido láctico. Su biocompatibilidad y su no toxicidad, sumada a la aceptación de la agencia “Food and Drugs Administration” (FDA), son factores predominantes para su aplicación en el área biomédica. También se ha venido usando como material para suturas, placas y tornillos; estos polímeros ofrecen fácil procesabilidad y control en su perfil de degradación [17].

El poli (ácido láctico) PLA es uno de los mejores polímeros biodegradables seleccionados por poseer una función metabólica. Debido a estas propiedades estructurales, biológicas y de funcionalización, se ha venido investigando en esta área, en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) [3,13, 14].

#### ➤ *Ácido láctico.*

El ácido láctico es un compuesto que juega un papel muy importante en varios procesos bioquímicos. Por ejemplo, el lactato es constantemente producido mediante el metabolismo natural y eliminado con ejercicio físico. El ácido láctico ha sido producido a escala industrial, desde finales de 1990. Se emplea principalmente en la industria de alimentos, cosméticos, fármacos y alimento para animales. Adicionalmente, es el precursor nanométrico para la síntesis de poli (ácido láctico). El ácido láctico es obtenido tanto por fermentación de carbohidratos, como por síntesis química [18].

El ácido láctico (ácido 1-hidroxiopropanoico) posee un carbón asimétrico el cual le permite dos configuraciones ópticamente activas. En la Figura 1.6, se presentan los enantiómeros del ácido láctico. La ruta bioquímica de producción del ácido láctico se realiza generalmente, a través de la fermentación microbiana de azúcares, tales como, glucosa o hexosa. La láctida (3,6 dimetil 1,4-dioxano 2,5 diona), es el dímero cíclico del ácido láctico, que tiene como característica la producción del polímero de alto peso molecular.



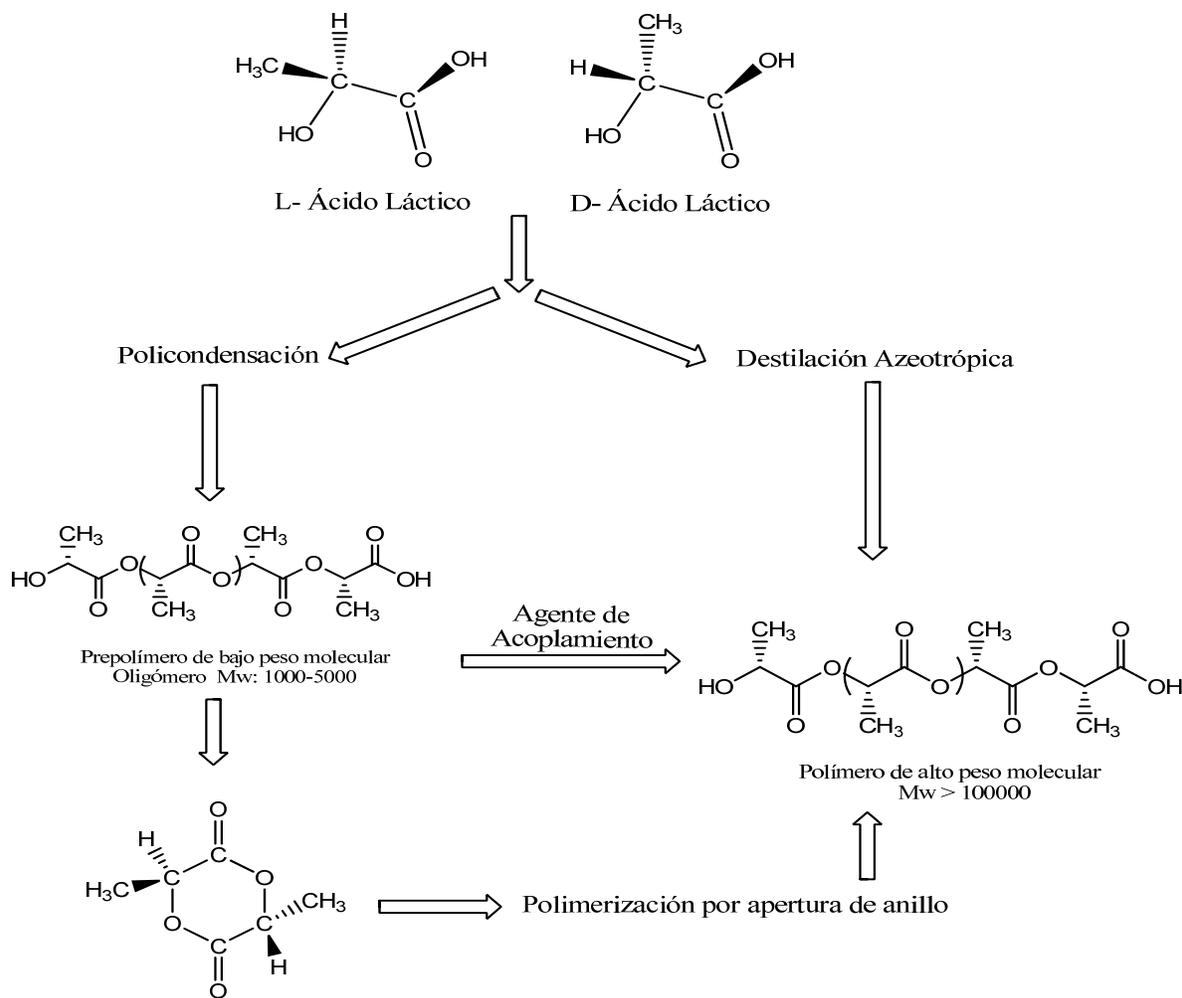
**Figura 1.6.** Enantiómeros de ácido láctico

En el procedimiento para la obtención de láctida, una solución de ácido láctico es sometida a calentamiento a altas temperaturas para la eliminación de agua, y así, producir la láctida. Los diferentes porcentajes obtenidos de isómeros (L-láctida, D-láctida, meso-láctida), dependen del ácido láctico empleado en la poli condensación de la temperatura, así como, de la naturaleza y el contenido del catalizador.

El PLA es una alternativa a los productos derivados de la industria petroquímica, ya que es obtenido de la fermentación de subproductos agrícolas, tales como, el almidón de maíz y otras sustancias ricas en carbohidratos (el maíz, la caña de azúcar o el trigo). El PLA es más costoso que muchos materiales convencionales derivados del petróleo, no obstante, su precio ha ido cayendo a medida que, aumentan su producción y el precio del petróleo.

La Figura 1.7 muestra tres rutas principales para obtener PLA [13]. En la policondensación del ácido láctico se obtiene polímero frágil de bajo peso molecular, oligómeros, poco empleados para aplicaciones biomédicas. La segunda ruta, es la destilación azeotrópica del ácido láctico, esta técnica, puede obtener polímero de alto peso molecular, sin emplear agentes de acoplamiento. Por último, se tiene la polimerización por apertura del anillo de la láctida para obtener altos pesos moleculares, este proceso ha sido patentado por Cargill (US) en 1992 [18].

El poli (ácido láctico) PLA, que se usó para el conjunto de experimentos en la fabricación y caracterización de andamios, fue adquirido, de la empresa Cargill (US), (Natureworks 2002D) y producido, mediante reacción por apertura de anillo. La polimerización por apertura de anillo, ocurre por reacciones de transesterificación intramolecular e intermolecular, en ausencia de disolvente y en presencia de un catalizador.



**Figura 1.7.** Síntesis para la obtención de poli (ácido láctico) de alto peso molecular [19].

Las poliláctonas y poliláctidas, son exclusivamente obtenidas mediante esta ruta. Un gran número de catalizadores han sido estudiados, para la polimerización por apertura de anillo de la láctida. Los efectos en las propiedades, como peso molecular, distribución del peso molecular y racemización del PLA, han sido ampliamente estudiados. Los catalizadores para la síntesis del PLA consisten en diferentes metales y sus sales [19].

### 1.2.2 Propiedades del poli (ácido láctico) – PLA.

En el proceso de obtención de poli (ácido láctico), tanto el método de síntesis como la relación de los enantiómeros D y L, modifican las propiedades del producto resultante. El método de policondensación, es usado para la síntesis de polímeros de bajo peso molecular (Mw) u oligómeros (Mw<5000). Mientras que, la polimerización por apertura de anillo, permite sintetizar polímeros de alto peso molecular (Mw>100000). En relación a la cristalinidad, el PLA y el PDLA son

materiales semicristalinos y su periodo de degradación supera los dos años. Por otro lado, el PDLLA es amorfo, y se degrada en aproximadamente 16 meses. La cristalización, el grado de cristalinidad, y las propiedades térmicas del PLA dependen del peso molecular, condiciones de polimerización, su historial térmico y su pureza, entre otras [20]. Una propiedad importante, es la composición estereoquímica de la cadena del polímero, que es controlada por la polimerización de los diferentes isómeros que posee, tales como L ó D.

La estereoisomería tiene un efecto muy importante en el comportamiento cristalino del PLA. Si se usan diferentes cantidades de los estereoisómeros de la láctida, se puede obtener PLA semicristalino o amorfo. El PLA semicristalino, se forma por el arreglo sindiotáctico que se obtiene de la polimerización de L-láctida o D-láctida. La polimerización del meso-monómero, produce un arreglo atáctico en la cadena de PLA, lo cual interrumpe la estereoregularidad del polímero e inhibe la cristalización, dando como resultado, un polímero amorfo (PDLLA).

La composición estereoquímica del PLA, también determina la temperatura de fusión, la velocidad de cristalización y el grado de cristalización. Por ejemplo, el PLA producido a partir de la L-láctida (PLA), tiene una temperatura de fusión de 175°C, y una temperatura de transición vítrea de 60-65°C. Por otra parte, el PDLLA tiene una temperatura de transición vítrea de 55-60°C. La copolimerización de L-láctida con mesoláctida ó D-láctida, produce polímeros con temperaturas de fusión alrededor de 130°C. Esto se debe a que, la adición de mesoláctida o D-láctida, altera el orden de apilamiento de las cadenas de L-láctida, y reduce el nivel de cristalinidad, sin embargo, no afecta significativamente la temperatura de transición vítrea.

La distribución estereoquímica del PLA, junto con su orientación cristalina y el peso molecular, también afecta las propiedades mecánicas y la velocidad de degradación del polímero. El PLLA, debido a su estereoregularidad, tiene alta resistencia a la tracción (50-70 MPa), baja elongación y un alto módulo de Young. Por lo tanto, ha sido considerado un biomaterial ideal para aplicaciones donde se requiere alta resistencia mecánica [21].

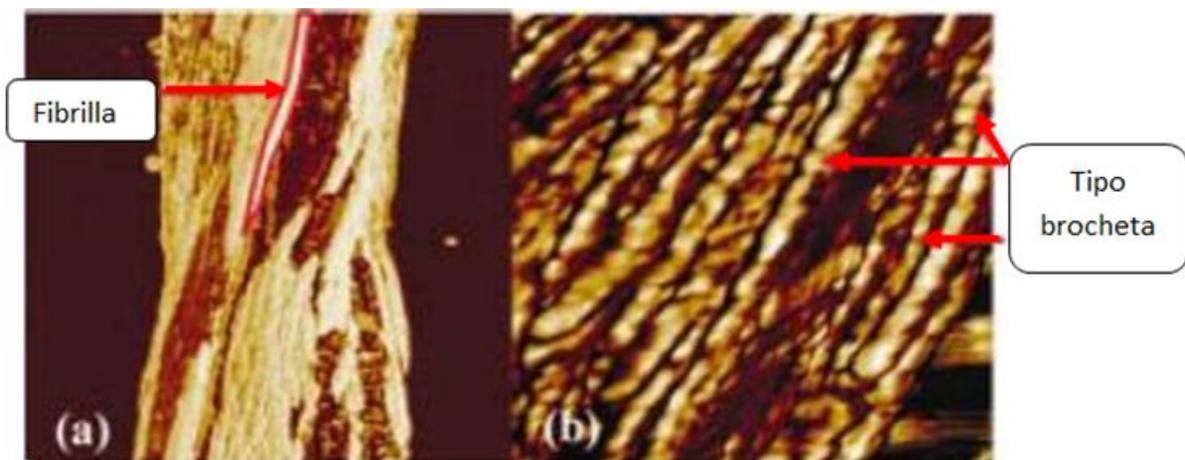
Aunque el PLA también tiene una moderada cristalinidad (alrededor del 37%), tiene un punto de fusión aproximado bajo (96-160°C), en comparación con el PGA (200°C). Se ha producido electrohilado de PLA en cloroformo, cloruro de metileno, y en HFP, concentraciones que van del 1/7 a 1/10 en relación peso/volumen, resultando en diámetros de las fibras, que van desde 100 nm hasta alrededor de 10 micras, esto, dependiendo del disolvente y de la concentración.

### 1.3 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA DE LAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

Al usar micro y nanofibras para andamios celulares, es importante determinar si la rigidez y la resistencia mecánica que aportan cada una de las nanofibras, es suficiente para que el andamio celular logre resistir las fuerzas externas. Las fuerzas externas, pueden ser generadas por el peso de las células que están creciendo y migrando en el andamio.

La medición de las propiedades mecánicas de las fibras individuales, no ha sido una tarea fácil, debida entre otras razones, a la dificultad de su manipulación, necesidad de celdas de carga con alta sensibilidad, dificultad en la observación y medición de la deformación, etc. Afortunadamente, en la actualidad, se cuenta con técnicas como la microscopía de fuerza atómica (AFM), equipos con micro robots que facilitan la manipulación de nano probetas, así como dispositivos para la medición de fuerzas y deformaciones muy pequeñas (nanotester) [22].

En un esfuerzo por caracterizar el comportamiento mecánico de los andamios fibrosos, Tan y Lim [23] estudiaron nanofibras individuales de poli (ácido láctico) (PLA), mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). En su trabajo, emplearon un ensayo de tres puntos en flexión a escala nanométrica, para determinar el módulo elástico; midieron la deflexión y la fuerza que la produce. Mediante la teoría de vigas se calculó el módulo elástico de la nanofibra ( $1.0 \pm 0.2$  GPa), para fibras de diámetros menores que 350 nm; este valor disminuye con el aumento del diámetro de la fibra, cuando supera los 350 nm.

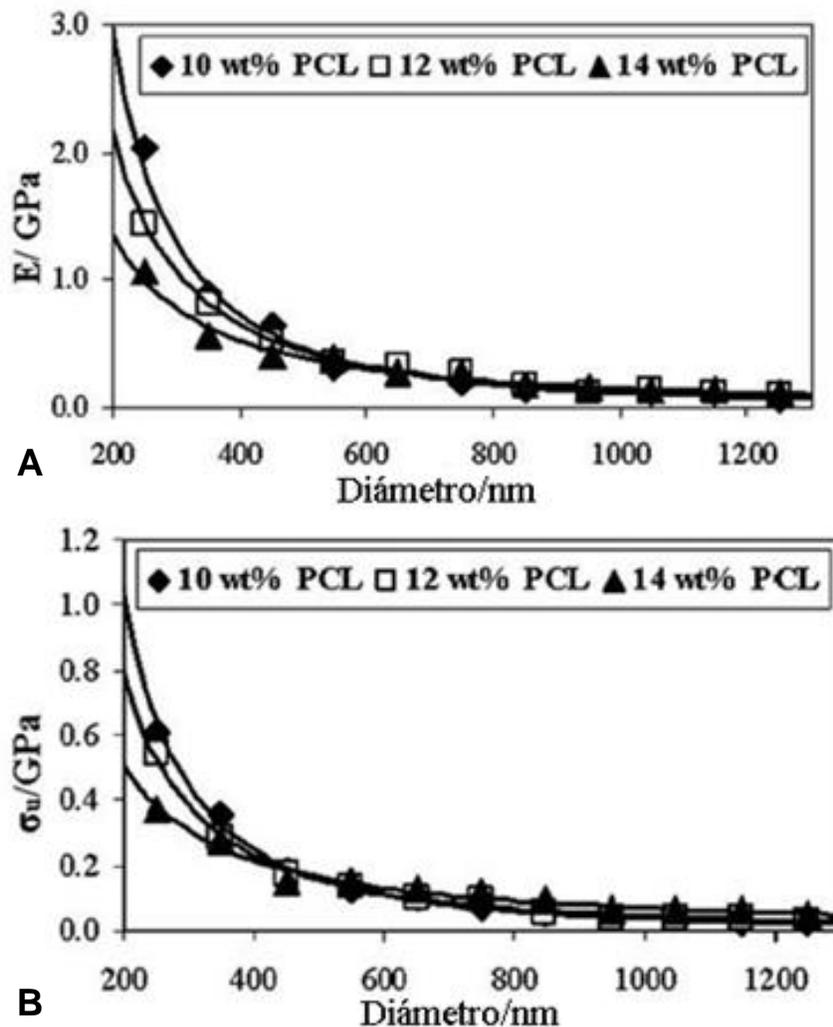


**Figura 1.8.** Fibra observada por AFM A) fibra de PLA con estructura fibrilar y B) primer plano de unas fibrillas tipo brocheta [23]

Ellos, concluyeron que se presentan aumentos del módulo de elasticidad, cuando el diámetro de la nanofibra disminuye. Una observación de una nanofibra en AFM se muestra en la Figura 1.8a, donde, se logra observar la formación de

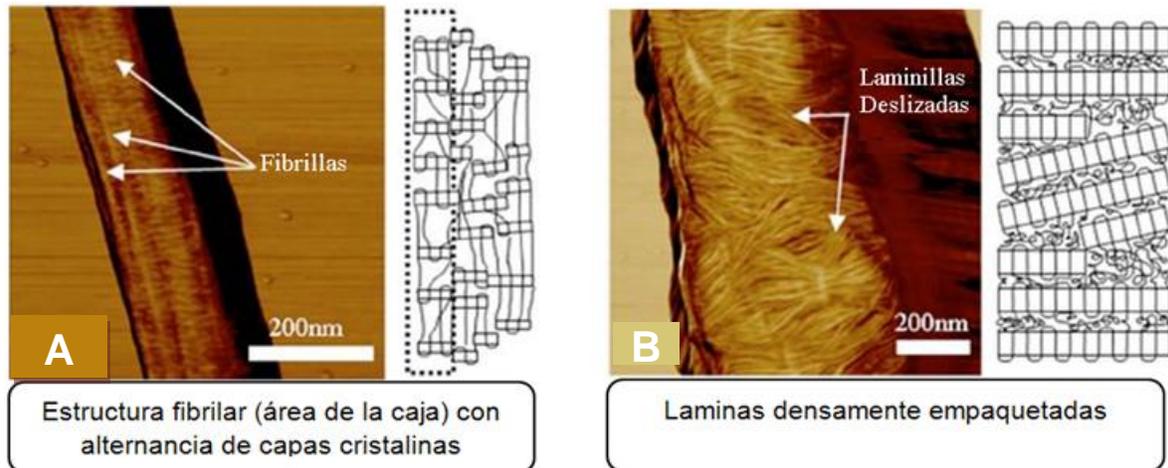
nanofibrillas muy delgadas, con estructuras periódicas laminares (tipo brocheta) (Figura 1.8b).

Estos mismos autores, realizaron otro estudio sobre nanofibras de poli (caprolactona) PCL [24], con el fin de, determinar el efecto de la morfología cristalina sobre la respuesta del estiramiento de una nanofibra individual. Entre sus resultados se encuentra que, en las nanofibras manufacturadas por electrohilado, a mayor solución diluida del polímero, tiende a presentar mayor grado de cristalinidad, siendo esta es la razón, por la que presentan mejores propiedades elásticas y de resistencia en las nanofibras a diámetros inferiores a 500 nm (ver Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Dependencia de las propiedades mecánicas de las nanofibras respecto al diámetro de las fibras de electrohilado de PCL (a diferentes concentraciones) A). Cambio del módulo de Young B). Cambio del esfuerzo último [23].

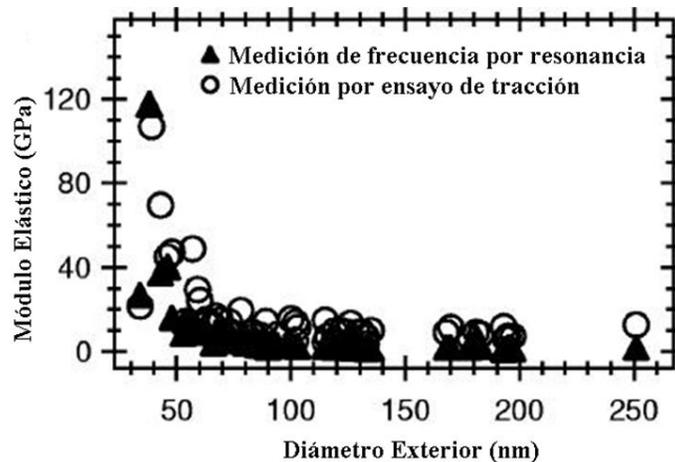
En cuanto al efecto del diámetro de las fibras sobre las propiedades mecánicas, Tan y Lim [24], rechazaron la propuesta de Wu and Dzenis [25], quienes argumentaban que el aumento del módulo de Young, se debía al confinamiento de las fibras y a la energía superficial de las mismas. Según este último estudio, lo que se evidencia es, que las propiedades mecánicas de las fibras son afectadas principalmente, por la formación de la estructura de nanofibrillas, que a su vez es consecuencia de la concentración del polímero y del diámetro de la fibra cuando es inferior a 500 nm (ver Figura 1.10).



**Figura 1.10.** Morfología superficial de nanofibras de PCL con diagramas de la nanoestructura. A) Nanofibra con diámetro de 150nm B) Nanofibra con diámetro de 450nm [22].

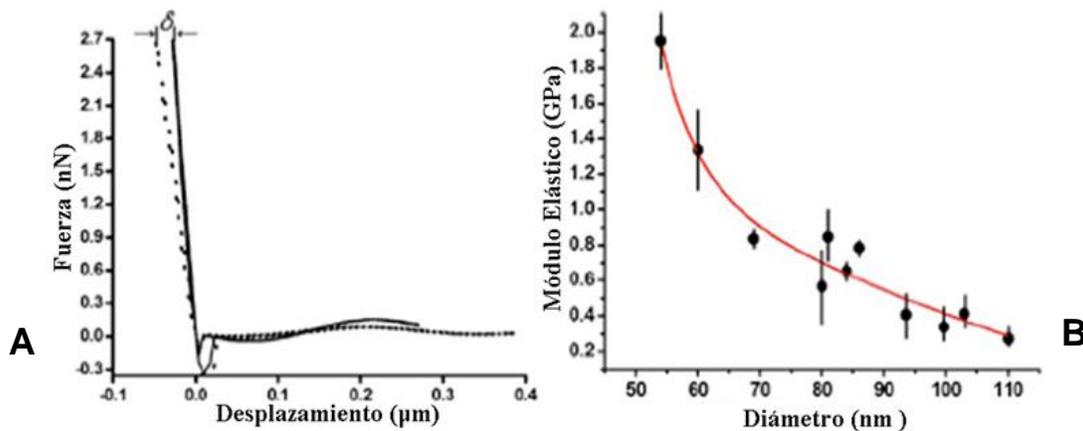
En la figura 1.10, se muestra la morfología superficial por AFM de las nanofibras con 10% en peso de PCL, con su correspondiente diagrama esquemático de la nanoestructura. Como se observa, las fibras con diámetro más pequeño, exhiben láminas densamente alineadas y estructura fibrilar. Por otra parte, las fibras con un diámetro más grande, exhiben laminillas desalineadas y sin estructuras fibrilares. Estas imágenes confirman las deducciones realizadas por Tan y Lim [23-24], quienes usaron las técnicas de DRX y DSC. Lim et al., estudiaron los efectos del recocido sobre las propiedades morfológicas y mecánicas [24], donde encontraron un aumento de la cristalinidad.

Por otro lado, Cuenot et. al., reportaron sobre las propiedades mecánicas de nanofibras huecas de poli pirrol, y midieron su módulo de elasticidad por medio de la técnica de contacto resonante con AFM. Al comparar los resultados, de las pruebas dinámicas con los obtenidos a través de un ensayo de tracción, concluyeron que la primera es más precisa. Este estudio, confirmó que el módulo de elasticidad aumenta considerablemente, a medida que disminuye el diámetro de los nanotubos [26] (Figura 1.11).



**Figura 1.11.** Variación del módulo elástico de nanotubos de poli (pirrol), con respecto al diámetro exterior del nanotubo. [25].

Shin, et al. [27], reportaron comportamiento similar del valor del módulo de elasticidad con respecto al diámetro de las fibras poliméricas electroactivas (PEA), (poli-2-acrilamida-2-metil-1-ácido propanosulfónico PAMPS). Obtuvieron datos a través de una prueba de flexión en tres puntos, con la punta del AFM, donde determinaron que, el módulo de elasticidad aumenta exponencialmente, cuando el diámetro de las fibras se reduce a cerca de 50 nm (Figura 1.12). Según la investigación, la variación de las propiedades mecánicas de las nanofibras, se debe a la organización de las cadenas poliméricas dentro de la fibra, producidas por el electrohilado.

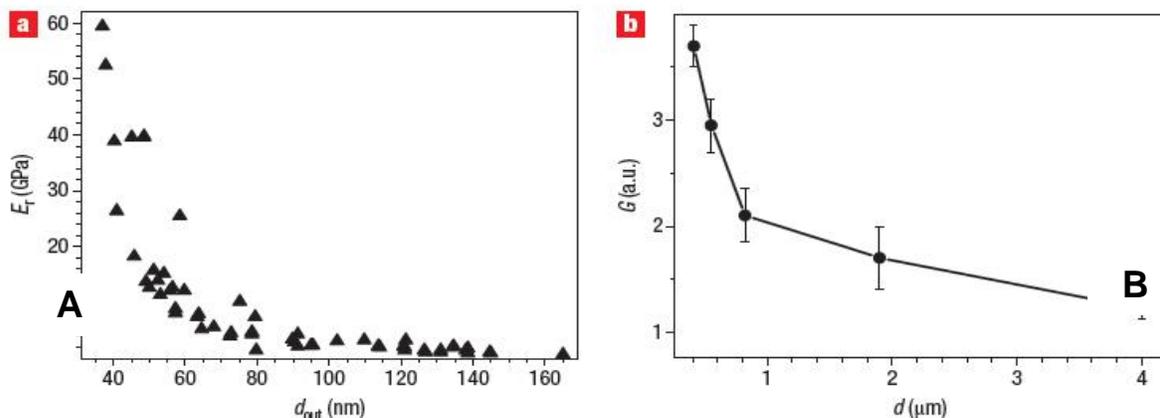


**Figura 1.12.** Resultados de ensayos de tracción a fibras poliméricas electroactivas PAMPS  
 A. Curva fuerza-desplazamiento obtenida mediante la aplicación de una fuerza vertical a través de una punta de AFM a una sola nanofibra B) Módulo elástico dependiente del tamaño del diámetro de las nanofibras.

Por otro lado, Curgul [28] realizó simulaciones con dinámica molecular (DM) sobre el modelo de nanofibras poliméricas. Imitó el prototipo de polímero de polietileno con longitudes de cadena de C50-C300 (50 a 300 carbonos) y diámetros de 1.9 a 23 nm. Observó que en la superficie de la fibra, se produce una importante

conformación molecular perturbada, en comparación con el núcleo de la fibra. Sin embargo, el exceso de energía interfacial, es independiente del radio de la fibra.

Arinstein, et al [29], midieron el módulo elástico de nanofibras de nylon 6,6, poli (pirrol) y fibras de poliestireno, fabricadas por electrohilado, encontrando rápidos aumentos del módulo de Young, para diámetros inferiores a 500 nm (Figura 1.13). Concluyeron que no es posible, que la microestructura de las nanofibras cambie abruptamente en función del diámetro. En lugar de ello, argumentaron que en la parte amorfa de las nanofibras, el tamaño transversal de las regiones (la orientación de macromoléculas direccionadas), podría ser comparable con el diámetro de nanofibras, lo que, resultaría en una celda de estructura confinada supramolecular.



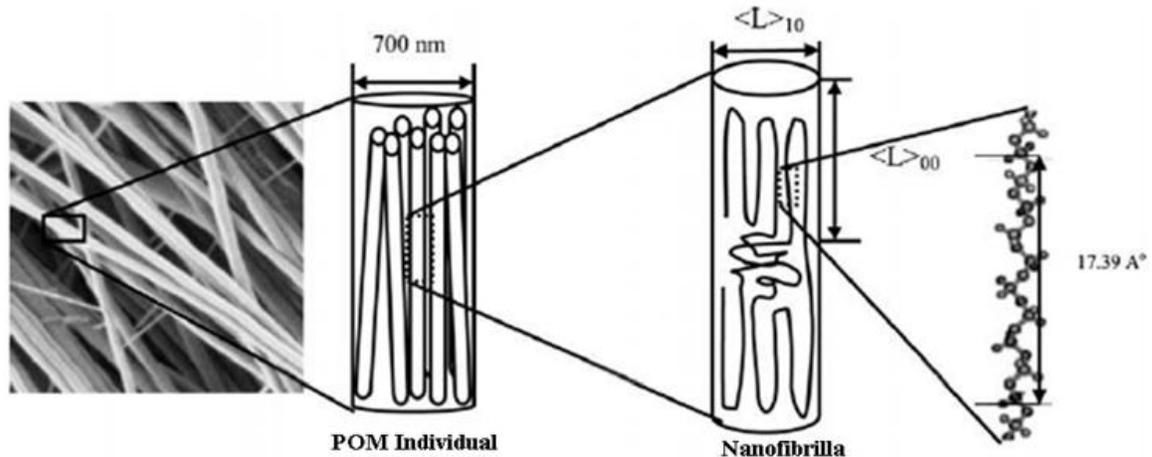
**Figura 1.13.** A) Módulo elástico de nanotubos de poli pirrol ( $E_r$ ) vs diámetro exterior ( $d_{out}$ ), B) Módulo relativo cortante de fibras poliestireno obtenidas por electrohilado ( $G$ ) vs diámetro de la fibra ( $d$ ). Las barras muestran la desviación estándar [29].

En dicho estudio, sugieren que en las nanofibras poliméricas, la microestructura supramolecular resultante, juega un papel más dominante en el proceso de deformación, que el debido a los efectos de superficie (energía superficial).

En un trabajo reciente de Sun et al. [30], menciona que, el cambio abrupto del módulo elástico en función del decrecimiento del diámetro, se ve reflejado en un ensayo de flexión de nanofibras, por medio de AFM. A partir del ensayo de flexión, se realizó la generación de una ecuación diferencial armónica hasta de cuarto orden (omitiendo los efectos causados por los demás órdenes), obteniéndose buenos resultados. Sin embargo, se consideró a la nanofibra como un sólido de una sola fase homogénea.

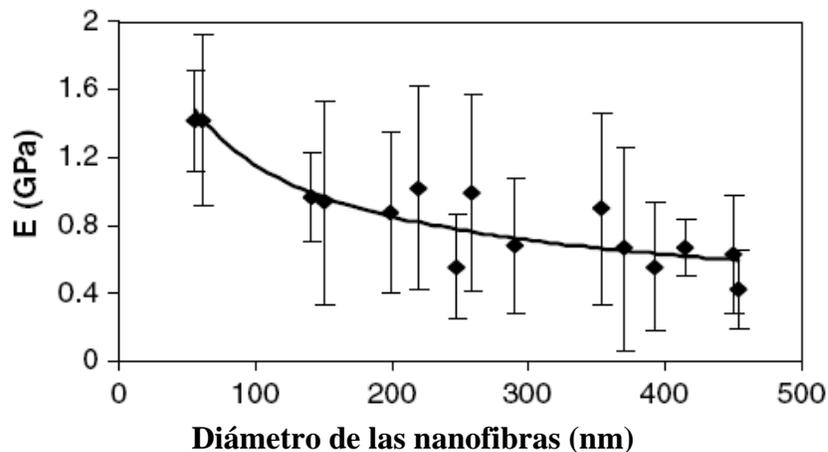
Por otro lado, Baji et al. [31] reportaron una revisión sobre varios trabajos, que trataban sobre la influencia de diferentes parámetros del proceso del electrohilado sobre el diámetro, morfología y microestructura de las nanofibras. En la Figura 1.14 se muestra un esquema de la posible estructura jerárquica de las nanofibras,

producto de las fuerzas cortantes experimentadas por el chorro (jet) a lo largo del eje de la fibra y que, corresponde con las observaciones de Lim [23,24]. Konkhang et al. [33] reportaron resultados del uso de la técnica de DRX de ángulo amplio (WAXD), donde determinaron en las nanofibras de PCL, un grado de orientación de la cristalinidad y una leve cristalinidad.



**Figura 1.14.** Representación esquemática de nanofibrillas en un fibra única de poli (oximetileno)-POM, representación esquemática de la orientación del cristal de 700nm de fibra y conformación helicoidal de la cadena [33].

Respecto al PLA, Zong et al. [34] encontraron, que las cadenas moleculares en las fibras electrohiladas de PLA, son altamente orientadas en comparación con las cadenas de la forma de ovillo aleatorio en la película PLA, debido a que el PLA grado ACS (bulto, como fue adquirido) tiene una temperatura de transición vítrea de  $60^\circ\text{C}$ , que contradice las investigaciones de Lee et al. [35] y Reneker et al. [36], quienes argumentaron que el electrohilado inhibe el desarrollo de cristalinidad para polímeros con altos valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), aspecto que sucede con el PLA.

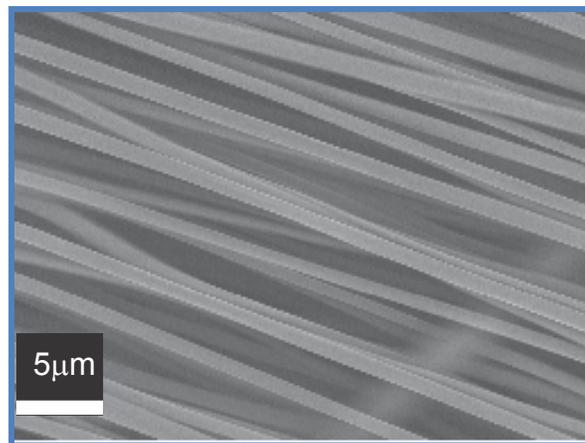


**Figura 1.15.** Variación del módulo elástico con el diámetro de la nanofibra de PLA, medido por la técnica de nanoindentación [37].

Tan and Lim [37], realizaron pruebas de nanoindentación a fibras de PLA, donde obtuvieron valores de módulo de Young en función del diámetro de las fibras (Figura 1.15). El módulo elástico de nanofibras de PLA que se encontró, fue de **0.7 ± 0.2 GPa** para fibras con diámetros superiores de 250 nm.

#### 1.4 COLECTORES

Estudios han determinado que la naturaleza del colector influye significativamente en la morfología y en las características físicas de las fibras por electrohilado [38]. La densidad de fibras por unidad de área, sobre los colectores y los arreglos de fibras, es afectada por el grado de disipación de carga en la deposición de las fibras. Se ha encontrado que el tipo de colector usado, determina el arreglo y la densidad de empaquetamiento de las fibras. El uso de metal y colectores conductores estáticos, ayudan a disipar las cargas y también reducen la repulsión entre las fibras. Por lo tanto, las fibras colectadas son lisas, densamente empaquetadas y generalmente se encuentran dispuestas al azar (Figura 1.16).



**Figura 1.16.** Micrografías de nanofibras orientadas (NO) en SEM a 5000 X producidas en el laboratorio de nanofibras poliméricas del IIM.

Además de los colectores estáticos, existen otros tipos de colectores, que permiten alinear las nanofibras en una dirección preferencial, tales como:

1. Tipo tambor rotacional.
2. Disco rotacional.
3. Electrodo estáticos paralelos.

Se resalta el método de colección con tambor rotacional, debido a la efectividad de coleccionar mayor cantidad de fibras orientadas y, por esta razón, es usado en el actual estudio, para alinear las nanofibras paralelamente durante su elaboración. Para comparar características, se prepararon andamios de nanofibras al azar, en un colector estático.

#### **1.4.1 Colectores rotatorios.**

Se usan para coleccionar nanofibras alineadas. Además, el diámetro de las nanofibras puede ser controlado, ajustando la velocidad de rotación del tambor [38-40]. El tambor cilíndrico es capaz, de rotar a velocidades muy altas (superiores a 1000 rpm) y orientar las nanofibras paralelamente. Idealmente, la velocidad tangencial en la superficie del tambor rotatorio, debe coincidir con la velocidad de evaporación del disolvente, tal que, las nanofibras se depositen y se recojan en la superficie del tambor. La alineación de las nanofibras es inducida por el tambor giratorio, y el grado de alineación se mejora con la velocidad de rotación [39,41].

Se pueden obtener nanofibras orientadas al azar, si la velocidad de rotación del tambor es más lenta que la velocidad de evaporación del solvente. A velocidades altas, una fuerza centrífuga se desarrolla cerca de la vecindad de la superficie del tambor giratorio, que alarga las nanofibras, antes de que éstas, sean recogidas en el tambor [40]. Sin embargo, a velocidades mayores se rompen las nanofibras y no se obtienen nanofibras continuas, sino nanofibras cortas semi alineadas.

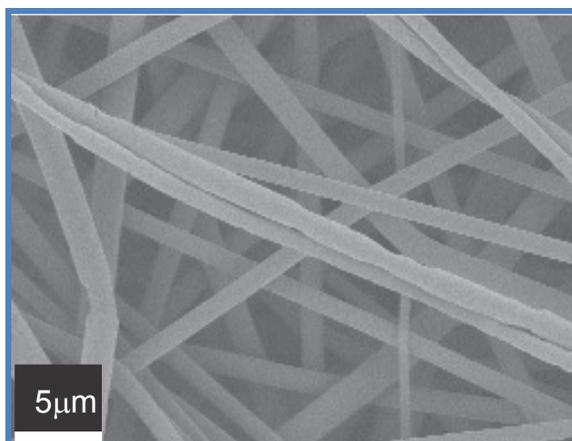
#### **1.4.2 Efectos del colector sobre las propiedades estructurales de las nanofibras.**

El tipo de colector y la velocidad del tambor/disco de colección (recolección), afectan la alineación isótropa o anisótropa de las nanofibras en los andamios celulares. Kongkhleng et al. [42] mostraron que, cuando un colector rotacional es usado, las cadenas del polímero se extienden y se orientan paralelamente al eje principal de la nanofibra, en tanto que, al usar un colector estático, las cadenas no se extienden a lo largo de la nanofibra. El uso de alta velocidad rotacional en los colectores, lleva a un efecto de "abanicado", siendo la evaporación del disolvente, mucho más rápida en comparación con los colectores estáticos. La velocidad crea un ambiente de alta viscosidad para las cadenas de polímero en el jet de electrohilado, y lleva a la transferencia de esfuerzo de tracción, en las cadenas del polímero durante la deposición de nanofibras.

#### **1.4.3 Efectos del tipo de colector en las propiedades de tracción.**

##### ➤ *Colector estacionario*

La morfología de los andamios celulares, obtenida mediante un colector estático, se muestra en la Figura 1.17. Su deformación mecánica, depende en gran medida del grado de alineación de las nanofibras dentro del andamio celular, la deposición de la nanofibra (lay-up) y las propiedades de contacto entre nanofibra - nanofibra [3,43].



**Figura 1.17.** Micrografías de nanofibras dispuestas al azar (NA) en SEM a 5000 X producidas en el laboratorio de nanofibras poliméricas del IIM

Por lo general, la resistencia a la tracción y el módulo elástico de los andamios de nanofibras al azar, son más bajos que los de los andamios con nanofibras uniaxialmente orientadas (NO). Esto se atribuye, a la baja orientación de las cadenas poliméricas y a la naturaleza altamente porosa en los andamios de nanofibras al azar. La falta de adhesión entre las nanofibras, facilita su orientación y estiramiento en dirección de la carga, y puede dar lugar a un alto grado de deformación antes de romperse [44].

El uso de disolventes muy volátiles durante el electrohilado, puede producir en nanofibras no entretejidas, poca o ninguna adhesión entre ellas [12]. Las nanofibras no se adhieren, cuando el disolvente se evapora antes de que se depositen en el colector. Sin embargo, cuando existe adhesión entre las nanofibras, el módulo de material en andamios al azar, se incrementa y se disminuye la deformación antes de su ruptura. La adhesión de las nanofibras se obtiene, si el solvente no es completamente evaporado durante el proceso de formación de nanofibras.

➤ *Colector rotacional.*

Macroscópicamente, los andamios de nanofibras alineadas paralelamente, poseen propiedades altamente anisótropas ante esfuerzos mecánicos de tracción (ver Figura 1.16), que son potencialmente útiles en una variedad de aplicaciones ópticas, mecánicas y biomédicas [45,46]. Presentan valores más altos de resistencia a la tracción y de módulo de Young, respecto a las nanofibras orientadas al azar, como se ha mencionado antes [46].

La resistencia a tracción de los andamios con arreglo de nanofibras alineadas, también depende, de la técnica utilizada para coleccionarlos. Cuando un disco giratorio o un tambor, se utilizan para coleccionar las nanofibras, fuerzas mecánicas

son aplicadas a chorro (jet), debido a la velocidad de rotación del colector. Esta fuerza, junto con las fuerzas cortantes y de alargamiento, atrae, alinea y estira las cadenas del polímero en la dirección del eje de la fibra. Además, la velocidad de rotación del colector, determina la densidad de apilamiento de las nanofibras. A mayor velocidad de rotación, las nanofibras se han depositado en empacamiento lateral más denso y, por lo tanto, un mínimo espacio entre las nanofibras [41-48].

## **1.5 OBSERVACIONES DEL CAPITULO 1.**

Esta revisión presentó las investigaciones más recientes sobre las principales características de las nanofibras poliméricas, enfatizando las estructuras químicas y físicas que poseen, antes y después, del proceso de electrohilado; y su relación con las propiedades elásticas, medidas experimentalmente. No obstante, se evidencia que existe todavía, una limitada comprensión de los parámetros que controlan la mayoría de las microestructuras y propiedades mecánicas.

En conclusión, se evidenció que las características morfológicas de las nanofibras poliméricas electrohiladas, son dependientes de la estructura química del polímero y de las condiciones del proceso para obtenerlas. Se definió que el PLA, es un polímero lineal termoplástico, y se sintetiza de manera que posee una configuración regular, lo cual, lo hace susceptible de cristalizar. Por otra parte, los estudios sobre las propiedades elásticas de las nanofibras, demostraron el efecto del tamaño de la nanofibra en las propiedades estructurales y mecánicas de la nanofibra y en el aumento abrupto en las propiedades de tracción.

En resumen, se justifica la necesidad de continuar investigando experimentalmente la estructura y propiedades mecánicas de las nanofibras poliméricas de PLA. Así como, la necesidad de desarrollar modelos que permitan predecir y modelar las propiedades elásticas, a partir del conocimiento de la morfología interna de la nanofibra.

## **1.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1**

- [1] Barnes CP, Sell SA, Boland ED, Simpson DG, Bowlinet GL. Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds. *Adv. Drug Delivery Reviews* 2007; 59: 1413–1433.
- [2] Lanza RP, Langer R, Vacanti JP. *Principles of tissue engineering*; mason: New York, 2000:1307.
- [3] Moreno EV. Desarrollo y caracterización de andamios de poli (l-láctida) e hidroxiapatita generados por electrohilado para su potencial aplicación en ingeniería de tejidos

- óseos. Tesis de Maestría de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM 2011; 8-18.
- [4] Sastre R, De Aza S, San Roman J. Biomateriales; Faenza Editricie Iberica, 2004: 522.
- [5] Yang F, Murugan R, Ramakrishna S, Wang X, Ma Y-X, Wang S. Fabrication of nano-structure porous PLA scaffold intended for nerve tissue engineering. Biomaterials 2004; 25: 1800-1891.
- [6] Kumbara SG, Nukavarapu SP, Jaimes R, Hogan MV, Laurencin CT. Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: An Overview. Recent Patents on Biomedical Engineering 2008; 1: 68-78.
- [7] Miravete A, Cuartero J. Materiales Compuestos. Barcelona: Reverte, 2004; 15- 20.
- [8] Agarwal S., Wendorff J.H, Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. Polymer 2008; 49:5603-5621.
- [9] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and properties, Cambridge University Press, 1999; 510.
- [10] Ashby MF, Evans A, Fleck NA, Gibson LJ, Hutchinson JW, Wadley HNG. Metal foams: A design guide, Butterworth Heinemann, 2000; 263.
- [11] Ramazan A, Mehmet BY, Waseem K, Adebayo A, Humpherey W. Fabrication and characterization for the engineering education. Obtenida el 29 de agosto de 2010, de [http://www.asee.org/documents/sections/midwest/2007/ASEEMIDWESTSECTION2007\\_0077\\_95ec658eb4582b9f3c6f54e5bce4c904.pdf](http://www.asee.org/documents/sections/midwest/2007/ASEEMIDWESTSECTION2007_0077_95ec658eb4582b9f3c6f54e5bce4c904.pdf)
- [12] Gómez EY, Montiel R, Moreno E, Vera-Graziano R. Diseño de un Equipo de Electrohilado para la Fabricación de Andamios de Nanofibras Para Aplicaciones Biomédicas. XVI Congreso Internacional Anual de la SOMIM, 20-24 de Septiembre, Monterrey, México. ISBN: 978-607-95309-3-8. 2010; 1-10.
- [13] Gómez E, García C, Moreno E, Batina N, Morales-Reyes I, Hinestroza JP, Maciel A, Vera-Graziano R. Characterization of poly(Lactic Acid) nanofibers produced by electrospinning” Libro de resúmenes del XIX International Materials Research Congress. Cancún, 2010; 152.
- [14] Ospina A. Obtención y caracterización de nanofibras de poli (ácido láctico) modificado con colágeno mediante la técnica de electrohilado. Tesis de Maestría de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM 2011; 10-22.
- [14] Lakshmi NS, Laurencin CT. Biodegradable Polymers as Biomaterials. Prog. Polym. Sci. 2007; 32: 762-798.

- [16] Smith R. Biodegradable Polymers for industrial Applications. Woodhead Publishing Limited, 2000.
- [17] Holy CH. Bone tissue engineering on biodegradable polymers. Ph. D Thesis, University of Toronto 2010; 120.
- [18] Averous L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications; Belgacem, M.N; Gandini, A.; Eds. En Monomers, Polymer and composite from renewable resources, Elsevier Publication, New York, 2008; 433-450.
- [19] Duda A, Penczek S. Polylactide [Poly(Lactic Acid)]: Synthesis, properties and applications. Polimery (Poland) 2003; 47: 16-27.
- [20] Chandy T, Das GS, Wilson RF, Rao GHR. Development of polylactide microspheres for protein encapsulation and delivery. J.Appl.Polym. Sci. 2002; 86: 1285-1295.
- [21] Auras R, Lim L, Selke S, Tsuji H. Poly (lactic acid) Synthesis, Structures. Processing and applications. Jhon Wiley & Sons. Inc. Publication. 2010.
- [22] Tan EPS, Ng SY, Lim CT. Tensile testing of single ultrafine polymeric fiber. Biomaterials 2005; 26: 1453-1456.
- [23] Tan E, Lim CT. Physical properties of a single polymeric nanofiber. Applied physics letters 2004; 84: 1603-1605.
- [24] Lim CT, Tan EPS, Ng SY. Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. Appl. Phys. Lett. 2008; 92: 141908.
- [25] Wu XF, Dzenis YA. Size effect in polymer nanofibers under tension. J Appl.Phys 2007; 102: 044306.
- [26] Cuenot S, Frétiigny C, Demoustier-Champagne S, Nysten B. Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy. Journal of applied physics 2003; 93: 5650-5655.
- [27] Shin M, Kim S. Size-dependent elastic modulus of single electroactive polymer nanofibers. Applied physics letters 2006; 89: 89-91.
- [28] Curgul S, Van Vliet K, Rutledge G. Molecular Dynamics Simulation of Size-Dependent Structural and Thermal Properties of Polymer Nanofibers. Macromolecules 2007, 40: 8483-8489.
- [29] Arinstein A, Burman M, Gendelman O, Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity. Nature nanotechnology 2007; 2: 59–62.
- [30] Sun L, Han R, Wang J, Lim CT. Modelling the size-dependent elastic properties of polymeric nanofibers. Nanotechnology 2008; 19: 1-10.

- [31] Baji A, Mai Y, Wong S, Abtahi M, Chen P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 703-718.
- [33] Konkhleng T, Tashiro K, Kotaki M, Chirachanchai S. Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of polyoxymethylene nanofibers". *J Am Chem Soc* 2008; 130: 15460–15465.
- [34] Zong XH, Kim K, Fang DF, Ran SF, Hsiao BS, Chu B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* 2002; 43: 4403–4412.
- [35] Lee KH, Kim HY, La YM, Lee DR, Sung NH. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N, N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2002; 40: 2259–2268.
- [36] Reneker DH, Kataphinan W, Theron A, Zussman E, Yarin AL. Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning. *Polymer* 2002; 43:6785–6794.
- [37] Tan EPS, Lim CT. Nanoindentation study of nanofibers. *Appl Phys Lett* 2005; 87:123106.
- [38] Sundaray B, Subramanian V, Natarajan TS, Xiang RZ, Chang CC, Fann WS. Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Appl Phys Lett* 2004; 84: 1222–1224.
- [39] Katta P, Alessandro M, Ramsier RD, Chase GG. Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector. *Nano Lett* 2004;4: 2215–2218.
- [40] Theron A, Zussman E, Yarin AL. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. *Nanotechnology* 2001; 12: 384–3890.
- [41] Fennessey SF, Farris RJ. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns. *Polymer* 2008; 45: 4217–4225.
- [42] Konkhleng T, Tashiro K, Kotaki M, Chirachanchai S. Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of polyoxymethylene nanofibers. *J Am Chem Soc* 2008; 130 : 15460–15466.
- [43] Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Moreno-Rondon EV, Ospina A, Gomez-Pachon EY. Modified polylactide microfiber scaffolds for tissue engineering. XIX International Materials Research Congress. August 14-19, 2011, Cancún Q.R. MRS Online Proceedings Library, 1376: imrc11-1376-s11-09. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2012; 1376.

- [44] Zhang M, Atkinson KR, Baughman RH. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science* 2004; 306: 1358–1361.
- [45] Thomas V, Jose MV, Chowshury S, Sullivan JF, Dean DR, Vohra YK. Mechanomorphological studies of aligned nanofibrous scaffolds of polycaprolactone fabricated by electrohilado. *J Biomater Sci Polym* 2006; 17: 969–984.
- [46] Huang C, Chen S, RenekerDH, Lai CL, Hou HQ. High-strength mats from electrospun poly(p-phenylene biphenyltetracarboximide) nanofibers. *Adv Mater* 2006; 18: 668–671.
- [47] Kim HS, Kim K, Jin HJ, Chin IJ. Morphological characterization of electrospun nanofibrous membranes of biodegradable poly(L-lactide) and poly(lactideco-glycolide). *Macromol Symp* 2005; 224:145–154.
- [48] Laurencin CT, Kumbar SG, Nukavarapu SP, James R, Hogan MV. Recent Patents on Electrospun Biomedical Nanostructures: An Overview. *Recent Patents on Biomedical Engineering* 2008; 1: 68-78.

## 2. METODOLOGÍA GENERAL

En éste capítulo, se presenta la metodología empleada para alcanzar los objetivos específicos planteados previamente. Se relacionan esquemas experimentales y teóricos, que se siguieron para determinar la estructura interna de las nanofibras de PLA [1-6]. Además, se analiza la influencia de los factores dominantes de velocidad de colección y tratamiento térmico, y sus efectos globales sobre la morfología de las nanofibras.

También, se describen las técnicas experimentales analíticas usadas para la caracterización de las nanofibras, las condiciones en que se realizaron las pruebas de laboratorio y las limitaciones encontradas. Posteriormente, se presenta el planteamiento y desarrollo de dos modelos matemáticos que permiten determinar el comportamiento elástico de las nanofibras de PLA, en función de la geometría de las microestructuras observadas.

### 2.1 ASPECTOS METODOLÓGICOS.

La investigación se inició con las siguientes preguntas:

- Cuáles son las características físicas y estructurales que poseen las nanofibras poliméricas?
- Cómo afectan estas características sus propiedades elásticas?
- Cómo se podrían determinar experimentalmente las propiedades elásticas de los andamios celulares conformados de nanofibras?,
- Cómo predecir las propiedades elásticas de las nanofibras y de los andamios que la conforman?
- Cuáles serían los parámetros de diseño por medio de los cuales estos materiales aumentan sus características elásticas?

Para obtener respuesta a estos interrogantes, se estudiaron inicialmente, las variables del proceso del electrohilado, porque es allí donde se origina la nueva estructura de las nanofibras y por ende sus propiedades elásticas.

En la siguiente tabla se presentan algunos factores que afectan las propiedades de las nanofibras.

**Tabla 2.1.** Factores que afectan las características de las nanofibras de PLA y sus niveles.

<b>SÍMBOLO</b>	<b>NOMBRE DEL FACTOR</b>	<b>NIVELES</b>
A	Velocidad de colección de las nanofibras por el tambor	A1. Velocidad cero (nanofibras dispuestas al azar) A2. Velocidad tangencial de 1100 m/min. A3. Velocidad tangencial de 1217 m/min. A4. Velocidad tangencial de 1480 m/min.
B	Tipo de tratamiento térmico post-curado	B1. Sin tratamiento B2. Tratamiento de recocido
C	Composición, relación de peso entre PLA y disolvente	C1. Relación recomendada por estudios anteriores (16%) C2. Otras relaciones
D	Temperatura del proceso de electrohilado	D1. 25°C. D2. 60°C
E	Tipo de polímero	E1. PLA. E2. Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)
F	Tipo de disolvente	F1. 2, 2, 2-Trifluoroethanol F2. Cloroformo.
G	Voltaje de electrohilado	G1. 15 Kv G2. 30 Kv
H	Velocidad de inyección	H1. 0.6 ml/h H2. 1ml/h
J	Distancia del inyector al colector	J1. 30 cm J2. 15 cm
K	Grado de adhesión entre las nanofibras	K1. Bajo K2. Alto

## 2.2 ESPECIFICACIÓN DE VARIABLES.

Las características de las nanofibras consideradas como las variables de respuesta son su diámetro, morfología, cristalinidad, estructura y módulo elástico. Los factores que inicialmente se consideraron influyentes en estas características se presentan en la Tabla 2.1. Los parámetros del proceso de electrohilado usados en el diseño experimental se muestran en negrita en dicha tabla.

Se experimentó con los factores de *velocidad de colección de las nanofibras por el tambor* y con el *tipo de tratamiento térmico post-curado*. Otros factores como la relación PLA/disolvente, tipo de polímero, tipo de disolvente, voltaje de electrohilado, velocidad de inyección, distancia del inyector al colector y la

temperatura del proceso de electrohilado, se mantuvieron constantes a lo largo del estudio. Otros factores, como el porcentaje de humedad del proceso y el tiempo de post-curado se controlaron para que no afectaran el proceso de electrohilado.

### 2.3 PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL.

Con el fin de determinar la estructura interna de las nanofibras de PLA fabricadas por electrohilado y establecer un modelo matemático consistente que permita predecir el comportamiento elástico de las nanofibras, se desarrollaron varias fases (ver figura 2.1) que se desglosan a continuación:

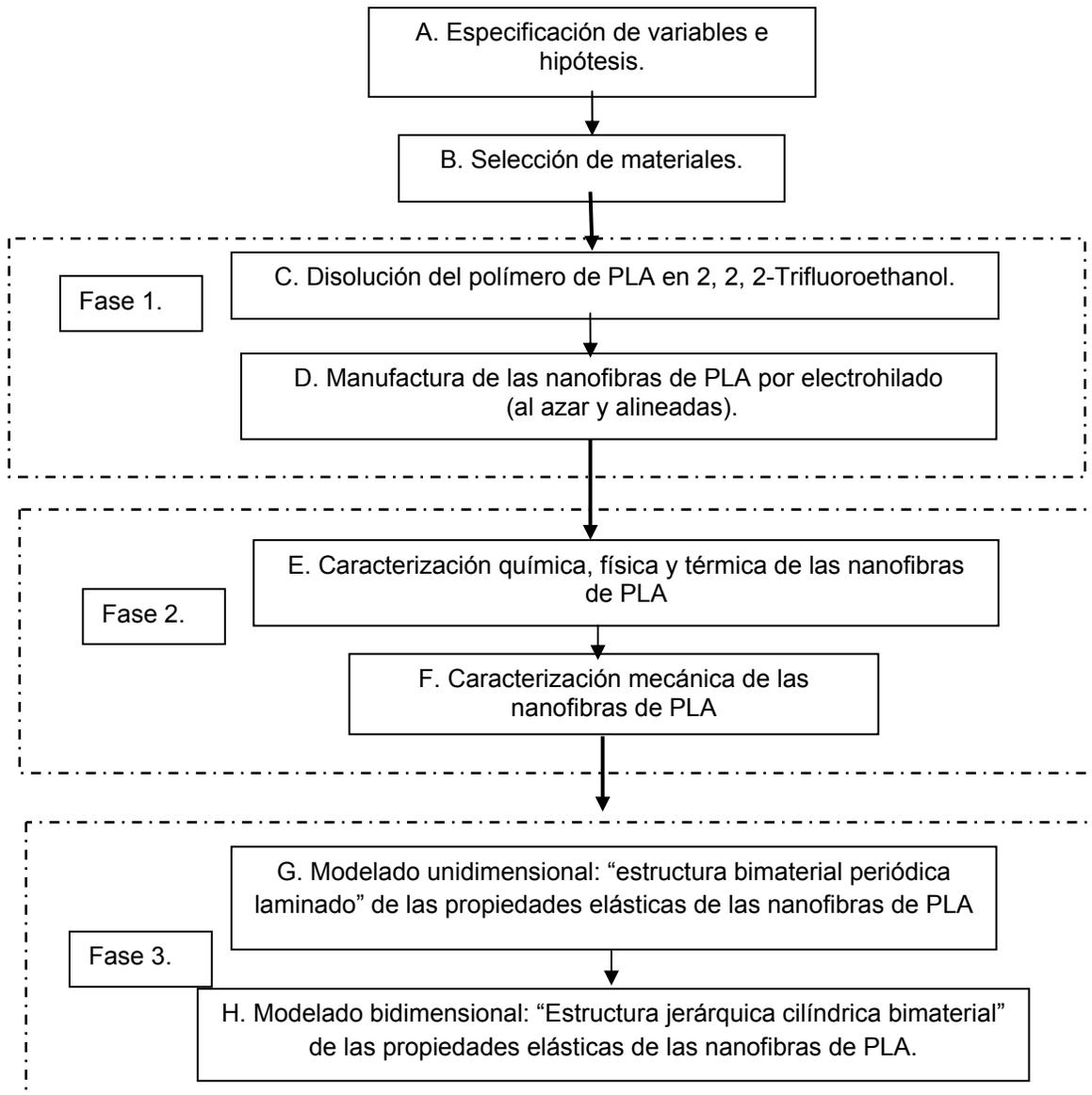
- *Primera fase:* Manufactura de andamios celulares de PLA por electrohilado, considerando la velocidad de colección y el tratamiento térmico post-curado y análisis de los efectos de estos factores sobre la morfología de las nanofibras de PLA.
- *Segunda fase:* Caracterización química, física, térmica y mecánica sobre los andamios y las nanofibras de PLA para analizar diámetros y morfologías.
- *Tercera fase:* Desarrollo de los modelos matemáticos con base en los resultados obtenidos en la etapa anterior.

### 2.4 SELECCIÓN DE MATERIALES.

Después de analizar las características técnicas generales que posee el polímero de PLA [9] se adquirió el polímero en forma de pellets de la empresa Ingeo, Cargill Dow Co (división Natureworks 2002D). En el Anexo 1, se muestran las características técnicas de este polímero.

Luego, se determinó el peso molecular promedio ( $M_w$ ) y la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) del PLA por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). Los valores obtenidos fueron:  **$M_w = 192610$  g/mol** y  **$M_n=106787$  g/mol**. Ambos con un índice de polidispersidad de **1.8**.

Se seleccionó como disolvente el 2, 2, 2-Trifluoroethanol grado químico (Sigma-Aldrich) porque tiene un parámetro de solubilidad cercano al del PLA y además, la solución presenta una conductividad eléctrica más alta que la obtenida con otros disolventes como el cloroformo [7, 11, 12].



**Figura 2.1.** Planteamiento del estudio teórico-experimental.

## 2.5 PREPARACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE PLA POR EL PROCESO DE ELECTROHILADO.

### 2.5.1 Preparación del polímero poli (ácido láctico)-PLA.

El PLA (Natureworks 2002D) se usó tal y como se adquirió. Se prepararon soluciones de PLA a una concentración de 16%, con 2, 2, 2-Trifluoroethanol (TFE) por experiencia de trabajos previos [7, 9, 12]. Con esta concentración de disolvente, se obtuvieron nanofibras con diámetros inferiores a 1 micra con morfología más homogénea que con otras concentraciones en nanofibras dispuestas al azar. Además, este disolvente presenta una conductividad alta ( $1.81 \cdot 10^{-6}$  S/cm) que permite mejorar la polaridad en la solución con PLA.

El procedimiento para preparar esta solución fue el siguiente: En un matraz aforado de 10 ml, se vaciaron 16 gr de PLA y se agregó 2, 2, 2-trifluoroethanol hasta completar 10 ml. Luego, se agitó la mezcla en un baño ultrasónico con agua durante 60 minutos en intervalos de 15 minutos, para evitar que se elevara la temperatura. Posteriormente, se colocó el matraz sobre una parrilla con agitación magnética para favorecer la disolución de las partículas de PLA, hasta lograr una solución homogénea (de 3 a 4 horas).

### **2.5.2 Proceso de elaboración de las nanofibras de PLA.**

Para la manufactura de las nanofibras de PLA, se diseñó y construyó un equipo de electrohilado en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM-UNAM) [18] (Anexo 2), lo que permitió el estudio, comprensión y evaluación de la incidencia de los factores preestablecidos (tabla 2.1) sobre las propiedades estructurales de las nanofibras. A continuación, se presentan las condiciones en las cuales se realizó el proceso de electrohilado:

- Distancia del colector al inyector: 30 cm.
- Diferencia de potencial aplicado entre el colector y el inyector: 15 kV.
- Velocidad de inyección de la solución: 0.6 ml/h.
- Diámetro del capilar de inyección: 0.4 mm.
- Temperatura media de proceso: 25°C.

## **2.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, FÍSICA, TÉRMICA Y MECÁNICA DE LAS NANOFIBRAS DE PLA.**

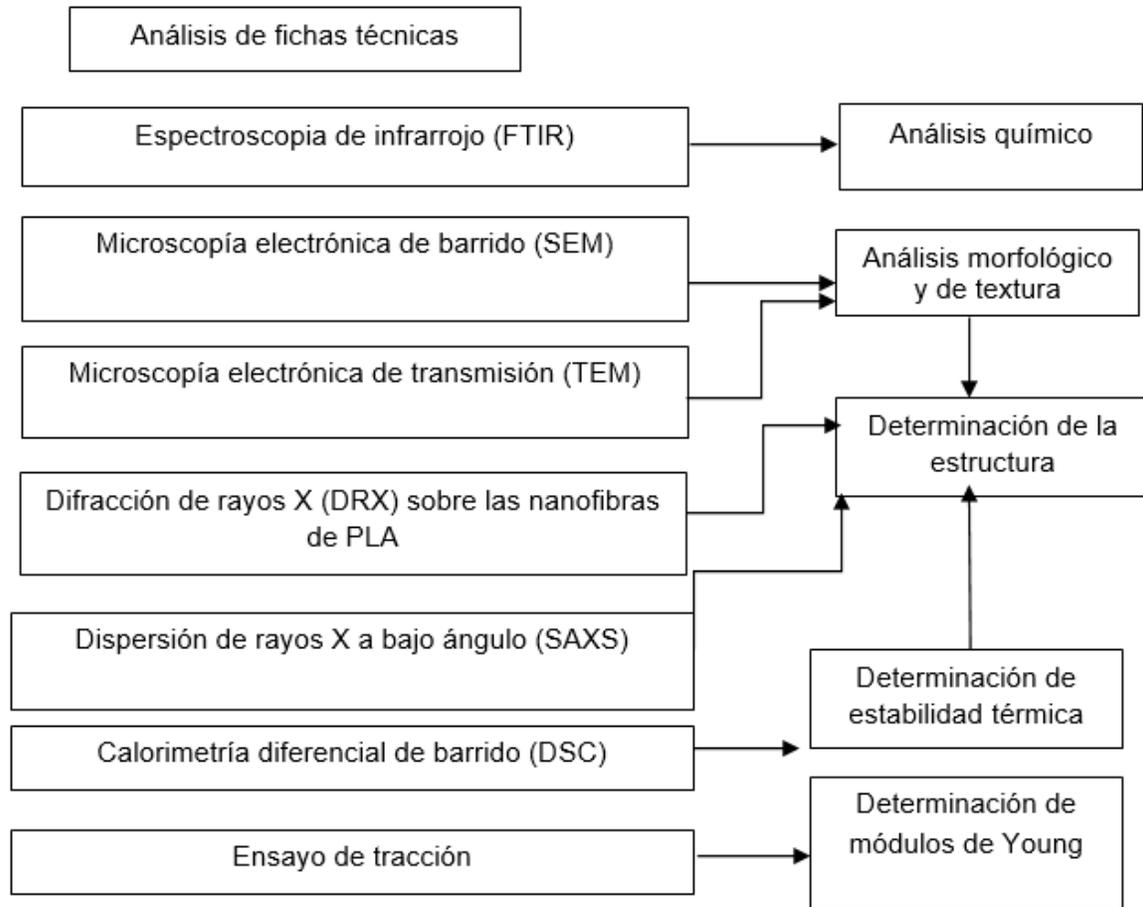
En la figura 2.2, se muestra la metodología desarrollada para la caracterización de las nanofibras.

### **2.6.1 Factores y niveles a analizar en la caracterización de las nanofibras.**

**A. Velocidad de colección de las nanofibras en gel andamio celular:** para determinar la influencia de la velocidad de rotación en las características y orientación de las nanofibras se usaron dos tipos de velocidades:

**A1. Nanofibras depositadas al azar en colector estático** (velocidad de colección cero). El colector fue una lámina de aluminio metálica para repujado de 10 cm<sup>2</sup>.

**A2. Nanofibras orientadas por medio del colector rotacional** de 10 cm de diámetro, se usaron tres diferentes velocidades tangenciales de colección  $V_{tan}$  1100m/min, 1217 m/min y 1480 m/min (tabla 2.2).



**Figura 2.2.** Descripción del análisis estructural sobre las nanofibras de PLA.

**Tabla 2.2.** Velocidades del colector rotacional del tambor  $V_{\text{tambor}}$ .

<b>VOLTAJE (V)</b>	<b>RPM</b>	<b><math>V_{\text{tan}}</math> (m/min)</b>
13.6	3491	1096.7
15	3876.9	1217.9
18	4703.6	1477.7

$$\omega(\text{rpm}) = -256.983 + (275.589 * V) \quad (2.1)$$

El colector rotacional también fue diseñado y construido en el IIM. Se realizó la medición de la velocidad angular  $\omega$  con un tacómetro digital PCE-DT 100 y se relacionó con el voltaje aplicado. A partir de las mediciones realizadas, se planteó y se desarrolló una ecuación empírica que muestra la relación existente entre la velocidad rotacional y el voltaje (ecuación 2.1):

**B. Tratamiento térmico a las nanofibras en el andamio celular.** Se estudió el efecto del recocido en la cristalinidad y en la morfología de las nanofibras, bajo las siguientes condiciones:

**B1. Sin tratamiento.** Se analizó el comportamiento de las nanofibras sin aplicarle ningún tipo de tratamiento después del electrohilado.

**B2. Recocido.** Se calentaron los andamios a 80°C durante 10 horas. A esta temperatura el PLA se encuentra entre su temperatura de transición vítrea ( $T_g=60^\circ\text{C}$ ) y su temperatura de fusión ( $T_f=142^\circ\text{C}$ ).

### **2.6.2 Caracterización química de los andamios por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).**

Con el objetivo de determinar los cambios químicos que se hayan producido por efecto del proceso de electrohilado, se usó la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Fue empleando el equipo ATR-Thermo Scientific Nicolet 6700.

La *espectroscopia de infrarrojo*, es un método ampliamente utilizado para la investigación de la estructura de polímeros y el análisis de grupos funcionales. Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una manera determinada debido a la energía suministrada por la luz infrarroja. La espectroscopía de infrarrojo puede ser usada para estudiar muestras en estado gaseoso, líquido y sólido, dependiendo de los tipos de accesorios empleados [12].

Los espectros obtenidos de las muestras de PLA (grado ACS) y de las nanofibras manufacturadas estuvieron en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Las mediciones se realizaron directamente sobre las muestras sin previa preparación. Esta técnica se empleó con el fin de determinar la existencia de cambios químicos por efecto del electrospinning, así como determinar información de los grupos funcionales presentes en las nanofibras de PLA.

### **2.6.3 Caracterización morfológica de los andamios por microscopía electrónica de barrido (SEM del inglés “Scanning Electron Microscopy”)**

La morfología de la superficie, los diámetros y la porosidad de las nanofibras fueron determinados por SEM.

La técnica de SEM proporciona imágenes de gran resolución de la morfológica estructural, microanalítica y topográfica de la superficie de los sólidos. Se basa en hacer interaccionar un haz primario de electrones sobre un área del objeto a estudiar. El haz debe ser muy fino, intenso y estable porque su función es explorar la superficie de la muestra (los electrones no atraviesan la muestra, sino que son absorbidos por la superficie), luego se produce una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor [12].

*Condiciones de la prueba de SEM.* Para la caracterización del material, se cortó una sección de  $0.5 \text{ cm}^2$  de los andamios obtenidos por los diferentes tratamientos descritos. Se evitó limpiar la muestra para no agregar impurezas que afectarían las observaciones, los extremos del andamio se fijaron con cinta adhesiva sobre el portamuestras de aluminio. Las muestras se recubrieron previamente con una capa delgada de oro, con el fin de mejorar el contraste y evitar interferencia debido a la interacción con los electrones. El recubrimiento con oro se realizó a alto vacío ( $10\text{E}-8$  Torr) a una corriente de 30 mA durante 5 minutos.

El equipo de SEM es de marca JEOL-JSM-7600F (Japón) con filamento de Tungsteno, donde la diferencia de voltaje suministrada al cañón de electrones fue de 20.0 kV para no afectar los andamios. Se tomaron fotografías para la observación de su morfológica en dos partes de cada probeta, se tomaron aumentos entre 1000x y 50000x. Con lo anterior, se realizó un procesamiento de las imágenes mediante software para determinar el diámetro de las fibras, el porcentaje de porosidad de la superficie, la existencia de grietas y otros defectos. Las imágenes se obtuvieron usando electrones secundarios y retro dispersados. Para el análisis de las imágenes se usó un programa de digitalización llamado "Image J" con el cual se midieron los diámetros de las nanofibras y la proporción de área porosa de los andamios.

#### **2.6.4 Caracterización morfológica de los andamios por microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés "Transmission Electron Microscopy")**

La morfológica del núcleo y de la corteza de las nanofibras de PLA, así como los diámetros correspondientes a cada zona fueron determinados por TEM.

La técnica que TEM utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones que son generados por un filamento de tungsteno cuando este por efecto termiónico se pone incandescente. Estos electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV-1000 kV) y dirigidos hacia la muestra mediante lentes electromagnéticas sobre una muestra delgada (transparente a los electrones), en

condiciones de alto vacío. El haz de electrones incidente atraviesa la muestra observada y la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica, es plana y monocromática (en blanco y negro) y representa la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

*Condiciones de la prueba de TEM.* Por medio del equipo de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión, TEM (equipo JEOL-2100f) se logró observar la estructura fina de las nanofibras orientadas. Los andamios producto de los diferentes tratamientos descritos en la sección 2.6.1, fueron encapsulados en una resina epóxica con denominación Epon® 812 de la empresa Shell Chemical, se curó por tres días en un horno a 50°C. Los andamios encapsulados fueron cortados perpendicularmente al eje de las nanofibras en discos de 100 nm de espesor con un ultra micrótomo MRC-7000. Para obtener un buen contraste en las observaciones de TEM, las muestras fueron colocadas en un horno que contenía gas de tetra óxido de rutenio durante 20 minutos, con el objetivo de que el rutenio se anclara en los radicales libres del polímero, que es lo que se denomina oxidación del polímero, que nos permite observar claramente contrastes entre las fases amorfas y las semicristalinas.

### **2.6.5 Caracterización morfológica de los andamios por microscopía de fuerza atómica (AFM)**

Por medio de la técnica de AFM se logró observar con mayor detalle la morfología y el reconocimiento de micro y nano estructuras superficiales en las nanofibras, grietas y nanopartículas.

El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Funciona con una aguja de punta muy fina de forma piramidal o cónica, acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de 200  $\mu\text{m}$ , que explora la superficie de la muestra generando entre ambas un campo electromagnético. El campo sufre variaciones correspondientes a las variaciones de rugosidad (topografía) de la superficie muestreada. Las variaciones electromagnéticas ocasionadas generan una información de corriente eléctrica que debidamente tratada reconstruye la imagen de la superficie observada.

➤ *Condiciones de la prueba de AFM.* Por medio del equipo de AFM (Nanoscope III, Digital Instruments) bajo los tipos de observación de imágenes de fase, se logró observar topologías y diferencias de morfología de las nanofibras. Se usaron

puntas de 125  $\mu\text{m}$  en longitud con una frecuencia típica entre 294 y 375 kHz. Las imágenes topográficas de modo de contacto intermitente (modo tapping) fueron tomadas en aire en el modo de deflexión constante, con una velocidad lenta de escaneo (1Hz), obteniendo un menor contacto entre la punta de AFM y la muestra.

#### **2.6.6 Caracterización cristalográfica de las nanofibras por difracción de rayos-X (DRX)**

Por medio de la técnica de DRX, se determinó la existencia de un ordenamiento y cristalinidad en las nanofibras de PLA, y se calculó su cristalinidad.

La difracción de rayos X [12] es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La DRX se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de difracción puede describirse con la Ley de Bragg (ecuación 1.2), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.2) \tag{2.2}$$

➤ *Condiciones de la prueba de DRX.* Se tomaron muestras de cada una de las nanofibras con una área aproximada de 1  $\text{cm}^2$  y se colocaron en el porta-muestras para realizar un muestreo a diferentes ángulos, con un intervalo de avance de 0.02°/segundo. Se usó el equipo SIEMENS D-500, con blanco de cobre  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  y se realizó la indexación por comparación en el software Diffract Plus 2005. Se observó que la cristalinidad tiene efectos en el tiempo de degradación de las nanofibras y en sus propiedades mecánicas.

#### **2.6.7 Caracterización morfológica de las nanofibras de PLA por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)**

Por medio de la técnica de SAXS, se determinó la estructura semicristalina de las nanofibras, se calculó la distancia entre bloques de cristales y se estimó el tamaño del cristal en las nanofibras de PLA.

La técnica de SAXS, es un método bien establecido para sondear la escala de la nano-estructura y las fluctuaciones en materia blanda. La dispersión de rayos X en ángulos pequeños se origina en las fluctuaciones espaciales de la densidad de electrones dentro del material. La cantidad de información estructural obtenida

depende del grado de ordenamiento interno de la muestra. SAXS es una técnica de análisis estructural no invasiva.

A diferencia de los métodos de imagen directos, la derivación de la estructura en el espacio real de un experimento de dispersión, requiere de un análisis más riguroso y una evaluación de modelo. Los parámetros estructurales deducidos representan el promedio en el volumen de dispersión

➤ *Condiciones de la prueba de SAXS.* Se tomaron muestras del PLA puro, nanofibras dispuestas al azar (NA) y nanofibras orientadas a 1480 m/min (NO 1480 m/min). La muestra del pellet de PLA fue cortada para tener un espesor de 0.5 mm, mientras que las nanofibras se doblaron en varias capas para tener aproximadamente el mismo espesor. El tamaño de las muestras se ajustaron al diámetro del porta muestra donde pasa el haz de rayos X que es de 2 mm de diámetro. Se realizó un escaneo previo con la cámara digital del equipo para ajustar la dirección (alineamiento) del haz.

Se usó el equipo Xeuss SAXS/WAXS de 3 metros de longitud de la empresa XENOCS (Francia), el equipo posee un tubo de rayos X Genix de baja divergencia y un detector Dectris pilatus 300K, con tubo de dispersión al vacío. Se usó el tubo de rayos X con un voltaje de 50 kV y una corriente de 0.6 mA. El equipo cuenta con el Spec<sup>TM</sup> X-Ray Diffraction software. Desde la computadora se ordenó la emisión de rayos X a 120 segundos de exposición y la dispersión se realizó a ángulos inferiores de 1°. La longitud de ondas de rayos X fue de 1.5418 Å.

### **2.6.8 Análisis térmico de las nanofibras de PLA.**

Las transiciones térmicas de las nanofibras de PLA (electrohiladas) fueron estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), para determinar las temperaturas en que las nanofibras presentan cambios en su estado físico (como fusión) y/o transiciones de una forma cristalina a otra, así como medir las tendencias de cristalización.

La técnica de DSC se basa en registrar la diferencia en el cambio de entalpía entre la muestra y un material de referencia, en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos crisoles idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura.

Cuando en la muestra se produce una transición térmica, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

➤ *Condiciones de la prueba de DSC.* Las transiciones térmicas que presentan las nanofibras se determinaron por el equipo DSC 2910 TA Instruments. Las muestras se calentaron desde 0° C hasta 200 °C a una rampa de calentamiento de 10°C/min. En el Anexo 5, se pueden apreciar cada uno de los termogramas obtenidos con el software “TA Instruments Universal Analysis 2000”.

### **2.6.9 Caracterización mecánica de los andamios de nanofibras de PLA.**

Se realizaron ensayos de tracción a los andamios celulares de nanofibras de PLA, depositadas al azar y alineadas, que permitieron conocer el comportamiento elástico de los andamios celulares y de una manera indirecta indicaron el comportamiento de las nanofibras. Se realizaron ensayos de tracción con celdas de carga muy sensibles (10 gr) que permitieron medir pequeñas variaciones de fuerza para conocer el comportamiento de las nanofibras cuando están alienadas y al azar con los tratamientos descritos en la sección 2.6.1.

Este ensayo de tracción consiste en someter al material (moldeado en una forma estandarizada llamada probeta) a una velocidad de deformación constante y medir la fuerza necesaria para cada deformación. Esto se hace generalmente hasta que el material se fractura. Finalmente, se entrega una curva donde en el eje de las abscisas se muestra la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tracción requerida. Para no depender de las dimensiones de cada probeta, en lugar de trabajar con la fuerza (F) se utiliza la tracción o carga, la cual se define como la fuerza aplicada dividida por el área transversal a la deformación (A)

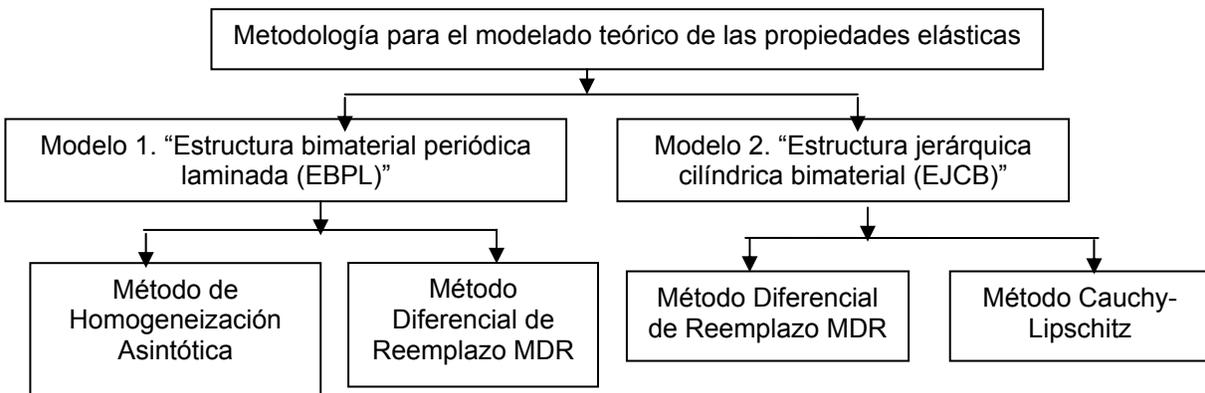
➤ *Condiciones de las pruebas mecánicas.* Las redes de nanofibras de PLA fueron electrohiladas y colectadas en colectores estacionarios y rotacionales sobre papel aluminio repujado como se mencionó en la sección 2.5.2. Se les cortó para construir las probetas ajustadas a la norma técnica ASTM D638, debido a que no existe actualmente una norma específica para membranas de nanofibras. Se escogió esta norma porque está recomendada para membranas de materiales poliméricos con fibras reforzadas. Se usó la celda de carga de 50 gramos de fuerza de la empresa Honeywell Sensing & Control, Model 31 (Miniature Load Cell). Para el ensayo se utilizó el equipo universal de ensayo marca MTS

minibionix 858. La velocidad del ensayo fue de 10mm/min. Los datos fueron procesados en Matlab 2010®. Se probaron 5 probetas por cada tratamiento.

## 2.7 MODELADO MATEMÁTICO DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LOS ANDAMIOS CELULARES DE NANOFIBRAS DE PLA.

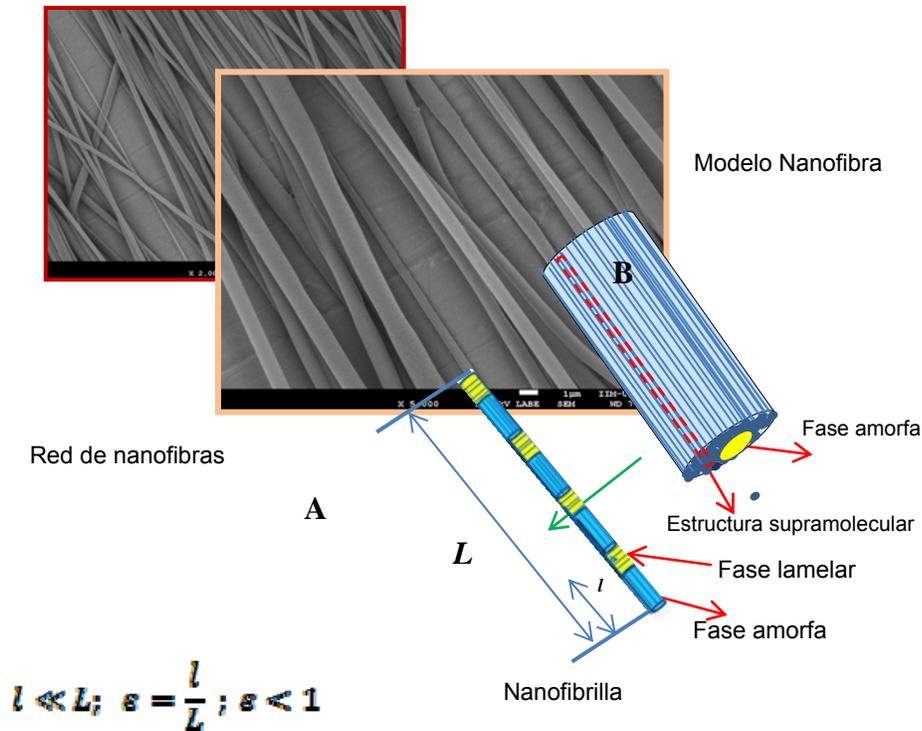
Las herramientas analíticas para calcular las propiedades elásticas de materiales heterogéneos son limitadas cuando se analizan estructuras que cambian sus propiedades elásticas gradualmente, como se presume cambian las fases presentes en las nanofibras de PLA.

En la figura 2.3 se muestra el esquema metodológico general desarrollado para determinar las ecuaciones que describen el comportamiento elástico de las nanofibras de PLA, a partir de los parámetros determinados en la fase experimental.



**Figura 2.3.** Metodología del modelado matemático de las nanofibras.

Luego de haber obtenido experimentalmente las características estructurales de las nanofibras poliméricas de PLA, se procedió a plantear ciertas restricciones y/o condiciones para el desarrollo de dos modelos matemáticos periódicos. En la figura 2.4, se muestra la idealización de las nanofibras con base en los estudios realizados. En la figura 2.4 A, se aprecia una representación abstracta de una sección de una nanofibrilla cualquiera en la superficie de la nanofibra de PLA (No Orientada) observada mediante AFM, que será base para el modelo que se ha llamado “estructura bimaterial periódico laminado-EBPL”. Mientras en la figura 2.4 B, se representa la estructura corazón-corteza, que se observó por TEM y que se llamará “estructura jerárquica cilíndrica bimaterial EJCB”. Estos modelos de representación se ampliarán a continuación.



**Figura 2.4.** Abstracción del modelo de las nanofibras. A) Modelo laminar. B) Modelo jerárquico. ( $L$  es la longitud de la fibra)

Se consideró a las nanofibras perfectamente cilíndricas (condiciones óptimas de manufactura); se supuso una condición de periodicidad superficial que se acomoda a las observaciones de AFM sobre las nanofibras orientadas. Se asumió que los andamios celulares están compuestos por miles de nanofibras continuas, con una longitud  $L$  (considerada infinita, por ser muy largas y delgadas las nanofibras). En pequeñas deformaciones las nanofibras poliméricas presentan un comportamiento elástico, por lo que para el caso de las nanofibras también se usó la ecuación constitutiva de elasticidad lineal (Ley de Hooke).

### 2.7.1 Estructura bimaternal periódica laminada (EBPL).

Este primer modelo es de tipo unidimensional, basado en las observaciones realizadas por AFM. Se analizó la variación de las propiedades elásticas de las nanofibras en la dirección del eje longitudinal del material bilaminado compuesto por dos fases: amorfa y lamelar (figura 2.5 A). En la figura 2.5 B, se observa la variación como una función escalón. Esta abstracción se modeló con el método de homogeneización asintótica (MHA), debido a la periodicidad observada en las nanofibras por AFM y luego se comparó con otros tipos de ecuaciones analíticas de Reuss, Voigt [23] y Ramírez [24]. También se usó el método diferencial de reemplazo MDR, para modelar la variación gradual en una dimensión (figuras 2.5 C y D).

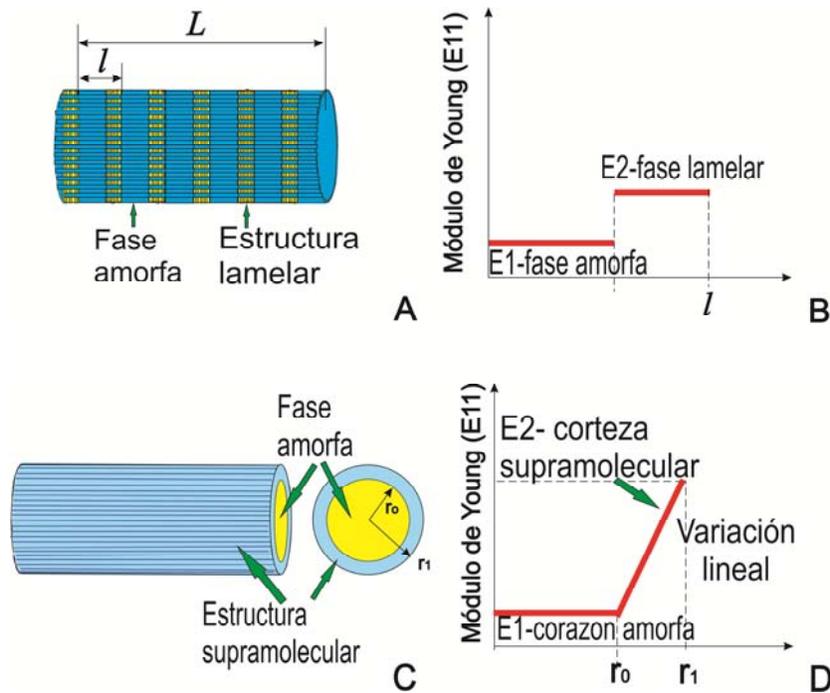


Figura 2.5. Modelos físicos y geométricos de los dos modelos de nanofibras de PLA.

➤ **Parámetros del modelo unidimensional para la estructura EBPL.**

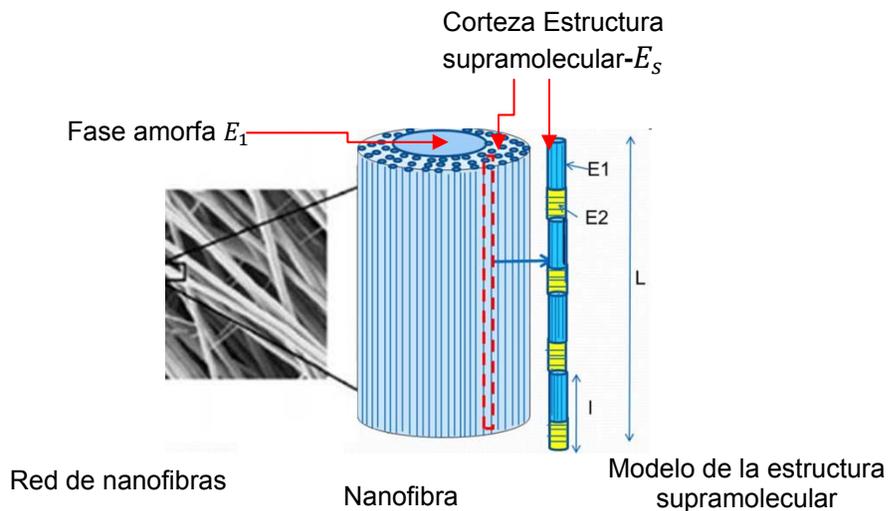


Figura 2.6. Modelado unidimensional de la nanofibra (laminar)

A continuación, se relacionan las condiciones con las cuales se generó el modelo matemático de la nanofibra laminada periódica unidireccional (ver figura 2.6).

- La nanofibra está compuesta por miles de nanofibrillas.
- La fibra se modela como una barra cilíndrica infinita.
- La nanofibra es de material bifásico (amorfa y lamelar).

- Con periodicidad en el plano longitudinal ( $l$ ).
- Módulo de Young de la fase amorfa ( $E_1=350$  MPa) y de la fase lamelar ( $E_2=2800$  MPa). Coeficiente de Poisson de la fase amorfa ( $\nu_1=0.4$ ) y de la fase lamelar ( $\nu_2=0.35$ ) [25-27].
- Continuidad de desplazamiento y de tracción entre las fases.
- Comportamiento lineal elástico en cada fase.
- Material transversalmente isótropo.
- Determinación del parámetro  $\varepsilon$  en los modelos  $\varepsilon=l/L$ , donde  $l$  es el periodo de la celda que representa las características de la microestructura, que será descrita por la variable local rápida ( $y$ ).  $L$  es la magnitud macroscópica del cuerpo a analizar y será descrita por la variable global lenta ( $x$ ).
- Planteamiento de las ecuaciones en términos de las dos variables de escala (global ( $x$ ) y local ( $y$ )).

### 2.7.2 Estructura jerárquica cilíndrica bimaternal (EJCB).

Este modelo es de tipo bidimensional (2D), donde se buscó modelar la estructura corazón-corteza de las nanofibras. Esta corteza sería una estructura compuesta por grupos de cadenas poliméricas alineadas, donde autores como Arinstein et al. [5] han sugerido que es una estructura supramolecular. Razón por la cual en este modelo se consideró el cambio gradual de la corteza como una variación funcionalmente graduada, presente entre el núcleo amorfo y la superficie periódica (supramolecular) que se observó en AFM. En la figura 2.5 D, se muestra el caso de una variación lineal. Para estos casos, el método diferencial de remplazo (MDR), es una buena opción para modelar este comportamiento. Además, se validó esta solución con métodos de límite superior e inferior de Cauchy-Lipschitz.

#### ➤ Parámetros del modelo bidimensional para la estructura EJCB

Las condiciones generales para generar el modelado matemático de las nanofibras orientadas estructuradas (figura 2.6) fueron:

- Las nanofibras se dispondrán periódicamente e igualmente equidistantes espaciadas entre ellas, aunque en la realidad el espacio entre ellas es variable, aunque no existe una variación tan alta entre ellas.
- La relación entre el radio del centro amorfo y de la corteza supramolecular debe ser la misma, para poder usar las ecuaciones de Hashin [28].
- Adhesión perfecta entre las fases y continuidad entre ellas.

Los datos de entrada para los modelos fueron los siguientes:

- Módulo de Young del núcleo amorfo  $E_1=350$  MPa y su coeficiente de Poisson  $\nu_1=0.4$  [36-37].
- El coeficiente de Poisson de la corteza supramolecular de la nanofibra (considerada como variación funcionalmente graduada)  $\nu_s = 0.35$  [26-27].
- Los datos del módulo de Young de la corteza supramolecular no tiene un valor exacto porque experimentalmente es difícil su medición. Este valor, se determinó mediante el modelo desarrollado.

### **2.7.3 Métodos matemáticos desarrollados y usados**

A continuación, se presenta de forma general los métodos desarrollados en el presente trabajo. Se mencionan los conceptos generales sobre los métodos usados: homogeneización asintótica (MHA) y diferencial de reemplazo (MDR).

#### **➤ El método de homogeneización asintótica (MHA)**

Con este método matemático se determinan ecuaciones y propiedades que gobiernan el comportamiento de un medio heterogéneo a nivel macroscópico a partir del conocimiento de su microestructura [29]. Cuando las heterogeneidades se expanden sobre una región muy amplia, es muy difícil describir con detalle lo que sucede a nivel local. Una opción es reemplazar un medio heterogéneo que tiene variaciones rápidas por un medio homogéneo equivalente.

Un camino sencillo para hallar este medio equivalente es a partir de la microescala para incluir las heterogeneidades y deducir ecuaciones y propiedades efectivas por medio de un método racional de promediación [29, 32,34]. El problema fundamental del MHA, es que los módulos efectivos dependen de la solución de los problemas locales sobre una celda periódica. Lo anterior, requiere de la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales parciales, con condiciones de frontera periódicas [35].

En el caso de materiales compuestos laminados (homogeneización unidimensional), los problemas locales involucran solamente derivadas ordinarias y se tienen fórmulas analíticas para los módulos efectivos por diferentes autores. Pobedrya [36] determinó las formulas correspondientes a materiales compuestos elásticos con cualquier número finito de láminas por celda periódica; de la misma manera Boutin [37] desarrolló modelos de primer y segundo orden para determinar módulos elásticos efectivos de laminados isótropos, a partir de las propiedades de cada material. Bravo-Castillero, et al [38,39], desarrollaron ecuaciones analíticas

para determinar los coeficientes efectivos para medios compuestos termomagnéticoelásticos.

Las fórmulas universales y ecuaciones cerradas que relacionan varios parámetros físicos con las propiedades efectivas del material son de gran utilidad en la práctica, ya que permiten validar los experimentos en los que se miden las propiedades físicas, así como los resultados numéricos aplicados a geometrías más complejas.

#### ➤ **Método diferencial de reemplazo (MDR).**

Los métodos de reemplazo tuvieron su origen en los trabajos de Hill [40] para materiales compuestos ideales, con el fin de encontrar valores efectivos por medio de la combinación de ecuaciones micromecánicas con métodos diferenciales. Por otra parte, se desarrollaron propiedades elásticas efectivas homogéneas a partir del modelo de Mori-Tanaka, por parte de Shen and Lí [41,42].

El método de reemplazo fue empleado para encontrar el módulo efectivo volumétrico ( $K$ ), el módulo elástico longitudinal ( $E_{11}$ ), el coeficiente de Poisson mayor ( $\nu_{12}$ ), el módulo cortante en la dirección plana ( $\mu_{12}$ ) y el módulo volumétrico antiplano ( $K_{23}$ ) de esferas y/o fibras compuestas de fibra, reforzada con una variación que puede ser homogénea o multicapa. El método MDR fue extendido al caso de variación de la corteza de las nanofibras, en especial para las condiciones de esfuerzo cortante de  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$  [42].

El método MDR se inicia con fórmulas micromecánicas para el cálculo de las propiedades efectivas de dos fases homogéneas, para luego, desarrollar ecuaciones diferenciales que representan el comportamiento elástico de una fase homogénea que se le agregan diferenciales de la fase que varía alrededor del núcleo, mediante la aplicación de los conceptos de volumen representativo, condiciones de acoplamiento y de frontera. Luego se resuelve como un problema de condición de frontera de primer orden.

## **2.8 OBSERVACIONES DEL CAPITULO 2.**

La metodología planteada en este capítulo indica la estrategia para determinar la estructura de las nanofibras de PLA e inclusive de cualquier otro polímero. Los resultados experimentales son útiles para el diseño de los modelos estructurales, y a su vez, para desarrollar los métodos matemáticos para la predicción del comportamiento elástico de las nanofibras poliméricas.

La metodología experimental presenta las condiciones y los detalles suficientes para que estos experimentos sean reproducibles. Por otra parte, se presentaron los modelos teóricos que se van a usar para predecir la variación de las propiedades elásticas de las nanofibras de PLA. Este análisis se realiza por medio de la combinación del método de remplazo diferencial (DRM) usado en materiales compuestos de una fase dura con transición funcionalmente graduada y del método de homogeneización asintótica (MHA) para laminados y compuestos periódicos.

## 2.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 2.

- [1] Lim CT, Tan EPS, Ng SY. Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *App. Physics Letters* 2008; 92: 141908-3.
- [2] Tan EPS, Lim CT. Effects of annealing on the structural and mechanical properties of electrospun polymeric nanofibres. *Nanotechnology* 2006; 17: 2649–54.
- [3] Naraghi M, Arshad SN, Chasiotis I. Molecular orientation and mechanical property size effects in electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer* 2011; 52: 1612-18.
- [4] Baji A, Mai Y, Wong S, Abtahi M, Chen P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science Technology* 2010; 70:703-718.
- [5] Arinstein A, Burman M, Gendelman O, Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity. *Nature Nanotechnology* 2007; 2: 59–62.
- [6] Cicero JA, Dorgan JR. Physical Properties and Fiber Morphology of Poly(lactic acid) Obtained from Continuous Two-Step Melt Spinning. *Journal of Polymers and the Environment* 2002; 9:1-17.
- [7] Moreno EV, Desarrollo y caracterización de andamios de poli (l-láctida) e hidroxiapatita generados por electrohilado para su potencial aplicación en ingeniería de tejidos óseos. Tesis de Maestría de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de materiales, Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM 2011; 1-186.
- [8] Gómez E, García C, Moreno E, Batina N, Morales-Reyes I, Hinestroza JP, Maciel A, Vera-Graziano R. Characterization of Poly (Lactic Acid) Nanofibers produced By Electrohilado” Libro de resúmenes del XIX International Materials Research Congress. Cancún 2010; 152.
- [9] Ospina-Orajerena A, Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Castillo M. Caracterización estructural y mecánica de membranas de nanofibras de poli (ácido láctico)-colágeno obtenidas mediante la técnica de electrohilado. *Memorias VI Congreso internacional de Materiales, Bogotá DC, Colombia; 2012: 1-5. ISBN 978-958-44-9624-9.*

- [10] Barnes CP, Sell SA, Boland ED, Simpson DG, Bowlin GL. Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds. *Adv. Drug Delivery Reviews* 2007; 59:1413–33.
- [11] Barton A. *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press< Boca raton, 1991, 739 páginas.
- [12] Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Moreno-Rondon EV, Ospina A, Gomez-Pachon EY. Modified polylactide microfiber scaffolds for tissue engineering. XIX International Materials Research Congress. August 14-19, 2011, Cancún Q.R. MRS Online Proceedings Library, 1376: imrc11-1376-s11-09. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2012; 1376.
- [13] Katta P, Alessandro M, Ramsier RD, Chase GG. Continuous electrohilado of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector. *American Chemical Society* 2004; 4: 2215-2218.
- [14] Frenot A, Chronakis L. Polymer nanofibers assembled by electrohilado, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2003; 8: 64–75.
- [15] Nandana B, Subhas C. Electrohilado: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnologies Advances* 2010; 28: 325-347.
- [16] Ramazan A, Bayram YM; Waseem SK; Adebayo A; Humphrey LW. Nanofiber fabrication and characterization for the engineering education. Obtenida el 29 de agosto de 2010, de la página de internet: <http://soar.wichita.edu/handle/10057/3425>
- [17] Laurencin CT, Kumbar SG, Nukavarapu SP, James R, Hogan MV. Recent Patents on Electrospun Biomédical Nanostructures: An Overview. *Recent Patents on Biomédical Engineering* 2007; 1: 68-78.
- [18] Gómez EY, Montiel R, Moreno E, Vera-Graziano R. Diseño de un Equipo de Electrohilado para la Fabricación de Andamios de Nanofibras Para Aplicaciones Biomédicas. *Proceedings en el XVI Congreso Internacional Anual de la SOMIM*, 2010: 1-10. ISBN: 978-607-95309-3-8.
- [19] Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. *Nanotechnology* 2005; 16: 208–213.
- [20] Yoshioka T, Dersch R, Tsuji M, Schaper AK. Orientation analysis of individual electrospun PE nanofibers by transmission electron microscopy. *Polymer* 2010; 51: 2383-89.
- [21] Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* 2008; 49:2387-425.

- [22] Tan E, Lim CT. Physical properties of a single polymeric nanofiber. *Applied Physics Letters* 2004; 84: 1603-1605.
- [23] Christensen RM. *Mechanics of Composite Materials* Edit. Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 1991.
- [24] Ramírez M, Nava-Gómez GG, Sabina FJ, Camacho-Montes H, Guinovart-Díaz R, Rodríguez-Ramos R, Bravo-Castillero J. Enhancement of Young's moduli and auxetic windows in laminates with isotropic constituents. *International Journal of Engineering Science* 2012; 58: 95–114.
- [25] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ* 2001; 9: 63–84.
- [26] Gunatillake PA, Adhikari R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials* 2003; 5: 1-16.
- [27] Madhavan K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 2010; 101: 8493–501.
- [28] Hashin Z, Rosen BW. The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *J. Appl. Mech.* 1964; 31: 223–32.
- [29] Valdiviezo Mijangos OC. Cálculo de propiedades efectivas de rocas, tesis de doctorado del posgrado de Ciencias de la Tierra la facultad de Ciencias, paginas 100 Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM. 2002.
- [30] Parton V.Z y Kudryavtsev BA. *Engineering mechanics of composite structures*, CRC Press, 1993.
- [31] Burrigge R y Keller JB. Poroelastic equations derived from microstructure, *J. Acoust. Soc. Am.* 1981; 70: 11401146.
- [32] Bensoussan A, Lions JL, Papanicolau G. *Asymptotic analysis for periodic structures*. North-Holland Publishing Company. Amsterdam, 1978.
- [33] Sanchez-Palencia E. *Homogenization techniques for composite media*, Springer-Verlag, New York, 1985.
- [34] Bakhalov NM y Panasenko G. *Homohenisation: Averaging processes in periodic médium*, Kluwer academic publishers, Dordrecht, 1989.
- [35] Hollister SJ y Kikuchi N. A comparison of homogenization and standard mechanics analyses for periodic porous composites. *Comp. Mech.* 1992; 10: 73-95.
- [36] Pobedrya BE. *Mechanics of composite materials*, Moscow state university press, Moscu, 1984.

- [37] C. Boutin, Microstructural effects in elastic composites. *Int. J. Solids Structures* 1995; 33: 1023-1051.
- [38] Bravo-Castillero J, Rodríguez-Ramos J, Mechkour H, Otero JA, Cabanas JH, Sixto LM, Guinovart-Díaz R and Sabina FJ. Homogenization and effective properties of periodic thermomagnetoelastic composite. *J. Mech. Mat. Structures* 2009; 4: 819-836.
- [39] Rodríguez-Ramos R, Sabina FJ, Guinovart-Díaz R, Bravo-Castillero J. Closed-form expressions for the effective coefficients of a fiber-reinforced composite with transversely isotropic constituents – I. Elastic and square symmetry. *Mechanics of Materials* 2001; 33: 223-235.
- [40] Hill R. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behavior. *J. Mech. Phys. Solids* 1964; 12: 199–212.
- [41] Shen L, Li J. Effective elastic moduli of composites reinforced by particle or fiber with an inhomogeneous interphase. *Int. J. Solids Structures* 2003; 40:1393–1409.
- [42] Shen L, Li J. Homogenization of a fiber / sphere with an inhomogeneous interphase for the effective elastic moduli of composites. *Proc. R. Soc. London A* 2005; 461:1475-1504.
- [43] Hearle. J. W.S., Sparrow. E. *The use of the scanning Electron Microscope*. Pergamon Press. (1972).

### **3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL**

En este capítulo, se presentan los principales resultados experimentales obtenidos de las pruebas de laboratorio, a través de los cuales, se determinaron los efectos de las condiciones del proceso de electrohilado (velocidad de colección y tratamiento térmico) sobre la morfología, textura superficial y el diámetro de las nanofibras de PLA. Se presenta, cómo se determinaron las características morfológicas de las nanofibras mediante las siguientes técnicas analíticas: espectroscopia de infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Con base en los resultados obtenidos experimentalmente, se logra correlacionar la estructura y la morfología de las nanofibras de PLA con sus propiedades elásticas. Algunos valores obtenidos en esta fase como: el tipo de estructura, el porcentaje de presencia de cada fase, el volumen de cada fase, etc. Son empleados posteriormente para el desarrollo del modelo físico-matemático que busca predecir el comportamiento elástico de las nanofibras de PLA.

#### **3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, FÍSICA, TÉRMICA Y MECÁNICA DE LAS NANOFIBRAS DE PLA.**

A continuación, se presentan los resultados y el análisis de esta caracterización:

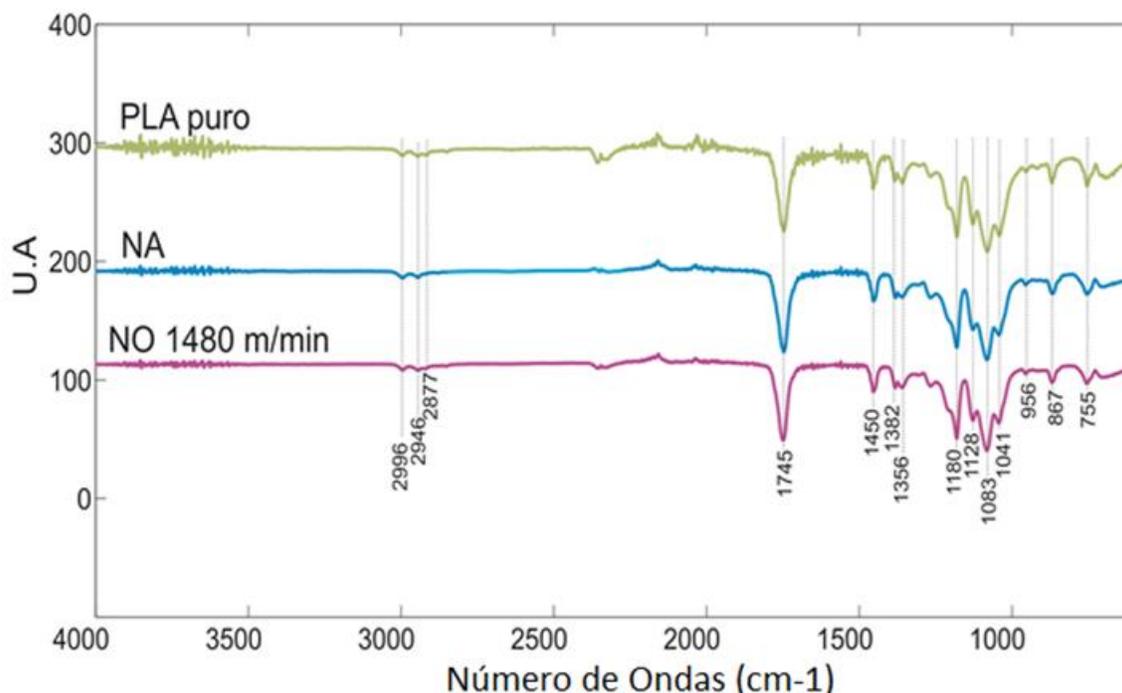
##### **3.1.1 Caracterización química de los andamios por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).**

En la figura 3.1, se muestra la comparación de los espectros de infrarrojo del PLA puro (línea verde), de las nanofibras dispuestas al azar (NA) (línea azul) y de las nanofibras orientadas con una velocidad de 1480 m/min (NO<sub>1480m/min</sub>) (línea morada). Se observa que las posiciones de las vibraciones, que representan los grupos funcionales coinciden entre sí, esto indica claramente que no hay un cambio químico por efecto de la velocidad de colección. La asignación de bandas por grupo funcional se basó en el estudio reportado por Vera et, al., para nanofibras de PLA (tabla 3.1) [7].

**Tabla 3.1** Asignación de señales infrarrojas del PLA puro y de las nanofibras de PLA.

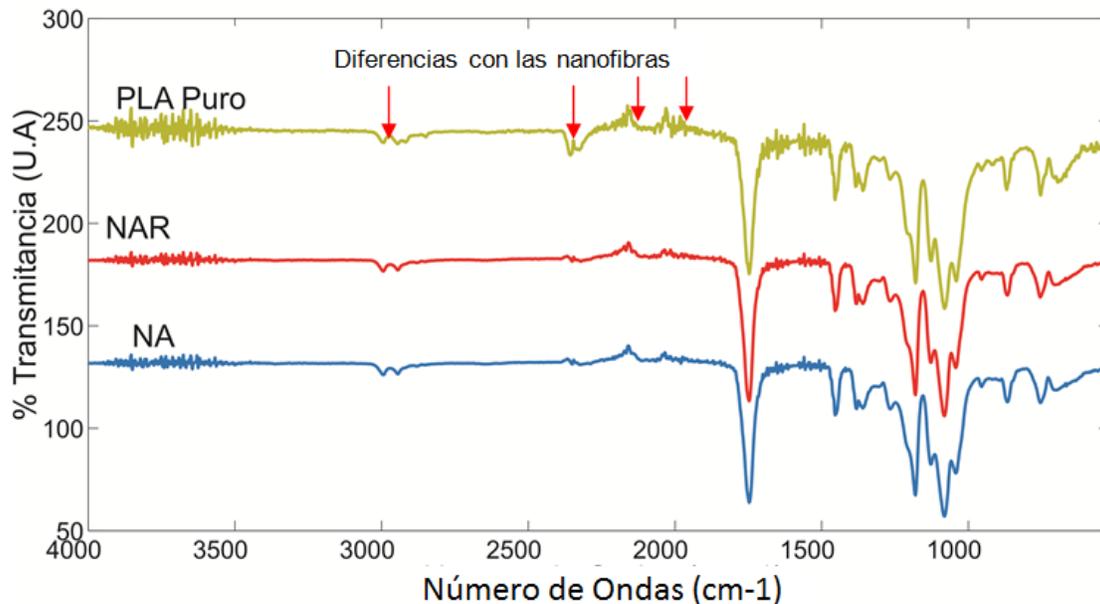
Grupo Funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> (ν <sub>as</sub> )	2946-2996	COC(ν <sub>as</sub> )+ CH <sub>3</sub> (ν <sub>as</sub> )	1181
CH (ν)	2878	CH <sub>3</sub> (ν <sub>as</sub> )	1128
C=O (ν)	1745	C-OH (σ)	1083
CH <sub>3</sub> (δ <sub>as</sub> , δ <sub>s</sub> )	1356-1450	CH <sub>2</sub> (ν)	1041
CH (δ)	1301	CH <sub>3</sub> (ν)+CC (ν)	956
CH (δ)+COC (ν)	1256	C-COO (ν)	867-755

Las vibraciones más representativas son las del grupo carbonilo presente en el PLA para un número de onda de 1745 cm<sup>-1</sup> y las del grupo metilo y metileno entre 2877 – 3100 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Las señales entre un número de onda de 500 y 1000 cm<sup>-1</sup>, son movimientos de flexión de los grupos metilo y metileno.



**Figura 3.1.** Espectro de infrarrojo de PLA puro, nanofibra aleatoria (NA) y nanofibra orientada con velocidad de colección de 1480 m/min (NO<sub>1480m/min</sub>).

En la figura 3.2, se muestra la comparación entre el % de transmitancia (U.A.) del PLA puro y las nanofibras dispuestas al azar y orientadas, y se observa que tienen el mismo patrón de vibraciones, lo que evidencia que no existe un cambio de los grupos funcionales. Sin embargo, para números de onda más altos ( $2910\text{ cm}^{-1}$  y en  $2270\text{ cm}^{-1}$ ) se observa la presencia de picos diferentes entre las curvas, lo que puede deberse a un cambio de morfología en las nanofibras.

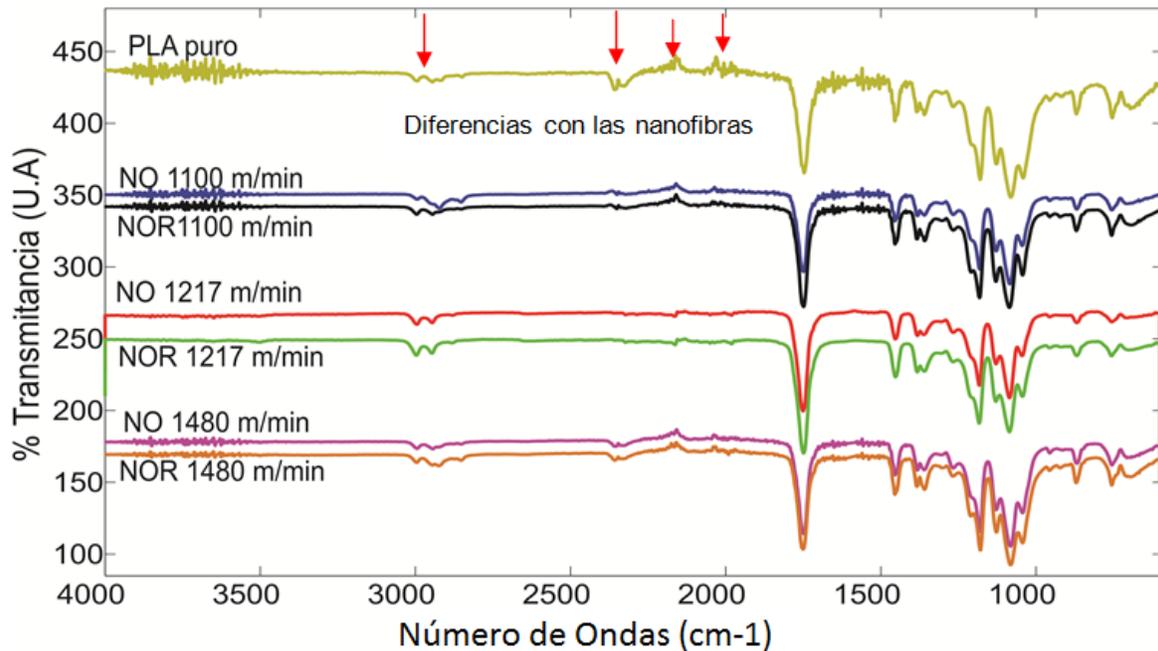


**Figura 3.2.** Comparación entre los espectros de infrarrojo del polímero puro de PLA y las nanofibras dispuestas al azar (NA) y dispuestas al azar recocidas (NAR).

Al analizar los espectros de infrarrojo de las nanofibras orientadas (NO) y el polímero puro de PLA (ver figura 3.3), se observa que los patrones son similares entre sí. A excepción de un ligero corrimiento en las  $\text{NO}_{1100\text{ m/min}}$  en el grupo metilo  $\text{CH}_3(\nu_{as})$ , pero siguen existiendo las mismas vibraciones. En números de onda de  $2357$ ,  $2162$  y  $2027\text{ cm}^{-1}$ , se observa que sus intensidades disminuyen levemente al ir aumentando la velocidad de colección. Por otra parte, al comparar los niveles de transmitancia de las nanofibras orientadas (NO) y las no orientadas con recocido (NOR), no se observan diferencias significativas en las curvas, lo que indica que el tratamiento térmico no afecta la estructura química de las nanofibras.

De las curvas de la figura 3.3, se puede concluir que ni la velocidad de colección, ni el tratamiento térmico de recocido en las nanofibras orientadas, genera algún cambio químico de la estructura polimérica de las nanofibras. Sin embargo, la variación de algunas intensidades podría estar relacionada con algún tipo de

cambio morfológico, que se podría acentúa a mayores velocidades de colección. Para corroborar esto, se tendría que emplear otras técnicas de estudio.

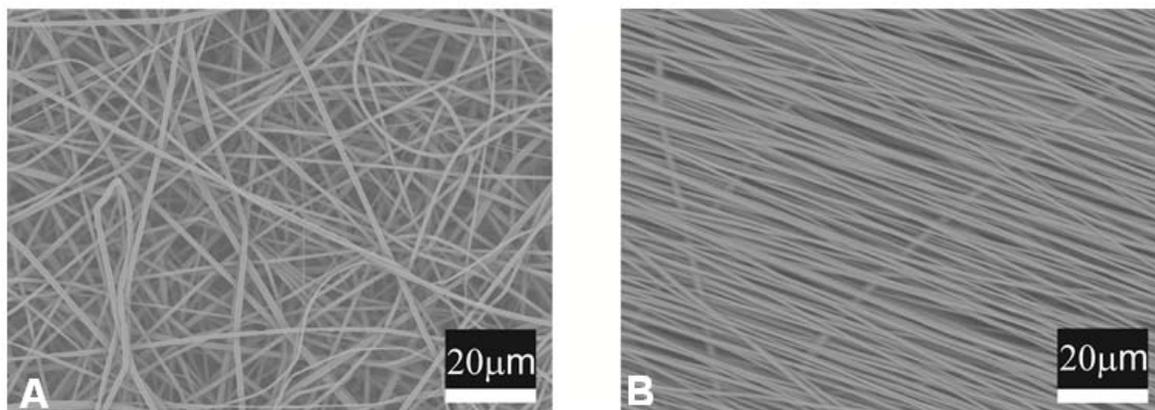


**Figura 3.3.** Comparación entre los espectros de infrarrojo del polímero puro de PLA y las nanofibras orientadas (NO) y no orientadas con tratamiento de recocido (NOR), a diferentes velocidades.

### 3.1.2 Caracterización morfológica de los andamios de nanofibras de PLA por SEM.

Las observaciones sobre las nanofibras por SEM, muestran características generales como diámetros, porosidad y fisuras entre otras. En la figura 3.4 se muestran micrografías observadas por SEM de andamios celulares con nanofibras de PLA dispuestas al azar y orientadas. Se aprecia la orientación y el diámetro de las nanofibras con colector estático (figura 3.4 A) y con el colector rotacional colectada con una velocidad tangencial de 1100 m/min (figura 3.4 B). En estas figuras se observa una marcada orientación de las nanofibras y la disminución del diámetro con el colector rotacional.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de la medición de los diámetros de todos los tipos de andamios celulares estudiados con el software "Image J". Las nanofibras dispuestas al azar (NA) que provienen del colector estático (figura 3.4 A), se presentan sin y con recocido después del electrohilado.



**Figura 3.4.** Micrografía por SEM a 1000X de andamios sin recocido: **A.** Andamio con nanofibras al azar (NA) y **B.** Andamios con nanofibras orientadas a 1100 m/min (NO<sub>1100m/min</sub>).

Las nanofibras dispuestas al azar (NA), mostraron un diámetro promedio de  $992 \pm 26$ nm, estadísticamente igual al obtenido con las nanofibras dispuestas al azar recocidas (NAR) ( $986 \pm 21$ nm), como se aprecia en la tabla 3.2.

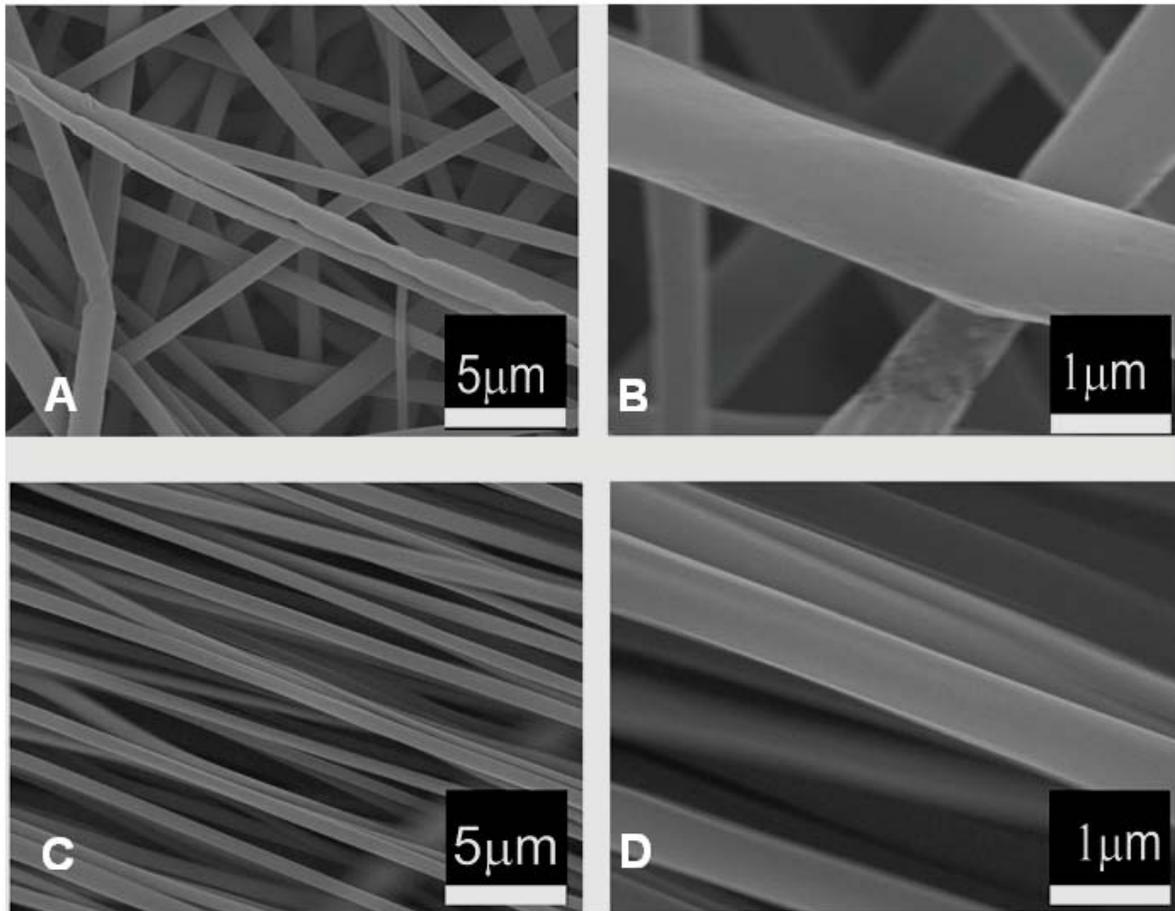
**Tabla 3.2.** Determinación de diámetro y porosidad en las nanofibras de PLA

TIPO DE ANDAMIO	DIÁMETRO PROMEDIO (nm)	POROSIDAD PROMEDIO (%)
NA	992 +/- 257	37.6
NAR	986 +/-211	44.3
NO <sub>1100 m/min</sub>	643 +/-50	32.6
NOR <sub>1100 m/min</sub>	562.884 +/-209.73	30.0
NO <sub>1217 m/min</sub>	747.04 +/-116.81	42.5
NOR <sub>1217 m/min</sub>	525.8 +/-90.44	40.7
NO <sub>1480 m/min</sub>	772 +/- 98	35.8
NOR <sub>1480 m/min</sub>	580+/- 90	34.2

La mayoría de nanofibras (NA) tienen apariencia cilíndrica y su diámetro varía a lo largo del eje longitudinal (figura 3.5 A), su superficie es rugosa y no muestra defectos como bulbos o aplastamiento (figura 3.5 B). Las nanofibras orientadas paralelamente (NO) presentan diámetros homogéneos a lo largo de su longitud (figura 3.5 C), su textura es más uniforme y no se observan defectos aparentes en su superficie (figura 3.5 D).

En las figuras 3.5 C y 3.5 D, se muestra que la mayoría de nanofibras están alineadas a lo largo de la dirección de rotación del colector cilíndrico. Ambos, el diámetro y el grado de alineamiento, fueron medidos por el software Image J. La

desviación promedio del ángulo de alineamiento fue alrededor de  $\pm 3$  grados. Por lo tanto, se puede asumir que las nanofibras están uniaxialmente orientadas (figura 3.5 C).

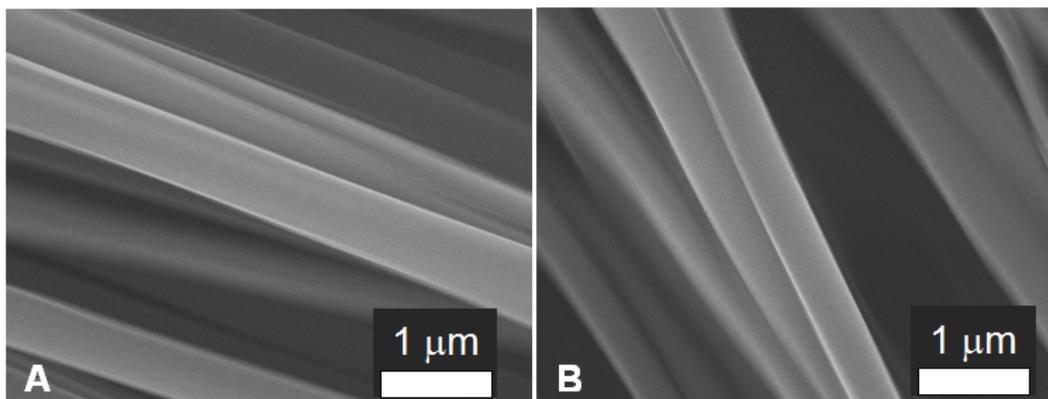


**Figura 3.5.** Micrografías por SEM de andamios con nanofibras al azar sin recocido: A 5000X, B 25000X y de andamios con nanofibras orientadas sin recocido (NO  $_{1100 \text{ m/min}}$ ): C 5000X y D 25000X

Como se aprecia en la tabla 3.2, las nanofibras NO  $_{1100 \text{ m/min}}$  presentan un diámetro de 603 nm (promedio de nanofibras con y sin recocido), mientras las NO  $_{1217 \text{ m/min}}$  presentan un diámetro de 636.42 nm (promedio de nanofibras con y sin recocido) y las NO  $_{1480 \text{ m/min}}$  presentan un diámetro de 676 nm (promedio de nanofibras con y sin recocido). Estos valores sugieren que el promedio de las NO, no presentan cambios de diámetro significativo entre ellas por efecto de la colección y están alrededor del 33% inferior de las encontradas en los andamios con NA, por lo que se concluye que la disminución del diámetro de las NO puede deberse al efecto de la velocidad de colección, que genera mayor estirado durante el proceso de electrohilado y por tanto una disminución del diámetro final.

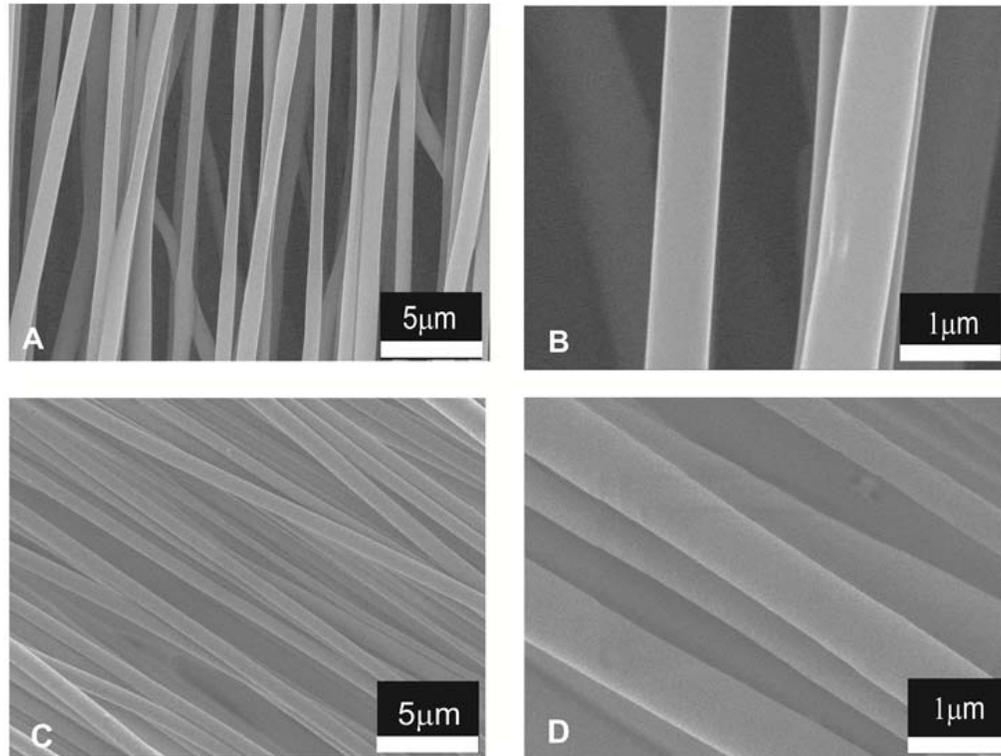
En la tabla 3.2, también se presenta el porcentaje de porosidad calculada por el software Image J, los andamios de NA poseen una porosidad promediada similar (41 %) respecto a los andamios de NO. Los andamios NO<sub>1217m/min</sub> (41%) muestran una porosidad mayor a las NO<sub>1100m/min</sub> (31%) y a las NO<sub>1480m/min</sub> (34.6%). Además, se observa poca variación de la porosidad por efecto del recocido en los andamios NA (aumento del 6.7%), en los andamios con NO<sub>1100 m/min</sub> (disminución del 2.6 %), en los andamios con NO<sub>1217 m/min</sub> (disminución de 1.8%), y en los andamios NO<sub>1480 m/min</sub> (disminución de 1.6%), lo que indica que el recocido no tiene incidencia significativa en el porcentaje de porosidad de las NO.

Según los datos de la tabla 3.2, el recocido no produce una variación significativa del diámetro de las nanofibras dispuestas al azar (NA), pero en las NO<sub>1100 m/min</sub> se logra una disminución del promedio de diámetro de las nanofibras del 12.5%; para las NO<sub>1217 m/min</sub> del 29.6% y para las NO<sub>1480 m/min</sub> del 24.87 %. Esta reducción del diámetro de las nanofibras después del recocido se debe al auto ensamble de las cadenas moleculares en la nanofibra, ya que el tiempo y la temperatura aplicados permiten que las cadenas se organicen mejor para formar cristaliticos más regulares. El aumento del contenido cristalino fue también observado en los resultados de la técnica de DRX, que se muestran más adelante.



**Figura 3.6.** Micrografías por SEM de andamios con nanofibras orientadas a 1100 m/min (NO<sub>1100 m/min</sub>) a 25000 X A). NO<sub>1100 m/min</sub> nanofibras no recocidas y B). Con recocido NOR<sub>1100 m/min</sub>

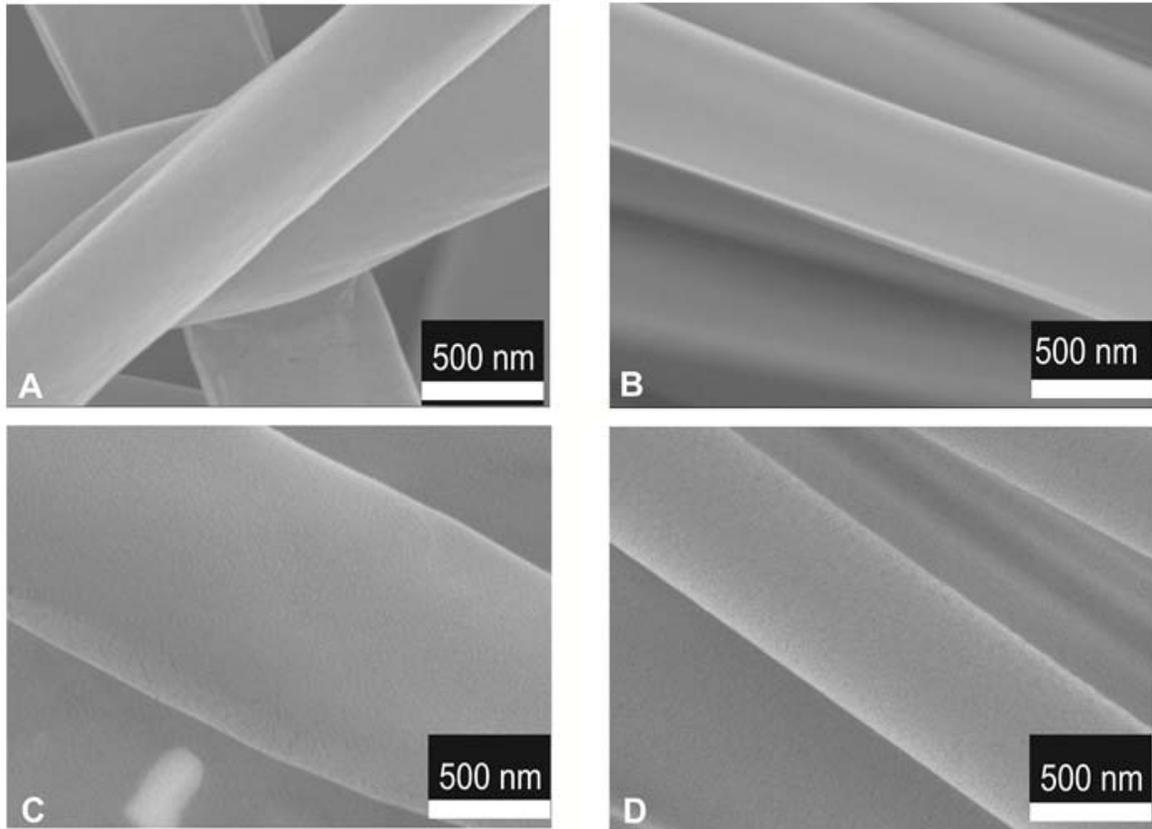
En la figura 3.6, se observa la textura superficial de las NO<sub>1100 m/min</sub>, la cual es una superficie suave y homogénea, similar en todas las NO y que contrasta con la superficie de las (NA). Se concluye que el colector rotacional no sólo orienta las nanofibras, sino que las estira y reduce el diámetro de las nanofibras. Además, hace más regular el diámetro y elimina los defectos en la superficie.



**Figura 3.7.** Micrografías por SEM de andamios con nanofibras orientadas: A) andamios con NO<sub>1217 m/min</sub> a 5000 X, B) andamios de NO<sub>1217 m/min</sub> a 25000X, C) andamios con NO<sub>1480 m/min</sub> a 5000X y andamios con D) NO<sub>1480 m/min</sub> 25000X

En la figura 3.7 se muestra las estructuras de los andamios obtenidos con velocidad de colección de 1217 m/min y 1480 m/min sin recocido. Se observa en los dos casos que las NO<sub>1217 m/min</sub> y NO<sub>1480 m/min</sub> presentan una textura similar a las observadas a NO<sub>1100m/min</sub>, con homogeneidad en sus diámetros y sin evidencia de defecto alguno.

En la figura 3.8, se muestran micrografías de nanofibras sin recocido a 50000 aumentos (50000X), donde se comprueba nuevamente que no presentan defectos notorios como fisuras, poros, bulbos o cambios de diámetros abruptos. Por el contrario, se observa una superficie suave y homogénea. Las observaciones a 70000 aumentos (70000X) no mostraron mayor detalle porque las nanofibras se adelgazaban por la alta energía de los electrones contra su superficie, por ello se optó por realizar pruebas por microscopía de fuerza atómica (AFM) para observar más detalles estructurales y no dañar las nanofibras.



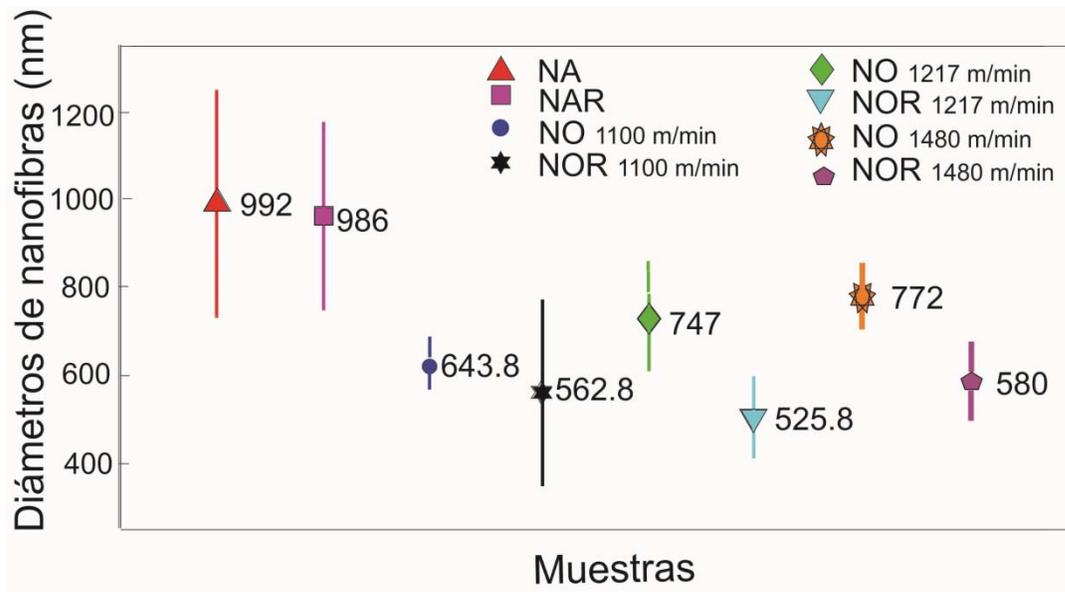
**Figura 3.8.** Micrografías SEM de andamios con nanofibras de PLA A) NA B) NO  $1100 \text{ m/min}$  C) NO  $1217 \text{ m/min}$  D) NO  $1480 \text{ m/min}$

La influencia de la velocidad de colección y el recocido en el diámetro de las nanofibras es representada en la figura 3.9. La NA (cero velocidad de colección) presentó un diámetro y desviación estándar más grande. Los diámetros promedios de NO fueron comparados con los obtenidos por Inai, et al. [8], con NO de PLA con velocidad de colección de  $6 \text{ m/min}$  y  $630 \text{ m/min}$ . Estos tuvieron diámetros promedios de  $890 \pm 190 \text{ nm}$  y  $610 \pm 50 \text{ nm}$  respectivamente.

Es de notar que los parámetros de electrohilado usados por Inai fueron diferentes de los nuestros [8], Sin embargo, a pesar que la combinación de parámetros tales como concentración de polímeros, velocidad de alimentación, conductividad de la solución, velocidad de colección y tipo de colectores usados en sus experimentos, los diámetros de las nanofibras NO obtenidas en este trabajo sin recocido son superiores a los obtenidos por Inai a  $630 \text{ m/min}$ .

En este estudio, las velocidades de colección sobre  $1100 \text{ m/min}$  no influyeron en los diámetros de las nanofibras, debido a que el cambio de las velocidades de colección ( $V_{tan}$ ) hasta  $1480 \text{ m/min}$  fue muy pequeño (del 34%). En contraste Inai,

et al., mostró que de 6 m/min a 630 m/min (un cambio de 10 veces de velocidad) existe un efecto significativo en la reducción del diámetro.



**Figure 3.9.** Efectos de la velocidad de colección y del recocido en el diámetro de los diferentes tipos de nanofibras de PLA [nanofibras al azar (NA), al azar recocidas (NAR), (NO) orientadas y (NOR) orientadas recocidas]

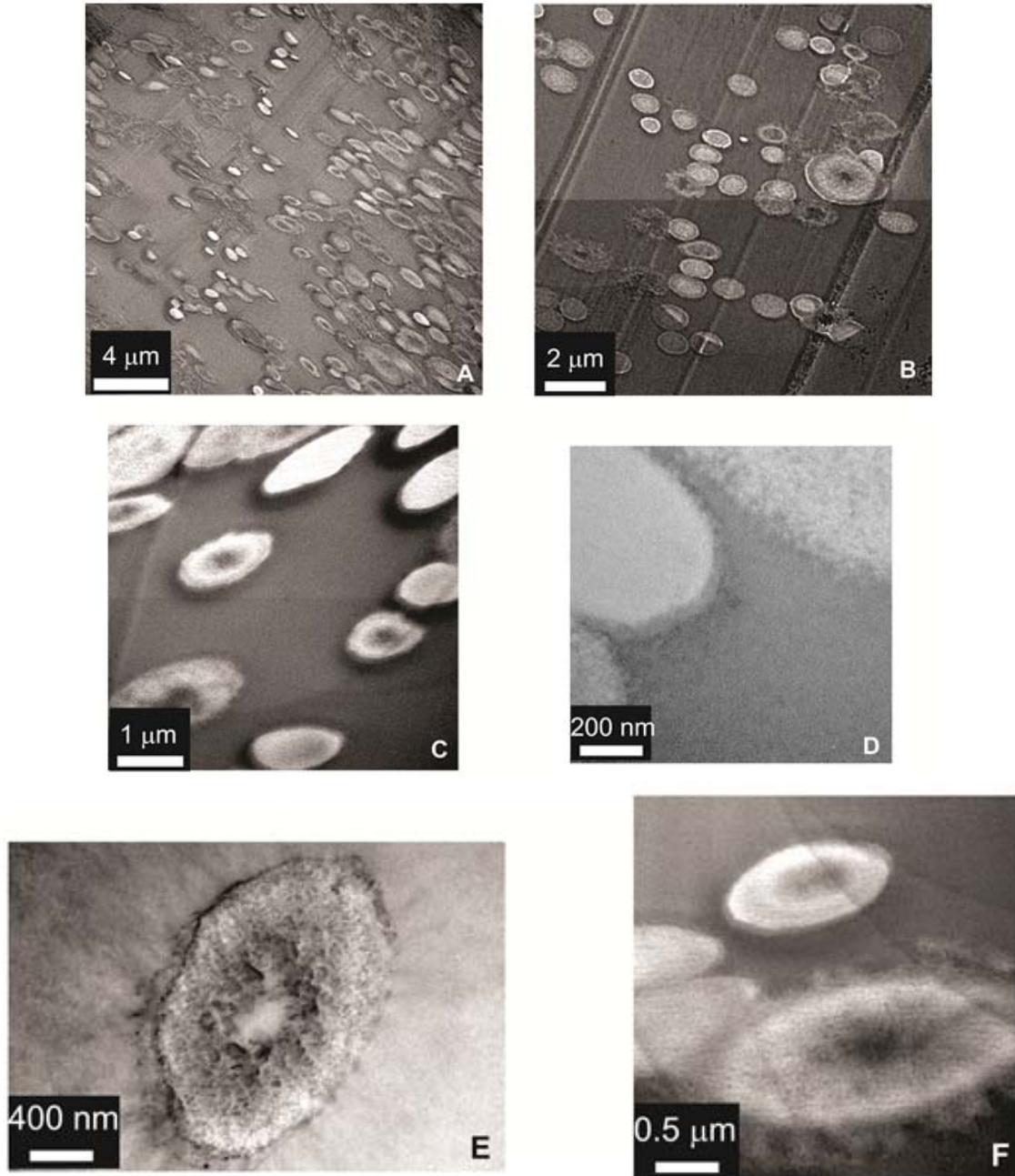
### 3.1.3 Caracterización morfológica de los andamios por TEM

Se realizaron observaciones de las secciones transversales de las nanofibras de PLA, con el objetivo de determinar su estructura interna.

#### ➤ Análisis de nanofibras orientadas sin recocido por TEM

En la figura 3.10, se presentan diferentes imágenes de TEM de la sección transversal de nanofibras orientadas (NO  $_{1100\text{m/min}}$  y NO  $_{1480\text{ m/min}}$ ) sin recocido. Cada micrografía indica que poseen diferentes tamaños de fibras.

Se observa que la mayoría de las nanofibras poseen una estructura con dos partes, un núcleo y una corteza. También se observa en la figura 3.10 A nanofibras homogéneas con una sola estructura definida. En la figura 3.10 C, se observa con mayor nitidez que el núcleo de las nanofibras jerárquicas NO  $_{1100\text{ m/min}}$  son de la misma coloración que la resina, mientras que la corteza es de otro color. La oxidación con Rutenio, muestra contraste entre diferentes fases por anclamiento del Rutenio en los radicales libres del polímero en la corteza.



**Figura 3.10.** Panorámica de nanofibras NO  $_{1100 \text{ m/min}}$  (A, C y E) y de NO  $_{1480 \text{ m/min}}$  (B, D, y F).

Por lo tanto, se logra deducir que la fase central del núcleo debe tener las mismas características de la resina Epon 812, que es amorfa, mientras la corteza de las nanofibras presentaría un tipo de ordenamiento. En la figura 3.10 E, se observa que algunas nanofibras de NO  $_{1100 \text{ m/min}}$  muestran una corteza muy pequeña y en la figura 3.10 F se observan dos nanofibras NO  $_{1480 \text{ m/min}}$  de manera clara con la misma estructura jerárquica y con gran volumen de corteza.

A partir de estas observaciones, se logró deducir que en el proceso de electrohilado en el andamio se forman dos tipos de nanofibras, unas con diámetros grandes, con una estructura jerárquica claramente distinguible y otras pocas con diámetros pequeños, donde la corteza es muy delgada. Posiblemente esto sea un reflejo de que no todas las nanofibras tienen las mismas condiciones de electrohilado, debido a que algunas al momento de adherirse al tambor llegan más rápido que otras, lo que les impide estirarse y adelgazar. Otra causa posible, es que algunas nanofibras son afectadas por el movimiento turbulento del aire producido por la rotación del colector. Lo anterior haría que el proceso de curado posterior sea diferente para cada una de ellas. A continuación, se analiza en detalle estas nanofibras.

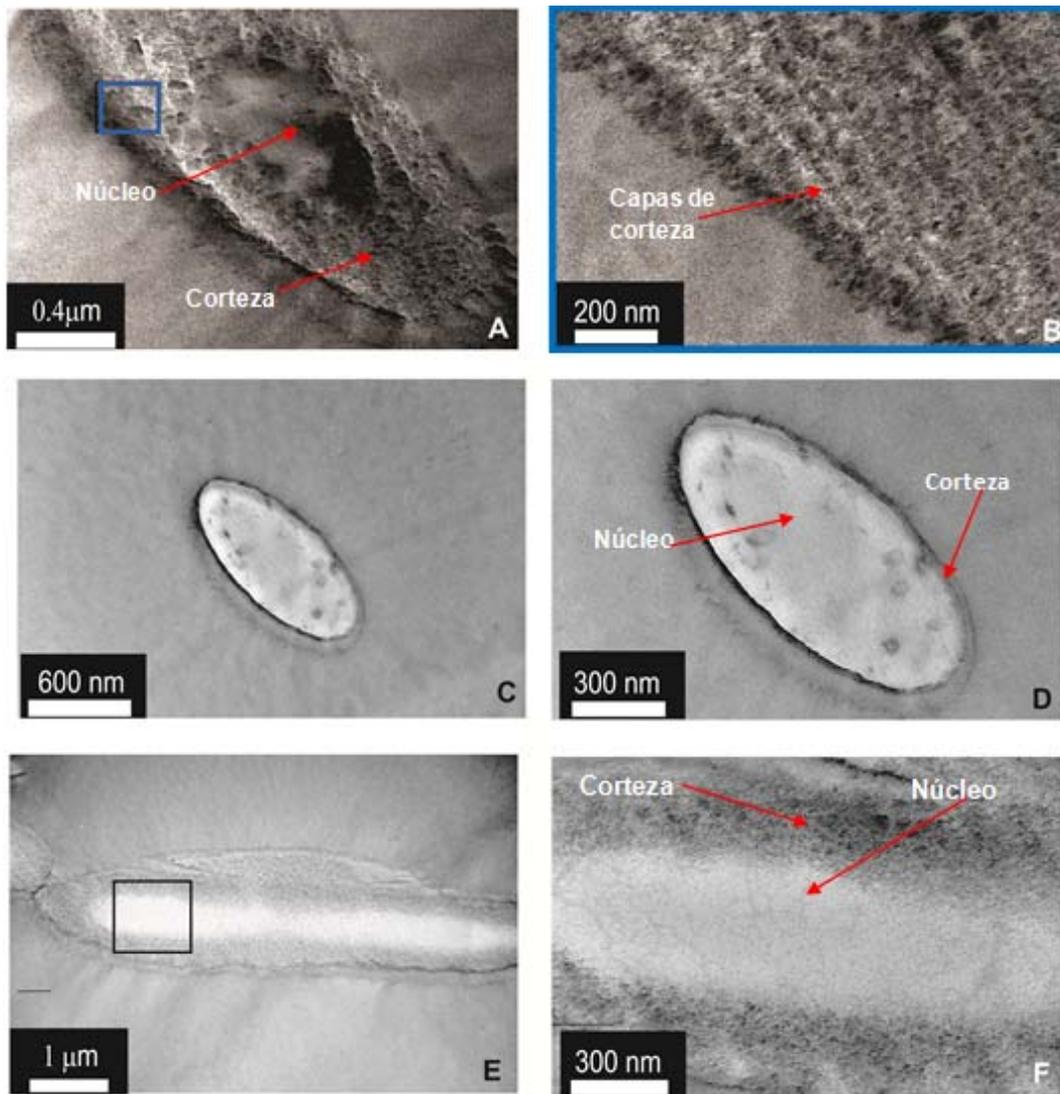
**Tabla 3.3** Medición de las nanofibras de PLA observadas por TEM pertenecientes a un andamio celular.

Tipo de nanofibra	Numero de Nanofibras en la muestra	Radio Interior (nm)	Radio exterior (nm)	Área del núcleo (nm) <sup>2</sup>	Área de corteza (nm) <sup>2</sup>	Área de cada nanofibra (nm) <sup>2</sup>	Área estimado por todas las nanofibras (nm) <sup>2</sup>
Nanofibra pequeña	28	283.5	300.6	2.5 x 10 <sup>5</sup>	3.14 x 10 <sup>4</sup>	2.8 x 10 <sup>5</sup>	78.4 x 10 <sup>5</sup>
Nanofibra grande	72	221.9	495.7	1.55x10 <sup>5</sup>	6.2 x 10 <sup>5</sup>	7.7 x 10 <sup>5</sup>	554.4 x 10 <sup>5</sup>

En las figuras 3.11 se muestran los detalles de ambos tipos de nanofibras NO<sub>1100m/min</sub> (grande y baja cantidad de corteza) que son similares en todas las nanofibras orientadas sin recocido. Gracias al contraste observado entre las estructuras internas es posible medir cada estructura con exactitud. En la tabla 3.3, se muestran las mediciones del radio del núcleo y corteza de cada nanofibra, así como los cálculos de sus respectivas áreas.

En la figura 3.11 A, se observa la presencia de un núcleo amorfo en la fibra, que es similar a la resina epóxica que rodea la nanofibra, también se observa una sección oscura, que sugiere la presencia de fases cristalinas en la coraza (corteza) de la nanofibra. La figura 3.11 B, es un acercamiento de la corteza y se observa la presencia de bandas que sugieren estructuras cristalinas que varían gradualmente (zonas de transición), con dimensiones de alrededor de 100 nm. Estos cambios en la estructura de la corteza se atribuyen a los efectos del estiramiento e inestabilidades de flexión durante la formación de las nanofibras, que afecta la orientación de las cadenas moleculares en la superficie y decrece este efecto hacia el núcleo [3, 5, 9].

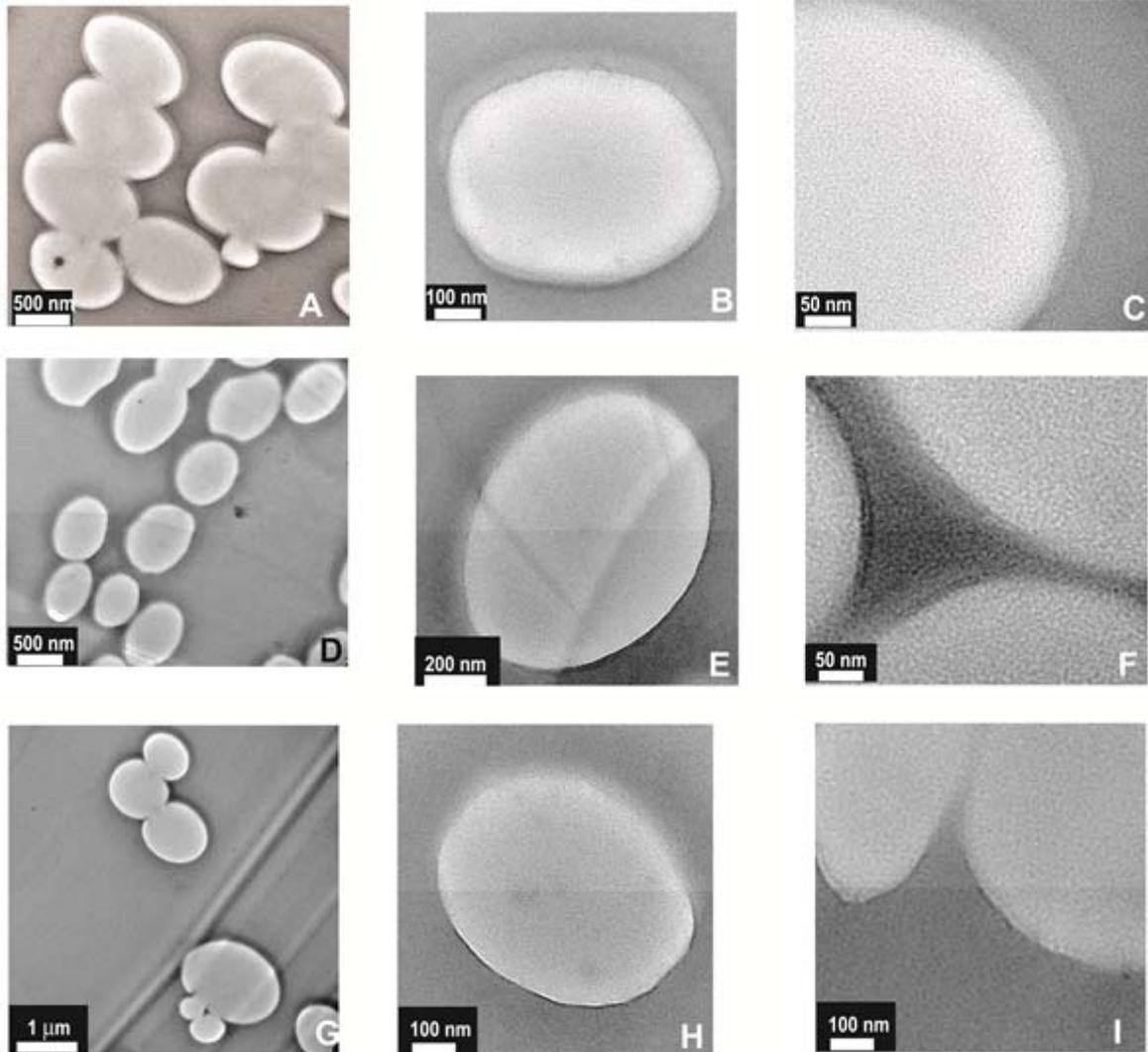
En la figuras 3.11C y D se observa la estructura de nanofibras de menor tamaño, con una proporción de la fase amorfa mucho mayor respecto a la corteza. En la figura 3.11 E, se observa la micrografía de una sección longitudinal de nanofibras grandes. Se confirma la existencia del núcleo amorfo y de zonas cristalinas (elementos oscuros) en su corteza. En la figura 3.11F, se muestra un acercamiento, donde se ve con mayor claridad la presencia del núcleo y la corteza. Se determinó que la corteza es una fase que presenta alguna organización interna, lo que confirma lo reportado en varios trabajos que indican la formación de una estructura supramolecular en las nanofibras [4, 10].



**Figure 3.11.** Observación experimental de la estructura de una nanofibra NO<sub>1100m/min</sub> de PLA A) micrografía de TEM de la sección transversal de una gran nanofibra. B) Acercamiento de una sección de la corteza supramolecular. C) Micrografía de TEM de la sección transversal de una nanofibra pequeña. D) Mayor magnificación de la nanofibra pequeña. E) Sección longitudinal de la nanofibra grande F) Acercamiento de la sección longitudinal

### ➤ Análisis de nanofibras orientadas recocidas por TEM

En la figura 3.12 se muestran imágenes de nanofibras orientadas recocidas. Se observa que las nanofibras para cualquier velocidad de colección y tratamiento de poscurado, poseen una estructura homogénea. Esto se debe a que durante el recocido, las nanofibras tienen la temperatura y el tiempo suficiente para reorganizar sus cadenas poliméricas. La presencia de una delgada capa de corteza, se puede observar claramente en la figura 3.12 (C, F).



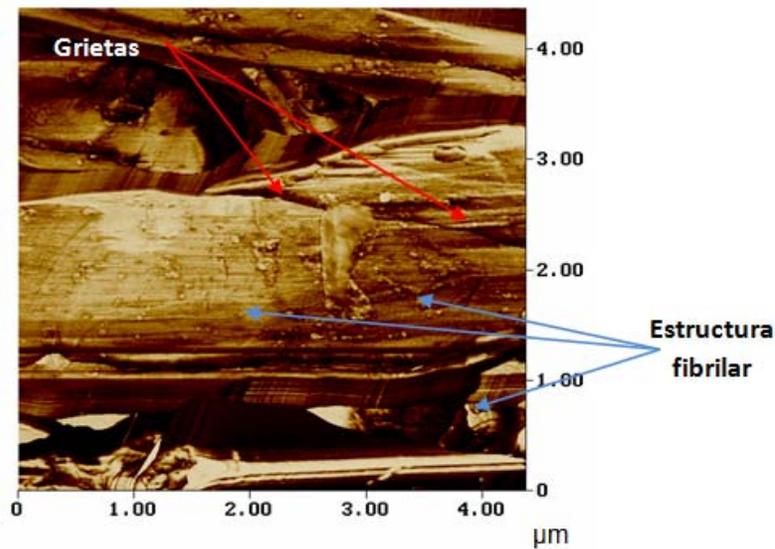
**Figure 3.12.** Observación de la estructura de las nanofibras orientadas recocidas mediante micrografías de TEM a diferentes aumentos. A), B) y C) sección transversal de NO  $_{1100\text{m}/\text{min}}$ . D), E) y F) sección transversal de NO  $_{1217\text{m}/\text{min}}$ . G), H) y I) sección transversal de NO  $_{1480\text{m}/\text{min}}$ .

### 3.1.4 Caracterización morfológica de los andamios por AFM

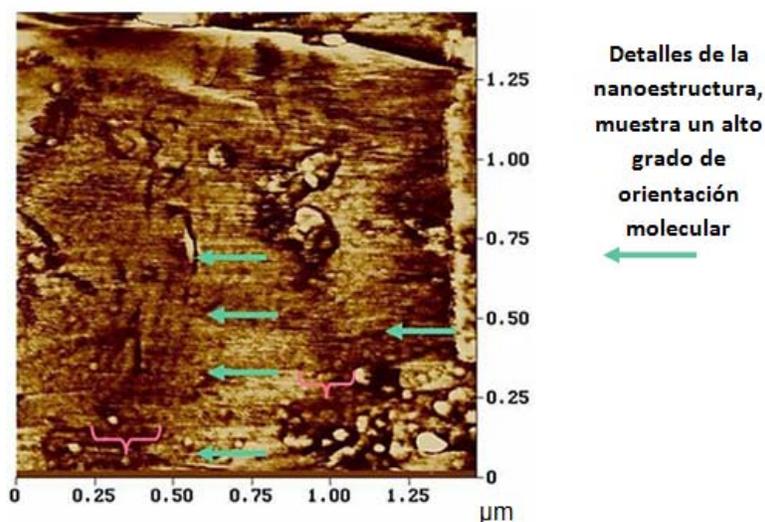
A continuación, se presenta el análisis morfológico superficial de las nanofibras de PLA por AFM, para nanofibras dispuestas al azar (NA) y orientadas (NO).

➤ **Análisis de nanofibras dispuestas al azar por AFM**

En la figura 3.13, se muestra una imagen obtenida por AFM de una nanofibra de 1.4  $\mu\text{m}$  de diámetro en un andamio con fibras dispuestas al azar (NA). Se pueden observar que esta nanofibra presenta morfología heterogénea, variación del diámetro, grietas y una subestructura fibrilar alineada paralelamente a lo largo de la fibra. Se realizó un acercamiento en una región de la fibra por medio de la técnica de AFM llamada imagen de fase, donde se observaron nanopartículas de 23-26 nm diámetro, así como grietas de 151 nm de longitud y ancho de 17 nm y una orientación de estructura fibrilar en la nanofibra (ver anexo 3).

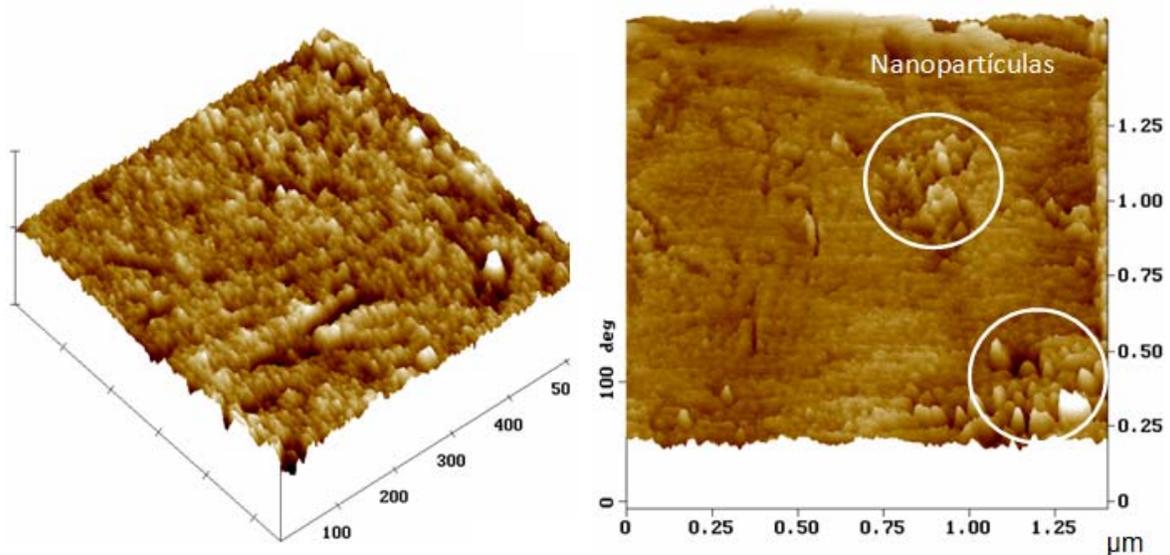


**Figura 3.13.** Superficie de microfibra de PLA por AFM en imagen de fase.



**Figura 3.14.** Análisis por AFM en imagen de fase de la periodicidad de la estructura en las NA de PLA.

En la figura 3.14, también se observa una doble periodicidad, reflejada en la existencia de regiones oscuras y brillantes que podrían corresponder a fases lamelares y amorfas. Las fases duras o interacciones repulsivas se muestran como regiones brillantes en la imagen, en tanto que las fases suaves o interacciones adhesivas se observan como regiones oscuras en la imagen. Esto es porque la punta del AFM deprime o incluso deja una marca en la superficie de la muestra. La punta de AFM penetra más fácilmente las fases blandas.

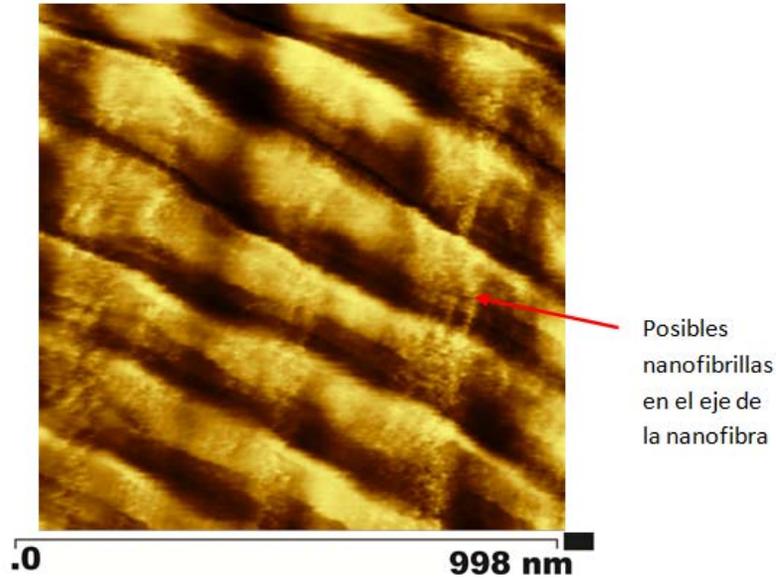


**Figura 3.15.** Imagen 3D por AFM de una nanofibra de PLA en un andamio con NA.

En la figura 3.15, se observa una imagen 3D de la morfología superficial de una nanofibra e PLA, donde se observa las nanopartículas y la orientación de las capas en la superficie.

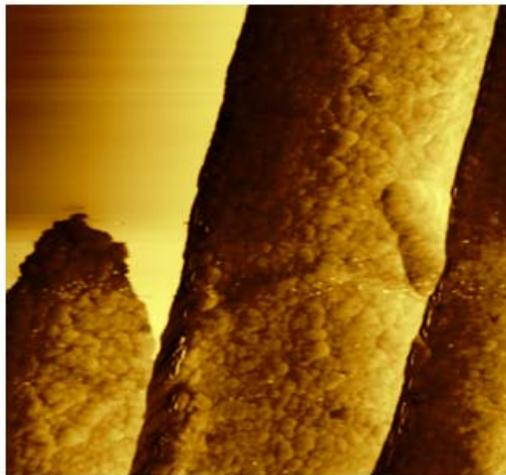
### ➤ **Análisis de nanofibras orientadas (NO) por AFM**

En la figura 3.16, se muestra una nanofibra orientada NO  $_{1217\text{m/min}}$  sin recocido, donde se observan unas regiones oscuras y otras brillantes muy bien contrastadas. Estas regiones corresponden a las fases: amorfa y lamelar, respectivamente. Las dos diferentes fases fueron claramente identificadas por imagen de fase del AFM, al ser capturadas en modo “tapping”. Esto puede deberse a la diferencia en la dureza, densidad u orientación de la capa. Esta morfología fue usada para el diseño del modelo matemático laminar de las nanofibras de PLA.



**Figura 3.16.** Análisis por AFM de la periodicidad de la estructura en las NO<sub>1217 m/min</sub> de PLA, la flecha roja indica la dirección de la nanofibra.

La fracción lamelar  $V_2$  fue medida sobre esta micrografía con el software de análisis de imagen “Imagen J”. El promedio de la fase lamelar fue de 25 nm y de la fase amorfa de 45 nm. Esta estructura lamelar ha sido reportada por otros autores, como Tan et, al. [12].



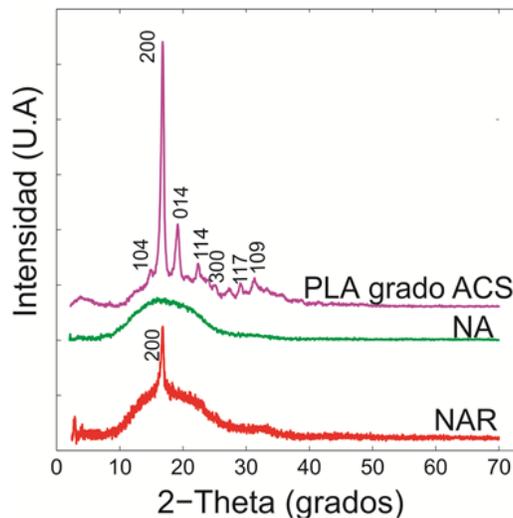
**Figura 3.17** Imagen de fase por AFM de una NOR<sub>1217 m/min</sub> de PLA.

En la figura 3.17, se observa una imagen de fase de una nanofibra recocida NOR<sub>1217 m/min</sub>, donde se aprecian “granos” (posiblemente cristales) en la textura superficial. En el anexo 4, se presentan micrografías por AFM de otras muestras de nanofibras donde se puede apreciar otras nanoestructuras.

### 3.1.5 Caracterización cristalográfica de los andamios y nanofibras de PLA.

Por medio de difracción de rayos-X (DRX), se determinó la existencia de ordenamiento y cristalinidad en las nanofibras de PLA, a partir de la indexación por comparación en el software Diffract Plus 2005. También, se estimó la cristalinidad de las nanofibras con diferentes condiciones de preparación (diferente velocidad de colección y tratamiento de poscurado).

➤ **Análisis de difracción de rayos X sobre andamios de nanofibras dispuestas al azar.**



**Figura 3.18.** DRX de PLA grado ACS-PLA puro (magenta), NA (verde) y NAR (rojo).

Los difractogramas de DRX (figura 3.18) sugieren que el nivel de organización del PLA es dependiente de las condiciones del proceso de preparación. El PLA reactivo grado ACS (materia prima sin tratamiento) usado como referencia, tiene una estructura semicristalina (línea de color magenta en la figura 3.18), con dos picos característicos a  $16.8^\circ$  y  $19.2^\circ$  (ángulos de Bragg), acorde a lo reportado por Inai et al. [8]. Los resultados de indexación con el software “diffract plus 2005”, sugieren que el PLA grado ACS posee una estructura cristalina ortorrómbica (acorde a PDF-2-2006 número de tarjeta 00-054-1917, Diffract Plus 2005), con los siguientes parámetros de red de  $a=10.6$ ,  $b= 6.05$  y  $c= 28.8 \text{ \AA}$  con ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma = 90^\circ$  (la indexación se puede ver en las tablas 3.4 y 3.5).

Las nanofibras dispuestas al azar (NA) tienen una estructura típica amorfa (línea de color verde en la figura 3.18) y no muestran picos cristalinos definidos. La solidificación rápida de las nanofibras durante el proceso de electrohilado evitó que las cadenas solidificaran bajo un orden tridimensional de largo alcance a nivel atómico. Por lo tanto, no hay evidencia por DRX que la cristalización haya ocurrido en las nanofibras. Sin embargo, después que las nanofibras son recocidas a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión (NAR), aparece un

pico a 16.8° (línea de color rojo en la figura 3.18). Este resultado es evidencia de la capacidad de auto ensamble de las cadenas poliméricas a nivel atómico.

**Tabla 3.4.** Resultado de la indexación del PLA en grado ACS

DISTANCIA INTERPLANAR (D) (Å)	ÁNGULO DE BRAGG, (2θ)	INTENSIDAD (CONTADOR)	INTENSIDAD %
5.92127	14.950	338	14.1
5.27423	16.796	2404	100.0
4.623	19.180	750	31.2
3.96187	22.423	394	16.4
3.71702	23.921	244	10.2
3.55217	25.049	197	8.2
3.25361	27.390	164	6.8
3.06380	29.123	215	8.9
2.85267	31.332	263	11.0
2.68985	33.282	173	7.2

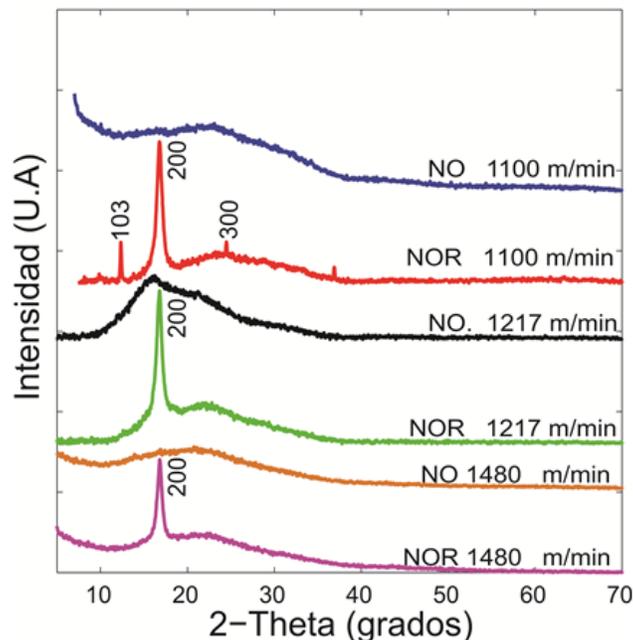
**Tabla 3.5.** Carta cristalográfica del PLA (D-láctida) del PDF-2-2006 número de tarjeta 00-054-1917.

2 theta	Intensidad (%)	h	k	l	Comentarios
8.868	1	1	0	1	Menor que el dado
12.415	5	1	0	3	
14.763	6	0	1	0	
14.763	6	1	0	4	Línea con múltiples índices
16.687	100	2	0	0	Línea más fuerte
16.687	100	1	1	0	Línea más fuerte con múltiples índices
19.105	16	2	0	3	
19.105	16	0	1	4	Línea con múltiples índices
20.784	1	2	0	4	
20.784	1	1	1	4	Línea con múltiples índices
22.382	6	2	1	0	
24.056	1	2	1	3	
25.080	1	1	1	6	
25.080	1	3	0	0	Línea con múltiples índices
27.453	2	2	0	7	
27.453	2	1	1	7	Línea con múltiples índices
29.097	2	2	1	6	
29.097	2	1	0	9	Línea con múltiples índices
31.450	2	3	0	6	

Líneas azules y rojas muy cercanas al dato obtenido experimentalmente.

➤ **Análisis de difracción de rayos X sobre andamos de nanofibras orientadas paralelamente.**

La figura 3.19 muestra los resultados de DRX de nanofibras orientadas (NO). No se observa evidencia de cristalinidad en NO<sub>1100 m/min</sub>, NO<sub>1217 m/min</sub> and NO<sub>1480 m/min</sub> (líneas de color azul, negro y café). Sin embargo, el recocido promueve una cristalización extensiva de las cadenas poliméricas como es observa en las líneas de color rojo, verde y magenta, donde en las tres curvas se observa un pico a 16.8°, que coincide con el observado con el PLA grado ACS. Estos resultados son similares a los reportados por Inai et al. [8]. Los datos extraídos de los difractogramas de las NOR<sub>1100 m/min</sub>, NOR<sub>1217 m/min</sub> y NOR<sub>1480 m/min</sub> se aprecian en la tabla 3.6, 3.7 y 3.8.



**Figura 3.19.** DRX de NO<sub>1100 m/min</sub> de PLA antes (azul) y después del recocido NOR<sub>1100 m/min</sub> (rojo); NO<sub>1217 m/min</sub> antes (negra) y después del recocido NOR<sub>1217 m/min</sub> (verde), y NO<sub>1217 m/min</sub> antes (café) y después del recocido NOR<sub>1217 m/min</sub> (magenta)

**Tabla 3.6.** Datos adicionales del difractograma de NOR<sub>1100 m/min</sub>.

DISTANCIA INTERPLANAR D (Å)	ÁNGULO DE BRAGG (2θ)	INTENSIDAD (CONTADOR)	INTENSIDAD RELATIVA %
7.48498	11.814	714	55.1
5.44575	16.263	1295	100
3.71182	23.955	594	45.9
2.46905	36.357	312	24.1

**Tabla 3.7.** Datos adicionales del difractograma de NOR  $_{1217}$  m/min.

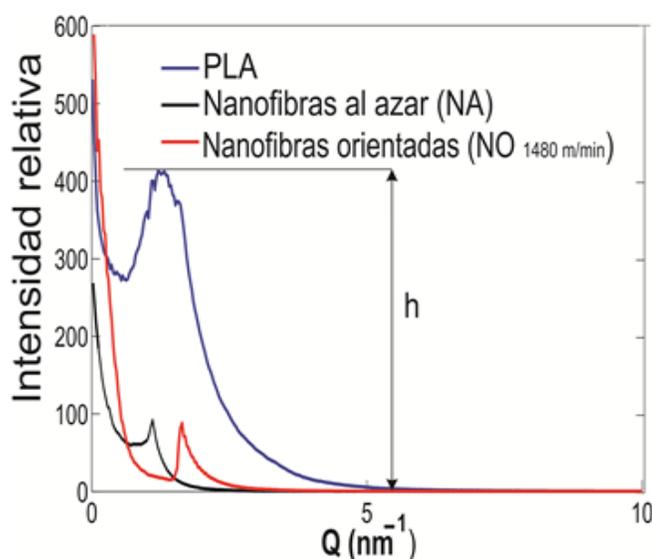
DISTANCIA INTERPLANAR D (Å)	ÁNGULO DE BRAGG ( $2\theta$ )	INTENSIDAD (CONTADOR)	INTENSIDAD RELATIVA %
5.27631	16.789	952	100

**Tabla 3.8.** Datos adicionales del difractograma de NOR  $_{1480}$  m/min.

DISTANCIA INTERPLANAR D (Å)	ÁNGULO DE BRAGG ( $2\theta$ )	INTENSIDAD (CONTADOR)	INTENSIDAD RELATIVA %
5.26747	16.818	732	100

De acuerdo a estos resultados, la rápida velocidad de solidificación (reportada en aproximadamente 5 ms [8]), tiende a inhibir la cristalización extensiva del polímero y el recocido promueve el auto-ensamble de las cadenas poliméricas.

➤ **Análisis de SAXS sobre las nanofibras de PLA**



**Figura 3.20.** Espectros del PLA grado ACS, nanofibras al azar y nanofibras orientadas a 1480 m/min.

En la figura 3.20 se muestran los espectros obtenidos por SAXS del PLA grado ACS (puro), de los andamios de nanofibras al azar y de nanofibras orientadas (NO  $_{1480}$  m/min). Se observa que el material sufre cambios de morfología interna del PLA grado ACS, cuando son electrohiladas a nanofibras dispuestas al azar y se intensifica cuando son orientadas. Con esta curva de la figura 3.20 se puede obtener la distancia entre bloques cristalinos y el tamaño de los cristales del polímero en el material. Se grafica las intensidades relativas en función del vector de dispersión (Q). A partir de la ecuación de dispersión 3.1, se calcula el valor del ángulo ( $\theta$ ) donde se generó la difracción, obteniendo Q de la figura y con una

longitud de onda de rayos X incidente de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Las ecuaciones que se usaron se basan en el trabajo de Parmar et al. [15]

$$Q = \frac{4*\pi}{\lambda} \text{Sen}o\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.1)$$

Se calculó la distancia entre bloques a partir de la ecuación 3.2.

$$d = \frac{\lambda}{2*\text{sen}o\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.2)$$

Para el cálculo del tamaño del cristal, se usa la ecuación 3.4.

$$B = \frac{K\lambda}{S*\text{cos}(\theta)} \quad (3.3)$$

$$S = \frac{K\lambda}{B*\text{cos}(\theta)} \quad (3.4)$$

Donde K es considerado como una constante igual a 0.94, S es el tamaño del cristal y B es el ancho de la línea a media altura máxima.

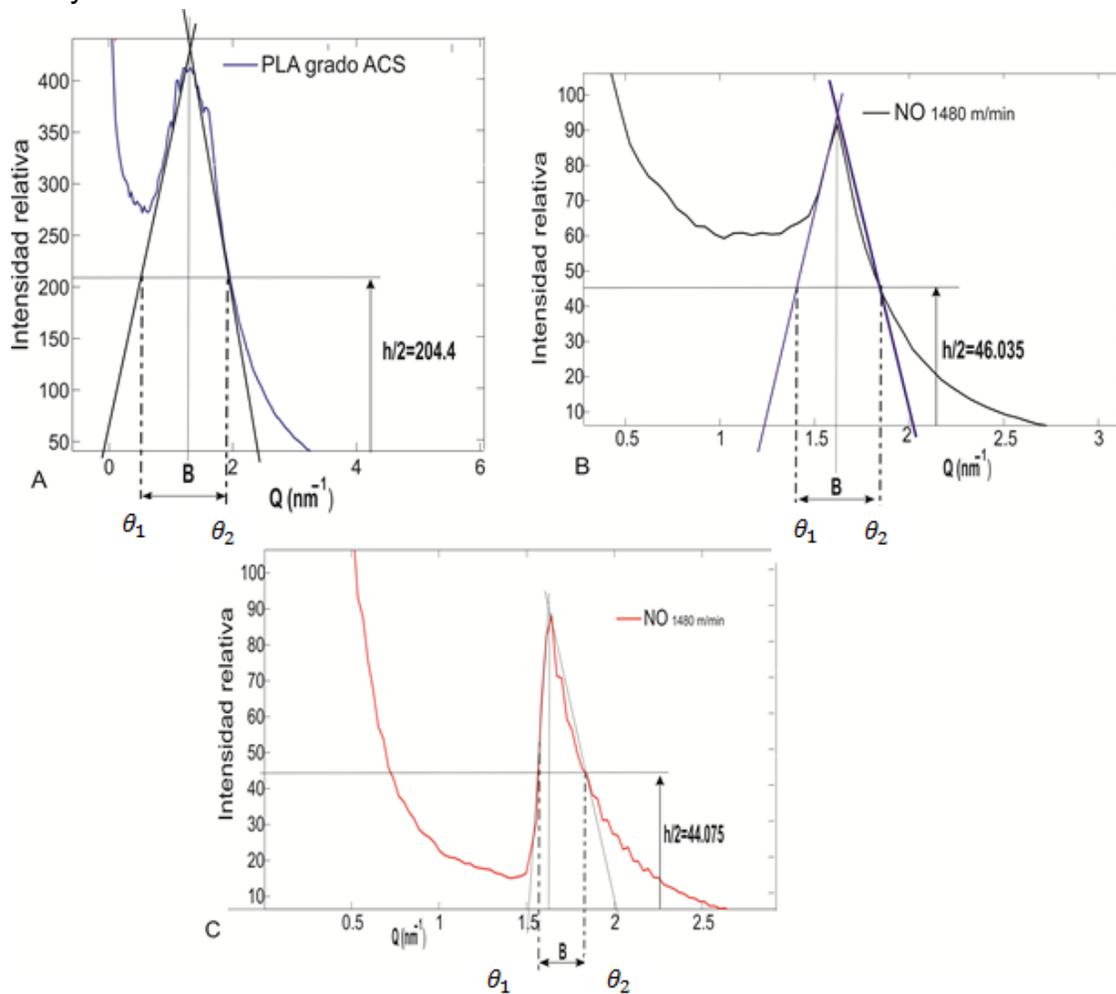


Figura 3.21. Geometrías para el cálculo de B y el cálculo del tamaño del cristal A.

Como en el caso actual los picos de dispersión no son simétricos, se debe proyectar líneas tangentes a las curvas y su corte con Q, determinan  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , donde  $B = \theta_2 - \theta_1$  (expresado en radianes). En la figura 3.21, se observan las líneas que resumen este procedimiento, aplicado a las 3 dispersiones.

En la tabla 3.9 se resumen los valores para cada material probado por SAXS. Los resultados indican que el proceso de electrohilado aumenta hasta 4 veces el tamaño de los cristales, desde el PLA en grado ASC hasta las nanofibras orientadas. Por otro lado, la nanofibra se aumenta 5 veces el tamaño de cristal, cuando está orientada. Esta es una razón de porque no es detectable en DRX, porque siendo tan grande el tamaño de estos cristales no se pueden difractar los rayos X en las nanofibras. Por otro lado, se observa que el electrohilado disminuye la distancia entre bloques cristalinos y al orientar la nanofibra se disminuye más. La presencia de cristales grandes con menos distancia entre ellos indica una orientación de las nanofibras en su estructura interna.

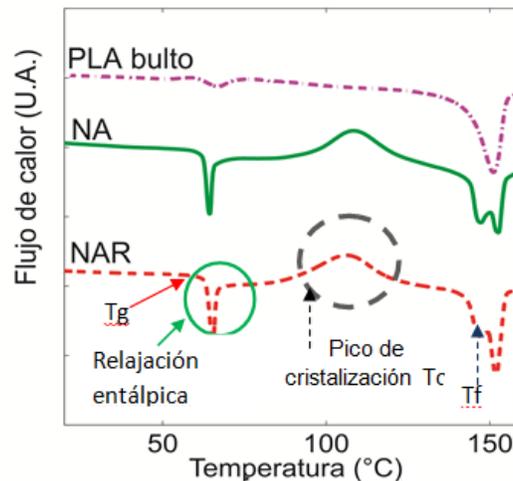
**Tabla 3.9.** Valores cristalográficos de las nanofibras obtenidas por SAXS

TIPO DE ANDAMIO	Q (NM <sup>-1</sup> )	ÁNGULO (θ)	d-DISTANCIA ENTRE BLOQUES CRYSTALINOS (nm)	B= (θ <sub>2</sub> - θ <sub>1</sub> ) Rad	S-TAMAÑO DE CRISTAL (nm)
PLA puro	1.264	0.0310	4.971	0.00124	11.66
NA	1.62	0.03972	3.879	3.167e-004	45.74
NO 1480 m/min	1.642	0.0403	3.827	2.654e-004	54.59

### 3.1.6 Análisis térmico de las nanofibras poliméricas.

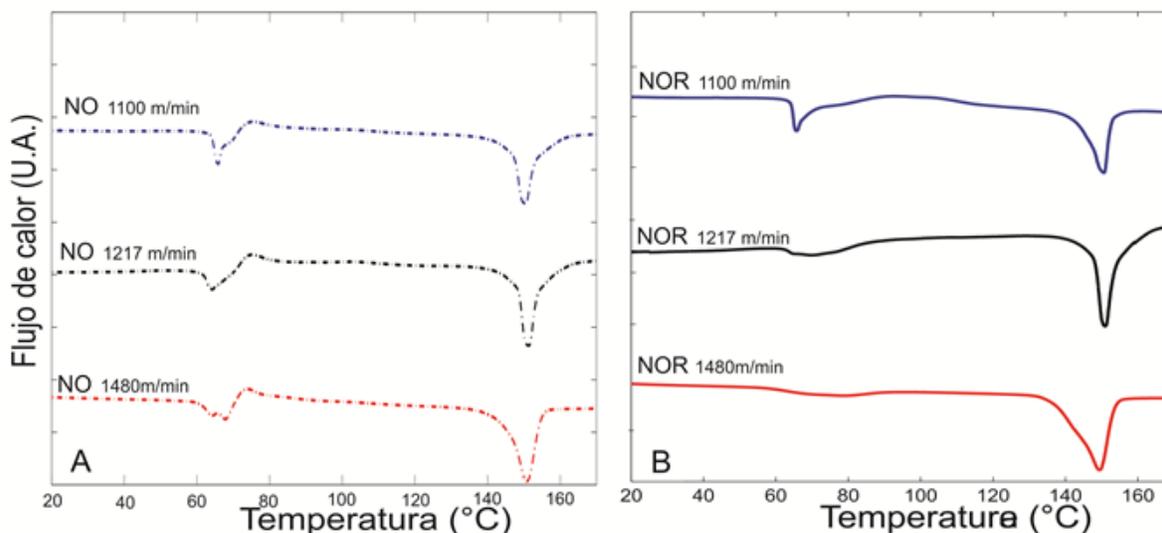
A continuación, se muestran los resultados y los análisis de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

#### ➤ Análisis de DSC sobre las nanofibras de PLA



**Figura 3.22.** DSC de PLA grado ACS y nanofibras al azar (NA) y recocidas (NAR)

Las transiciones térmicas de las nanofibras electrohiladas son mostradas en las figuras 3.22 y 3.23. Se observa que las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_f$ ) son similares en todos los casos de nanofibras de PLA ( $T_g \approx 61-64^\circ\text{C}$  y  $T_f \approx 141-147^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) si es afectada por la velocidad de colección.



**Figura 3.23.** DSC de nanofibras orientadas: NO 1100 m/min, NO 1217 m/min, NO 1480 m/min y recocidas: NOR 1100 m/min, NOR 1217 m/min y NOR 1480 m/min

La figura 3.22 corresponde a las muestras de PLA, nanofibras al azar (NA) y nanofibras al azar recocidas (NAR). En este caso las muestras de NA y NAR mostraron la presencia de una relajación entálpica (pico endotérmico) debido a la rápida velocidad de solidificación durante el electrohilado. Esta relajación entálpica ocurre a una temperatura alrededor de  $65^\circ\text{C}$ . Como se esperaba, el grado de desorden molecular de las cadenas reflejado por la relajación entálpica, es alta en NA en comparación con NAR y PLA grado ACS, que muestran valores de entalpía de  $6.3 \text{ J/g}$ ,  $5.8 \text{ J/g}$  y  $2.4 \text{ J/g}$ , respectivamente.

En la figura 3.22 puede observarse que las curvas para NA y NAR muestran picos exotérmicos entre  $106-108^\circ\text{C}$ , en tanto que el PLA grado ACS no los muestra. Estos picos, con entalpías de  $19.4$  y  $23.1 \text{ J/g}$  respectivamente, corresponden a la cristalización del polímero ( $T_c$ ). La energía liberada durante la cristalización es ligeramente alta en NAR, por los efectos del recocido que se realizó a temperatura inferior a la de cristalización ( $20^\circ\text{C}$  debajo de la  $T_c$ ). La temperatura de fusión se encuentra en ambos casos, entre  $143-148^\circ\text{C}$ . Nuevamente el pico de fusión de NAR es más intenso que en NA con entalpías de  $25.67$  y  $21.20 \text{ J/g}$ , respectivamente, indicando una fracción cristalina más grande en las nanofibras

de NAR. En la tabla 3.10 se resumen los valores de la entalpía de cristalización, de fusión y el cálculo del porcentaje de cristalinidad.

Los dobles picos de fusión en NA podrían deberse a la coexistencia de dos fases en las nanofibras, debido al estiramiento y a la solidificación rápida durante el proceso del electrohilado, que transforma algunos cristales  $\alpha$  en forma  $\beta$  [13].

Los termogramas de nanofibras NO (figura 3.21 A) y NOR (figura 3.23 B) también muestran picos de relajación entálpica alrededor de los 65°C, con una entalpía de 5.8 J/g para NO<sub>1100 m/min</sub>, NO<sub>1217 m/min</sub> y NO<sub>1480 m/min</sub>. Este valor fue similar al observado en NA. Después del recocido, las entalpias de relajación entálpica fueron similares y ligeramente más pequeñas que en NAR, con un valor de 5.8 para NAR, 5.8 para NOR<sub>1100 m/min</sub>, 3.6 J/g para NOR<sub>1217 m/min</sub> y 3.81 J/g para NOR<sub>1480 m/min</sub>. Esta tendencia (figura 3.23 B) también confirma que la combinación de parámetros de velocidad de colección y tratamiento de recocido mejoran la organización interna de las nanofibras poliméricas.

Las nanofibras (NO) mostraron picos de cristalización: en el caso de NO<sub>1100 m/min</sub> fue encontrado a 75.4°C, con una entalpía de 3.9 J/g; en NO<sub>1217 m/min</sub> fue en 74.8°C, con una entalpía de 4.6 J/g y en NO<sub>1480 m/min</sub> fue en 73.2°C, con una entalpía de 4.1 J/g. Al aumentar la velocidad de colección, disminuye la temperatura de cristalización y la energía necesaria para cristalizar (figura 3.23 A). La orientación de las nanofibras por los efectos del colector rotacional induce un cambio significativo en la cristalización respecto a las nanofibras NAR: una reducción alrededor de 30°C en la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y entalpía de cristalización pequeña, respecto a NAR. Esto implica que NO requiere menos energía para alcanzar el estado cristalino.

Las nanofibras NOR<sub>1100m/min</sub> muestran una temperatura de cristalización de 92.6°C con una entalpía de 1.5 J/g, mientras NOR<sub>1217 m/min</sub> y NOR<sub>1480 m/min</sub> no muestran ningún pico de cristalización (ver figura 3.23 B). Esto muestra que NOR alcanzó el máximo valor de cristalinidad después del recocido. Los datos obtenidos indican que el recocido tiene un alto efecto sobre la temperatura de cristalización y en la estructura cristalina de las nanofibras de PLA.

La temperatura de fusión ( $T_f$ ) de NO y NOR fueron 146 y 148°C, respectivamente. Los valores de la entalpía de NO<sub>1100 m/min</sub> (28.63 J/g), NO<sub>1217 m/min</sub> (31.93 J/g) y NO<sub>1480 m/min</sub> (29.43 J/g) (figura 3.23 A) son más grandes respecto a los observados en NAR (25.67 J/g) y NA (21.20 J/g) (figura 3.22), indicando que NO y NOR son más cristalinas debido a la orientación de las cadenas poliméricas a lo largo de las nanofibras.

En el caso de NOR, la entalpía de fusión fue mayor para las nanofibras colectadas a 1100, 1217 y 1480 m/min, en ese mismo orden. Con entalpías de 19.39, 29.84 y 29.89 J/g, respectivamente. Estos valores indican que a mayor velocidad de colección es mejor la formación de cristales. Los resultados del comportamiento de cristalización, junto con el análisis de DRX confirman la existencia de una estructura amorfa-cristalina en las muestras, como se observa en la figura 3.23 B.

En las figuras 3.18 y 3.19, no se aprecia cristalización en las nanofibras sin recocido. Sin embargo, el DSC revela un pico de cristalización en el mismo tipo de muestras. La técnica DSC es mejor que la de DRX para detectar pequeños cristales poliméricos en las nanofibras. Además, DSC es una técnica muy sensible para detectar cambios de entalpía incluyendo la cristalización. Durante los experimentos de DSC, el proceso de calentamiento induce la formación de grandes cristales en las cadenas poliméricas orientadas por electrohilado, antes del punto de fusión.

**Tabla 3.10.** Grado de cristalinidad de las nanofibras electrohiladas.

TIPO DE ANDAMIO	$\Delta H_f$	$\Delta H_c$	Cristalinidad considerando la cristalización $x_{bc} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0}$	Cristalinidad después de la cristalización $x_{ac} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$
PLA grado ACS	28.60	N.E	30.75	30.75
NA	21.20	19.43	1.90	22.8
NAR	25.67	23.13	2.73	27.60
NO <sub>1100 m/min</sub>	28.63	3.947	26.54	30.78
NOR <sub>1100 m/min</sub>	19.39	7.69	12.58	20.9
NO <sub>1217 m/min</sub>	31.93	4.604	29.38	29.38
NOR <sub>1217 m/min</sub>	29.84	N.E	32.09	32.09
NO <sub>1480 m/min</sub>	29.43	4.109	27.22	31.64
NOR <sub>1480 m/min</sub>	29.89	N.E	32.14	32.14

En la tabla 3.10, se muestra el comportamiento del grado de cristalinidad de las nanofibras en función de los tratamientos aplicados. Donde  $\Delta H_f$  es el calor de fusión,  $\Delta H_c$  es el calor de cristalización y  $\Delta H_f^0$  es el calor de fusión para el PLA 100% cristalino que es igual a 93 J/g [14]. Estos datos confirman que la velocidad de colección y el recocido aumentan el grado de cristalización. Obteniéndose el mayor grado de cristalización con la velocidad de 1480 m/min y aumenta ligeramente con el recocido. Se puede incluso observar que con los tratamientos

NO<sub>1100</sub> m/min, NOR<sub>1217</sub> m/min, NO<sub>1480</sub> m/min y NOR<sub>1480</sub> m/min, se llega a superar al cristalinidad del PLA grado ACS.

### 3.1.7 Caracterización mecánica de los andamios de nanofibras de PLA por ensayos de tracción.

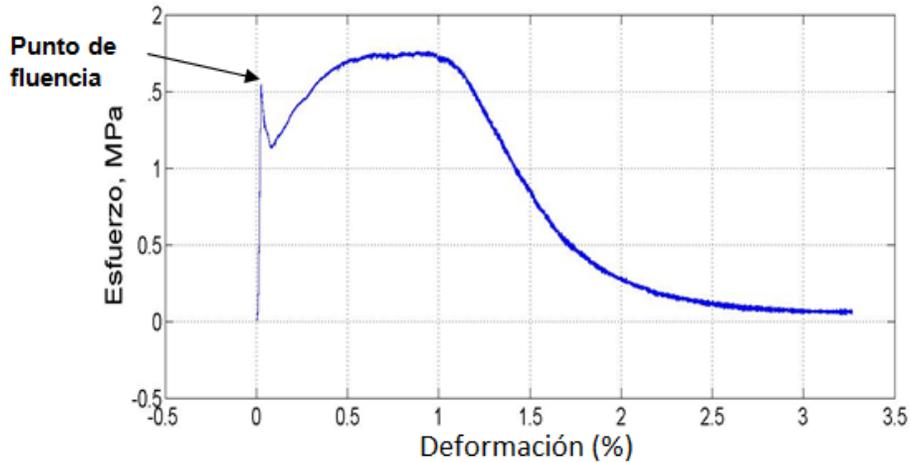


Figura 3.24. Comportamiento mecánico de las nanofibras dispuestas al azar.

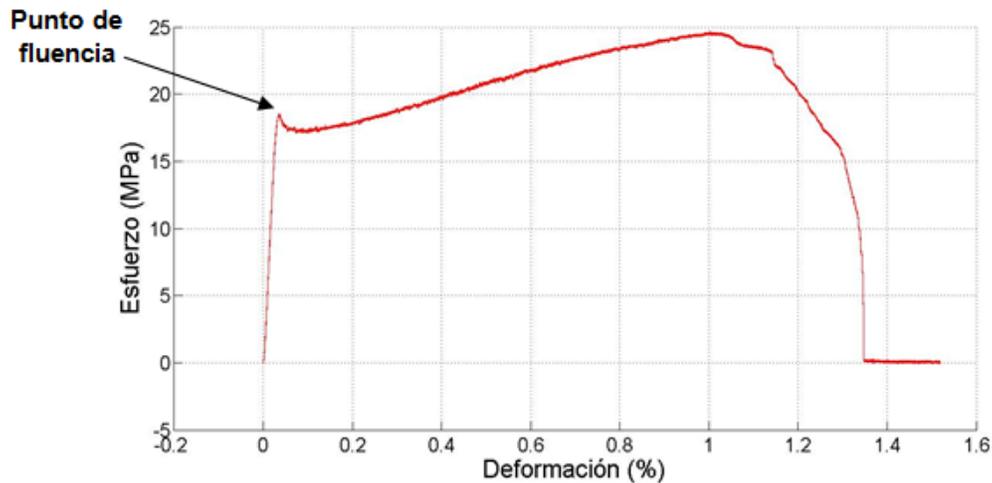


Figura 3.25. Comportamiento mecánico de las nanofibras orientadas NO<sub>1100</sub>m/min.

En las figuras 3.24 y 3.25, se puede apreciar la diferencia del comportamiento mecánico de los andamios con nanofibras dispuestas al azar y alineadas. En las nanofibras al azar, se presenta un pico bastante pronunciado después del punto de “fluencia” de la red en comparación con las nanofibras alineadas. Este punto que se ha llamado de “fluencia” refleja la rotura masiva de las nanofibras que se alinearon en la dirección de la carga para ambos tipos de andamios. Sin embargo, las nanofibras dispuestas al azar presentan una menor probabilidad de tener

nanofibras alineadas en el andamio inicial, por ello la prominencia del pico en las nanofibras dispuestas al azar (NA) luego del punto de fluencia. Las nanofibras que quedan se alinean para soportar la carga nuevamente, mientras que en el caso de nanofibras orientadas (NO) existen más nanofibras alineadas cuando sucede la rotura de las primeras.

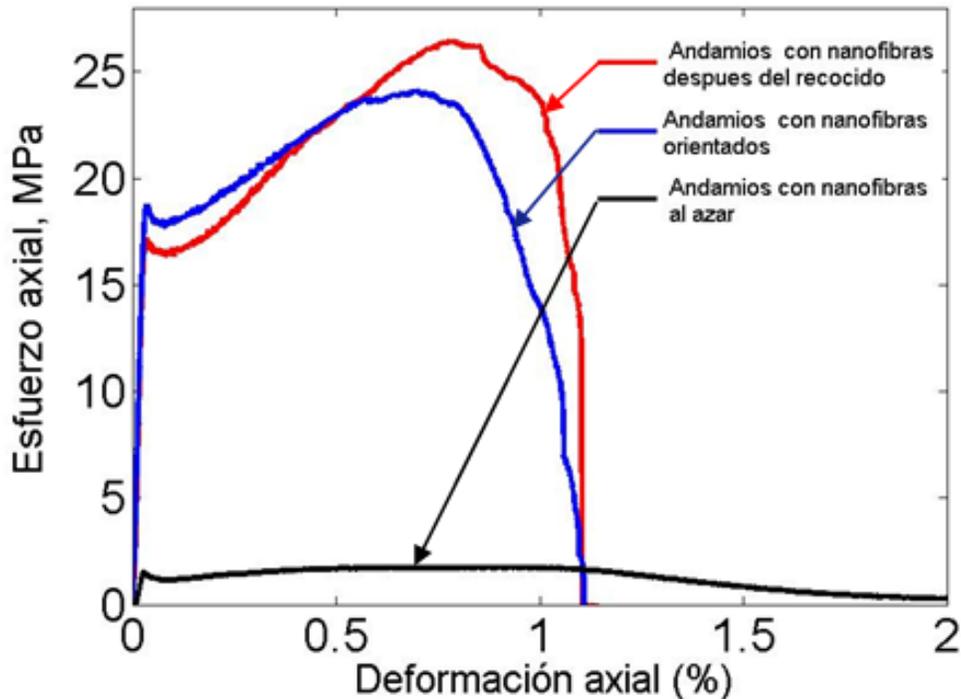
**Tabla 3.11.** Resultados de los ensayos de tracción en los diferente tipos de nanofibras.

Tipo de Andamio	Módulo de Young E (MPa)	Esfuerzo de fluencia $\sigma_{ys}$ (MPa)	Deformación a la fluencia %	Esfuerzo ultimo $\sigma_{us}$ (MPa)	Deformación ultima max %
NA	96.8+/-32.5	1.7+/-0.2	4.2+/-2.4	2.8+/-0.6	129.6+/-32.5
NO 1100m/min	683.6+/- 33.2	18.4+/-0.6	3.4+/-0.3	24.0+/- 0.7	86.4+/-15.2
NOR 1100m/min	620.8+/- 74.2	13.8+/-4.8	3.6+/-0.4	20.3+/- 8.8	95.5+/-10.0
NO <sub>1217</sub> m/min	881.3+/- 100.2	25.0+/-2.2	3.7+/-0.4	32.2/-2.9	75.0+/-7
NOR 1217m/min	854.2+/- 60.7	19.4+/-1.1	3.5+/-0.7	31.0+/- 3.0	93.0+/-4.9
NO <sub>1480</sub> m/min	1026.73+/- 320	29.23+/-2.2	4.73+/-1.7	30.29+/- 2.5	75.2+/-1.9
NOR <sub>1480</sub> m/min	1177.4+/- 106	31.68+/-4.25	3.549+/-0.69	44.43+/- 12.5	80.17+/-39.5

En la tabla 3.11, se presentan los resultados de los ensayos de tracción a los diferentes andamios. Los datos del módulo elástico presentan variabilidad debido a la estructura del andamio donde existe presencia de distribución de poros, densidad, distribución de nanofibras y presencia de cúmulos con diferentes tamaños. En la figura 3.26, se realiza la comparación de los resultados de tracción.

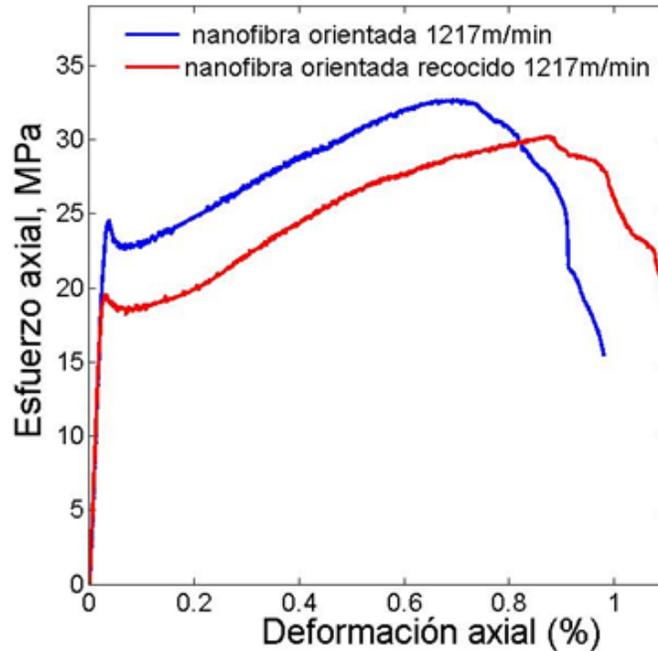
Estos resultados se resumen en la tabla 3.11. El módulo elástico y el esfuerzo a la tracción de los andamios con nanofibras orientadas (NO) fueron 7-9 veces y 10-13 veces respectivamente, mayor que los andamios con nanofibras dispuestas al azar (NA). Estas diferencias en las propiedades elásticas se explican en términos de la orientación molecular y de las nanofibras. En contraste, a los andamios con nanofibra aleatoria (NA), las nanofibras orientadas (NO) están orientadas paralelas a la dirección de carga. Por lo tanto, casi todas las nanofibras soportan y distribuyen la carga de forma simultánea durante el ensayo de tracción uniaxial.

Además, la orientación de las cadenas poliméricas sugerida por las pruebas de caracterización es mayor en las (NO) que en las (NA) debido al estiramiento de las (NO) durante el proceso de electrohilado. Como las cadenas de los polímeros se orientan a lo largo del eje principal de las nanofibras, el mejoramiento del módulo elástico en la dirección de las nanofibras es debido a la presencia de los fuertes enlaces covalentes entre los átomos de carbono en la cadena de polímero, en comparación con los enlaces intermoleculares entre las cadenas del polímero del PLA (enlaces de Van der Waals, enlaces de hidrógeno y otros).



**Figura 3.26.** Comparación de resultados de los ensayos de tracción de andamios con (NA) (negra) y andamios con (NO  $_{1100\text{ m/min}}$ ).

En la tabla 3.11 se observa que el módulo elástico de las (NO) colectado a 1480 m/min, es más alto que las colectadas a 1217m/min y que las colectadas a 1100 m/min. En la figura 3.27 se observa que el recocido tuvo un pequeño efecto en las propiedades elásticas de las nanofibras orientadas (NO). Este hecho sugiere que el cambio en la cristalización no afecta las propiedades elásticas.



**Figura 3.27.** Comparación de resultados de los ensayos de tracción de andamios con NO  $_{1217\text{ m/min}}$

Durante el curso de los ensayos de tracción, las nanofibras de las NA en andamios fueron orientadas a lo largo de la dirección de la carga aplicada y por ello algunas nanofibras fallaron mientras otras soportaron la carga aplicada hasta que se produce la fractura final. Como resultado, los andamios con NA presentan los más pequeños esfuerzos de límite elástico  $\sigma_{ys}$  y esfuerzo ultimo de (resistencia máxima)  $\sigma_{us}$ , en comparación con los andamios de nanofibras orientadas (NO).

### 3.2 COMENTARIOS SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS ANDAMIOS Y LAS NANOFIBRAS DE PLA.

Los espectros de infrarrojo, indicaron que no se presentaron cambios químicos en los grupos funcionales por efecto del electrohilado de PLA. Sin embargo, estos espectros mostraron pequeñas evidencias que sugieren cambios físicos o morfológicos. Estos cambios morfológicos fueron determinados por medio de SEM, AFM y TEM, donde se encontró que las nanofibras poliméricas orientadas (NO) sin recocido de PLA tienen estructura jerárquica, compuesta por un núcleo amorfo y una estructura supramolecular en la corteza, que a su vez está conformada por estructuras lamelares orientadas paralelamente. Se evidenció que en la superficie se presentan dos fases claramente distinguibles: fase amorfa y lamelar. Estos resultados confirman lo que otros autores habían sugerido sobre la estructura jerárquica de las nanofibras pero que no lograron comprobar [4,5,7,10].

Los resultados de DSC muestran la presencia de fases ordenadas que requieren de energía para disgregar los cristales y los de SAXS muestran la presencia de ordenamientos cristalinos que son de tipo molecular detectados por DRX. Esta evidencia indica que la fase en la corteza es de tipo ordenado y cristalino.

### **3.3 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 3**

Las características morfológicas y estructurales encontradas en los andamios y en las nanofibras permitieron confirmar (en parte) las hipótesis propuestas por otros investigadores con evidencias claras y contundentes [1-6,12]. Además, permitieron generar una descripción completa de la estructura de las nanofibras de PLA y su relación con los factores de la velocidad de colección y de procesos térmicos posteriores al hilado.

Se concluye que las características morfológicas de las nanofibras poliméricas electrohiladas son fuertemente dependientes de la estructura química del polímero y de las condiciones del proceso para obtenerlas. Se confirma que durante el electrohilado, las cadenas poliméricas de las nanofibras orientadas (NO) se alinean a lo largo del eje principal de las nanofibras debido al campo eléctrico y a la colección a altas velocidades. Por tanto, las nanofibras en los andamios con (NO) muestran una mejor morfología, menos defectos y mejores propiedades mecánicas, que los andamios con nanofibras dispuestas al azar (NA).

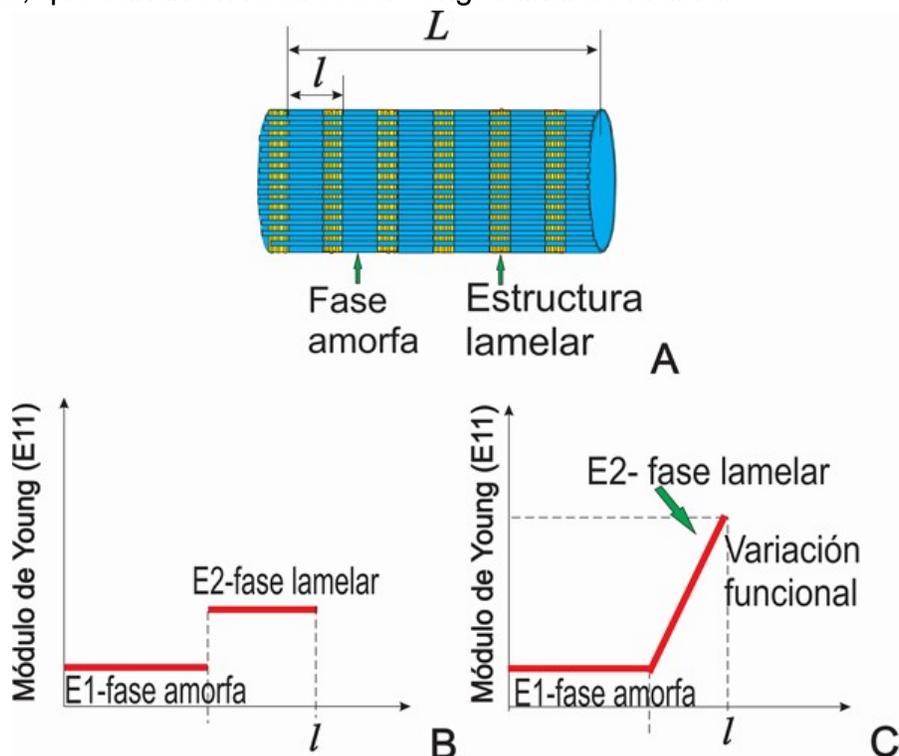
### **3.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 3**

- [1] Lim CT, Tan EPS, Ng SY. Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *App. Physics Letters* 2008; 92: 141908-3.
- [2] Tan EPS, Lim CT. Effects of annealing on the structural and mechanical properties of electrospun polymeric nanofibres. *Nanotechnology* 2006; 17: 2649–54.
- [3] Naraghi M, Arshad SN, Chasiotis I. Molecular orientation and mechanical property size effects in electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer* 2011; 52: 1612-18.
- [4] Baji A, Mai Y, Wong S, Abtahi M, Chen P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science Technology* 2010; 70:703-718.
- [5] Arinstein A, Burman M, Gendelman O, Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity. *Nature Nanotechnology* 2007; 2: 59–62.
- [6] Cicero JA, Dorgan JR. Physical Properties and Fiber Morphology of Poly(lactic acid) Obtained from Continuous Two-Step Melt Spinning. *Journal of Polymers and the Environment* 2002; 9:1-17.

- [7] Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Moreno-Rondon EV, Ospina A, Gomez-Pachon EY. Modified polylactide microfiber scaffolds for tissue engineering. XIX International Materials Research Congress. August 14-19, 2011, Cancún Q.R. MRS Online Proceedings Library, 1376: imrc11-1376-s11-09. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2012; 1376.
- [8] Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. Nanotechnology 2005; 16: 208–213.
- [9] Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. Polymer 2008; 49:2387-425.
- [10] Yoshioka T, Dersch R, Tsuji M, Schaper AK. Orientation analysis of individual electrospun PE nanofibers by transmission electron microscopy. Polymer 2010; 51: 2383-89.
- [11] Ramazan A, Bayram YM; Waseem SK; Adebayo A; Humphrey LW. Nanofiber fabrication and characterization for the engineering education. Obtenida el 29 de agosto de 2010, de la página de internet: <http://soar.wichita.edu/handle/10057/3425>
- [12] Tan E, Lim CT. Physical properties of a single polymeric nanofiber. Applied Physics Letters 2004; 84: 1603-1605.
- [13] Montes De Oca H, Ward I M. Structure and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid) Crystals and Fibers. Published online in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).
- [14] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). J Polym Environ 2001; 9: 63–84.
- [15] Parmar PR, Mangrola MH, Parmar BH, Joshi VG. A software to calculate crystalline size by Debye-Scherrer formula using VB.NET. Multidisciplinary Edu Global Quest (Quarterly), Volume 1, Issue 1, January 2012. ISSN 2250 - 3048

## 4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO UNIDIMENSIONAL DE NANOFIBRAS

En este capítulo se presenta la metodología y los principales desarrollos matemáticos, que fueron usados para modelar y calcular las propiedades elásticas efectivas unidimensionales de las nanofibras de poli (ácido láctico) PLA, bajo el modelo denominado “*estructura bimaterial periódica laminada-EBPL*”. La evidencia experimental de la morfología de las nanofibras observada por AFM y la detección de zonas cristalinas y amorfas por SAXS (capítulo 3), indican que las nanofibras de PLA poseen estructuras alternadas de fases lamelares y amorfas. Por tal razón, las nanofibras se pueden representar como estructuras periódicas laminadas, que varían en la dirección longitudinal de la fibra.



**Figura 4.1.** Estructura bimaterial periódica laminada (EBPL) A) Modelo de nanofibra. B) Cambio abrupto de las propiedades elásticas entre las fases C) Variación gradual de las propiedades elásticas de la fase amorfa.

Debido a que no se conoce cómo cambia el módulo elástico entre las fases, se consideraron dos escenarios, uno donde las variaciones de las propiedades elásticas son discontinuas y el otro, donde las variaciones son transiciones graduales. Los resultados, el análisis de esta metodología y los desarrollos matemáticos se presentan en el siguiente capítulo.

Como se mencionó en el capítulo 2, bajo el modelo EBPL, se simula la nanofibra como un cilindro compuesto por láminas alternadas periódicamente (fase lamelar y fase amorfa) orientadas en dirección del eje de la nanofibra (figura 4.1 A). Bajo este modelo estructural se desarrollaron y aplicaron dos métodos matemáticos: el Método de Homogeneización Asintótica (MHA) y el Método Diferencial de Reemplazo (MDR). Se presenta el desarrollo para una dimensión con dos casos, en el primero, el material tiene un módulo de Young sin contracción lateral y en el otro, el material tiene laminados isótropos.

Como el MDR es el método que se propone en el trabajo de investigación, se modela inicialmente este tipo de estructuras laminadas, y se compara con otros modelos conocidos para validarlo. En este caso de la estructura laminada se compara los resultados del MDR con los obtenidos por MHA para los datos elásticos y geométricos de las nanofibras para variación discontinua de las propiedades elásticas (figura 4.1B). Además se modela para transiciones lineales y cuadráticas de la fase amorfa en la nanofibra.

Se modeló por MDR este tipo de estructuras laminadas, y luego se comparó los datos elásticos y geométricos de las nanofibras para variación discontinua de las propiedades con los resultados obtenidos por MHA (figura 4.1B). Además se modeló para transiciones lineales y cuadráticas de la fase amorfa en la nanofibra.

Considerando la geometría observada por microscopia de fuerza atómica (AFM) y empleando los modelos desarrollados (MDR y MHA), se estimó el módulo de Young de la NO<sub>1217</sub> m/min. Los resultados, se compararon con otras ecuaciones analíticas y con los resultados del ensayo a tracción del andamio que poseía estos tipos de nanofibras, con el objeto de validar el modelo y evaluar su funcionalidad. Un esquema general de la metodología para el modelado unidimensional de la nanofibra se presenta en la figura 4.2.

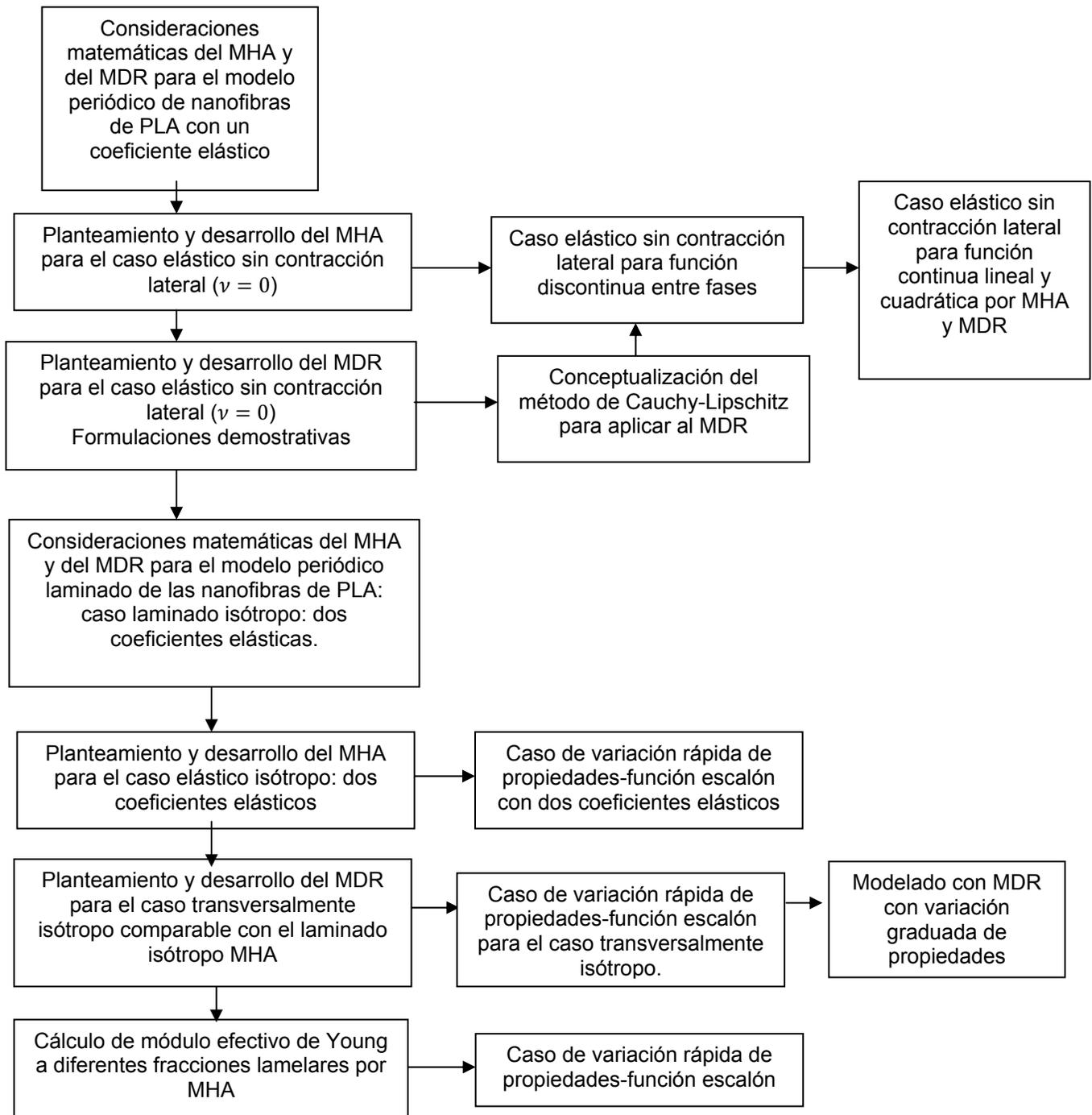


Figura 4.2. Proceso de modelado de la nanofibra como una estructura periódica laminada.

#### 4.1 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA EL MODELO PERIÓDICO LAMINADO DE LAS NANOFIBRAS DE PLA: CASO ELÁSTICO ISÓTROPICO SIN CONTRACCIÓN LATERAL.

Se presentan los planteamientos matemáticos básicos de MHA y MDR, para el caso de materiales elásticos isótropicos sin contracción lateral (no se considera el valor del coeficiente de Poisson,  $\nu = 0$ ).

#### 4.1.1 Planteamiento y desarrollo del MHA para el caso elástico sin contracción lateral.

Para usar el MHA, fue necesario considerar la nanofibra como un laminado de extensión infinita, periódica, de celda de repetición ocupada por fases amorfas y lamelares y como sólidos elásticos isótropos en una dimensión. Este modelo se consideró, para fases sin contracción lateral ( $\nu = 0$ ), donde cada fase de la nanofibra es caracterizada por el módulo de Young.

El método de MHA se usa en este caso, porque la nanofibra se considera como un material heterogéneo a nivel micro y nanoscópico, cuyo módulo elástico varía periódicamente acorde al periodo  $l$ . Se considera la nanofibra como un laminado de extensión infinita, porque las fibras obtenidas por electrohilado son largas y continuas en comparación con el diámetro de las nanofibras [1]. Con este método se busca determinar las propiedades efectivas (módulo de Young efectivo). El presente desarrollo se basa en el trabajo de Boutin [4].

Esta microestructura de la nanofibra permitió deducir y representar dos tipos de escala,  $l$  y  $L$ , diferentes. Donde  $l$  es el periodo de la celda constituida por una estructura lamelar-amorfa, que es la unidad representativa de las características de la microestructura (figura 4.1A) y es descrita por una variable local ( $y$ ).  $L$  es la longitud de la nanofibra, y es descrita por una variable global ( $x$ ) [1-3].

#### ➤ Aplicación de MHA al modelo EBPL

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho(y)f(x) = F(t) \quad (4.1)$$

En el caso unidimensional, solamente el término  $C_{11}$  del tensor elástico es diferente de cero. Se plantea la ecuación general de movimiento 4.1, donde  $\sigma$  es el tensor de esfuerzos y un campo de fuerzas de volumen del tipo  $\rho(y)f(x)$  es aplicado a la nanofibra. Aquí  $\rho(y)$  y  $f(x)$  son la densidad de la celda periódica y las fuerzas del cuerpo, respectivamente.  $F(t)$ , es una carga aplicada externamente al sistema de la nanofibra, que varía con el tiempo ( $t$ ).

$$\sigma(x) = E(x) e(x) \quad (4.2)$$

A partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2 (ecuación constitutiva elástica de Hooke), se obtuvo la ecuación 4.3 para una dimensión, donde  $u$  es el campo de desplazamientos y  $E(x)$  es el tensor de deformaciones pequeñas. Bajo condiciones estáticas,  $f(x)$  vale cero, por lo que la ecuación diferencial que describe el desplazamiento local  $u$  es la siguiente:

$$\frac{d}{dx} \left( E(x) \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \rho(y) f(x) \quad (4.3)$$

$$0 < x < L$$

La ecuación 4.3 también describe la deformación estática de un material compuesto laminado formado por dos materiales distintos. Donde  $E = C_{11}$  es una función periódica de  $x$ , con posibles cambios bruscos entre las fases. La condición de continuidad del desplazamiento y la tracción entre las fases se expresa mediante las siguientes expresiones:

$$||u|| = 0 \quad \left| \left| E(x) \frac{\partial u}{\partial x} \right| \right| = 0 \quad (4.4)$$

Las barras paralelas en la ecuación 4.4 significan salto de la función entre las fases. Como se está interesado en la variación promedio sobre toda la nanofibra, se encuentra un medio homogéneo equivalente al medio heterogéneo original.

Para aplicar el MHA, primero se transforma el problema original (una dimensión), a uno más general (dos variables), donde  $y$  varía a escala  $l$  microscópica y  $x$  varía a escala  $L$  macroscópica. Esto quiere decir, que el desplazamiento  $u$  es una función de estas dos variables. También, conviene definir el parámetro  $\varepsilon$  que relaciona las dos escalas ( $\varepsilon = l/L$ ), y suponer que  $\varepsilon \ll 1$  (parámetro pequeño), debido a la gran longitud de las nanofibras.

Dado que el problema está planteado en dos variables  $x$  y  $y$  (independientes), se restringe a una cierta región del plano, es decir, se relacionan las dos variables mediante el parámetro  $\varepsilon$ .

$$y = \varepsilon^{-1} x$$

El desplazamiento  $u$ , hasta ahora es desconocido, se supondrá como un desarrollo asintótico en serie de potencias de  $\varepsilon$

$$u(x, y) = u_0(x, y) + \varepsilon u_1(x, y) + \varepsilon^2 u_2(x, y) + \varepsilon^3 u_3(x, y) + \dots \quad (4.5)$$

La derivada con respecto a  $x$  en 4.3 y 4.4 es calculada por medio de la regla de la cadena, como sigue:

$$\frac{d}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial y} \quad (4.6)$$

Reemplazando este operador en la ecuación de conservación de cantidad de movimiento (4.3), se obtiene la ecuación de movimiento extendida:

$$\left( \frac{\partial}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right) \left[ E(x) \left( \frac{\partial}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right) (u_0(x, y) + \varepsilon u_1(x, y) + \varepsilon^2 u_2(x, y) + \varepsilon^3 u_3(x, y) + \dots) \right] = \varepsilon^2 \rho(y) f(x) \quad (4.7)$$

Se realizan todas las operaciones de la ecuación 4.7 (a derecha e izquierda), y se obtienen ecuaciones a diferentes órdenes de  $\varepsilon$ . Luego, se hace  $\varepsilon = 0$ , y se encuentra la ecuación a orden cero. Después, se deriva con respecto a  $\varepsilon$  y se evalúa en  $\varepsilon = 0$  y así sucesivamente. Estas operaciones se describen en el anexo 6 y un desarrollo similar al trabajo de Valdivieso et. al. [3], donde se resalta que el término  $\varepsilon^2 \rho(y)f(x)$  no aparece a orden cero, por lo cual desaparece en la ecuación de donde se halla el módulo efectivo de Young ( $E_{ef}$ ). Por lo tanto, se confirma que el módulo elástico es una propiedad intrínseca de la materia, que no depende de las fuerzas externas. Luego, se obtiene  $E_{ef}$  a partir de la expresión  $\frac{1}{E_{ef}} = \langle \frac{1}{E} \rangle = \frac{1}{l} \int_{y_0}^{y_0+l} \frac{dy}{E(y)}$  Donde  $l$  es la longitud de la celda unitaria y  $y_0$  es el origen de las coordenadas. La resolución por homogeneización (orden cero) mostró que el módulo efectivo ( $E_{ef}$ ) es:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \langle \frac{1}{E} \rangle = \int_0^1 \frac{dy}{E(y)} \quad (4.8)$$

$$E_{ef} = \left[ \int_0^1 \frac{dy}{E(y)} \right]^{-1}$$

Donde  $E_{ef}$  es el módulo efectivo de la nanofibra, siempre y cuando  $E(y)$  sea positiva. Esta ecuación es aplicable para funciones discontinuas, continua a trozos y continua: lineal, cuadrática, cúbica y cualquiera de las llamadas funciones para transiciones graduales (FG): función de daño de Zimmerman; función en Kachanov y Sevustianov, etc. [2,3]. Para el caso de la nanofibra, se va a aplicar el MHA cuando se presenta una variación rápida discontinua del módulo de Young, funciones continuas lineales y cuadráticas. Los valores de entrada para el primer caso de fases elásticas isotropas sin contracción lateral, fueron relacionados en el capítulo ( $E_1=350$  MPa y  $E_2=2800$  MPa) [1, 5-7].

#### 4.1.2 Planteamiento y desarrollo del MDR para el caso elástico sin contracción lateral.

Los métodos de reemplazo fueron usados por Shen & Li para ecuaciones de Mori-Tanaka [8-9], aunque algunos de sus modelos no se ajustaban a los resultados de elemento finito para los módulos de compresibilidad  $K_{23}$  y cortante  $\mu_{23}$ . Sin embargo, se retomó la filosofía de este método y se combinó con el método de Cauchy-Lipschitz (C-L) para hacer más exactas sus soluciones.

A continuación, se presenta el desarrollo del MDR para determinar las propiedades elásticas de un material compuesto de dos fases laminadas para el caso elástico (sin contracción lateral) y luego se comparó con los resultados del MHA para el mismo caso.

$$E_{Reuss} = \left( \frac{V_2}{E_2} + \frac{V_1}{E_1} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

Para la aplicación del MDR, se requirió del uso de fórmulas micromecánicas de propiedades elásticas, razón por la cual, se usó la ecuación básica del módulo efectivo para dos fases de la regla inversa de Reuss (ecuación 4.9). Esta ecuación ha sido usada en materiales compuestos a nivel macroscópico sin contracción lateral, se usa para cualquier distribución de fases dentro del compuesto, y presenta una similitud con la ecuación 4.8 (obtenida a partir de homogeneizar todo el compuesto a partir de las propiedades de la celda periódica).

En la ecuación 4.9,  $E_1$  es el módulo de Young de la fase amorfa y  $E_2$  es el módulo de la fase lamela;  $V_1$  y  $V_2$  son las fracciones volumétricas que ocupan la fase amorfa y lamelar, respectivamente. Para una dimensión, la ecuación 4.9 se expresa en términos de la fracción lamelar  $h_o$ , como se muestra a continuación:

$$E_{ef} = \left( \frac{h_o}{E_2} + \frac{1-h_o}{E_1} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

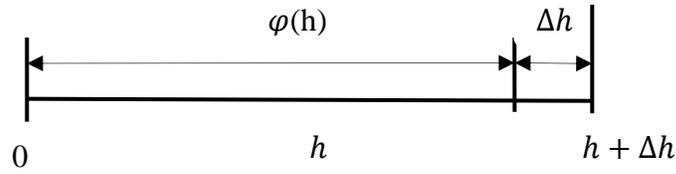
Se usó la variable  $h_o$  para representar la fracción lamelar con el fin de convertirla en una ecuación diferencial, lo cual permite tener una mayor eficiencia al agregar capas diferenciales de la fase amorfa. A continuación, se presentan tres formulaciones distintas para llegar a la ecuación diferencial unidimensional que calcula el módulo efectivo.

➤ **Formulación 1 de la ecuación de reemplazo unidimensional.**

Con base en la ecuación 4.10 se hace un cambio de variable  $h_o = \varphi$ , a este valor de la fracción lamelar le corresponde un módulo  $E_2$ . Cuando sólo existe esta fase, se tiene el valor efectivo  $E_2 = E^*$ , con volumen  $\varphi$ . Entonces, se analiza la situación cuando a este material lamelar se le agrega una capa infinitesimal de la fracción amorfa con módulo  $E_1$ , la cual por términos prácticos (para este caso y para los de variación gradual) se le llamó  $E_i$ . Obteniéndose la ecuación 4.11

$$E^* = \left( \frac{\varphi}{E^*} + \frac{1-\varphi}{E_i} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

Esta nueva formulación (4.11), incluye la aportación de las dos fases en función de la variable  $\varphi$ , la cual está referida a la variable espacial  $h$  (ecuación 4.10). Esto se aprecia en la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Esquema básico del modelo diferencial para una dimensión.

Esta función  $E^*$ , es el módulo efectivo al instante  $\Delta h$  (diferencial del material amorfo que se agrega), por tanto, es una función de la variable  $\varphi$ . Es importante definir a  $\varphi$  (fracción del material efectivo diferencial) en función de  $h$  y de su diferencial  $\Delta h$  y está limitada de 0 a  $h$ . Se calcula esta fracción en la ecuación 4.12 para el primer orden de la expansión de Taylor:

$$\varphi = \frac{h}{h+\Delta h} = \frac{h}{h} \left(1 + \frac{\Delta h}{h}\right)^{-1} = 1 - \frac{\Delta h}{h} \quad (4.12)$$

Entonces,

$$1 - \varphi = \frac{\Delta h}{h}$$

Se reemplazaron estas fracciones en términos de  $h$  y  $\Delta h$ . Se sustituyó en la ecuación 4.11, hallándose:

$$E^{*-1}(h + \Delta h) = \left(\frac{\varphi}{E^*(h)} + \frac{1-\varphi}{E_i}\right) = \left(\frac{1-\frac{\Delta h}{h}}{E^*(h)} + \frac{\frac{\Delta h}{h}}{E_i}\right) \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{E^*(h+\Delta h)} = \frac{1}{E^*(h)} - \frac{\frac{\Delta h}{h}}{E^*(h)} + \frac{\frac{\Delta h}{h}}{E_i} \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{E^*(h+\Delta h)} - \frac{1}{E^*(h)} = \frac{\Delta h}{h} \left(\frac{1}{E_i} - \frac{1}{E^*(h)}\right) \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{1}{E^*(h+\Delta h)} - \frac{1}{E^*(h)}\right) \frac{1}{\Delta h} = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{E_i} - \frac{1}{E^*(h)}\right) \quad (4.16)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{E^*(h+\Delta h)} - \frac{1}{E^*(h)}\right)}{\frac{\Delta h}{1}} = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{E_i} - \frac{1}{E^*(h)}\right) \quad (4.17)$$

Se desarrollaron las ecuaciones 4.14 - 4.16 y se organizaron las expresiones de manera que se obtuvo la expresión general diferencial en la izquierda, como se muestra en la ecuación 4.19. El lado izquierdo es la diferencial de  $\frac{1}{E^*(h)}$ , se plantea la ecuación diferencial 4.18 y se determina el módulo efectivo cuando se agrega la fase amorfa.

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' &= \frac{1}{h} \left(\frac{1}{E_i} - \frac{1}{E^*(h)}\right) \\ \left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' &= -\frac{1}{h} \left(\frac{1}{E^*(h)} - \frac{1}{E_i}\right) \end{aligned} \quad (4.18)$$

➤ **Formulación 2 de la ecuación de reemplazo unidimensional.**

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{\varphi(h)}{E^*(h)} + \frac{1-\varphi(h)}{E_i}\right)' \quad (4.19)$$

Ahora, se hace la reformulación a partir de la ecuación 4.10, se deriva ambos lados de la igualdad como se muestra en la ecuación 4.19 y se desarrollan las siguientes expresiones:

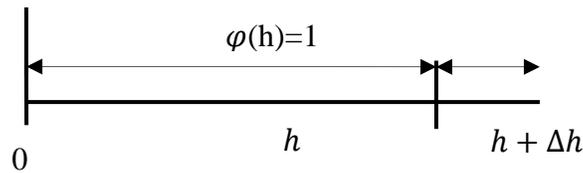
$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{\varphi(h)}{E^*(h)}\right)' + \left(\frac{1-\varphi(h)}{E_i}\right)' \quad (4.20)$$

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{\varphi(h)}{E^*(h)}\right)' + \left(\frac{1-\varphi(h)}{E_i}\right)' \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{\varphi'(h)}{E^*(h)}\right) - \left(\frac{\varphi'(h)}{E_i}\right) \quad (4.22)$$

En la derivación se consideró a  $E^*$  y  $E_i$  como valores constantes, entonces se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{1}{E^*(h)} - \frac{1}{E_i}\right) \varphi'(h) \quad (4.23)$$



**Figura 4.4.** Esquema básico del modelo diferencial normalizando en una dimensión.

$$\varphi'(h + \Delta h) = \frac{h}{h + \Delta h} = \frac{h}{h(1 + \frac{\Delta h}{h})} = 1 - \frac{\Delta h}{h} \quad (4.24)$$

Se usó la relación de la ecuación 4.24 para la diferenciación de fases en función del parámetro espacial (figura 4.4). Cuando la fracción  $\varphi = 1$ , el valor del módulo efectivo en ese instante corresponde a la fase lamelar. Se usó esta consideración para sustituir  $\varphi$  en la derivada (ecuación 4.26):

$$\varphi(h) : \varphi(h)=1 \quad E_{\text{lamelar}} \quad \frac{\varphi(h+\Delta h) - \varphi(h)}{\Delta h} = \frac{\left(1 - \frac{\Delta h}{h}\right) - 1}{\Delta h} = -\frac{1}{h} \quad (4.25)$$

$$\varphi'(h) = -\frac{1}{h} \quad (4.26)$$

Se reemplazó este término en la ecuación 4.23 y se halló por medio de otra formulación, la ecuación 4.18,

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{1}{E^*(h)} - \frac{1}{E_i}\right) \left(-\frac{1}{h}\right)$$

➤ **Formulación 3 de la ecuación de reemplazo unidimensional.**

Se planteó la ecuación inicial homogenizada a partir del desarrollo de la ecuación 4.10. La diferencial del lado izquierdo se puede representar como sigue:

$$\left(\frac{1}{E^*(h+\Delta h)} - \frac{1}{E^*}\right) = f(\varphi(h+\Delta h), E^*, E_i) - f(\varphi'(h), E^*) \quad (4.27)$$

$$\frac{\left(\frac{1}{E^*(h+\Delta h)} - \frac{1}{E^*}\right)}{\Delta h} = \frac{f(\varphi(h+\Delta h), E^*, E_i) - f(\varphi'(h), E^*)}{\Delta \varphi} \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta h} \quad (4.28)$$

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial h} \quad (4.29)$$

$$f = \frac{\varphi}{E^*} + \frac{1-\varphi}{E_i} \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \left(\frac{1}{E^*} - \frac{1}{E_i}\right) \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial h} = \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.32)$$

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \left(\frac{1}{E^*(h)} - \frac{1}{E_i}\right) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.18)$$

Se puede observar que se obtiene la misma ecuación 4.18. Se demuestra que con los 3 desarrollos (distintos) se obtiene la misma ecuación diferencial que por MDR. Por lo tanto, se concluye que matemáticamente es viable usar el MDR para funciones que representan las propiedades elásticas, siempre y cuando sean derivables e integrables.

➤ **Determinación de la ecuación diferencial final**

Con base en la ecuación 4.18, se diferencia el término  $\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)'$  por medio de la regla del cociente:

Se derivó el término  $\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)'$  de la ecuación 4.18 por medio de la regla del cociente:

$$\left(\frac{1}{E^*(h)}\right)' = \frac{-E^{*'}}{E^{*2}} \quad (4.33)$$

Entonces, se reemplazó en la ecuación 4.18:

$$\frac{-E^{*'}}{E^{*2}} = \left(\frac{E_i - E^*}{E^* E_i}\right) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.34)$$

$$E^{*'} = E^{*2} \left(\frac{E_i - E^*}{E^* E_i}\right) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.35)$$

$$\frac{dE^*}{dh} = \frac{E^*}{E_i} (E_i - E^*) \left(\frac{1}{h}\right) \quad (4.36)$$

Desarrollando la ecuación 4.36 se obtiene la ecuación diferencial 4.37 con la condición de frontera. Esta es una ecuación diferencial de primer orden que modela una nanofibra formada por dos fases laminadas, donde la fase lamelar al ocupar un determinado volumen  $h_0$ , posee un módulo elástico  $E_2$ , se le agrega diferenciales de la fase amorfa  $E_i$  para determinar el módulo elástico efectivo.

$$\frac{dE^*}{dh} = \left( \frac{1}{E^*(h)} - \frac{1}{E_i} \right) E^*(h)^2 \left( \frac{1}{h} \right) \quad (4.37)$$

$$E^*(h_0) = E_2 \quad \text{Condición de frontera}$$

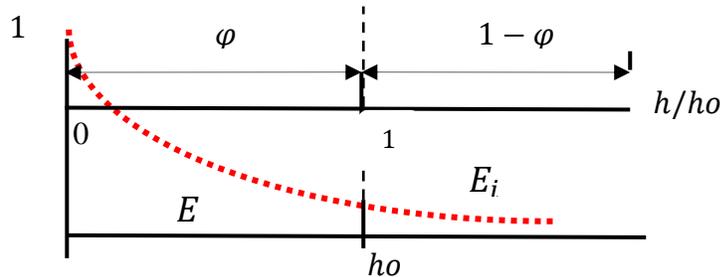
➤ **Resolución de la ecuación diferencial de reemplazo por el método numérico.**

$$E^*_2 = \frac{E_2}{E_2} = 1 \quad E^*_i = \frac{E_1}{E_2} \quad E^* = \frac{E}{E_2} \quad (4.38)$$

Se realizó la normalización de los módulos elásticos de entrada, como se muestra en las relaciones de la ecuación 4.38. Esta normalización de la celda unitaria y del módulo elástico posibilita hacer comparaciones entre diferentes tipos de materiales. Se usó la ecuación 4.18 y los valores normalizados obtenidos por la ecuación 4.38, y se obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{dE^*}{dh} = \frac{E^*}{E^*_i} (E^*_i - E^*) \left( \frac{1}{h} \right) \quad (4.39)$$

Se normaliza luego respecto a  $h_0$  (coordenada que corresponde a la fracción del material lamelar) para analizar fracciones que tienen como referencia a la unidad. Se nota, que para  $h_0$ ,  $\varphi = 1$  (figura 4.5).



**Figura 4.5.** Esquema del modelo diferencial en función de  $\varphi$

En el sistema absoluto:  $1 = \frac{h}{h_0} \quad t = \frac{h}{h_0} - 1 \quad dt = dh$

$$\frac{dE^*}{dt} = \frac{E^*}{E^*_i} (E^*_i - E^*) \left( \frac{1}{t+1} \right) \quad (4.40)$$

En el siguiente capítulo se resuelven las ecuaciones 4.10 y 4.40 que corresponden a los métodos de homogeneización asintótica (MHA) y diferencial de reemplazo (MDR), para el caso elástico isótropo sin contracción lateral.

Para la resolución de este caso y para las ecuaciones diferenciales obtenidas por MDR, se usa el solucionador Solver Ode45 de Matlab2010®. Este es un método numérico explícito de Runge Kutta [10], que resuelve ecuaciones diferenciales de primer orden no rígidas con condiciones iniciales. Ode45 está diseñado para resolver el siguiente problema general:

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x), \quad x(t_0) = x_0 \quad (4.41)$$

Donde  $t$  es la variable independiente,  $x$  es un vector de las variables dependientes (incógnitas) y  $f(t, x)$  es una función de  $t$  y  $x$ . El problema matemático es expresado cuando al vector de funciones del lado derecho de la ecuación 4.41  $f(t, x)$ , es establecido y las condiciones  $x = x_0$  para el tiempo  $t_0$  son dadas [10].

#### 4.1.3 Conceptualización y aplicación del método Cauchy-Lipschitz al MDR.

La nanofibra como un material laminado se puede modelar por MHA y por MDR. Sin embargo, no se tiene total certeza de que las soluciones de la ecuación diferencial de MDR (4.37) con Ode45, sean consistentes matemáticamente. Por lo tanto, se evaluó la existencia y la naturaleza de las soluciones de las ecuaciones diferenciales obtenidas por MDR, empleando el método de Cauchy-Lipschitz (C-L) [11], con el objeto de obtener funciones analíticas para el límite superior y el inferior de las soluciones basados en el teorema del mismo nombre. A continuación, se presenta la base teórica y luego la aplicación para el caso actual de las nanofibras.

##### ➤ Existencia y naturaleza de soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias por medio de C-L

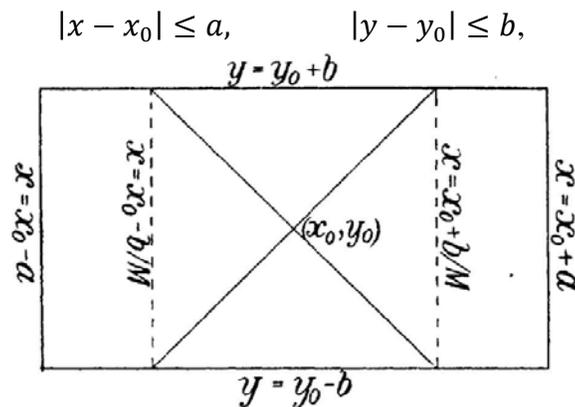
Para la aplicación de este método, se considera que una ecuación diferencial cualquiera puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (4.42)$$

Donde  $x$  es la variable independiente y  $y$  es la función dependiente de  $x$ . Cuyas soluciones son encontradas por la aplicación de cualquier método de integración. La ecuación 4.42, a veces no se resuelve por un método clásico, sino que se recurre a métodos numéricos de aproximaciones. La cuestión teórica que surgió fue si era mejor evaluar la existencia de una solución general o basada en

restricciones particulares. Las investigaciones sobre estas cuestiones han sacado a la luz un conjunto de teoremas conocidos como teoremas de existencia, los cuales logran mostrar que determinada ecuación diferencial tiene un conjunto de soluciones y de no tenerlas, desarrollar la metodología matemática para que permita ser solucionable.

Considerando  $(x_0, y_0)$  como un par particular de valores asignados a los valores reales  $(x, y)$ , de tal manera que es definido un dominio rectangular  $D$  alrededor de  $(x_0, y_0)$  (figura 4.6) por las siguientes desigualdades:



**Figura 4.6.** Esquema del dominio rectangular ( $D$ ) de la función  $f(x, y)$  [5]

$f(x, y)$ , es una función continua con valores de  $x$  y  $y$ . Considerando  $M$  como la cota superior de  $|f(x, y)|$  en  $D$  y  $h$  como un intervalo pequeño de  $a$  y  $b/M$ . Si  $h < a$ , es la restricción más rigurosa impuesta sobre  $x$ . Entonces:

$$|x - x_0| \leq h$$

Sin embargo, otra condición debe ser satisfecha por  $f(x, y)$ , si  $(x, y)$  y  $(x, Y)$ , son dos puntos dentro de  $D$ , de la misma abscisa, entonces:

$$|f(x, Y) - f(x, y)| < K|Y - y|$$

Donde  $K$  es una constante. Esta restricción es conocida como *la condición de Lipschitz*. Si estas condiciones son satisfechas, existe una única función continua de  $x$ . Entonces  $y(x)$  es definida para todos los valores de  $x$  tales que  $|x - x_0| < h$ , la cual satisface la ecuación diferencial y se reduce a  $y_0$  cuando  $x = x_0$ .

➤ **El Método de Cauchy-Lipschitz [11].**

Este método prueba la existencia de soluciones de una ecuación diferencial y de un sistema de ecuaciones diferenciales, de una forma distinta al método de aproximaciones. Este método es un refinamiento del teorema de existencia

inventado por Cauchy. A continuación, se presenta el desarrollo del método de Cauchy-Lipschitz.

Si  $(x_0, y_0)$  son un par de valores iniciales que deben cumplir la solución de la ecuación 4.42. Dividiendo el intervalo  $(x_0, x)$  en  $n$  subdivisiones, se tiene:

$$(x_0, x_1), (x_1, x_2), \dots, (x_{n-1}, x).$$

De tal manera que

$$x_0 < x_1 < \dots < x_{n-1} < x,$$

Considere la secuencia  $y_0, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, y_n$  definida como sigue:

$$\begin{aligned} y_1 &= y_0 + f(x_0, y_0)(x_1 - x_0), \\ y_2 &= y_1 + f(x_1, y_1)(x_2 - x_1), \\ &\vdots \\ y_n &= y_{n-1} + f(x_{n-1}, y_{n-1})(x - x_{n-1}), \end{aligned}$$

Entonces la suma

$$y_n = y_0 + f(x_0, y_0)(x_1 - x_0) + f(x_1, y_1)(x_2 - x_1) + \dots + f(x_{n-1}, y_{n-1})(x - x_{n-1}) \quad (4.43)$$

Es similar a la suma de la definición de Cauchy de la integral definida. Esta suma ahora será generalizada de tal forma que exhibe la analogía muy cercana a la definición más general de Riemann.

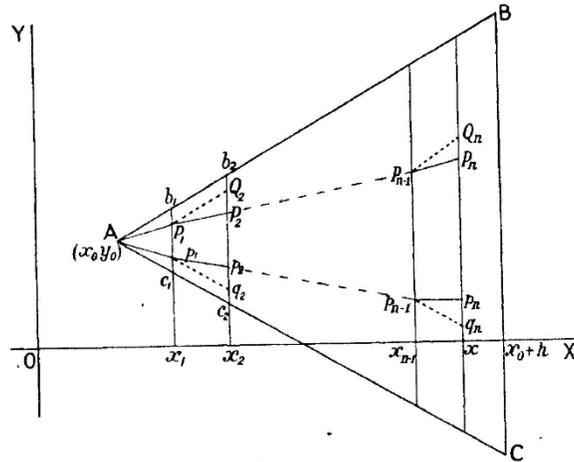
Considerando que el triángulo ABC (figura 4.7) está formado por tres líneas rectas

$$X = x_0 + h \quad Y = y_0 + M(X - x_0), \quad Y = y_0 - M(X - x_0) \quad (4.44)$$

Entonces si una integral de la curva pasa a través del vértice A, esta curva yacerá debajo de AB y sobre AC, porque para alguna  $x$  tal que  $x_0 \leq x \leq x_0 + h$  el gradiente de la integral de la curva es menor que AB y más grande que AC. Ahora, considerando que el triángulo está dividido en franjas por las líneas  $X = x_1, \dots, X = x$ , paralelo a B. La primera de estas tiras es el triángulo  $Ab_1c_1$ , la segunda del trapecio  $c_1b_1b_2c_2$  y así sucesivamente.

En el triángulo  $Ab_1c_1$  la máxima y mínima inclinación de  $f(x, y)$  en este primer intervalo son  $M_1$  y  $m_1$ . Entonces.

$$-M \leq m_1 \leq M_1 \leq M$$



**Figura 4.7.** Esquema grafico que representa la función  $Y(x)$  y la manera discreta de representar las pendientes sucesivas de manera que cumpla con la formulación de Cauchy-Lipschitz (Ec. 4.46) [11]

Donde,  $P_1$  y  $p_1$  son los puntos en la línea  $X = x_1$  cuyas ordenadas son  $Y_1 = y_0 + M_1(x_1 - x_0)$  y  $y_1 = y_0 + m_1(x_1 - x_0)$ , respectivamente. Trazando líneas  $P_1Q_2$  y  $p_1q_2$  paralelas a  $AB$  y  $AC$  respectivamente, para satisfacer la línea  $X = x_2$  en  $Q_2$  y  $q_2$ . Considerando  $M_2$  y  $m_2$  como los valores de pendiente máxima y mínima de  $f(x, y)$  en el trapecio  $p_1P_1Q_2q_2$ , entonces este trapecio se encuentra dentro del siguiente trapecio delimitado por  $c_1b_1b_2c_2$ . Así que se deduce que  $-M \leq m_2 \leq M_2 \leq M$ . Donde  $P_2$  y  $p_2$  son los puntos sobre la línea  $X = x_2$  de las ordenadas  $Y_2 = Y_1 + M_2(x_2 - x_1)$  y  $y_2 = y_1 + m_2(x_2 - x_1)$  respectivamente. El proceso es continuo desde un trapecio al siguiente trapecio, hasta alcanzar los puntos  $P_n$  y  $p_n$  que están sobre  $X = x$ , cuyas ordenadas son:

$$Y_n = Y_{n-1} + M_n(x - x_{n-1}) \quad \text{y} \quad y_n = y_{n-1} + m_n(x - x_{n-1}) \quad (4.45)$$

Así dos arcos poligonales  $AP_1P_2 \dots P_n$  y  $Ap_1p_2 \dots p_n$  son definidos y yacen enteramente dentro el ángulo  $CAB$ . Entonces en la ecuación 4.43, reinterpretando las sumas en términos de las pendientes infinitesimales  $M_i$  y  $m_i$ :

$$Y_n = S_n = y_0 + M_1(x_1 - x_0) + M_2(x_2 - x_1) + \dots + M_n(x - x_{n-1}) \quad (4.46)$$

$$y_n = s_n = y_0 + m_1(x_1 - x_0) + m_2(x_2 - x_1) + \dots + m_n(x - x_{n-1}) \quad (4.47)$$

Estas ecuaciones son exactamente análogas a la sumas  $S_n$  y  $s_n$  en la teoría clásica de integración de Rieman. Al tomar totalmente todas las ventajas de la analogía,  $S_n$  y  $s_n$  serán escritas para  $Y_n$  y para  $y_n$ , respectivamente.

Estas ecuaciones se aplican para el caso actual de material elástico isótropo sin contracción lateral, para evaluar como es el comportamiento del MDR para diferentes números de intervalos. Este método de C-L también se aplica en

combinación con el MDR para el caso bidimensional con nanofibra jerárquica, con el fin de evaluar la solución para las ecuaciones diferenciales, que son obtenidas para cilindros compuestos y la nanofibra de PLA.

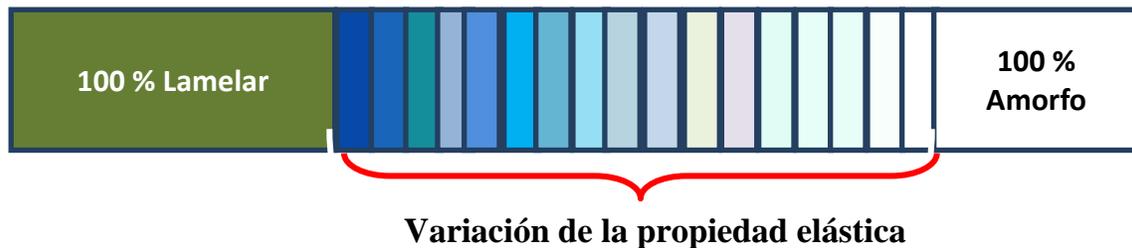
#### 4.1.4 Planteamiento y desarrollo del MHA-MDR para el caso elástico sin contracción lateral y para fase con transición graduada lineal

La caracterización físico-química de las nanofibras sobre las estructuras de los polímeros mostradas en el capítulo 3, mostró que no se presentan cambios abruptos (discontinuos) morfológicos entre las estructuras presentes en las nanofibras de PLA. Por el contrario, se evidenció que una de las fases presentaba transiciones graduales. Con el modelo actual de estructura periódica laminada se consideró una transición con variación lineal y cuadrática. Entonces, se aplicaron los métodos MHA y MDR para estos casos.

➤ **Modelado para variación lineal de las propiedades elásticas de una de las fases.**

El caso más sencillo sobre la transición, es el comportamiento lineal entre la fase lamelar ( $E_2$ ) y la fase amorfa ( $E_1$ ), como se aprecia en la figura 4.8 y en la ecuación lineal (4.48) que modela este comportamiento.

$$(E_2 - E_1) \left( \frac{h}{h_f} \right) + E_1 \quad (4.48)$$



**Figura 4.8.** Modelo de la transición de propiedades elásticas entre las dos fases en la EBPL.

Donde  $h_f$  es la longitud de la zona de variación de propiedades elásticas (ancho donde se presenta la transición) y  $h$  es la distancia entre la frontera de la zona lamelar y un punto específico dentro de la zona de transición.

➤ **Aplicación del MHA-MDR para determinar el módulo efectivo por efecto de la transición, con variación lineal de la fase amorfa.**

Para aplicar el MHA, es necesario incluir la ecuación 4.48 en la integral obtenida por homogeneización. Obteniéndose la ecuación 4.49

$$E_{ef} = \left[ \int_0^1 \frac{dy}{E(y)} \right]^{-1}$$

$$E_{ef} = \left[ \int_0^{V_2} \frac{dh}{E_2^*} + \int_{V_2}^1 \frac{dh}{(E_2^* - E_1^*) \left( \frac{h}{h_f} \right) + E_1^*} \right]^{-1} \quad (4.49)$$

Para MDR, se plantea y se soluciona la ecuación diferencial donde se incluye la función de variación lineal (ecuación 4.50). Las soluciones fueron obtenidas por el mismo solucionador Ode45 de Matlab2010® y se comparan con el obtenido por MHA (ecuación 4.49) para este caso.

$$\frac{dE^*}{dt} = \left( \frac{1}{E^*} - \frac{1}{(E_2^* - E_1^*) \left( \frac{t}{t_f} \right) + E_1^*} \right) E^{*2} \left( \frac{1}{t+1} \right) \quad (4.50)$$

➤ **Aplicación de MDR para determinar el módulo efectivo por efecto de variación cuadrática de una de las fases.**

La ecuación 4.51 presenta la transición con variación de propiedades elásticas de tipo cuadrático.

$$(E_2 - E_1) \left( \frac{h}{h_f} \right)^2 + E_1 \quad (4.51)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que el presentado para variaciones lineales, se realiza la solución de la ecuación integral de MHA y se compara con la soluciones de la ecuación diferencial de MDR (ecuación 4.52).

$$\frac{dE^*}{dt} = \left( \frac{1}{E^*} - \frac{1}{(E_2^* - E_1^*) \left( \frac{t}{t_f} \right)^2 + E_2^*} \right) E^{*2} \left( \frac{1}{t+1} \right) \quad (4.52)$$

➤ **Caso general: Modelado con MDR con transición polinómica de grado n**

Con la metodología mostrada en el ítem 4.1 se expresa la ecuación 4.49, se determina el módulo efectivo de Young cuando se modela esta variación con un polinomio de grado **n**, llegando a ser la expresión general para cualquier grado de variación gradual. La ecuación 4.53 corresponde al MHA y la ecuación 4.54 es referida al MDR.

$$\int_0^{V_2} \frac{dh}{E_2} + \int_{V_2}^1 \frac{dh}{(E_2 - E_1) \left( \frac{h}{h_f} \right)^n + E_1} \quad (4.53)$$

$$\frac{dE}{dh} = \left( \frac{1}{E} - \frac{1}{(E_2 - E_1) \left(\frac{h}{hf}\right)^n + E_1} \right) E^2 \left(\frac{1}{h}\right) \quad (4.54)$$

## 4.2 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA EL MODELO DE EPBL DE NANOFIBRAS DE PLA.

El MHA se aplica en este caso simulando la morfología de las nanofibras poliméricas de PLA observada con AFM (estructura compuesta por dos fases isotropas). Considerar la contracción lateral por medio del coeficiente de Poisson permite tener un acercamiento al comportamiento real de la nanofibra.

El método de MHA puede ser usado porque en este caso, la nanofibra cumple con las condiciones de periodicidad y de un material heterogéneo a nivel micro y nanoscópico, cuyo tensor elástico varía localmente acorde al periodo  $l$ . Ahora, cada fase de la nanofibra es caracterizada por dos módulos elásticos: la constante de Lamé ( $\lambda$ ) ( $\lambda = \lambda\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)$ ) y el módulo cortante ( $\mu$ ) ( $\mu = \mu\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)$ ). Para este caso laminado, el valor de estos módulos también varía de acuerdo a la periodicidad y relación de escala.

Se usa el mismo esquema presentado en la figura 4.1A, bajo las variables y condiciones de escala  $l$  y  $L$ , así como las condiciones de periodicidad usadas en el numeral 4.1.

### 4.2.1 Planteamiento y desarrollo del MHA para el caso laminado isotropo: Dos módulos elásticos.

El procedimiento es igual al mostrado en el numeral 4.1, debido a que se analiza el mismo caso laminado, pero ahora se modela para dos módulos elásticos para cada fase, lo que lleva a que la descripción elástica se dé en los tres ejes, usando tensores, como se muestran en las siguientes ecuaciones [4]:

$$\nabla \cdot \sigma + \rho f = F \quad (4.55)$$

$$\sigma = c \cdot e(u) \quad (4.56)$$

Tomando en cuenta que la ecuación 4.55 representa la conservación de cantidad de movimiento en todas las direcciones cartesianas y la ecuación 4.56 (ley generalizada de Hooke) representa la relación esfuerzo ( $\sigma$ ) deformación ( $e$ ) en la nanofibra. Las fuerzas de volumen se expresan aquí como  $\rho f$ , donde  $\rho$  es la densidad y  $f$  es la fuerza en el volumen.  $F$ , es la fuerza externa en función del tiempo. Es posible obtener la solución de las ecuaciones 4.55 y 4.56 en términos

de dos variables espaciales referentes a la micro y la macroestructura ( $y, x$ ). Donde  $c$  es el tensor de elasticidad, que cambia localmente en “ $y$ ” debido a la heterogeneidad del material y las demás variables descritas en el numeral 4.1.

$$l \ll L; \quad \varepsilon = \frac{l}{L}; \quad \varepsilon < 1 \quad (4.57)$$

$$0 < x < L$$

$$u(x, y) = u_0(x, y) + \varepsilon u_1(x, y) + \varepsilon^2 u_2(x, y) + \dots \quad (4.58)$$

$$\nabla_x = \nabla_x + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_y \quad (4.59)$$

$$\sigma = c \cdot [e_x(u) + \varepsilon^{-1} e_y(u)] \quad (4.60)$$

$$\langle \sigma(x, y) \rangle = C^0 \cdot e_x(U^0) + C^0 \cdot e_x(\varepsilon U^1) + \varepsilon C^1 \cdot \nabla_x e_x(U^0) + C^0 \cdot e_x(\varepsilon^2 U^2) + \varepsilon C^1 \cdot \nabla_x e_x(\varepsilon U^1) + \varepsilon^2 C^1 \cdot \nabla_x \nabla_x e_x(U^0) \quad (4.61)$$

La existencia de dos escalas bien distintas ( $\varepsilon = l/L$ ) se expresa también usando el sistema de dobles variables “ $x$ ” y “ $y$ ”, donde  $y = \varepsilon^{-1}x$  (ecuación 4.44). Para la aplicación del método se propuso una ecuación de solución de desplazamientos que dependen de la variable local “ $y$ ” y la global “ $x$ ” (ecuación 4.58). Un aspecto importante para la homogeneización es usar la regla de la cadena (ecuación 4.60) donde la diferencial total de la izquierda en función de  $x$  debe estar en función de la derivada parcial respecto a  $x$  y del inverso de  $\varepsilon$ , multiplicado por la derivada parcial de  $y$ . Entonces, el tensor de esfuerzos toma la forma abreviada descrita por la ecuación 4.55 y la extendida por la ecuación 4.61, la cual es el resultado de aplicar todo el proceso de homogeneización.

Los parámetros  $e_y$  y  $e_x$  son los tensores de deformación a calcular asociadas a las variables “ $y$ ” y “ $x$ ”.  $C^0$  y  $C^1$  son los tensores elásticos a primer y segundo orden. Mientras que  $U^0$ ,  $U^1$  y  $U^2$  son los vectores de desplazamiento para primer, segundo y tercer orden. Para realizar el análisis se deben hallar los tensores elásticos  $C^0$  de cuarto orden [2-4].

La ecuación del balance del momento (ecuación 4.55) es modificada al introducir la ecuación 4.60 en la 4.55 y 4.56. Además, la EMB puede ser escrita en función de las dos escalas ( $y, x$ ), como sigue:

$$\varepsilon^{-1} \nabla_y \cdot \sigma + \nabla_x \cdot \sigma + \rho f = F \quad (4.62)$$

Reemplazando el vector de desplazamiento de la ecuación 4.58 como una función de variables locales ( $y$ ) y globales ( $x$ ), dentro de la ecuación 4.60 y subsecuentemente expandiendo y aplicando las condiciones de frontera (periodicidad, continuidad y tracción), las ecuaciones analíticas pueden resolverse. Boutin [4] sugiere realizar los reemplazos necesarios y determinar un sistema de ecuaciones de acuerdo al grado de  $\varepsilon$ , para así obtener la siguiente expresión:

$$\varepsilon^{-2}\mathbb{L}^{-2}(u) + \varepsilon^{-1}\mathbb{L}^{-1}(u) + \mathbb{L}^0(u) + \rho^0 f = F \quad (4.63)$$

$$\mathbb{L}^{-2}(u) = \nabla_y \cdot [c \cdot e_y(u)] \quad (4.64)$$

$$\mathbb{L}^{-1}(u) = \nabla_y \cdot [c \cdot e_x(u)] + \nabla_x \cdot [c \cdot e_y(u)] \quad (4.65)$$

$$\mathbb{L}^0(u) = \nabla_y \cdot [c \cdot e_y(u)] \quad (4.66)$$

Donde  $\mathbb{L}$  es un operador que agrupa el desarrollo de la ecuación 4.62 con la ecuación 4.60 y el reemplazo de la ecuación 4.58 (expansiones asintóticas) en los tensores de deformación. En el anexo 7, se presenta una parte de este desarrollo [4].

Realizando la separación de las ecuaciones de acuerdo al grado de  $\varepsilon$ , se obtienen las siguientes relaciones:

$$\mathbb{L}^{-2}(u^0) = 0 \quad (4.67)$$

$$\mathbb{L}^{-2}(u^1) = -\mathbb{L}^{-1}(u^0) \quad (4.68)$$

$$\mathbb{L}^{-2}(u^2) = -\mathbb{L}^{-1}(u^1) - \mathbb{L}^0(u^0) \quad (4.69)$$

Donde, el vector de desplazamiento (4.58) se puede expresar en términos del gradiente de desplazamiento  $\frac{du}{dx}$

$$u(x, y) = u_0(x, y) + \varepsilon N_1(y) \frac{du}{dx}(x) + \varepsilon^2 N_2(y) \frac{d^2u}{d^2x}(x) + \varepsilon^3 N_3(y) \frac{d^3u}{d^3x}(x) + \varepsilon^4 N_4(y) \frac{d^4u}{d^4x}(x) + \dots \quad (4.70)$$

Dónde por ejemplo el vector  $u_1$  se establece como se presenta a continuación:

$$u_1 = N_1(y) \frac{du_0}{dx}$$

La ecuación 4.58 se puede reinterpretar como se muestra en la ecuación 4.70, donde  $N_i(y)$  son los gradientes de deformación, que se obtienen a partir de las soluciones de las ecuaciones 4.67- 4.69.

$$C^0 = \frac{1}{V} \int_V (c + c \cdot \nabla_y(N(y))) dv \quad (4.71)$$

Este tensor elástico  $C$  también se puede enunciar con sus componentes,  $C_{ijkl}$ . Se puede expresar como  $C_{ef} = \langle C \rangle$ . Donde  $\langle C \rangle$  es el tensor promedio de las propiedades elásticas de todo el material, respecto del volumen o también como  $\langle C_{ijkl_{ef}} \rangle = \langle C_{ijkl} \rangle$ . Este se reinterpreta como:

$$\langle C \rangle = \frac{1}{V} \int_0^1 C(y) dy \quad \text{Donde } V \text{ es el tamaño de la celda.}$$

Los módulos efectivos se obtienen por medio de la solución de la ecuación homogénea (4.71), en función del gradiente de deformación  $N_i(y)$ . Donde  $C^0$  es un tensor de cuarto orden. Las ecuaciones que resultan de resolver 4.71 han sido desarrolladas por diferentes autores como Boutin [4], Ramírez et. al. [12] y Bravo-Castillero et. al. [13]. Llegando a las mismas soluciones.

Antes de continuar con las soluciones de la ecuación 4.71, se requiere definir algunos términos. En el modelo que se desarrolló para determinar la propiedad elástica global de las nanofibras, se considera que las propiedades elásticas de cada una de las fases son isotrópicas, porque son caracterizadas con el módulo de Young ( $E$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ). A partir de estas constantes se calcularon otras, como la constante de Lamé ( $\lambda$ ) y el módulo cortante ( $\mu$ ) de cada material (ecuaciones 4.72 y 4.73).

$$\lambda = \frac{\nu * E}{(1+\nu)*(1-\nu)} \quad (4.72)$$

$$\mu = \frac{E}{2*(1+\nu)} \quad (4.73)$$

Se describe ahora las propiedades volumétricas de las fases que conforman las nanofibras, debido a que las ecuaciones finales dependen de estas. La fracción volumétrica de cada fase,  $V_1$  y  $V_2$ , son proporcionales a su longitud; como la longitud de celda es 1, por lo tanto se analiza la relación  $V_1 + V_2 = 1$ , donde los subíndices 1 y 2 son asociados con las fases amorfa y lamelar, respectivamente.

$$\lambda + 2\mu = \frac{1-V_2}{\lambda_1+2\mu_1} + \frac{V_2}{\lambda_2+2\mu_2} \quad (4.74)$$

$$\langle 2\mu \rangle = [2 * \mu_1 * (1 - V_2)] + [2 * \mu_2 * V_2] \quad (4.75)$$

$$\eta = \frac{\lambda}{\lambda+2\mu} \quad (4.76)$$

$$\gamma = \langle \eta \rangle * \eta + \frac{\lambda*(1-\eta)}{\lambda+2\mu} \quad (4.77)$$

Los términos subrayados en las siguientes expresiones representan el promedio geométrico, como se muestra en la ecuación 4.74 y los términos en paréntesis angulares  $\langle \rangle$ , se refieren a promedios aritméticos como se muestra en la ecuación 4.75.

$$C^0 = \begin{pmatrix} C_{1111}^0 & C_{1122}^0 & C_{1133}^0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122}^0 & C_{2222}^0 & C_{2233}^0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{1133}^0 & C_{2233}^0 & C_{3333}^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1313}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212}^0 \end{pmatrix} \quad (4.78)$$

$$C_{1111}^0 = \underline{\lambda + 2\mu} \quad (4.79)$$

$$C_{2222}^0 = C_{3333}^0 = \underline{\lambda + 2\mu} \langle \gamma \rangle + 2\mu \quad (4.80)$$

$$C_{1122}^0 = C_{1133}^0 = C_{2211}^0 = C_{3311}^0 = \underline{\lambda + 2\mu} \langle \eta \rangle \quad (4.81)$$

$$C_{2233}^0 = C_{3322}^0 = \underline{\lambda + 2\mu} \langle \gamma \rangle \quad (4.82)$$

$$C_{2323}^0 = \langle 2\mu \rangle \quad (4.83)$$

$$C_{1212}^0 = C_{1313}^0 = 2 \underline{\mu} \quad (4.84)$$

Con las ecuaciones 4.76 y 4.77 se obtienen dos módulos elásticos ( $\eta$  y  $\gamma$ ), que se sustituyen en las ecuaciones 4.79-4.84, con el fin de que los valores de los módulos de la matriz elástica  $C^0$  (ecuación 4.78) estén en función de  $\lambda$  y de  $\mu$ , únicamente.

Cada elemento del tensor  $C^0$  (ecuación 4.78), obtenidas por las ecuaciones 4.81-4.86 fueron calculados, usando Matlab 2010®, en función de la fracción volumétrica  $V_2$  y las propiedades elásticas de cada fase. Es de notar que cuando un material cumple con las condiciones de simetría se pueden obtener 5 constantes elásticas independientes a partir de la combinación lineal de 2 constantes efectivas, como en este caso  $\lambda$  y  $\mu$ .

Se usaron los valores  $E_{\text{amorfo}}=E_1=350$  MPa,  $E_{\text{lamelar}} = E_2 =2800$  MPa,  $\nu_{\text{amorfo}}=\nu_1=0.4$  y  $\nu_{\text{lamelar}}=\nu_2=0.35$  [5, 6 y 7] y los cálculos se realizaron con las ecuaciones analíticas para todos los valores de la fracción lamelar  $V_2$  de las nanofibras de PLA. Para realizar la comparación con los resultados experimentales, se analiza especialmente para una fracción lamelar  $V_2$  obtenido por AFM de 35.7%.

#### 4.2.2 Planteamiento y desarrollo del MDR para el caso laminado isótropo: Transversalmente isótropo.

➤ **La nanofibra como material transversalmente isótropo.** En los anteriores ítems, se utiliza el MDR cuando cada fase se caracteriza por una sola constante (módulo de Young). Sin embargo, las fases y materiales presentan efectos elásticos debido a la deformación, los cuales se caracterizan por medio del coeficiente de Poisson.

A partir de los resultados de SAXS, se determinó que las nanofibras tienen una estructura lamelar en la cual las cadenas poliméricas están orientadas con el eje de la nanofibra como efecto del proceso de electrohilado, por ello, son consideradas como una fase transversalmente isótropa. En tanto que en la fase amorfa, las cadenas poliméricas no presentan una dirección preferencial por lo que la fase es isótropa. En cualquier caso, cada fase se caracterizó por dos constantes elásticas conocidas ( $E$  y  $\nu$ ) y por medio de ecuaciones de Bravo-Castillero et. al. [13], se obtienen las otras tres constantes que se muestran en las ecuaciones 4.85-4.87. Ellos también probaron que un material compuesto por dos fases isótropas presenta un comportamiento global transversalmente isótropo. Entonces, se obtienen cinco módulos para cada fase que van a ser comparadas con las obtenidas por MHA para materiales laminados.

$$\lambda = \frac{\nu * E}{(1+\nu)*(1-(2*\nu))} \quad (4.85)$$

$$\mu = \frac{E}{2*(1+\nu)} \quad (4.86)$$

$$K = \lambda + \mu \quad (4.87)$$

La nanofibra al ser considerada como una estructura bimaternal laminada, es caracterizada como un material transversalmente isótropo que tiene cinco constantes elásticas. Bravo-Castillero et. al. [13] encontraron expresiones que determinan los módulos efectivos. Estos se usaron como base para aplicar el MDR y encontrar los módulos efectivos elásticos de la nanofibra para los dos casos que se han venido tratando: cuando existen cambios discontinuos de propiedades y cuando existen fases que varían en la transición de forma gradual.

Estos resultados consideran otra manera de analizar y aproximar el comportamiento de la nanofibra. Las ecuaciones de Bravo-Castillero presentan la misma nomenclatura usada anteriormente, las propiedades efectivas tienen un asterisco en el superíndice y las llaves  $\langle \rangle$  se usan para los promedios aritméticos (4.88-4.96). Sin embargo, el tipo de elemento de cada matriz se coloca en el superíndice, mientras los subíndices 1 y 2 se refieren a la fase lamelar y amorfa respectivamente.

$$C^* o_{1111} = \frac{1}{\langle \frac{1}{C^{1111}} \rangle} \quad (4.88)$$

$$C^* o_{1122} = \frac{\langle \frac{C^{1122}}{C^{1111}} \rangle}{\langle \frac{1}{C^{1111}} \rangle} \quad (4.89)$$

$$C^* o_{1133} = \frac{\langle \frac{C^{1133}}{C^{1111}} \rangle}{\langle \frac{1}{C^{1111}} \rangle} \quad (4.90)$$

$$C^* o_{2222} = \langle C^{2222} \rangle - \langle \frac{(C^{1122})^2}{C^{1111}} \rangle + \frac{\langle \frac{C^{1122}}{C^{1111}} \rangle^2}{\langle \frac{1}{C^{1111}} \rangle} \quad (4.91)$$

$$C^* o_{2233} = \langle C^{2233} \rangle - \langle \frac{C^{1122} C^{1133}}{C^{1111}} \rangle + \frac{\langle \frac{C^{1122}}{C^{1111}} \rangle \langle \frac{C^{1133}}{C^{1111}} \rangle}{\langle \frac{1}{C^{1111}} \rangle} \quad (4.92)$$

$$C^* o_{3333} = \langle C^{2233} \rangle - \langle \frac{(C^{1133})^2}{C^{1111}} \rangle + \frac{\langle \frac{C^{1133}}{C^{1111}} \rangle^2}{\langle \frac{1}{C^{1111}} \rangle} \quad (4.93)$$

$$C^* o_{2323} = \langle C^{2323} \rangle \quad (4.94)$$

$$C^* o_{1313} = \frac{1}{\langle \frac{1}{C^{1313}} \rangle} \quad (4.95)$$

$$C^* o_{1212} = \frac{1}{\langle \frac{1}{C^{1212}} \rangle} \quad (4.96)$$

Se consideraron las siguientes relaciones entre los elementos de la matriz de rigidez y los módulos elásticos definidos para compuestos transversalmente isótropos ( $n, l, k + m, k - m, p$ ):

$$C^{1111} = n \text{ y por tanto el módulo efectivo } C^* o_{1111} = n^*$$

$$C^{1122} = l \text{ y } C^* o_{1122} = l^*$$

$$C^{1133} = l \text{ y } C^* o_{1133} = l^*$$

$$C^{2233} = k - m \text{ y } C^* o_{2233} = k^* - m^*$$

$$C^{2222} = k + m \text{ y } C^* o_{2222} = k^* + m^*$$

$$C^{2323} = m \text{ y } C^* o_{2323} = m^*$$

$$C^{1313} = C^{1212} = p \text{ y } C^* o_{1313} = C^* o_{1212} = p^*$$

Realizando las manipulaciones en cada módulo efectivo se obtienen:

$$C^* o_{1111} = n^* = \frac{1}{\frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2}} \quad (4.97)$$

$$C^* o_{1122} = C^* o_{1133} = l^* = \frac{\frac{V_1 * l_1 + V_2 * l_2}{n_1 + n_2}}{\frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2}} \quad (4.98)$$

$$k^* - m^* = V_1 * C_1^{2233} + V_2 * C_2^{2233} - \left( \frac{V_1 * C_1^{1122} * C_1^{1133}}{C_1^{1111}} + \frac{V_2 * C_2^{1122} * C_2^{1133}}{C_2^{1111}} \right) + \left( \frac{\left( \frac{V_1 * C_1^{1122}}{C_1^{1111}} + \frac{V_2 * C_2^{1122}}{C_2^{1111}} \right) * \left( \frac{V_1 * C_1^{1133}}{C_1^{1111}} + \frac{V_2 * C_2^{1133}}{C_2^{1111}} \right)}{\frac{V_1}{C_1^{1111}} + \frac{V_2}{C_2^{1111}}} \right) \quad (4.99)$$

Entonces:

$$k^* - m^* = V_1 * (k_1 - m_1) + V_2 * (k_2 - m_2) - \left( \frac{V_1 * l_1^2}{n_1} + \frac{V_2 * l_2^2}{n_2} \right) + \left( \frac{\left( \frac{V_1 * l_1}{n_1} + \frac{V_2 * l_2}{n_2} \right)^2}{\frac{V_1}{n_1} + \frac{V_2}{n_2}} \right) \quad (4.100)$$

En el caso de  $C^* o_{2222}$ :

$$k^* + m^* = V_1 * C_1^{2222} + V_2 * C_2^{2222} - \left( \frac{V_1 * (C_1^{1122})^2}{C_1^{1111}} + \frac{V_2 * (C_2^{1122})^2}{C_2^{1111}} \right) + \left( \frac{\left( \frac{V_1 * C_1^{1122}}{C_1^{1111}} + \frac{V_2 * C_2^{1122}}{C_2^{1111}} \right)^2}{\frac{V_1}{C_1^{1111}} + \frac{V_2}{C_2^{1111}}} \right) \quad (4.101)$$

$$k^* + m^* = V_1 * (k_1 + m_1) + V_2 * (k_2 + m_2) - \left( \frac{V_1 * l_1^2}{n_1} + \frac{V_2 * l_2^2}{n_2} \right) + \left( \frac{\left( \frac{V_1 * l_1}{n_1} + \frac{V_2 * l_2}{n_2} \right)^2}{\frac{V_1}{n_1} + \frac{V_2}{n_2}} \right) \quad (4.102)$$

En el caso de  $C^* o_{3333}$ :

$$k^* + m^* = V_1 * (k_1 + m_1) + V_2 * (k_2 + m_2) - \left( \frac{V_1 * l_1^2}{n_1} + \frac{V_2 * l_2^2}{n_2} \right) + \left( \frac{\left( \frac{V_1 * l_1}{n_1} + \frac{V_2 * l_2}{n_2} \right)^2}{\frac{V_1}{n_1} + \frac{V_2}{n_2}} \right) \quad (4.103)$$

Lo que coincide con el  $C^* o_{2222}$ ,

$$C^* o_{2323} = V_1 * C_1^{2323} + V_2 * C_2^{2323} = V_1 * m_1 + V_2 * m_2 \quad (4.104)$$

$$C^* o_{1313} = C^* o_{1212} = p^* = \frac{1}{\frac{V_1}{p_1} + \frac{V_2}{p_2}} \quad (4.105)$$

➤ **Aplicación del método de reemplazo (MDR) a materiales transversalmente isotropos.**

Con el fin de aplicar el MDR a los volúmenes de cada fase, éstos se parametrizaron en términos de la variable  $\varphi$ ;  $V_1 = \varphi$ ,  $V_2 = 1 - \varphi$ . Para el módulo efectivo  $n^*$ , se presenta el desarrollo de la aplicación del MDR, como se mostró anteriormente.

$$n^* = \frac{1}{\frac{\varphi}{n_1} + \frac{1-\varphi}{n_2}} \quad (4.106)$$

$$\left(\frac{1}{n^*}\right)' = \left(\frac{\varphi}{n_1} + \frac{1-\varphi}{n_2}\right)' \quad (4.107)$$

Para aplicar el método MDR, se deriva a ambos lados de la ecuación, considerando  $n_1 = n^*$  y adicionando la otra fase de manera infinitesimal ( $n_i$ ), y se obtuvo la siguiente ecuación diferencial:

$$\left(\frac{1}{n^*}\right)' = \left(\frac{1}{n^*} - \frac{1}{n_i}\right) \frac{d\varphi}{dh} \quad (4.108)$$

Para fines prácticos de notación, de aquí en adelante se consideran los parámetros elásticos efectivos (que tenían asterisco), ahora sin el asterisco y recordando la relación:

$$\frac{d\varphi}{dh} = -\frac{1}{h}$$

Se generó la ecuación:

$$\frac{dn}{dh} = \left(\frac{n}{n_i}\right) (n_i - n) \left(\frac{1}{h}\right) \quad (4.109)$$

De la ecuación 4.98, al módulo  $l$  se le incorporó el parámetro de la fase ( $\varphi$ ) y se agregó  $l_i$  en un diferencial  $dh$ .

$$l^* = \frac{\frac{\varphi * l}{n^*} + \frac{(1-\varphi) * l_i}{n_i}}{\frac{\varphi}{n^*} + \frac{(1-\varphi)}{n_i}} \quad (4.110)$$

Aplicando el MDR, se realizó la derivada primero respecto a  $h$ , obteniendo:

$$\frac{dl^*}{dh} = \frac{\left\{ \left(\frac{l}{n^*} - \frac{l_i}{n_i}\right) \left(\frac{\varphi}{n^*} + \frac{(1-\varphi)}{n_i}\right) \right\} - \left\{ \left(\frac{\varphi * l}{n^*} + \frac{(1-\varphi) * l_i}{n_i}\right) \left(\frac{1}{n^*} - \frac{1}{n_i}\right) \right\}}{\left(\frac{\varphi}{n^*} + \frac{(1-\varphi)}{n_i}\right)^2} \left(\frac{d\varphi}{dh}\right)$$

Ahora, considerando en la normalización ( $\varphi = 1$ ), se encontró que:

$$\frac{dl^*}{dh} = \frac{\left\{ \left(\frac{l}{n^*} - \frac{l_i}{n_i}\right) \left(\frac{1}{n^*}\right) \right\} - \left\{ \left(\frac{l}{n^*}\right) \left(\frac{1}{n^*} - \frac{1}{n_i}\right) \right\}}{\left(\frac{1}{n^*}\right)^2} \left(-\frac{1}{h}\right)$$

Simplificando y omitiendo el asterisco, la ecuación diferencial del módulo efectivo  $l$  es:

$$\frac{dl}{dh} = \left(\frac{l-l_i}{n_i}\right) (n) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.111)$$

Para el caso del módulo elástico  $p$  (ecuación 4.106), se realizó el mismo procedimiento desarrollado para  $n$ .

$$p^* = \frac{1}{\frac{\varphi}{p_1} + \frac{1-\varphi}{p_2}}$$

$$\left(\frac{1}{p^*}\right)' = \left(\frac{1}{p^*} + \frac{-1}{p_i}\right)' \frac{d\varphi}{dh}$$

La ecuación diferencial del módulo efectivo  $p^*$ , sin asterisco es:

$$\frac{dp}{dh} = \left(\frac{p}{p_i}\right) (p_i - p) \left(\frac{1}{h}\right) \quad (4.112)$$

Para determinar el módulo elástico  $k$  se suman las expresiones  $C^*_{o_{2222}}$  y  $C^*_{o_{2233}}$ , obteniendo:

$$k = (V_1 * k_1) + (V_2 * k_2) - \left(\frac{V_1 * l_1^2}{n_1} + \frac{V_2 * l_2^2}{n_2}\right) + \left(\frac{(V_1 * l_1 + V_2 * l_2)^2}{\frac{n_1}{V_1} + \frac{n_2}{V_2}}\right) \quad (4.113)$$

$$k = (\varphi * k_1) + ((1 - \varphi) * k_2) - \left(\frac{\varphi * l_1^2}{n_1} + \frac{(1 - \varphi) * l_2^2}{n_2}\right) + \left(\frac{(\varphi * l_1 + (1 - \varphi) * l_2)^2}{\frac{\varphi}{n_1} + \frac{(1 - \varphi)}{n_2}}\right)$$

Derivando esta expresión respecto a  $h$ , haciendo  $\varphi = 1$  y simplificando, la ecuación diferencial de  $k$ , se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{dk}{dh} = \left\{ (k - k_i) + \frac{(l - l_i)^2}{n_i} \right\} \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.114)$$

Para determinar  $m$  de  $C^*_{o_{2222}}$  se le resta  $C^*_{o_{2233}}$  resultando:

$$m = (V_1 * m_1) + (V_2 * m_2)$$

$$m = (\varphi * m_1) + (((1 - \varphi)) * m_2)$$

Derivando se obtiene la ecuación diferencial de  $m$ :

$$\frac{dm}{dh} = (m - m_i) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.115)$$

### 4.3 CÁLCULO DEL MÓDULO ELÁSTICO DE LA EBPL DE NANOFIBRAS DE PLA.

Para el análisis y diseño de cualquier material, una de las características más importantes es la elasticidad, y en especial el módulo efectivo de Young. A partir del tensor elástico  $C^0$  obtenido por MHA o MDR, al aplicar la inversa matricial ( $S = C^{-1}$ ) (ecuación 116), se obtiene la matriz de flexibilidad o llamada también "compliance"  $S$ , en términos de la fracción lamelar. La primera componente (1,1) del tensor  $S$ , corresponde al recíproco del módulo elástico longitudinal.

$$S = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_{11}} & -\frac{\nu_{21}}{E_{22}} & -\frac{\nu_{31}}{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_{11}} & \frac{1}{E_{22}} & -\frac{\nu_{32}}{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_{11}} & -\frac{\nu_{23}}{E_{22}} & \frac{1}{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\mu_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\mu_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\mu_{13}} \end{pmatrix} \quad (4.116)$$

#### ➤ Otras aproximaciones.

Recientemente, Ramírez et. al. [12] reportó formulas explícitas para este tipo de estructuras laminadas, que son las siguientes:

$$E_{in} = E_1 V_1 + E_2 V_2 + \left[ \frac{V_2 E_1 E_2 V_1 (v_1 - v_2)^2}{(1 - v_1^2)(1 - v_2^2)} \right] / \left( \frac{E_1 V_1}{(1 - v_1^2)} + \frac{E_2 V_2}{(1 - v_2^2)} \right) \quad (4.117)$$

$$\frac{1}{E_{out}} = \frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2} - 2 \left[ \frac{V_1 V_2 E_1 E_2}{(1 - v_1)(1 - v_2)} \left( \frac{v_1}{E_1} - \frac{v_2}{E_2} \right)^2 \right] / \left( \frac{V_1 E_1}{1 - v_1} + \frac{E_2 V_2}{1 - v_2} \right) \quad (4.118)$$

Donde  $E_{in}$  y  $E_{out}$  son los módulos de Young en el plano y fuera del plano, respectivamente.  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son los coeficientes de Poisson de las fase amorfa y la fase lamelar, respectivamente. Las ecuaciones 4.117 y 4.118 son fórmulas cerradas simples. Como referencia, se expresan también, las reglas de mezclas simple ( $E_{voigt}$ ) y la inversa ( $E_{Reuss}$ ) [14-15], que se presentan en las ecuaciones

4.119 y 4.120 respectivamente. Al igual que las expresiones de homogeneización, las ecuaciones 4.117-4.120, dependen únicamente de la fracción volumétrica y las propiedades elásticas de cada fase.

$$E_{voigt} = (E_1V_1) + (E_2V_2) \quad (4.119)$$

$$\frac{1}{E_{reuss}} = (V_1/E_1) + (V_2/E_2) \quad (4.120)$$

➤ **Aplicación del MDR a materiales transversalmente isótropos con cambios graduales de las propiedades elásticas de una de las fases**

Con el mismo procedimiento de la sección 4.2, se combinó el MDR con las ecuaciones obtenidas de fases transversalmente isótropas, para transiciones con variación graduadas, como se presentan a continuación:

$$\frac{dp}{dh} = \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{((pi-pf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + pf)} \right) n^2 \cdot \frac{1}{h} \quad (4.121)$$

$$\frac{dm}{dh} = \left( m - ((mi - mf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + mf) \right) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.122)$$

$$\frac{dk}{dh} = \left\{ \left( k - ((ki - kf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + kf) \right) + \frac{\left( l - ((li - lf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + lf) \right)^2}{((ni - nf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + nf)} \right\} \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (4.123)$$

$$\frac{dl}{dh} = \left( \frac{l - ((li - lf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + lf)}{((ni - nf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + nf)} \right) n \cdot \frac{1}{h} \quad (4.124)$$

$$\frac{dn}{dh} = \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{((ni - nf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + nf)} \right) n^2 \cdot \frac{1}{h} \quad (4.125)$$

Donde  $ne$  es el grado del polinomio que representa la transición y las demás variables como se describieron anteriormente.

#### 4.4 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 4

En este capítulo se presentaron las bases teóricas del Método de Homogeneización Asintótica (MHA) y del Método Diferencial de Reemplazo (MDR), útiles para modelar la nanofibra como una estructura periódica bimaternal laminar EPBL. Se dan las pautas para comparar los resultados del MDR con las ecuaciones

analíticas conocidas como Voigt, Reuss [14-15] y Ramírez et. al. [12]. También se logró aplicar el MDR para determinar una ecuación diferencial (ecuación 4.18), que permite calcular los módulos elásticos efectivos de una nanofibra laminar en función de las fracciones lamelares.

El principal aporte de este capítulo es la selección, combinación y aplicación de modelos matemáticos como el MHA y el MDR con ecuaciones microestructurales, de manera que describen perfectamente las condiciones geométricas y mecánicas observadas y caracterizadas de las nanofibras poliméricas de PLA. El modelo MDR, logra modelar el comportamiento discontinuo y de transición gradual de las propiedades elásticas de las nanofibras de tipo laminar.

#### **4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 4**

- [1] Gómez-Pachón EY, Sabina FJ, Vera-Graziano R. Modelado de nanofibrillas en nanofibras: método de Homogeneización asintótica, Memorias del XXXIV Congreso Nacional de Ingeniería Biomédica CNIB México; 2011. p 1-10. ISBN: 978-607-477-565-5.
- [2] López López E. Análisis asintótico de un compuesto periódico reforzado de fibras: Calculo de módulos efectivos con constituyentes anisótropos para propiedades dieléctricas y piezoeléctricos. Tesis de doctorado del posgrado de Ciencias de la Tierra la facultad de Ciencias, paginas 100 Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM. 2010.
- [3] Valdiviezo Mijangos OC. Cálculo de propiedades efectivas de rocas, tesis de doctorado del posgrado de Ciencias de la Tierra la facultad de Ciencias, paginas 100 Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM. 2002.
- [4] Boutin C, Microstructural effects in elastic composites. *Int. J. Solids Structures* 1995; 33: 1023-1051.
- [5] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ* 2001; 9: 63 – 84.
- [6] Gunatillake PA, Adhikari R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials* 2003; 5: 1-16.
- [7] Madhavan K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 2010; 101: 8493–501.
- [8] Shen L, Li J. Effective elastic moduli of composites reinforced by particle or fiber with an inhomogeneous interphase. *Int. J. Solids Structures* 2003; 40:1393–1409.
- [9] Shen L, Li J. Homogenization of a fiber / sphere with an inhomogeneous interphase for the effective elastic module of composites. *Proc. R. Soc. London A* 2005; 461:1475-1504.

- [10] Mathworks. Manual de Matlab2010®. Help online, visto desde 15 de Agosto del 2011.
- [11] Ince EL. Ordinary Differential equations. Dover publications, NY 1956 pag 62-81.
- [12] Ramírez M, Nava-Gómez GG, Sabina FJ, Camacho-Montes H, Guinovart-Díaz R, Rodríguez-Ramos R, Bravo-Castillero J. Enhancement of Young's moduli and auxetic windows in laminates with isotropic constituents. International Journal of Engineering Science 2012; 58: 95–114.
- [13] Bravo-Castillero J, Rodríguez-Ramos R, Mechkour H, Otero JA, Cabanas JH, Sixto LM, Guinovart-Díaz R, Sabina FJ. Homogenization and effective properties of periodic thermomagnetoelastic composite. J. Mech. Mat. Structures 2009; 4: 819-836.
- [14] Hori M, Nemat-Nasser S. On two micromechanics theories for determining micro-macro relations in heterogeneous solids. Mechanics of Materials 1999; 31: 667- 682.
- [15] Christensen RM. Mechanics of Composite Materials Edit. Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 1991.
- [15] Gambin, B., and E. Kröner. "Higher-Order Terms in the Homogenized Stress-Strain Relation of Periodic Elastic Media. *Physic a status solid* 1989; 513-519.

# 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MODELOS DE ESTRUCTURAS PERIÓDICAS LAMINADAS (EBPL) PARA NANOFIBRAS

En este capítulo se presentan los principales resultados y los respectivos análisis de la aplicación del Método de Homogeneización Asintótica (MHA) y del Método Diferencial de Reemplazo (MDR) al modelo de “EBPL”, que representa la estructura y propiedades elásticas en las nanofibras de PLA. Se presenta un análisis sobre la conveniencia de usar este modelo laminado para las nanofibras de PLA, luego se enseñan los resultados de la aplicación del MHA sobre el mismo modelo laminado de la nanofibra y al final, se comparan los resultados del modelo de MHA con otras ecuaciones analíticas y los resultados de los ensayos de tracción.

## 5.1 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DEL MODELO CON BASE EN LA EPBL DE LAS NANOFIBRAS.

Como se evidencio por microscopia de fuerza atómica (AFM) y por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), la morfología de las nanofibras de PLA poseen estructuras alternadas de fases lamelares y amorfas. En el caso de la nanofibras de PLA, las propiedades efectivas elásticas (EP) obtenidas representan los dos constituyentes como fases isótropas (partes lamelar y amorfa de la celda periódica). Los métodos MHA y MDR se usaron bajo este modelo periódico laminado tanto para variaciones discontinuas como para transiciones graduales de las propiedades elásticas.

## 5.2 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA EL MODELO PERIÓDICO LAMINADO DE LAS NANOFIBRAS DE PLA: CASO ELÁSTICO ISÓTROPICO SIN CONTRACCIÓN LATERAL.

En el anterior capítulo se presentó el desarrollo del MHA para este caso estructural y para el laminado periódico sin contracción lateral ( $\nu = 0$ ). La ecuación 5.1 fue el resultado de este desarrollo.

$$E_{ef} = \left[ \int_0^1 \frac{dy}{E(y)} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

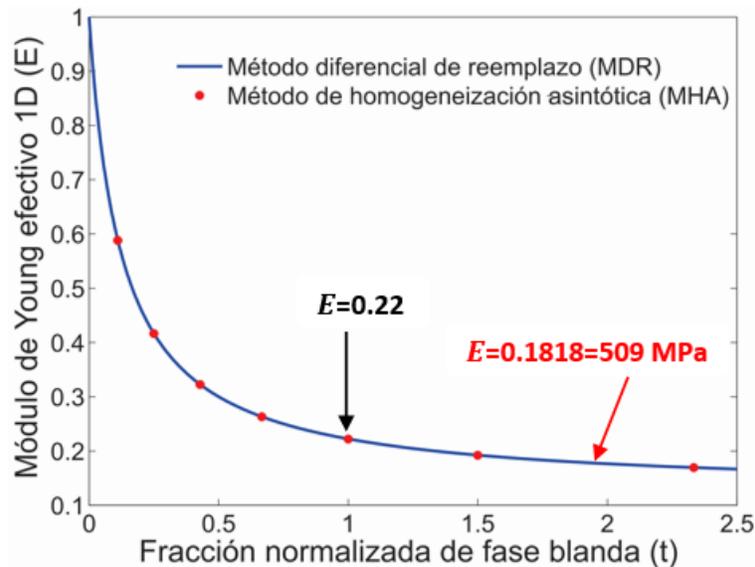
Para el MDR, luego de algunas demostraciones se llegó a la ecuación diferencial 5.2, que calcula el módulo efectivo de Young sin contracción lateral.

$$\frac{dE^*}{dt} = \frac{E^*}{E^*_i} (E^*_i - E^*) \left(\frac{1}{t+1}\right) \quad (5.2)$$

$$E^*(0) = E_{lamelar} \quad \text{Condición de frontera}$$

Se realiza la validación del MHA y el contraste con los resultados de aplicar el MDR, para analizar la efectividad de la herramienta del MDR. Se usaron las ecuaciones 5.1 y 5.2 y los datos de módulo de la fase lamelar de 2800 MPa, y para la fase amorfa de 350 MPa, datos obtenidos de Garlotta et, al. [5],

### 5.2.1 EBPL con variación discontinua entre las fases: caso elástico isótropo sin contracción lateral.



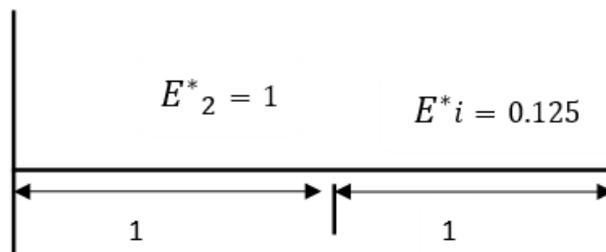
**Figura 5.1.** Comparación entre los valores obtenidos de aplicar el MDR y el MHA para el caso elástico isótropo sin contracción lateral

La figura 5.1 es el resultado de la solución de la ecuación diferencial para el módulo efectivo de Young usando el MDR resuelto con Matlab2010® (línea azul continua) y la integral de MHA (puntos rojos). La coincidencia de ambas curvas muestra que el MDR es una excelente estimación, porque los resultados de MHA son exactos, lo que muestra ser potencial para aplicarlo en los siguientes casos (numeral 5.7).

Se puede notar que el módulo de Young efectivo de la nanofibra es monótono decreciente, es decir, es menos duro al agregarle más material blando, lo cual es físicamente de esperar. A manera de ejemplo, se muestra el caso cuando se considera que la celda periódica posee un 50% de fracción laminar y 50% de fracción amorfa, la integral de MHA de forma normalizada, arroja el siguiente valor:

$$\frac{1}{E_{Reuss}} = \int_0^1 \frac{dy}{E(y)} \quad E_{Reuss} = 0.2222$$

Se obtuvo la solución de la ecuación diferencial de MDR (ecuación 5.2) con el solucionador Ode45 de Matlab2010®, como se describió en el capítulo 4. Para encontrar los valores finales para el 50% de fracción lamelar se tiene en cuenta que el módulo elástico lamelar normalizado  $E^*_2 = 1$ , para un  $h_0 = 1$  (figura 5.2). Entonces el siguiente 50% de fracción lamelar le corresponderá una misma longitud en la gráfica. En la figura 5.1, se muestra el valor del módulo efectivo de la nanofibra  $E^*$  cuando  $t=1$ . El valor encontrado en la gráfica 5.1 es de 0.22.

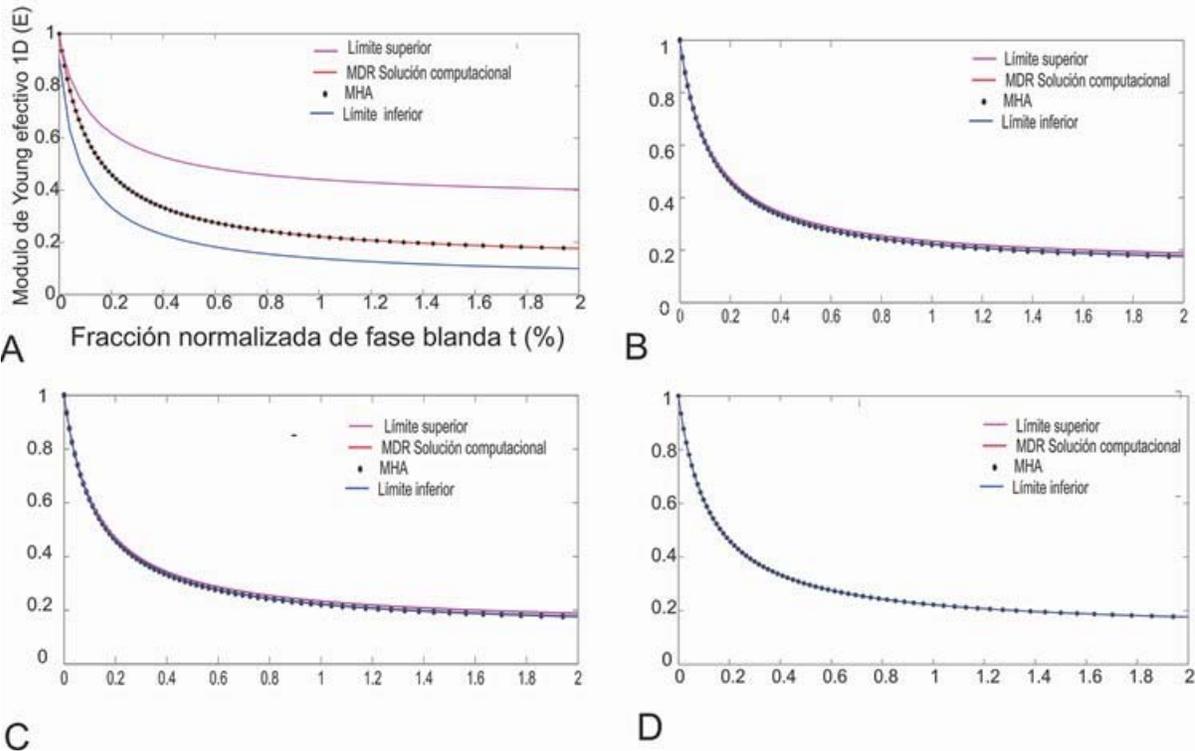


**Figura 5.2.** Esquema del modelo diferencial normalizado en función de  $\varphi$  para 50% de fracción lamelar.

Como se ha mencionado en el caso de nanofibras de PLA, la fracción lamelar obtenida por TEM es de 35.7%, entonces el resultado por ambos métodos es  $E = 0.1818$  (para un  $t=1.8011$ ), lo que equivale a **509.04 MPa**. Este valor es una estimación aceptable debido a que no considera la contracción lateral y esta modelada para una función discontinua entre fases. Es un modelo que facilita una estimación de estas propiedades efectivas con la medición de la fracción lamelar y el conocimiento de las propiedades elásticas de cada fase de la nanofibra.

### 5.2.2 Conceptualización del método Cauchy-Lipschitz (C-L).

Se ha mostrado que el MDR aplicado al caso sin contracción lateral genera un excelente acercamiento a los resultados del MHA. Sin embargo, para demostrar matemáticamente la existencia y validez de las soluciones de MDR se aplica el teorema de Cauchy-Lipschitz (C-L). Se obtiene un límite superior y uno inferior a la ecuación diferencial del MDR bajo este teorema, y si las soluciones obtenidas por los métodos numéricos (Ode45) en Matlab2010® del MDR se encuentran dentro de estos límites, entonces las soluciones encontradas son válidas.



**Figura 5.3.** Diferentes aproximaciones con la aplicación del método de Cauchy-Lipschitz con A)  $n=50$ . B)  $n=1.000$ . C)  $n=10.000$  D)  $n=100.000$ .

En la figura 5.3 se logra observar la aplicación del método de C-L a la ecuación 5.2 del MDR para todas las relaciones de fracciones lamelares y amorfas. Se analizó inicialmente con 50 intervalos (figura 5.3A), con el fin de observar cualitativamente el límite superior y el inferior, se observó que aunque la solución numérica por Matlab2010® (línea de color roja) y la curva de MHA (asterisco negro) se encuentra entre el límite superior (línea magenta) y el límite inferior (línea azul) los límites se encuentran bastante alejados de la solución, por lo que se concluye que no hay convergencia con ese número de intervalos.

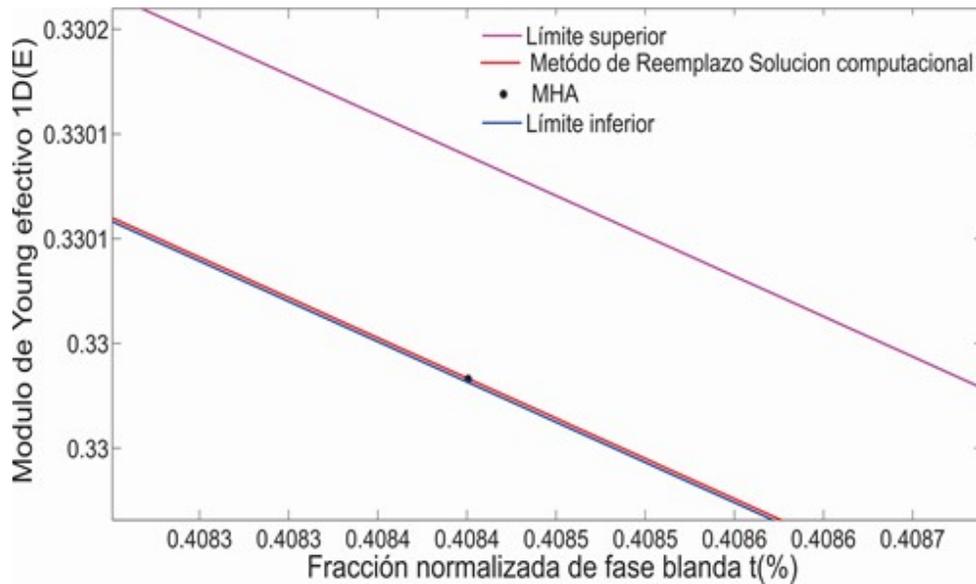
En la figura 5.3B se aumenta a 1000 intervalos con C-L y se observa que la proximidad entre los límites y la solución numérica es menor. A 10000 intervalos se observa más proximidad (figura 5.3C). En la figura 5.3D las líneas delgadas indican una muy buena proximidad entre los límites y la solución del MDR, lo que muestra que a este número de intervalos se obtiene una buena convergencia de soluciones.

Se podría continuar aumentando cuantas cifras significativas se desee. En la tabla 5.1 se observa los valores del módulo de Young efectivo para  $n=50$ , 1000, 10000 y 100000 intervalos, cuando  $t=1.8011$  que corresponde a la nanofibra cuando posee una fracción amorfa de 35.7%.

**Tabla 5.1.** Módulo efectivo de Young de nanofibras con fracción de 35.7% ( $t=1.8011$ )

<b>Valor de <math>E_{ef}</math> con <math>n=50</math></b>
Límite superior=0.4356
Valor exacto= 0.1801
Límite inferior=0.16
<b>Valor de <math>E_{ef}</math> con <math>n=1000</math></b>
Límite superior=0.1925
Valor exacto= 0.1801
Límite inferior=0.1650
<b>Valor de <math>E_{ef}</math> con <math>n=10000</math></b>
Límite superior=0.1814
Valor exacto= 0.1801
Límite inferior=0.175
<b>Valor de <math>E_{ef}</math> con <math>n=100000</math></b>
Límite superior=0.1803
Valor exacto= 0.1801
Límite inferior=0.180

En la figura 5.4 se muestra una ampliación de la figura 5.3 D, donde se observa que la solución de MDR - MHA se encuentra entre los límites superior e inferior.



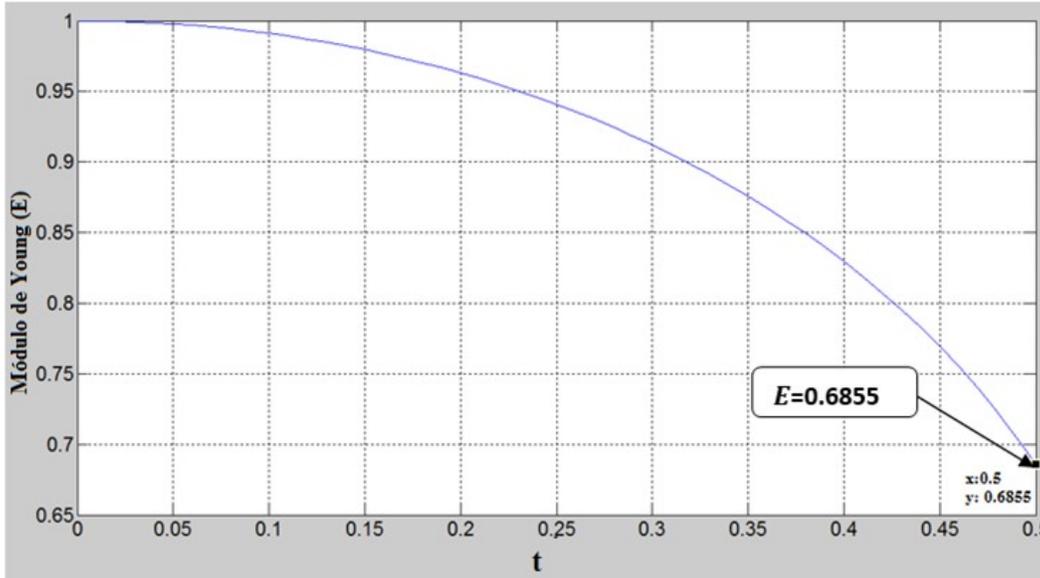
**Figura 5.4.** Ampliación del método Cauchy-Lipschitz para  $n=100000$ .

### 5.2.3 Planteamiento y desarrollo del MHA-MDR para el caso elástico sin contracción lateral con transición lineal funcionalmente graduada

La ecuación del MHA para variación lineal y la ecuación diferencial del MDR se muestran en las ecuaciones 5.3 y 5.4. Se resuelven y se grafican las soluciones con Matlab2010®.

$$\int_0^{V_2} \frac{dh}{E_2} + \int_{V_2}^1 \frac{dh}{(E_2 - E_1)\left(\frac{h}{h_f}\right) + E_1} \quad (5.3)$$

$$\frac{dE^*}{dt} = \left( \frac{1}{E^*} - \frac{1}{(E_2^* - E_1^*)\left(\frac{t}{t_f}\right) + E_1^*} \right) E^{*2} \left( \frac{1}{t+1} \right) \quad (5.4)$$



**Figura 5.5.** Cálculo del módulo efectivo de Young obtenido por MDR fracción lamelar de 66.66% para transición lineal de la fase amorfa

En la figura 5.5 se observan las soluciones con el solucionador Ode45 de Matlab2010®. Es de notar, que la forma de la curva es cóncava hacia abajo, diferente a la anterior (función discontinua), esto indica que la velocidad de cambio de propiedades elásticas efectivas no disminuye tan drásticamente como lo hace con el cambio discontinuo (figura 5.4).

Se observa que las soluciones del MDR coinciden con las del MHA para este caso de variación lineal, esto indica que el método MDR es un excelente estimador. A continuación, se muestra el cálculo para una fracción de 66.66%, para mostrar que coinciden las dos soluciones. Modificando la integral de MHA con la incorporación de la ecuación de variación de propiedades elásticas en la integral, se obtiene:

$$E_{ef} = \left[ \int_0^{0.666} \frac{dh}{E_2^*} + \int_{0.666}^1 \frac{dh}{(E_2^* - E_1^*)\left(\frac{h}{h_f}\right) + E_1^*} \right]^{-1} \quad E_{ef} = 0.6855 \quad (5.5)$$

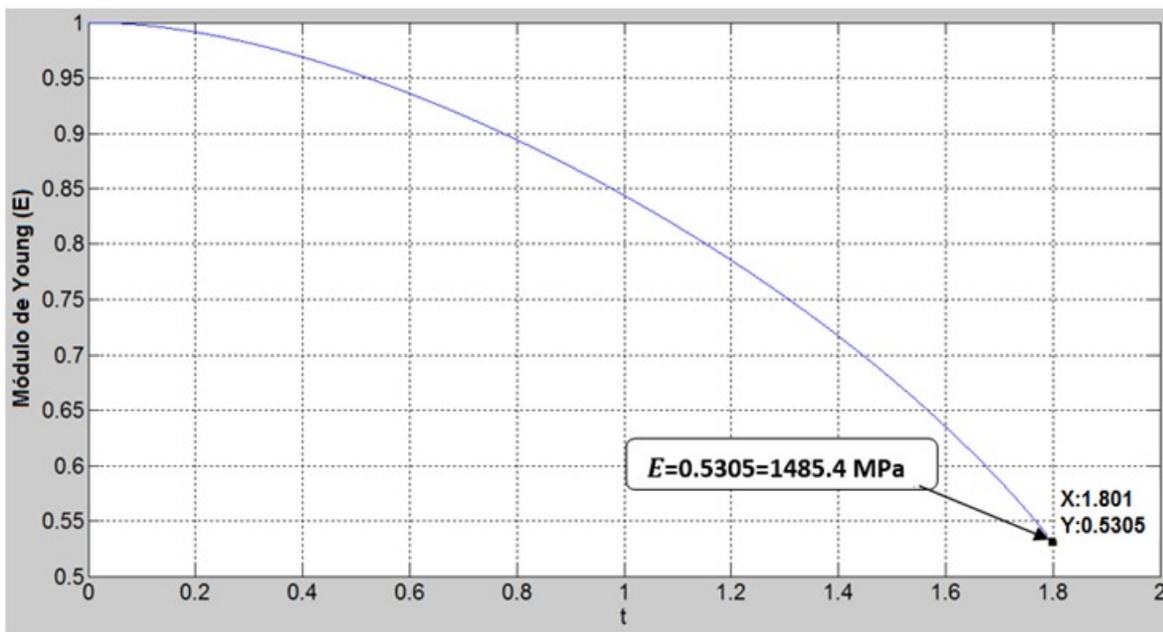
La solución de esta integral generó un valor de **0.6855**. Se observa que el resultado del método MDR (figura 5.5, para t=0.5) fue exactamente el mismo.

Entonces, se confirma que para variaciones lineales para una variable, el MDR genera valores iguales al obtenido por el MHA.

➤ **Aplicación del MHA-MDR para el caso de una nanofibra de PLA con fracción lamelar de 35.7% con variación lineal.**

Con la integral de MHA se obtuvo un valor de:

$$E_{ef} = \left[ \int_0^{0.357} \frac{dh}{E_2} + \int_{0.357}^1 \frac{dh}{(E_2 - E_1)\left(\frac{h}{h_f}\right) + E_1} \right]^{-1} \quad E_{ef} = 0.5305 \quad (5.6)$$



**Figura 5.6.** Módulo elástico efectivo de Young obtenido por MDR para la nanofibra de PLA con transición lineal de la fase amorfa.

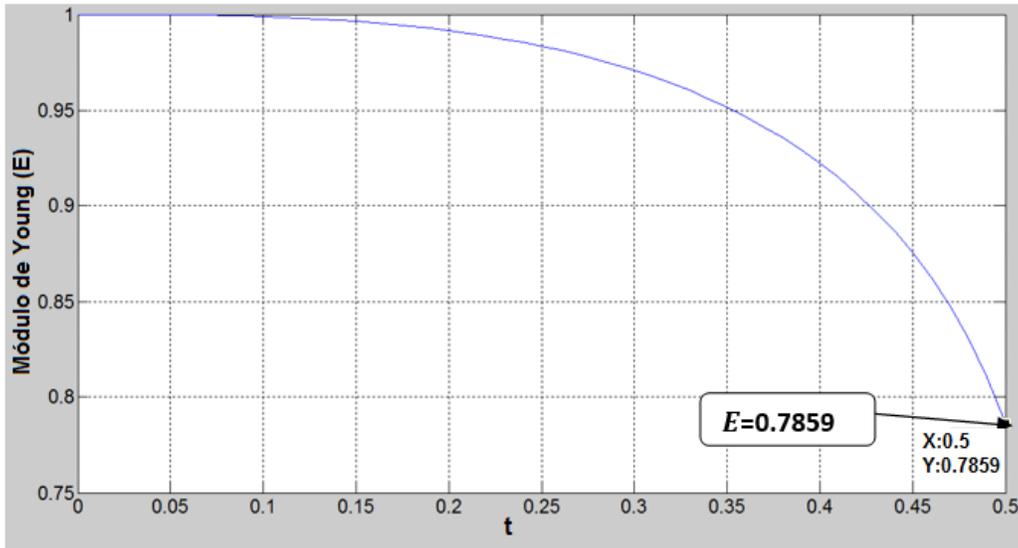
Además de comprobarse la igualdad de resultados entre el método MDR ( $t=1.801$ ) y la integral del MHA como se observa en la figura 5.6, también se obtuvo un mayor valor del módulo efectivo de Young con esta variación lineal ( $E_{ef} = 1485.4 \text{ MPa}$ ) en comparación con la función escalón ( $E_{ef} = 509.4 \text{ MPa}$ ) (variación discontinua). Esto se debe a que en el caso de la función discontinua, se adicionan diferenciales del módulo de Young amorfo de forma abrupta, mientras que en el modelo de variación gradual, a la fase lamelar se le adicionan capas del módulo amorfo que linealmente son menores que el módulo lamelar, por lo tanto el efecto es mucho menor.

➤ **Modelado con MDR para una transición cuadrática.**

Se continuó la comparación de resultados del método propuesto MDR y la integral de MHA, con otro tipo de variación de la fase amorfa, como la representada por un polinomio cuadrático (ecuación 4.66).

$$(E_2 - E_1) \left(\frac{h}{h_f}\right)^2 + E_1 \quad (5.7)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que el presentado para variaciones lineales, se realizó la determinación del módulo efectivo de Young por MDR y MHA (ecuaciones 5.8 y 5.9).



**Figura 5.7.** Determinación por MDR del módulo elástico por efecto de la transición cuadrática de las propiedades elásticas.

$$\frac{dE^*}{dt} = \left( \frac{1}{E^*} - \frac{1}{(E_2^* - E_1^*) \left(\frac{t}{t_f}\right)^2 + E_1^*} \right) E^{*2} \left( \frac{1}{t+1} \right) \quad (5.8)$$

Por medio de la integral de MHA se determinó la siguiente expresión:

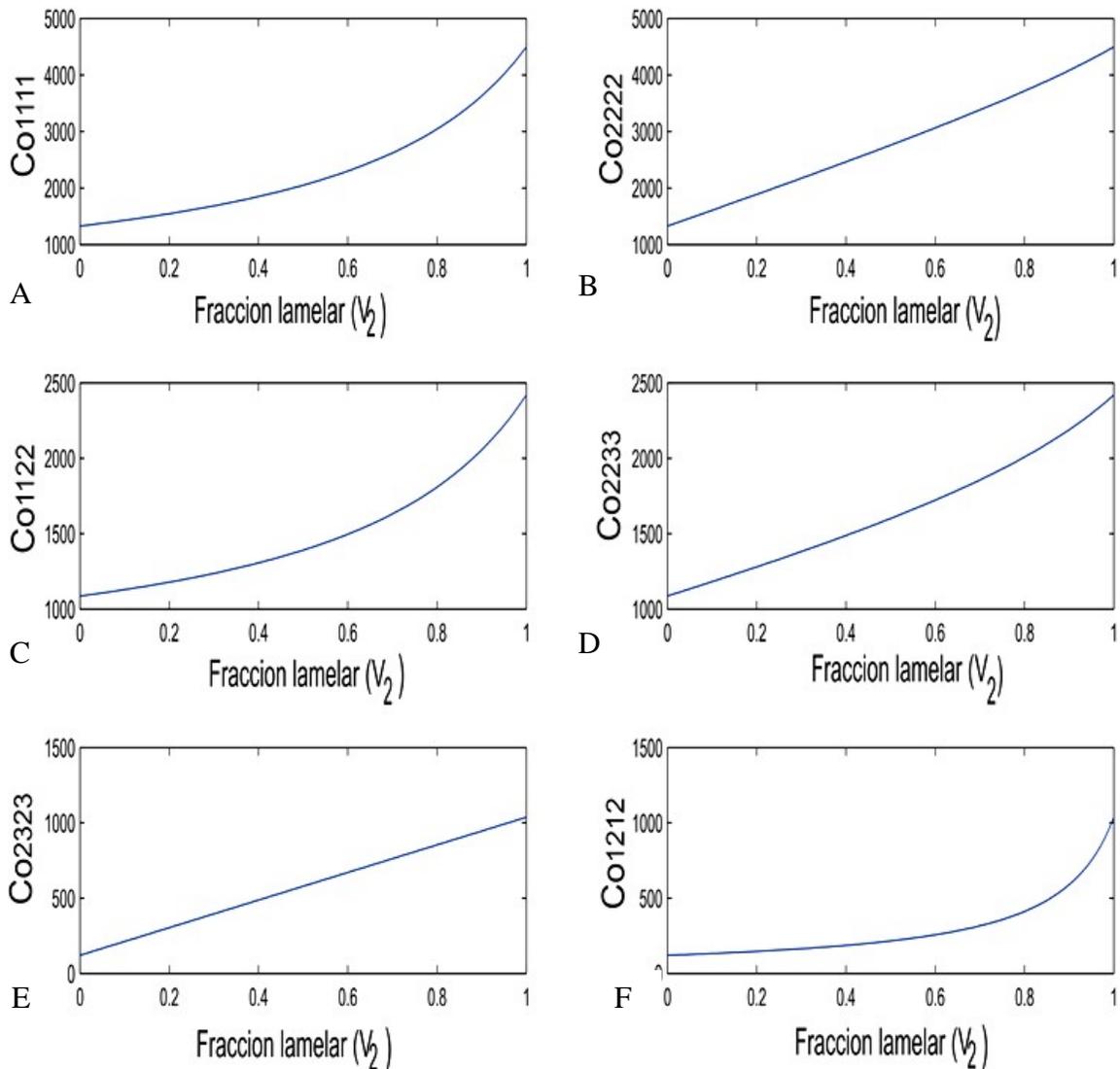
$$E_{ef} = \left[ \int_0^{0.667} \frac{dh}{E_2} + \int_{0.667}^1 \frac{dh}{(E_2 - E_1) \left(\frac{h}{h_f}\right)^2 + E_1} \right]^{-1} \quad E_{ef} = 0.7859 \quad (5.9)$$

Ahora por MDR con  $t_f$  de 0.5 se visualiza en la figura 5.7 el valor de 0.7859 lo cual es igual al obtenido por la integral de la ecuación 5.9.

### 5.3 CONSIDERACIONES MATEMÁTICAS DEL MHA Y DEL MDR PARA LA EBPL DE LAS NANOFIBRAS DE PLA: DOS MÓDULOS ELÁSTICOS.

#### 5.3.1 Planteamiento y desarrollo del MHA para el caso laminado isótropo

En el MHA se usan las ecuaciones para laminados isótropos desarrollados en el capítulo 4 y en el MDR, se parte de ecuaciones para materiales transversalmente isótropos (capítulo 4). Debido a la isometría, es posible determinar 5 módulos efectivos independientes a partir de los dos módulos elásticos. Se presentan inicialmente las soluciones de la aplicación del MHA para los datos de la nanofibra de PLA:  $E_{\text{amorfo}}=E_1=350$  MPa,  $E_{\text{lamelar}} = E_2 =2800$  MPa,  $\nu_{\text{amorfo}}=\nu_1=0.4$  y  $\nu_{\text{lamelar}}=\nu_2=0.35$ .



**Figura 5.8.** Módulos efectivos del tensor elástico de cuarto orden en función de la fracción lamelar de la nanofibra de PLA.

A partir de las ecuaciones obtenidas por la aplicación del MHA en el capítulo 4 (4.78-4.84), se obtuvieron los elementos del tensor  $C^0$ . En la figura 5.8 se observa el comportamiento de cada uno de los módulos efectivos elásticos, calculados del tensor  $C^0$  en función de la fracción lamelar. Aquí los módulos efectivos poseen un comportamiento monótono creciente al aumentar la fracción lamelar, indicando con esto que los módulos elásticos se hacen más rígidos al aumentar el porcentaje de fracción lamelar. Estos resultados de la nanofibra no presentan coincidencia con otros materiales, porque no se habían calculado antes.

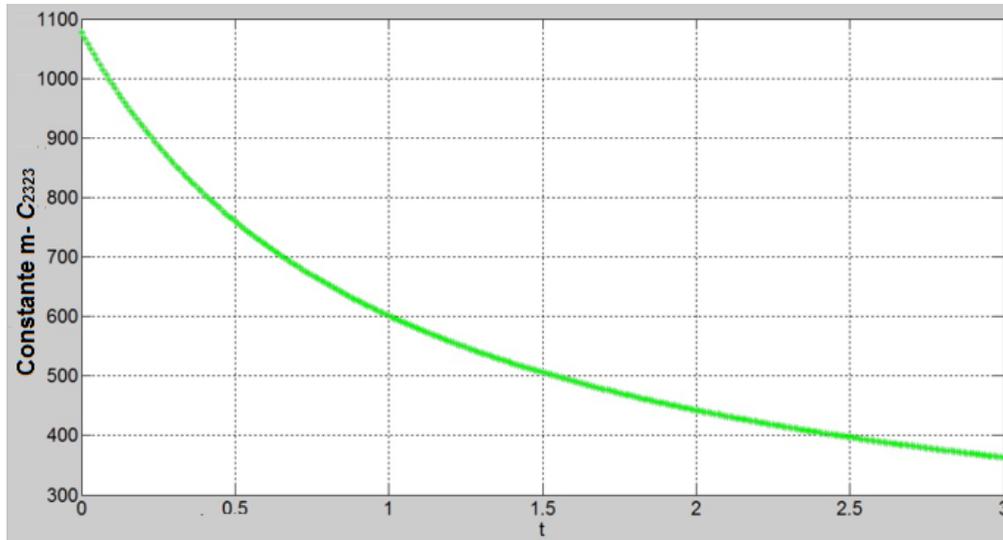


Figura 5.9. Comportamiento del módulo efectivo elástico  $m$

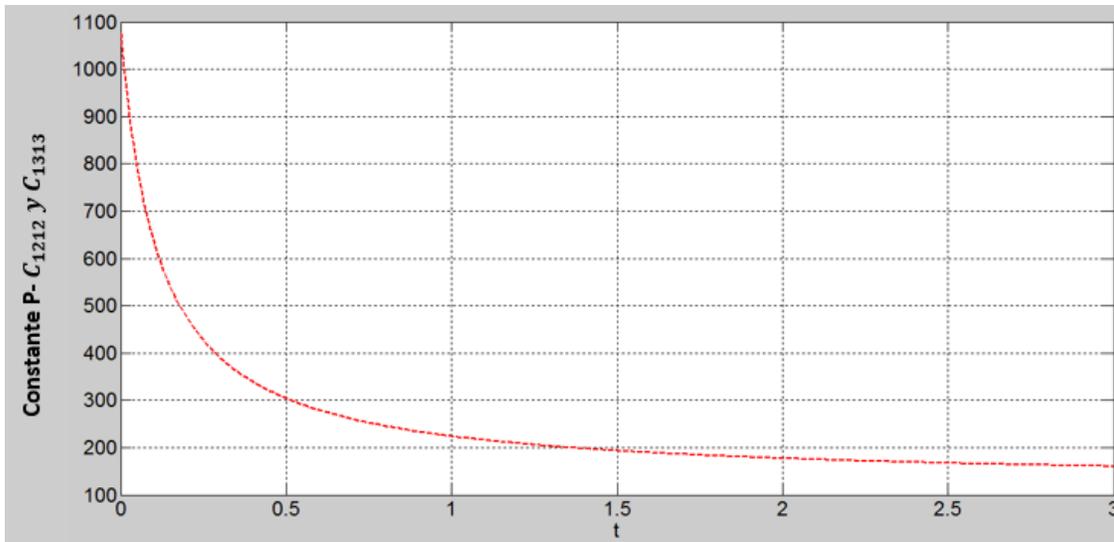
### 5.3.2 Planteamiento y desarrollo del MDR para el caso laminado: Transversalmente isótropo.

A continuación, se muestran los resultados para el caso de variación discontinua de las propiedades elásticas (para los mismos datos de entrada usados para el MHA). Se obtuvieron las constantes  $\mu_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $\mu_2$  y  $\lambda_2$  por medio de las ecuaciones 4.85-4.87. A partir de  $\mu$  y  $\lambda$ , se determinaron los parámetros  $m$ ,  $n$ ,  $k$  y  $p$  de cada una de las fases con las relaciones 5.10-5.12 [1].

$$m_1 = p_1 = \mu_1 \quad (5.10)$$

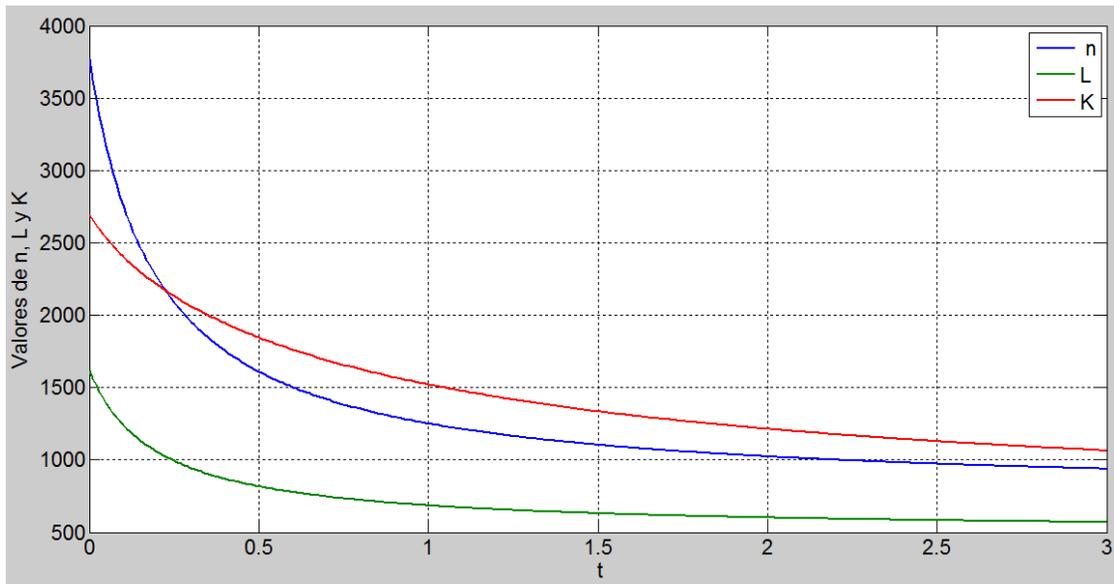
$$n_1 = \lambda_1 + 2\mu_1 \quad (5.11)$$

$$k_1 = \lambda_1 + \mu_1 \quad (5.12)$$



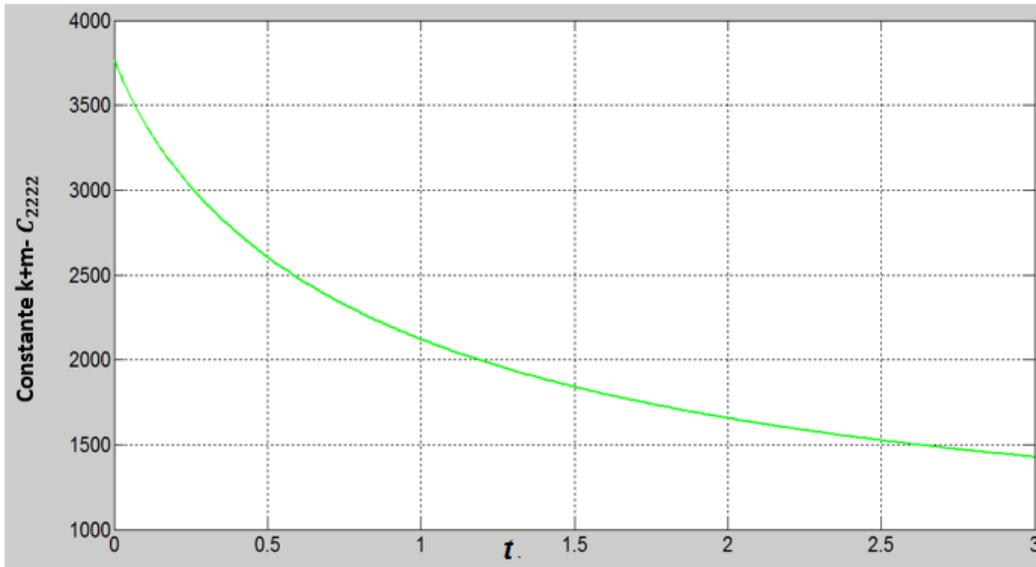
**Figura 5.10.** Comportamiento del módulo efectivo elástico  $p$

Al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales 4.121-4.125 por medio del solucionador Solver Ode45 en Matlab2010®, se observa el acoplamiento de las ecuaciones de  $k$ ,  $l$  y  $n$ . Los resultados se muestran en las figuras 5.9-5.11.



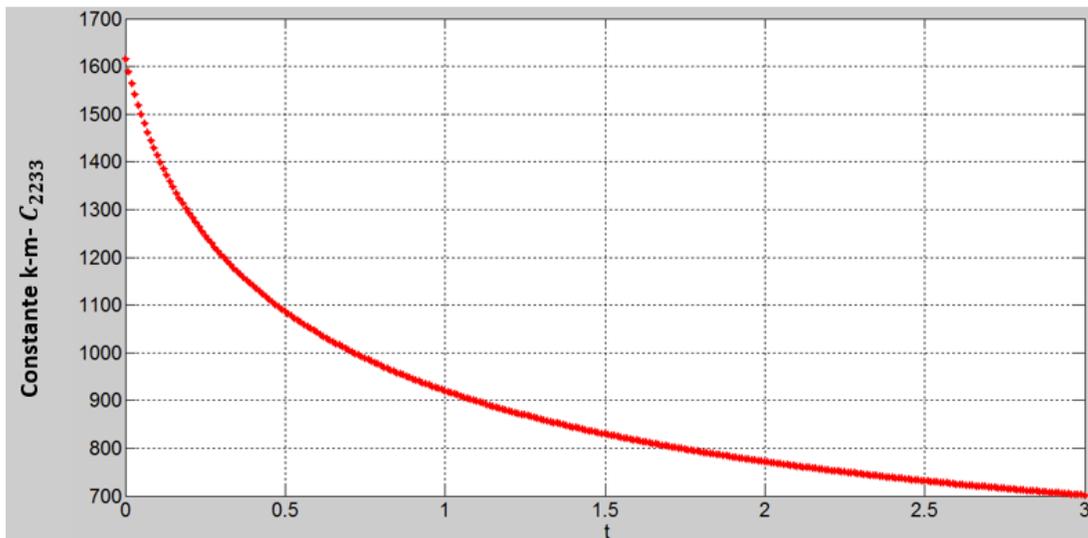
**Figura 5.11.** Comportamiento de las constantes  $n, L$  y  $k$ .

Se calculó  $n = C_{1111}$  y  $l = C_{1133}$ . Con los valores de  $k$  se calcularon los términos  $k + m$  y  $k - m$ , los cuales se graficaron en las figuras 5.12 - 5.13, que corresponden a los módulos efectivos  $C_{2222}$  y  $C_{2233}$ .



**Figura 5.12.** Módulo efectivo elástico  $k + m$

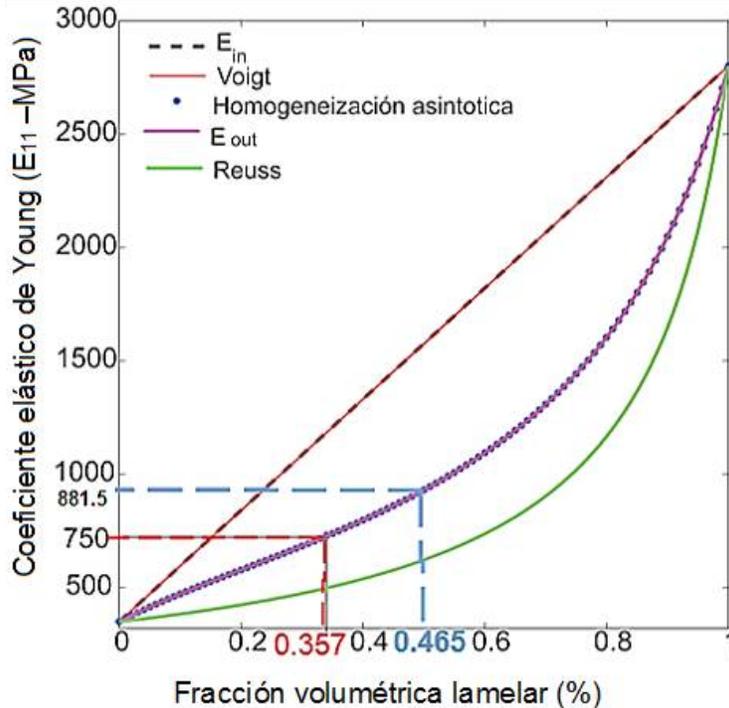
Las gráficas 5.12 y 5.13 muestran el decrecimiento de las propiedades efectivas, debido al ablandamiento de las propiedades por efecto de la presencia de la fase amorfa (350 MPa), que se adiciona a la fase más rígida (2800 MPa). Como los resultados están parametrizados respecto a  $t$ , se compara con los obtenidos por el MHA y se observa que llegan a los mismos valores de los módulos del tensor  $C^0$ , lo cual confirma que el MDR es una excelente técnica para el cálculo de las propiedades efectivas de las nanofibras con esta arquitectura.



**Figura 5.13.** Módulo efectivo elástico  $k - m$

## 5.4 CÁLCULO DEL MÓDULO ELÁSTICO DE LA EBPL DE NANOFIBRAS DE PLA.

A partir del tensor elástico  $C^0$  con los módulos elásticos en la ecuación 5.2, se obtiene el tensor de flexibilidad (“compliance”)  $S$  (4.116). La componente  $E_{11}$  obtenida a partir de los cálculos de homogeneización (mismos del MDR) para diferentes valores de fracción lamelar  $V_2$  se muestran en la figura 5.14.



**Figura 5.14.** Módulo elástico de Young por homogeneización en comparación con las estimaciones de Voigt y Reuss en función de la fracción lamelar de la nanofibra

La figura 5.14, muestra la variación del módulo elástico longitudinal  $E_{11}$  (módulo de Young) como una función de la fracción lamelar  $V_2$  sobre los resultados de homogeneización asintótica (tensor de elasticidad 4.116), las ecuaciones de Ramírez et. al. (2011) [2] (4.117-4.118) y las reglas de mezclas [3] (4.119-4.120). El comportamiento general para todos los modelos de  $E_{ef}$  es de incremento monótono, es decir, que al aumentar la fracción lamelar de la nanofibra, se va haciendo más rígida.

Se observa también que usando el módulo fuera del plano ( $E_{out}$ ) (línea magenta) genera las mismas soluciones que las obtenidas por homogeneización asintótica (puntos azules), por lo que se concluye que  $E_{out}$  es una ecuación eficiente para calcular directamente el módulo de Young de la nanofibra (figura 5.14). Adicionalmente, es de mencionar que con el esquema de homogeneización se obtienen los demás módulos elásticos resolviendo el tensor  $S$  (4.118).

También se nota que el módulo dentro del plano  $E_{in}$  (líneas negras cortadas) es ligeramente superior al que da la aproximación de Voigt, es decir, no hay diferencias significativas entre ellas. El comportamiento de  $E_{Reuss}$  arroja valores inferiores al cálculo por homogeneización, esto confirma que este método analítico presenta resultados inferiores al de un material compuesto bimaterial [3].

Cuando se considera una fracción volumétrica para las nanofibras de PLA orientadas NO  $_{1217 \text{ m/min}}$  de 35.7 % como lo sugirieron las pruebas de AFM, coincide el módulo efectivo de Young obtenido por homogenización y el  $E_{out}$  con el valor de 749.8 MPa, que es un valor inferior a los 881.3+/-100 MPa, obtenido experimentalmente. Esto se debe a que las mediciones de la fracción lamelar sobre la imagen de la nanofibra por AFM no son totalmente exactas como se mencionó en el capítulo 3. También se demostró por TEM que en un mismo andamio se tienen diferentes fibras con diferentes estructuras, entonces existe la posibilidad de que no todas las nanofibras presenten la misma fracción lamelar.

Un análisis sobre la curva morada de la figura 5.14, indica que la fracción lamelar debería estar entre el 39 y 47 % para alcanzar valores de 785 y 887.4 MPa, que es aproximadamente el rango de los módulos elásticos medidos experimentalmente. El valor reportado por MHA-MDR (749.8 MPa), es un valor cercano al experimental comparado con los resultados de los otros métodos como se aprecia en la tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Comparación de los módulos de Young con fracción lamelar de 35.7 %, obtenidos por diferentes métodos analíticos

<b>MÉTODO ANALÍTICO</b>	<b>MÓDULO DE YOUNG (MPa)</b>
$E_{in}$	1233
$E_{voigt}$	1232
Homogeneización asintótica	749.8
$E_{out}$	749.8
$E_{Reuss}$	510.9
$E$ experimental NO $_{1217 \text{ m/min}}$	881.5

En la tabla 5.2, se resumen los valores del módulo de Young obtenidos por los métodos analíticos revisados  $E_{Reuss}$ ,  $E_{out}$  y  $E_{in}$  y el obtenido por el actual trabajo de homogeneización asintótica para la fracción lamelar de 35.7 % (obtenida por AFM), donde se observan los de  $E_{in}$  y  $E_{Voigt}$ , el de homogeneización, el  $E_{out}$  y el de  $E_{Reuss}$ . También se observa el valor experimental de la nanofibra observada y ensayada a tracción NO  $_{1217 \text{ m/min}}$ .

Como se encontró por SAXS, el aumento de velocidad de colección aumenta el tamaño de cristal y disminuye la distancia entre bloques cristalinos, lo que se refleja en un aumento de la fracción lamelar en la nanofibra, por lo tanto, según las curvas de la figura 5.14, el módulo elástico de Young aumenta con la fracción volumétrica lamelar. Los resultados de los ensayos de tracción confirman que el aumento de velocidad de colección ( $V_{tan}$ ) en las nanofibras orientadas aumenta el módulo de Young.

➤ **Aplicación del MDR a materiales transversalmente isótropos con transición gradual de las propiedades elásticas**

Como se ha observado, tanto el MDR como el MHA llegan a las mismas soluciones, aun cuando sus formulaciones son distintas, cuando cada fase es caracterizada por una solo módulo elástico ( $E$ ). Con el mismo procedimiento mostrado en la sección anterior, se aplica el MDR para transiciones graduales de la fase amorfa, con la cual se logran ecuaciones para materiales transversalmente isótropas siguientes (5.13 - 5.17):

$$\frac{dC^o_{1212}}{dh} = \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{((pi-pf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + pf)} \right) n^2 \cdot \frac{1}{h} \quad (5.13)$$

$$\frac{dC^o_{2323}}{dh} = \left( m - ((mi - mf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + mf) \right) \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (5.14)$$

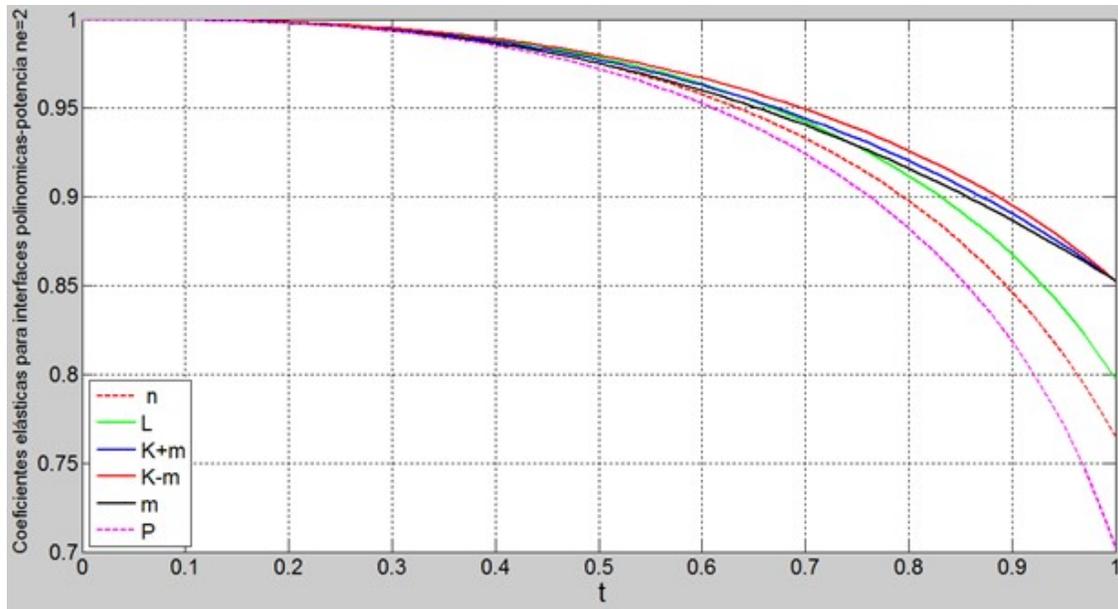
$$\frac{dk}{dh} = \left\{ \left( k - ((ki - kf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + kf) \right) + \frac{\left( l - ((li - lf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + lf) \right)^2}{((ni - nf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + nf)} \right\} \left(-\frac{1}{h}\right) \quad (5.15)$$

$$\frac{dC^o_{1133}}{dh} = \frac{dl}{dt} = \left( \frac{l - ((li - lf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + lf)}{((ni - nf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + nf)} \right) n \cdot \frac{1}{h} \quad (5.16)$$

$$\frac{dC^o_{1111}}{dh} = \frac{dn}{dt} = \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{((ni - nf) \cdot \left(\frac{t}{tf}\right)^{ne} + nf)} \right) n^2 \cdot \frac{1}{h} \quad (5.17)$$

$$k + m = C^o_{2222}$$

$$k - m = C^o_{2233}$$



**Figura 5.15** Comportamiento de los módulos elásticos obtenidos por el método MDR con variación polinómica de la fase amorfa, con potencia cuadrática  $ne=2$

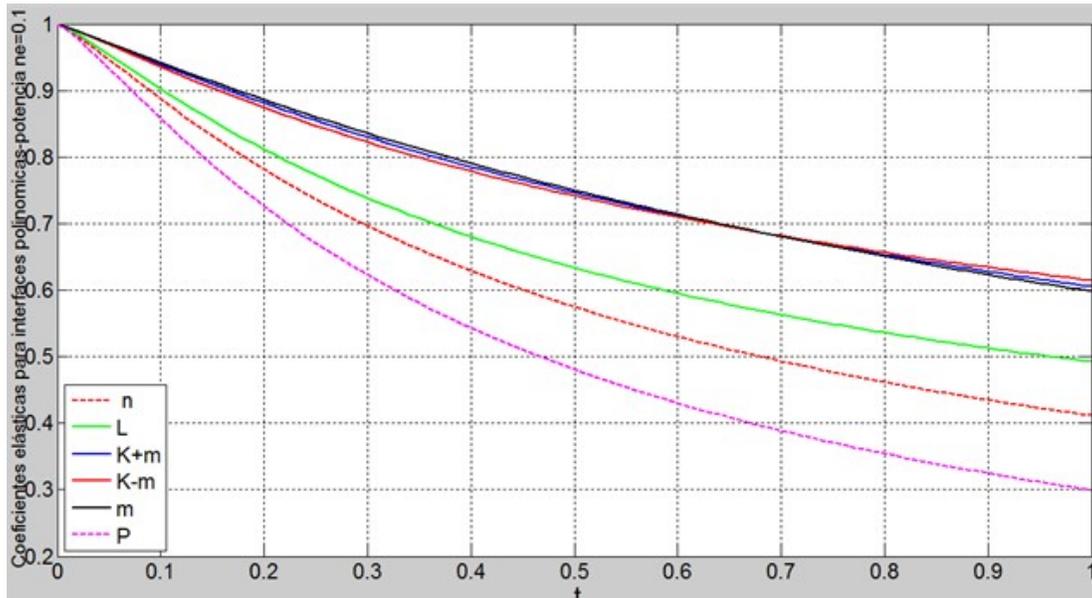
Con Matlab 2010®, se resuelven estas ecuaciones diferenciales con sus respectivas condiciones de frontera y usando los valores de la nanofibra de PLA que se han venido usando en todo el presente trabajo [5]. Se modela en este caso para dos tipos de transiciones de la fase amorfa: con polinomio de grado  $ne=2$  y con  $ne=0.2$  (figuras 5.15 y 5.16). En la figura 5.15, se observa que con  $ne > 1$  la curva decrece y es cóncava hacia abajo, mientras que con  $ne < 1$ , la curva también decrece pero tiene una concavidad hacia arriba, lo que indica que el cambio de propiedades es cada vez más lento cuando la longitud de la zona de transición aumenta.

## 5.5 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 5.

Se concluye por una parte, que el MHA se logra aplicar para variación abrupta y transición gradual de las propiedades elásticas entre una fase lamelar y una amorfa. Por otra parte, se demostró que el MHA permite modelar la nanofibra como una estructura laminar de dos fases para diferentes arreglos.

También, se concluye que el método propuesto de MDR genera iguales resultados a los de MHA para los casos de laminado sin contracción lateral y laminado isótropo con cambio abrupto de propiedades, esto posiblemente se deba a que las ecuaciones iniciales son las mismas para ambas formulaciones. Sin embargo, el MHA es difícil de aplicar los casos con transición funcional, donde el método diferencial del MDR resulta ser más eficiente.

Se confirma que los cálculos obtenidos por MDR son correctos al validar los resultados con el método de Cauchy-Lipschitz (C-L), porque analiza un intervalo de solución del comportamiento de la propiedad elástica de Young efectiva en función del número de intervalos analizados. El método MDR con C-L para el caso de laminados funciona muy bien a 10000 intervalos.



**Figura 5.16.** Comportamiento de los módulos elásticos obtenidos del MDR con variación polinómica con potencia  $ne=0.2$ , con espesor de la zona de variación 1.

Los resultados del MHA y del MDR para laminados isótropos (2 módulos elásticos) analizados con base a los resultados obtenidos experimentalmente demostraron que en el caso laminado genera mejores estimaciones que las desarrolladas por ecuaciones analíticas conocidas como Ramírez et. al. [2], Reuss y Voigt.

El principal aporte de este capítulo, es el desarrollo y validación del método de MDR que aplicados a estructuras laminadas periódicas dan soluciones comparables a otras ecuaciones analíticas. Por otro lado, los métodos MHA-MDR se aplican a las condiciones de las nanofibras y se obtienen resultados comparables a los resultados experimentales.

## 5.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 5.

- [1] Bravo-Castillero J, Rodríguez-Ramos R, Mechkour H, Otero JA, Cabanas JH, Sixto LM, Guinovart-Díaz R, Sabina FJ. Homogenization and effective properties of periodic thermomagnetoelastic composite. *J. Mech. Mat. Structures* 2009; 4: 819-836.
- [2] Ramírez M, Nava-Gómez GG, Sabina FJ, Camacho-Montes H, Guinovart-Díaz R, Rodríguez-Ramos R, Bravo-Castillero J. Enhancement of Young's moduli and auxetic

windows in laminates with isotropic constituents. *International Journal of Engineering Science* 2012; 58: 95–114.

- [3] Christensen RM. *Mechanics of Composite Materials* Edit. Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 1991.
- [4] Peerlings R H J, Fleck NA. A numerical framework for homogenization towards higher-order continua, *Fifth World Congress on Computational Mechanics*, July 7-12 Vienna Austria. 2002: 1-12.
- [5] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ* 2001; 9: 63 – 84.
- [6] Gunatillake PA, Adhikari R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials* 2003; 5: 1-16.
- [7] Madhavan K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 2010; 101: 8493–501.
- [8] Bakhvalov NM y Panasenko G. *Homogenisation: Averaging processes in periodic médium*, Kluwer academic publishers, Dordrecht, 1989.
- [9] Bensoussan A, Lions JL, Papanicolau G. *Asymptotic analysis for periodic structures*. North-Holland Publishing Company. Amsterdam, 1978.

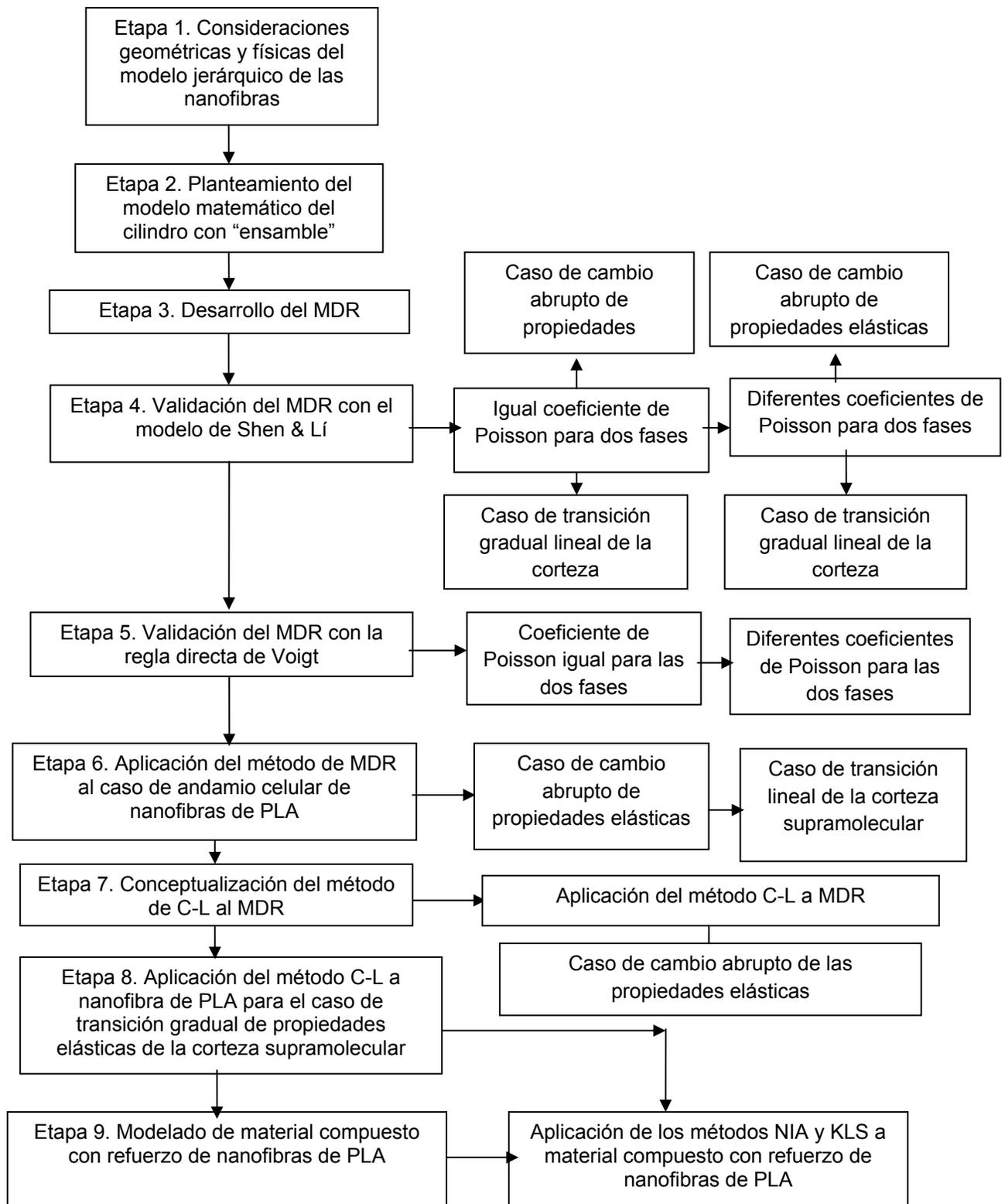
## 6. METODOLOGÍA Y DESARROLLO MATEMÁTICO PARA EL MODELADO DE NANOFIBRAS JERÁRQUICAS

En este capítulo se presenta la metodología y los desarrollos matemáticos del método diferencial de reemplazo (MDR) y el de Cauchy-Lipschitz (C-L), con los cuales se determinan los módulos elásticos efectivos de las nanofibras de PLA bajo el modelo de “*estructura jerárquica cilíndrica bimaterial - EJCB*”. La figura 6.1 despliega la metodología con las fases desarrolladas.

En la etapa 1, se presentan las consideraciones geométricas y físicas de las nanofibras, bajo las cuales se propone el modelo EJCB. Con base en esta abstracción, en la etapa 2, se presenta el planteamiento de las ecuaciones para un cilindro compuesto con formulaciones de Hashin y Christensen [1, 2] para dos fases. En la etapa 3, se plantea y se desarrolla el MDR para el modelo EJCB, para obtener un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden de los siguientes módulos efectivos elásticos: de Young ( $E_{11}$ ), coeficiente de Poisson mayor ( $\nu_{12}$ ), volumétrico del plano ( $K_{23}$ ), cortante en el plano ( $\mu_{12}$ ) y el cortante en el antiplano ( $\mu_{23}$ ).

En la etapa 4, las ecuaciones diferenciales obtenidas fueron solucionadas y comparadas con los resultados de las ecuaciones de Shen & Li [3,4] para variación abrupta y para transición gradual de propiedades elásticas entre las fases. Posteriormente, en la etapa 5 se realizó una comparación del MDR con la ley directa de Voigt, para diferentes casos de transición gradual de las fases. En la etapa 6, se aplicó el MDR al caso de los andamios celulares que poseen nanofibras de PLA con corteza supramolecular (homogénea y heterogénea), con lo cual se determinaron sus módulos efectivos elásticos en cada caso. Posteriormente se determinaron qué tan cercanas están las estimaciones del MDR de los resultados experimentales de los ensayos a tracción de andamios de nanofibras de PLA, con lo cual se logró validar el método.

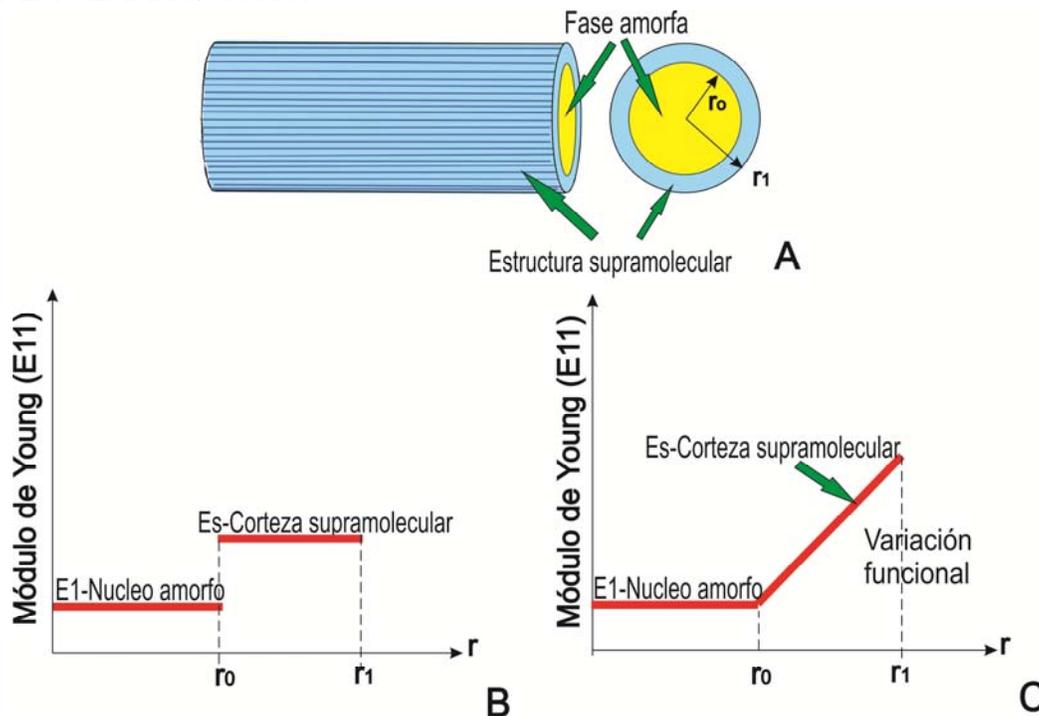
En la etapa 7, se evaluaron las soluciones, por medio de la determinación de límites superiores e inferiores con el método de C-L [5], con el objeto de validar y “acotar” la solución, lo que permitió validar y mejorar el método MDR. En la etapa 8, se aplicó el método de Cauchy-Lipschitz para el caso de la nanofibra de PLA con transición lineal de la corteza.



**Figura 6.1.** Etapas del modelado de la nanofibra como una estructura jerárquica

Además de modelar las nanofibras de PLA, en la etapa 9, se propuso y se desarrolló un modelo matemático general para determinar los módulos elásticos  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$  de un material compuesto biodegradable, donde las nanofibras de PLA están inmersas en una matriz biodegradable de PLA. Mediante dos metodologías (NIA y KLS) que evaluaron los efectos de las interacciones entre las nanofibras de PLA y la matriz [6,7]. Esto permite ampliar el conocimiento que se tiene del comportamiento elástico de las nanofibras de PLA y la aplicación de los materiales compuestos con este tipo de material.

## 6.1 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DE LAS NANOFIBRAS DE PLA JERÁRQUICAS.



**Figura 6.2.** Modelado geométrico y físico de la estructura jerárquica de las nanofibras.

A) Modelo abstracto de la nanofibra de PLA. B) Variación rápida del módulo de  $E_{11}$  entre las fases C) Variación gradual de  $E_{11}$  en la corteza supramolecular de la nanofibra.

**Nota:**  $r_0$  es el radio del núcleo y  $r_1$  es el radio de la nanofibra.

En la figura 6.2, se muestran las consideraciones geométricas y físicas de la nanofibra de PLA. En la figura 6.2 A, se simula un tramo representativo de la morfología de la nanofibra como una estructura cilíndrica compuesta por dos partes, un núcleo interno y una corteza externa. El núcleo es considerado como una fase amorfa, mientras la corteza está compuesta por cadenas poliméricas orientadas a lo largo del eje del cilindro [8]. Este tipo de arreglo se ha denominado estructura supramolecular [9, 10].

En este trabajo se confirmó experimentalmente en el capítulo 3 que las nanofibras poseen estas dos estructuras (núcleo amorfo y una corteza supramolecular) (sección 3.2.3). La corteza supramolecular se modeló de dos formas: como una estructura homogénea y como una heterogénea. Para el primer caso (*corteza con estructura homogénea*), las propiedades elásticas de cada fase se consideraron constantes, lo que generó un cambio abrupto de propiedades en la frontera entre el núcleo amorfo (de radio  $r_0$ ) y la corteza supramolecular de la nanofibra (figura 6.2B). Para el segundo caso (corteza con estructura heterogénea), se observaron variaciones graduales de las propiedades elásticas de la corteza en función del radio de la fibra, que se representaron mediante funciones matemáticas polinómicas lineales (Figura 6.2 C).

Este modelo estructural se basa en los resultados obtenidos experimentalmente mediante difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopia de transmisión electrónica (TEM) (morfología transversal de la nanofibra de PLA). Estos resultados fueron presentados en el capítulo 3.

➤ **Modelos matemáticos para transiciones funcionalmente graduadas de la fase semicristalina.**

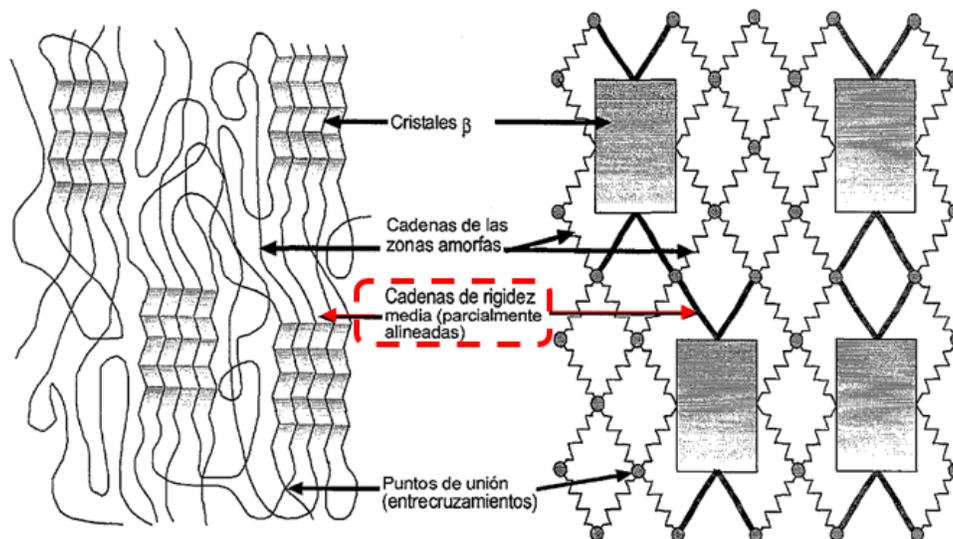
En los últimos años se ha generado gran interés en el uso y aplicación de materiales compuestos que poseen transiciones funcionalmente graduadas de alguna de las fases [11]. La variación de las propiedades (a través de su espesor) en nanopartículas y nanofibras afecta las propiedades elásticas, dieléctricas, magnéticas, entre otras. Varios autores han generado soluciones que describen el comportamiento elástico de partículas esféricas y cilíndricas con capas homogéneas [12-15], pero aún no se conocen modelos que predigan con precisión las variaciones de las propiedades entre la fibra y la matriz.

Jasiuk y Kouider mostraron varios resultados sobre inclusiones esféricas/fibra con variación no homogénea en una matriz infinita, mediante la aplicación de métodos numéricos [16]. Un trabajo relevante fue el presentado por Shen & Lí [3], quienes introdujeron el método de reemplazo (MR), haciendo uso de las fórmulas de Mori-Tanaka (M-T) para derivar una ecuación diferencial de primer orden que gobierna la propiedad efectiva de un material compuesto. Ellos derivaron dos ecuaciones independientes para los módulos de compresibilidad ( $K$ ) y cortante ( $G$ ), respectivamente. Como no sabían si la integración de las ecuaciones brindaba resultados confiables, usaron FEM para hallar la propiedad efectiva de un cilindro compuesto por capas. Algunos de sus resultados del MR no son iguales a los de FEM, por lo que concluyeron que sólo se puede usar en ciertos casos. Es importante resaltar que el trabajo de Shen & Lí considera que ambos materiales del material compuesto poseen el mismo coeficiente de Poisson [4].

Por otro lado, Sevostianov y Kachanov estudiaron las propiedades globales elásticas y dieléctricas de nanopartículas de diamante con variaciones de la matriz de boro. Ellos aplicaron las ecuaciones de Shen & Lí para el módulo  $\mu$  y como les resultó un valor negativo y cero, entonces plantearon el método de Hashin-Shtrikman (HS), para determinar el módulo volumétrico (K) y el módulo cortante (G) [17]. Kushch et, al. [18] propusieron la determinación de campos elásticos y módulos efectivos de nanocompuestos de partículas esféricas con el modelo de variaciones de propiedades entre fases Gurtin-Murdoch con buenos resultados.

Pese a que existen estos modelos micromecánicos para la determinación de propiedades efectivas con variaciones homogéneas y heterogéneas, son aún muy limitados debido a su complejidad física y matemática. En este proyecto se propuso reformular el esquema teórico del MDR con un método de acotamiento, con el objetivo de estudiar los efectos de variaciones homogéneas y funcionalmente graduadas, cuando la corteza supramolecular cambia rápidamente en la frontera con el núcleo y cuando varía gradualmente en forma lineal.

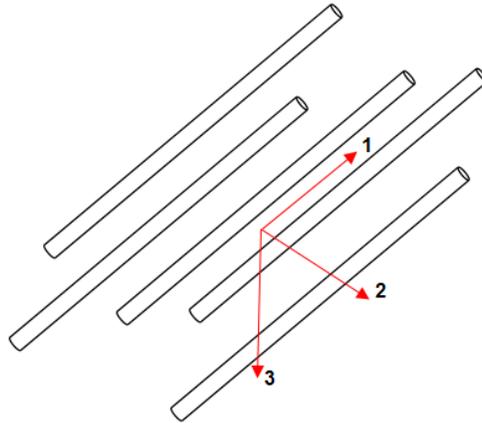
En los polímeros orgánicos (nanofibras poliméricas de PLA), se conoce que los cambios internos de fase suceden de forma gradual, igual que en los materiales hilados como las fibras de seda de araña [19] y como se determinó en las nanofibras poliméricas de PLA (figura 6.3). Las propiedades elásticas efectivas de estas variaciones de las propiedades elásticas podrían ser descritas y simuladas de muchas maneras, una vía para analizarlas es modelarlas por medio de funciones polinómicas. Por esta razón, en este trabajo se modela la corteza supramolecular que rodea al núcleo de la nanofibra, con un cambio abrupto de propiedades elásticas y con una transición gradual de propiedades en función del espesor entre las fases.



**Figura 6.3** Esquema de la microestructura de polímeros hilados [19].

## 6.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO DEL CILINDRO CON EJCB.

Dado que el objetivo es determinar las propiedades elásticas efectivas del andamio, que está formado por nanofibras orientadas de PLA. Se propone simular el andamio como un medio global heterogéneo, donde el conjunto de nanofibras están alineadas y distribuidas uniformemente (como se concluyó en capítulos anteriores), tienen un comportamiento elástico anisótropo con propiedades de simetría en el plano normal a la dirección de la fibra (figura 6.4).



**Figura 6.4.** Sistema de alineamiento de las nanofibras de PLA.

Los andamios celulares compuestos por una red de nanofibras, se modelan como un material transversalmente isótropo, con lo que se obtienen módulos efectivos homogéneos a partir del conocimiento de la heterogeneidad de las nanofibras. Se sabe que las formulaciones de Mori-Tanaka (MT) son para un “composite cylindrical assemblage” CCA que luego fueron derivadas por Hashin [1]. Estas fórmulas son exactas para un material compuesto (ideal) con una microestructura de dos fases, con fracción volumétrica representativa de las fases. Cuando la relación entre el radio de la corteza y el del núcleo es la misma en todos los cilindros y estos están en contacto, Hashin indica que se puede usar el modelado de un cilindro compuesto para representar todo el conjunto de cilindros.

A continuación, se presenta el desarrollo de las ecuaciones de Hashin para obtener las ecuaciones microestructurales del cilindro compuesto, las cuales se usan para aplicar el MDR que se propone. Se hace uso de las fórmulas de MT para derivar ecuaciones de primer orden con valor inicial, de manera que permita integrarse y obtenerse la propiedad efectiva elástica de un cilindro compuesto de un núcleo y una corteza.

**Conceptualización.** Se consideró como eje de simetría al eje 1 (figura 6.4) y se expresaron las relaciones de esfuerzo-deformación de manera extendida así [5]:

$$\sigma_{11} = C_{11}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{13}\varepsilon_{33} \quad (6.1)$$

$$\sigma_{22} = C_{12}\varepsilon_{11} + C_{22}\varepsilon_{22} + C_{23}\varepsilon_{33} \quad (6.2)$$

$$\sigma_{33} = C_{13}\varepsilon_{11} + C_{23}\varepsilon_{22} + C_{33}\varepsilon_{33} \quad (6.3)$$

$$\sigma_{12} = 2C_{66}\varepsilon_{12} \quad (6.4)$$

$$\sigma_{23} = (C_{22} - C_{23})\varepsilon_{23} \quad (6.5)$$

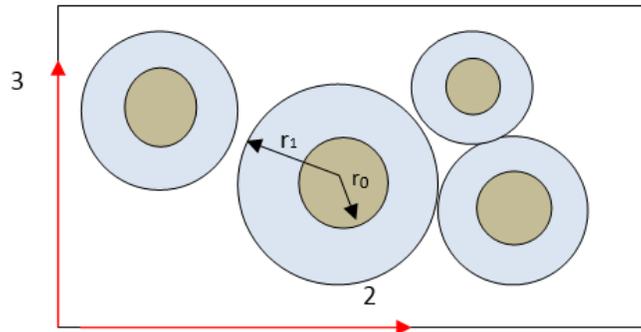
$$\sigma_{31} = 2C_{66}\varepsilon_{31} \quad (6.6)$$

Las cinco constantes que se obtienen de las relaciones de esfuerzo-deformación:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$  y  $C_{66}$  designan las propiedades de los cinco módulos efectivos del medio. Aunque estos módulos dan una completa descripción de la rigidez del medio, no es necesariamente la forma más conveniente para caracterizar sus propiedades, cuando se determinan las propiedades por mediciones experimentales. Por esta razón, después de los desarrollos para materiales transversalmente isótropos, se obtiene el tensor elástico de cuarto orden, que al ser invertido matricialmente, se genera el tensor de rigidez con las propiedades de ingeniería en cada uno de sus elementos (ecuación 6.7).

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_{11}} & -\frac{\nu_{21}}{E_{22}} & -\frac{\nu_{31}}{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_{11}} & \frac{1}{E_{22}} & -\frac{\nu_{32}}{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_{11}} & -\frac{\nu_{23}}{E_{22}} & \frac{1}{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\mu_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\mu_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\mu_{13}} \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Para llegar a una representación analítica para las cinco propiedades efectivas de ingeniería del andamio (red de nanofibras), en términos de las propiedades y fracciones volumétricas de cada fase que conforman la nanofibra de PLA. Se usó

como modelo geométrico el planteado por Hashin & Rosen ajustado a la geometría que se observaron en los capítulos anteriores sobre las nanofibras [1].



**Figura 6.5.** Modelo geométrico de la sección transversal del andamio que muestra las estructuras internas de varias nanofibras.

El modelo de Hashin & Rosen, considera dos dimensiones homologas de las tres dimensiones (ejes 2 y 3 de las figuras 6.4 y 6.5). La fibra está compuesta de cilindros concéntricos infinitamente largos, donde la fase que está presente en el núcleo de la fibra con radio “ $r_0$ ”, está asociado a la corteza supramolecular (anillo) del material de la matriz de radio “ $r_1$ ”. Cada cilindro de este tipo, es referido como una fibra compuesta y los valores absolutos de relación “ $r_0$ ” y “ $r_1$ ” varían con cada nanofibra, como se observó en TEM. Sin embargo, este modelo requiere que la relación “ $r_0/r_1$ ”, sea constante para todas las nanofibras compuestas.

La utilidad de este modelo, se basa en que el análisis de una nanofibra (un cilindro compuesto) individual serán suficientes para determinar cuatro de los cinco módulos efectivos para el volumen del elemento representativo. Para determinar el módulo uniaxial  $E_{11}$ , se parte del análisis de tensiones (ecuación 6.8):

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0 \quad (6.8)$$

Se transformó al sistema coordinado cilíndrico, con eje de la fibra en el eje 1 y se asumieron los campos de desplazamientos, que se muestran a continuación:

$$u_{rN} = A_N N \quad (6.9)$$

$$u_{rS} = A_S r + \frac{B_S}{r} \quad (6.10)$$

$$u_z = \varepsilon z \quad (6.11)$$

Las anteriores ecuaciones, satisfacen las condiciones de equilibrio, donde  $N$  y  $s$ , se refieren al núcleo y corteza supramolecular de la nanofibra.  $A_N$ , es la constante apropiada para la fase del núcleo de la nanofibra, mientras  $A_S$  y  $B_S$  son las

constantes apropiadas para la fase supramolecular. Estas tres constantes fueron determinadas por las siguientes condiciones de contacto entre las fases.

$$r = r_0, \quad u_{rN} = u_{rS} \quad (6.12)$$

$$\sigma_{rN} = \sigma_{rS} \quad (6.13)$$

Y las condiciones de frontera fueron:

$$r = r_1 \quad \sigma_{rS} = 0 \quad (6.14)$$

$$E_{11} = \frac{\langle \sigma_{zz} \rangle}{\varepsilon} \quad (6.15)$$

$$E_{11} = \frac{1}{\pi b^2 \varepsilon} \iint_A \sigma_z(r) da \quad (6.16)$$

Donde  $A$  es el área de sección transversal.

Después de solucionar las anteriores ecuaciones, con las condiciones de frontera [2], se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_{11} = V_1 E_N + (1 - V_1) E_S + \frac{4V_1(1-V_1)(\nu_N - \nu_S)^2 \mu_S}{\left[ \frac{(1-V_1)\mu_S}{\left(K_N - \frac{\mu_N}{3}\right)} \right] \left[ \frac{V_1\mu_S}{\left(K_S - \frac{\mu_S}{3}\right)} \right] + 1} \quad (6.17)$$

Donde  $V_1$ , es el volumen de la fase del núcleo amorfo de la nanofibra;  $\nu$ ,  $\mu$  y  $E$  son el coeficiente de Poisson, el módulo cortante y el módulo longitudinal de Young respectivamente. Los subíndices  $N$  y  $S$ , se refieren al núcleo y a la corteza supramolecular de la nanofibra y  $E_{11}$ , se refiere al módulo longitudinal efectivo de Young, que representa el comportamiento global de la nanofibra compuesta.

### ➤ Otras Propiedades Elásticas de Interés.

El problema que se acaba de esbozar también genera una solución para las propiedades efectivas de la relación de Poisson  $\nu_{12} \neq \nu_{21}$ , en el contexto del presente problema, donde  $\nu_{12}$  está definido por:

$$\nu_{12} = \frac{u_r|_{r=b}}{\varepsilon b} \quad (6.18)$$

La proporción de la respuesta de deformación lateral, es menor a la deformación que sufre en la dirección axial, y luego de algunos desarrollos [2] se presenta:

$$v_{12} = (1 - V_1)v_s + V_1v_N + \frac{V_1(1-V_1)(v_N - v_s) \left[ \left( \frac{\mu_s}{(k_s + \frac{\mu_s}{3})} \right) - \left( \frac{\mu_N}{(k_N + \frac{\mu_N}{3})} \right) \right]}{\left( \frac{(1-V_1)\mu_s}{(k_N + \frac{\mu_N}{3})} \right) + \left( \frac{V_1\mu_s}{(k_s + \frac{\mu_s}{3})} \right) + 1} \quad (6.19)$$

En términos de las constantes volumétricas  $K_{23N}$  y  $K_{23S}$ , para el núcleo de la fibra y para la corteza supramolecular, respectivamente. Hashin et. al. [1] probaron que:

$$k_{23} = k + \frac{\mu}{3} \quad (6.20)$$

Entonces, la expresión del coeficiente efectivo mayor de Poisson es la siguiente ecuación:

$$v_{12} = (1 - V_1)v_s + V_1v_N + \frac{V_1(1-V_1)(v_N - v_s) \left[ \left( \frac{\mu_s}{(k_{23S})} \right) - \left( \frac{\mu_s}{(k_{23N})} \right) \right]}{\left( \frac{(1-V_1)\mu_s}{(k_{23N})} \right) + \left( \frac{V_1\mu_s}{(k_{23S})} \right) + 1} \quad (6.21)$$

El módulo de compresibilidad plana  $K_{23}$  se expresa en la siguiente ecuación.

$$K_{23} = K_s + \frac{\mu_s}{3} + \frac{V_1}{\frac{1}{K_N + K_s + \frac{1}{3}(\mu_N - \mu_s)} + \frac{1-V_1}{K_s + \frac{4\mu_s}{3}}} \quad (6.22)$$

Y el módulo cortante en la dirección de la fibra  $\mu_{12}$  es:

$$\frac{\mu_{12}}{\mu_s} = \frac{\mu_N(1+V_1) + \mu_s(1-V_1)}{\mu_N(1-V_1) + \mu_s(1+V_1)} \quad (6.23)$$

### ➤ Modelo para el módulo cortante transversal (antiplano) $\mu_{23}$

Se desconoce una solución exacta para determinar el módulo cortante transversal (antiplano  $\mu_{23}$ ), por lo que se toma el desarrollo cuadrático de Christensen [2] que usa el método autoconsistente y llega a una función cuadrática.

$$A \left( \frac{\mu_{23}}{\mu_s} \right)^2 + 2B \left( \frac{\mu_{23}}{\mu_s} \right) + C = 0 \quad (6.24)$$

Para las constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$ , Christensen reportó las siguientes relaciones:

$$A = 3V_1(1 - V_1)^2 \left( \frac{\mu_N}{\mu_s} - 1 \right) \left( \frac{\mu_N}{\mu_s} + \eta_N \right) + \left[ \left( \frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s \right) + \eta_N \eta_s - \left( \frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s - \eta_N \right) V_1^3 \right] \left[ V_1 \eta_s \left( \frac{\mu_N}{\mu_s} - 1 \right) - \left( \frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s + 1 \right) \right] \quad (6.25)$$

$$B = 3V_1(1 - V_1)^2 \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} - 1\right) \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} + \eta_f\right) + \frac{1}{2} \left[ \eta_s \frac{\mu_N}{\mu_s} + \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} - 1\right) V_1 + 1 \right] \left[ (\eta_s - 1) \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s + \eta_N\right) - 2 \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s - \eta_N\right) V_1^3 \right] + \frac{V_1}{2} (\eta_s + 1) \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} - 1\right) \left[ \frac{\mu_N}{\mu_s} + \eta_N + \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s - \eta_N\right) V_1^3 \right] \quad (6.26)$$

$$C = 3V_1(1 - V_1)^2 \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} - 1\right) \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} + \eta_N\right) + \left[ \eta_s \frac{\mu_N}{\mu_s} + \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} - 1\right) V_1 + 1 \right] \left[ \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} + \eta_N + \left(\frac{\mu_N}{\mu_s} \eta_s - \eta_N\right) V_1^3 \right) \right] \quad (6.27)$$

Donde  $\eta_s$  y  $\eta_N$ , se calculan a partir de los coeficientes de Poisson:

$$\eta_N = 3 - 4\nu_N \quad (6.28)$$

$$\eta_s = 3 - 4\nu_s \quad (6.29)$$

Se resuelve la ecuación cuadrática 6.30 con el solucionador Solver Ode 45 de Matlab2010® (sustituyendo las coeficientes  $\eta_N$  y  $\eta_s$ ). Se obtienen dos soluciones, de las cuales la ecuación 6.31, es la más adecuada al evaluarla debido a que arroja valores positivos, debido a que los módulos elásticos como este, no pueden ser negativos. La solución completa se muestra en la ecuación 6.31. Es importante notar que la ecuación para determinar el módulo cortante efectivo  $\mu_{23}$  es independiente de cualquier otra ecuación.

$$\mu_{23} = \frac{-B - \left( (B^2) - (A * C) \right)^{\frac{1}{2}}}{A} \quad (6.30)$$

$$\begin{aligned} \mu_{23} = & \left( \left( (V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) + (\eta_s * \mu_N) / \mu_s + 1) * (\eta_N - V_1^3 * (\eta_N - (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) + \mu_N / \mu_s) + 3 * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (V_1 - 1)^2 * ((\eta_s * \mu_N) / \mu_s - \eta_s * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) + 1) * (V_1^3 * (\eta_N - (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) + \eta_N * \eta_s + (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) - 3 * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (V_1 - 1)^2 + (((2 * \eta_N - (2 * \eta_s * \mu_N) / \mu_s) * V_1^3 + (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (\eta_s - 1)) * (V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) + (\eta_s * \mu_N) / \mu_s + 1)) / 2 + (V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_s + 1) * (\eta_N - V_1^3 * (\eta_N - (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) + \mu_N / \mu_s)) / 2 - 3 * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (V_1 - 1)^2 \right)^2 \right)^{1/2} + (((2 * \eta_N - (2 * \eta_s * \mu_N) / \mu_s) * V_1^3 + (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (\eta_s - 1)) * (V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) + (\eta_s * \mu_N) / \mu_s + 1)) / 2 + (V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_s + 1) * (\eta_N - V_1^3 * (\eta_N - (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) + \mu_N / \mu_s)) / 2 - 3 * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (V_1 - 1)^2) / (((\eta_s * \mu_N) / \mu_s - \eta_s * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) + 1) * (V_1^3 * (\eta_N - (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) + \eta_N * \eta_s + (\eta_s * \mu_N) / \mu_s) - 3 * V_1 * (\mu_N / \mu_s - 1) * (\eta_N + \mu_N / \mu_s) * (V_1 - 1)^2) \end{aligned} \quad (6.31)$$

### 6.3 DESARROLLO DEL MÉTODO DIFERENCIAL DE REEMPLAZO (MDR)

Se aplicó el método MDR a ecuaciones para dos fases (capítulo 4), con base en las ecuaciones constitutivas 6.17, 6.19-6.23 y 6.31. A cada una de estas ecuaciones se le realizó el cambio de variable  $V_1 = \varphi$ , posteriormente, toda la función se derivó respecto a la variable  $\varphi$ . En el proceso, los módulos elásticos del núcleo se convirtieron en efectivos (sin subíndice), mientras el subíndice correspondiente a la fase supramolecular, se transformó al subíndice  $i$ .

Para referirse a la fase a adicionar (corteza) se tomó la derivada de  $\varphi$  respecto a  $r$  ( $d\varphi/dr$ ), como  $-2/r$ . Finalmente, se usó  $\varphi = 1$ , y se consideraron las condiciones de frontera, que corresponden a los módulos elásticos en  $r_0$ , asociados al núcleo. Se hallaron las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dE_{11}}{dr} = (E_{11} - E_i) - \frac{(12K_i\mu_i + 4\mu_i^2) * (v_{12} - v_i)^2}{(4\mu_i + 3K_i)} * \left(\frac{-2}{r}\right) \quad (6.32)$$

$$E_{11}(r_0) = E_N$$

$$\frac{dv_{12}}{dr} = (v_{12} - v_i) - \frac{(v_{12} - v_i) * 3\mu_i(3K_{23} + \mu_{12} - 3K_i - \mu_i)}{(4\mu_i + 3K_i) * (3K_{23} + \mu_{12})} * \left(\frac{-2}{r}\right) \quad (6.33)$$

$$v_{12}(r_0) = v_N$$

$$\frac{dK_{23}}{dr} = \frac{3 * [K_{23} - K_i + \left(\frac{1}{3}\right) * (\mu_{12} + \mu_i)] * [K_{23} + \frac{1}{3}\mu_{12} - \mu_i]}{(3K_i + \mu_i)} * \left(\frac{-2}{r}\right) \quad (6.34)$$

$$K_{23}(r_0) = K_{23N} ,$$

$$\frac{d\mu_{12}}{dr} = \left(\frac{\mu_{12}^2 - \mu_i^2}{\mu_i}\right) * \left(\frac{-1}{r}\right) \quad (6.35)$$

$$\mu_{12}(r_0) = \mu_N$$

Posteriormente, se resolvió simultáneamente el sistema de ecuaciones diferenciales para  $E_{11}$ ,  $v_{12}$  y  $K_{23}$ . Además, a la ecuación 6.31 se le aplicó el método MDR y se resolvió mediante Solver Ode 45 de Matlab2010® y se obtuvo la ecuación 6.36.

$$\begin{aligned} d\mu_{23}/dr = & (-2/r) * (\mu_s) * (((\mu_{23}/\mu_s - 1) * (2 * \eta_N + (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) * (\eta_s - 1) - \\ & (2 * \eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) / 2 - (2 * (((\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * (2 * \eta_N + (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) * (\eta_s - 1) - \\ & (2 * \eta_s * \mu_{23}) / \mu_s)) / 2 + ((\mu_{23}/\mu_s - 1) * (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * (\eta_s + 1)) / 2) * (((\mu_{23}/\mu_s - \\ & 1) * (2 * \eta_N + (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) * (\eta_s - 1) - (2 * \eta_s * \mu_{23}) / \mu_s)) / 2 + (3 * (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * (2 * \eta_N \\ & - (2 * \eta_s * \mu_{23}) / \mu_s)) / 2 - (3 * (\mu_{23}/\mu_s - 1) * (\eta_s + 1) * (\eta_N - (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s)) / 2 + ((\mu_{23}/\mu_s - \\ & 1) * (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * (\eta_s + 1)) / 2) + (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s)^2 * (3 * (\eta_N - \\ & (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * ((\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s - \eta_s * (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1) - \eta_s * (\mu_{23}/\mu_s - 1) * (\eta_N + \eta_N * \eta_s)) - (\eta_N + \\ & \eta_N * \eta_s) * (3 * (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * (\eta_N - (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) - (\mu_{23}/\mu_s - 1) * (\mu_{23}/\mu_s + \\ & (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * ((\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s - \eta_s * (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1)) / (2 * (((\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s * \mu_{23}) / \mu_s) * (2 * \eta_N + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s)^*(\eta_s - 1) - (2*\eta_s*\mu_{23}/\mu_s))/2 + ((\mu_{23}/\mu_s - 1)*(\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^*(\eta_s + \\
& 1))/2)^2 + (\eta_N + \eta_N*\eta_s)^*(\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^2*((\eta_s*\mu_{23})/\mu_s - \eta_s*(\mu_{23}/\mu_s - 1) + \\
& 1))^{(1/2)} + (3*(\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^*(2*\eta_N - (2*\eta_s*\mu_{23})/\mu_s))/2 - (3*(\mu_{23}/\mu_s - 1)*(\eta_s + \\
& 1)*(\eta_N - (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s))/2 + ((\mu_{23}/\mu_s - 1)*(\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^*(\eta_s + 1))/2)/((\eta_N + \\
& \eta_N*\eta_s)^*((\eta_s*\mu_{23})/\mu_s - \eta_s*(\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1)) - ((3*(\eta_N - (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^*((\eta_s*\mu_{23})/\mu_s - \\
& \eta_s*(\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1) - \eta_s*(\mu_{23}/\mu_s - 1)*(\eta_N + \eta_N*\eta_s)^*((\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^*(2*\eta_N + \\
& (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s)^*(\eta_s - 1) - (2*\eta_s*\mu_{23})/\mu_s))/2 - ((1/2*(\mu_{23}/\mu_s + \eta_s*\mu_{23}/\mu_s)^*(2*\eta_N + (\eta_N + \\
& \mu_{23}/\mu_s)^*(\eta_s - 1) - 2*\eta_s*\mu_{23}/\mu_s) + 1/2*(\mu_{23}/\mu_s - 1)*(\mu_{23}/\mu_s + \eta_s*\mu_{23}/\mu_s)^*(\eta_s + 1))^2 + (\eta_N \\
& + \eta_N*\eta_s)^*(\mu_{23}/\mu_s + \eta_s*\mu_{23}/\mu_s)^2*(\eta_s*\mu_{23}/\mu_s - \eta_s*(\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1))^{(1/2)} + ((\mu_{23}/\mu_s - \\
& 1)*(\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s*\mu_{23})/\mu_s)^*(\eta_s + 1))/2)/((\eta_N + \eta_N*\eta_s)^2*((\eta_s*\mu_{23})/\mu_s - \eta_s*(\mu_{23}/\mu_s - 1) \\
& + 1)^2))
\end{aligned}$$

$$\mu_{23}(r_0) = \mu_N \quad (6.36)$$

#### 6.4 VALIDACIÓN DEL MDR EN COMPARACIÓN CON EL MODELO DE SHEN & LÍ.

Las soluciones de las ecuaciones diferenciales resultante del método MDR, fueron comparadas con las soluciones obtenidas por Shen & Lí [3,4], los cuales mostraron un desarrollo de la ecuación de Mori-Tanaka (ecuación 6.37) [4]. Donde  $C^*$ , denota el módulo efectivo del material compuesto;  $C_1$  y  $V_1$ , denotan el módulo elástico y fracción del volumen de la inclusión, respectivamente;  $C_s$ , se refiere al módulo elástico de la matriz y  $\alpha_C^s$  es una constante particular del tipo de módulo elástico a calcular (ecuación 6.38-6.39). A partir de la ecuación 6.37, Shen & Lí desarrollaron la ecuación diferencial 6.40.

$$\frac{C^* - C_s}{C_s + \alpha_C^m(C^* - C_s)} = V_1 \frac{C_1 - C_s}{C_s + \alpha_C^m(C_1 - C_s)} \quad (6.37)$$

$$\alpha_{K_{23}}^s = 1/[2 * (1 - \nu_{12}^s)] \quad (6.38)$$

$$\alpha_{G_{23}}^s = (3 - 4 * (\nu_{12}^s)) / [4 * (1 - \nu_{12}^s)] \quad (6.39)$$

$$\frac{dC^*}{dx} = -\frac{m}{r} \left\{ [C^*(r) - C_i(r)] + \frac{\alpha_C^i(r)}{C_i(r)} [C^*(r) - C_i(r)]^2 \right\} \quad (6.40)$$

$$\text{Condición de frontera: } C^*(r_0) = C_1$$

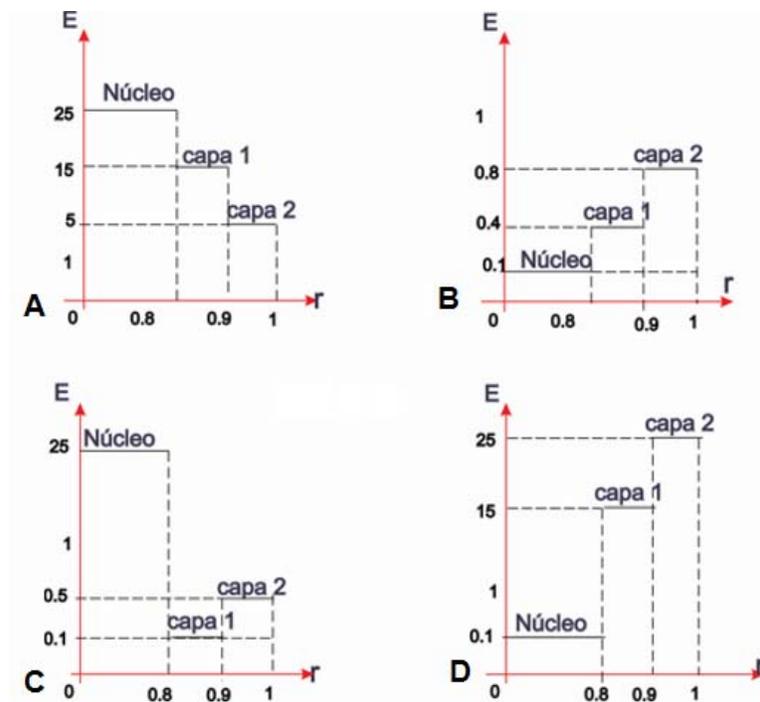
Donde  $m$ , es un factor que depende del tipo de inclusión a analizar; para inclusiones cilíndricas y esféricas su valor es 2 y 3, respectivamente.  $r_0$ , denota el radio de la inclusión,  $r_1$  denota el radio del compuesto.  $C^*(r)$ , es la propiedad efectiva del material compuesto con radio  $r$  entre  $r_0$  y  $r_1$ .  $C_i$ , se refiere a las

propiedades del material que rodea la inclusión como la matriz o la zona de variación entre las fases.

Para mostrar la efectividad del método MDR, se utilizan las mismas geometrías, condiciones y valores del módulo de Young que usó Shen & Lí en su artículo [4] (ver figura 6.6). A partir de los valores del módulo de Young de cada fase y del coeficiente de Poisson, se determinan los módulos de ingeniería de cada fase ( $\mu_{12}, \mu_{23}, K_{23}$ ) con ayuda de las relaciones elásticas establecidas en el capítulo 2.

#### 6.4.1 Caso de cambio abrupto del módulo de la corteza.

Para analizar los casos más representativos de combinación de núcleo y capas intermedias, se analizaron 4 combinaciones debido al tipo de transición (ver figura 6.6) y que reflejan los valores de las capas y el núcleo. Se analizaron los casos en donde todas las fases poseen el mismo coeficiente de Poisson y cuando cada material posee un coeficiente difiere.



**Figura 6.6.** Modelos geométricos para determinar los módulos elásticos por MDR-Christensen y Shen & Lí

Para solucionar el sistema de ecuaciones diferenciales 6.32-6.36 y la ecuación de Shen & Lí (6.40), se usó el software Matlab2010®. Para solucionar en segundo escalón (módulo elástico de la segunda capa), se usó la solución del primer escalón (módulo elástico de la primera capa) como la condición de frontera para el segundo. Para resolver la ecuación 6.40 de Shen & Lí, se consideró en cada caso

el tipo de módulo efectivo a determinar en el lugar de  $C^*$  y el valor de la constante  $\alpha_C^S$  (ecuaciones 6.38-6.39).

➤ **Análisis de los modelos con igual valor del coeficiente de Poisson para todas las fases.**

Inicialmente se usó el mismo coeficiente de Poisson de 0.25 para ambas fases, porque este valor fue el usado por Shen & Lí. En la figura 6.6, se observa que las capas con los módulos mostrados (escalones) se agregan a la fibra en todos los casos con el objeto de determinar el módulo efectivo.

➤ **Análisis de los modelos con diferentes valores de los coeficientes de Poisson para cada fase.**

Como se observa en las ecuaciones 6.38-6.39 de Shen & Lí [3], usan un sólo valor del coeficiente de Poisson (especialmente de la matriz) para determinar y calcular el valor constante de  $\alpha_C^S$  en las ecuaciones mencionadas. Por lo tanto, no considera el coeficiente del otro material, lo cual podría considerarse como una limitación importante del trabajo de ellos.

El modelo propuesto en este trabajo, por el contrario, permite considerar diferentes coeficientes de Poisson para cada fase (ecuaciones 6.32-6.38). Para observar las diferencias entre nuestro modelo y el de Shen & Lí, se usaron en nuestro modelo MDR coeficientes de Poisson de  $\nu_N = 0.25$  para el núcleo de la fibra y de  $\nu_S = 0.35$  para la zona de variación de propiedades en la corteza (capas). Shen & Lí usaron el promedio entre ambos coeficientes, tomando un valor de Poisson de  $\nu_{prom} = 0.3$  para determinar el valor de  $\alpha_C^S$  en las ecuaciones. Se usó este promedio porque al usarse el valor del coeficiente de la matriz, los resultados estaban alejados, mientras que el valor promedio se acerca a valores más homogéneos. También, se analizaron los módulos elásticos  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$ , bajo las mismas geometrías y condiciones que se mostraron en la figura 6.6, lo que permite realizar comparaciones entre ambos casos.

**6.4.2 Caso de variación gradual lineal del módulo de la corteza.**

$$E_i = (E_S - E_N) \left( \frac{r-r_0}{h_f} \right) + E_N \quad (6.41)$$

$$K_i = (K_{23S} - K_{23N}) \left( \frac{r-r_0}{h_f} \right) + K_{23N} \quad (6.42)$$

$$\nu_i = (\nu_S - \nu_N) \left( \frac{r-r_0}{h_f} \right) + \nu_N \quad (6.43)$$

$$\mu_i = (\mu_{23s} - \mu_N) \left( \frac{r-r_0}{h_f} \right) + \mu_N \quad (6.44)$$

Para validar la funcionalidad del modelo desarrollado en este trabajo, se consideró el material bifásico cuando una de las fases presenta transiciones graduales descritas por una ecuación polinómica. Para la zona de transición en los módulos con subíndice  $i$  se usaron las ecuaciones que describen la forma polinómica de la variación de propiedades elásticas que se muestra en las ecuaciones 6.41-6.44, para sustituir en el mismo sistema de ecuaciones diferenciales resultantes del método MDR (ecuaciones 6.32-6.37) con los que se obtienen los módulos efectivos de Young ( $E_{11}$ ), relación de Poisson mayor ( $\nu_{12}$ ), módulo volumétrico del plano ( $K_{23}$ ) y módulo cortante en el plano ( $\mu_{12}$ ). Mientras, se usa la ecuación 6.44 para la ecuación diferencial 6.36 para determinar  $\mu_{23}$ .

El subíndice  $i$ , se refiere a las propiedades elásticas de la transición y se usa nuevamente la notación de material transversalmente isótropo, por ejemplo  $K_i$ ,  $\nu_i$ ,  $\mu_i$ ,  $E_i$  y para el ancho de la transición  $h_f = r_1 - r_0$ . Por lo que se presenta en este caso, la zona de transición tiene una dependencia lineal entre la fibra y la matriz. Se recuerda que el subíndice "N" se refiere al núcleo, que en este caso es la fibra, mientras que el subíndice "s", se refiere al valor de la superficie de la fase supramolecular.

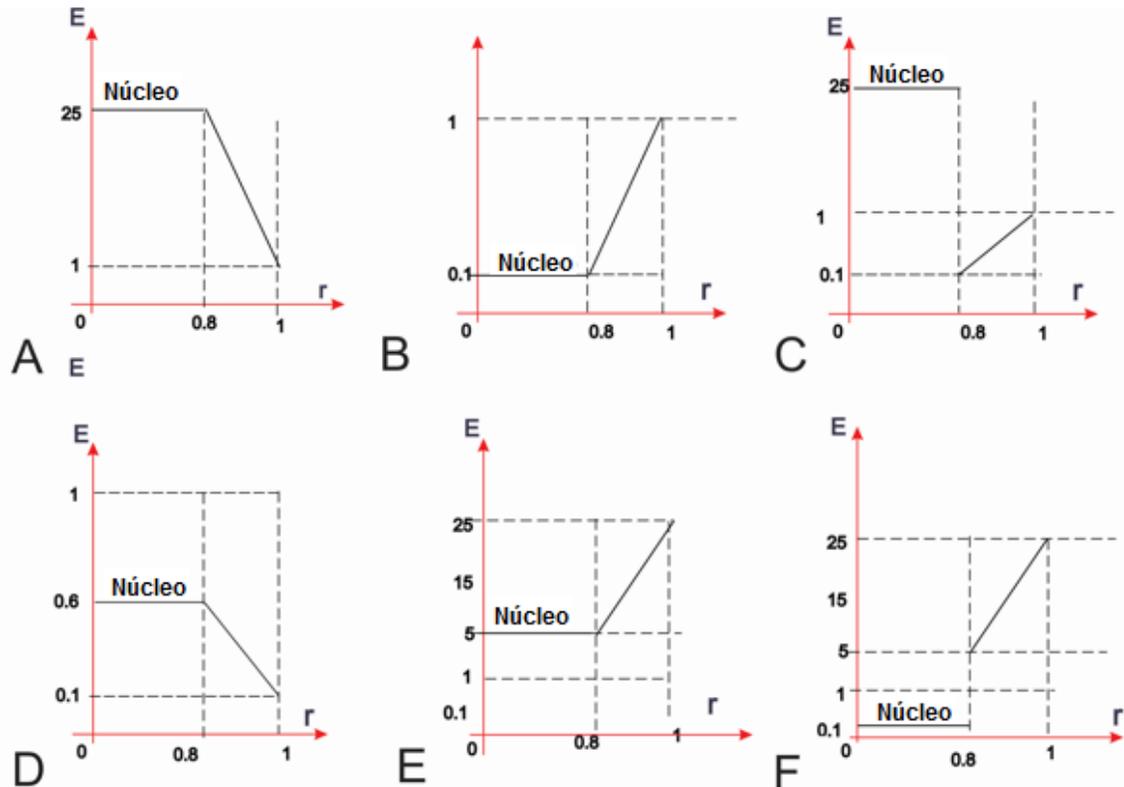
➤ **Análisis del modelo con variación lineal de la zona de variación con igual valor de los coeficientes de Poisson para todas las fases.**

Inicialmente, se usó el mismo coeficiente de Poisson de 0.25, y se usó la sustitución de las ecuaciones para la transición de las propiedades (6.41-6.44) en las ecuaciones 6.32-6.36 y en la ecuación 6.40 que poseen el subíndice  $i$ ., para el modelo propuesto de MDR y el de Shen & Lí, respectivamente. En la figura 6.7 se muestra las geometrías de los sistemas compuestos que se analizaron, con el objetivo de observar el comportamiento a las diferentes combinaciones de fases y el comportamiento lineal de la zona de transición.

➤ **Análisis de los modelos con diferentes valores de los coeficientes de Poisson para cada fase.**

Otra forma de validar la funcionalidad del modelo propuesto, es realizar el cálculo cuando cada material posee su propio coeficiente de Poisson. En este caso se analiza para un coeficiente de Poisson de la fibra y de la matriz de  $\nu_N=0.25$  y

$\nu_s=0.35$  respectivamente. En el caso de transición, la ecuación 6.43 indica que el coeficiente de Poisson presenta una variación lineal entre estos dos valores. Nuevamente, ante la limitación de Shen & Lí, se tomó para sus ecuaciones un valor de Poisson de 0.3 para comparar con nuestros resultados y analizar la diferencia de usar el mismo coeficiente de Poisson o usar el propio de cada material. Para la comparación se analizó sobre las geometrías de la figura 6.7 A, B, D y E, por ser las que representan las diferentes maneras en que se puede presentar el comportamiento de la fibra, la zona de transición lineal y la matriz.



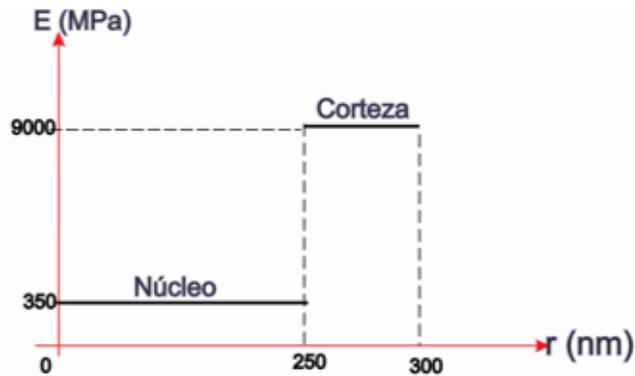
**Figura 6.7.** Modelos geométricos para determinar con transición lineal, los módulos elásticos por MDR-Christensen y Shen & Lí.

## 6.5 COMPARACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO MDR-CHRISTENSEN Y LA REGLA DIRECTA DE MEZCLAS DE VOIGT.

Se realizó una comparación de nuestro método MDR, que se denominará de aquí en adelante MDR-Christensen, por usar ecuaciones de este autor, con la conocida regla de mezclas directa de Voigt. La ecuación 6.45 se ha usado como una estimación rápida del módulo elástico en la dirección de las fibras continuas orientadas en matrices poliméricas. La comparación, se aplica para las condiciones geométricas y físicas del material compuesto que se muestra en la figura 6.8 y para diferentes coeficientes de Poisson, para validar el método propuesto y definir las ventajas respecto a la predicción de Voigt [2].

$$\bar{E}_c = (E_N * V_N) + (E_S * V_S) \quad (6.45)$$

De la ecuación 6.45, se puede observar que el módulo efectivo del material compuesto depende únicamente de los módulos elásticos y de la fracción volumétrica de cada fase. Mientras que el módulo efectivo propuesto en este trabajo, depende de resolver el sistema de ecuaciones diferenciales 6.32-6.36.



**Figura 6.8.** Modelo físico del núcleo y corteza de la nanofibra con cambio drástico de propiedades elásticas entre las fases.

En la figura 6.8 se muestra a manera de ejemplo, el modelo físico de una fibra con un núcleo amorfo con módulo de 350 MPa, reforzado con una corteza cuyo módulo es de 9000 MPa, que se usa para mostrar el comportamiento elástico para el caso de contraste alto entre núcleo y corteza. El radio de núcleo usado fue de 250 nm, mientras que el radio total de la fibra fue de 300 nm.

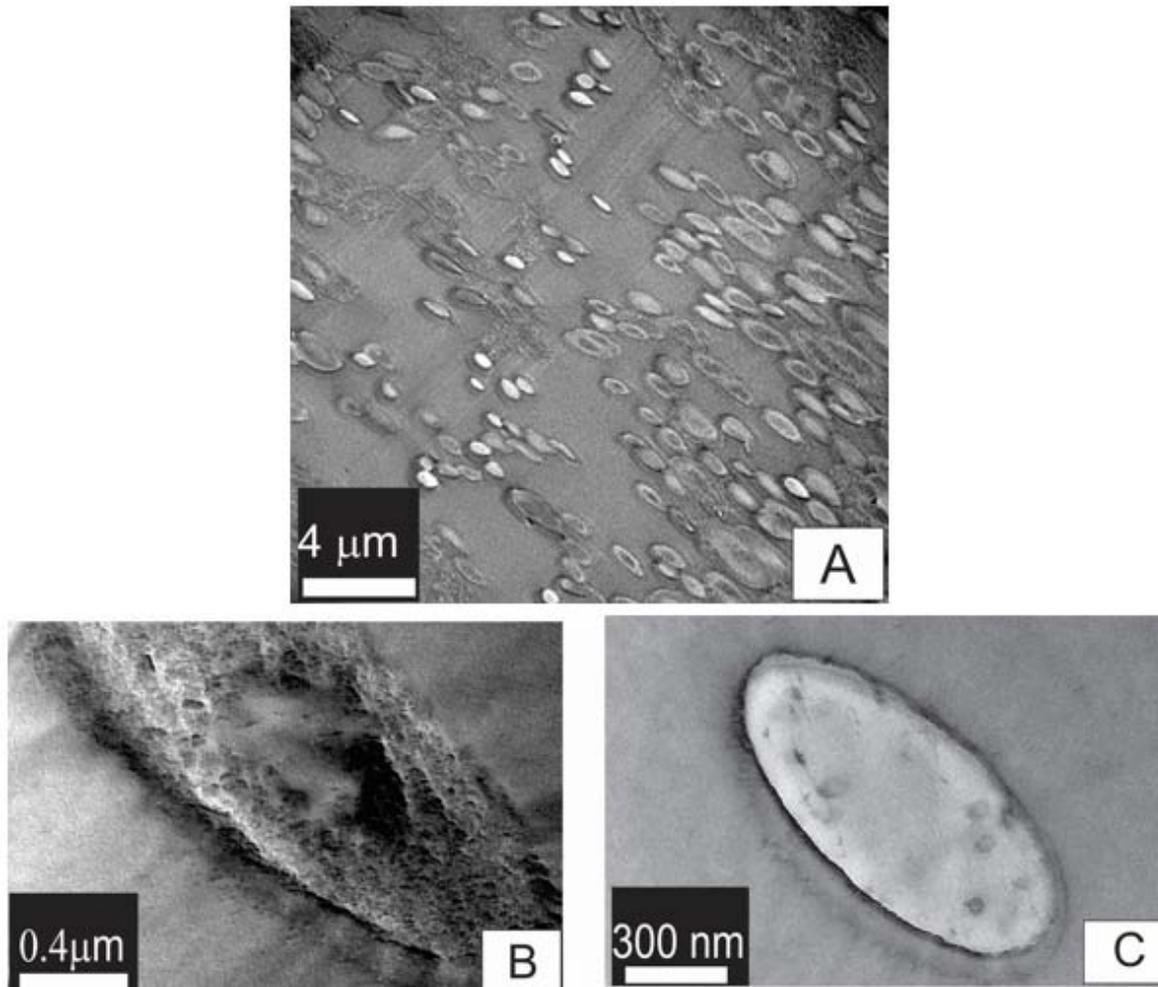
Se modelaron dos casos, en el primero, los coeficientes de Poisson fueron iguales  $\nu = 0.25$  y en el segundo, se usaron coeficientes de Poisson diferentes,  $\nu_N = 0.45$  y  $\nu_S = 0.25$  para el núcleo y la corteza supramolecular. Se analizaron las diferencias de módulo elástico de Young alcanzadas para cada caso con el objeto de evaluar la herramienta del MDR.

## 6.6 APLICACIÓN DEL MÉTODO MDR PARA MODELAR UN ANDAMIO CELULAR COMPUESTO POR NANOFIBRAS DE PLA.

Como se observó en los capítulos anteriores, el tamaño y la estructura jerárquica de las nanofibras en un andamio no son iguales. El andamio de la figura 6.9A, fue colectado a una velocidad de 1480 m/min y se analizó en detalle su estructura mediante micrografías de TEM. En las figuras 6.9 B–C se observan los detalles de

los dos tipos de nanofibras con gran nitidez, lo que permitió medir cada estructura con exactitud. En la tabla 6.1, se muestran las mediciones del radio del núcleo, corteza y total de cada nanofibra, así como los cálculos de sus respectivas áreas.

Como este andamio posee dos tipos de nanofibras en la misma red, fue conveniente considerar ambos tipos de estructura y realizar un análisis ponderado para evaluar el aporte de cada tipo de nanofibra dentro del comportamiento elástico global del andamio.



**Figura 6.9.** Micrografías de TEM de nanofibras de PLA colectadas a 1480 m/min A) Observación panorámica de las nanofibras. B) Detalles de nanofibras con área grande de corteza supramolecular. C) Detalles de nanofibras con escasa área de corteza supramolecular.

De acuerdo a los artículos de Garlotta, Gunatillaye y Madhavan para polímeros de PLA, el módulo elástico del núcleo amorfo de una nanofibra es bajo (alrededor de 350-400 MPa) [20-22]. Montes de Oca determinó el módulo de Young para cristales perfectos de la fase micro estructural  $\alpha$  del PLA, por medio de la técnica de simulación de dinámica molecular, obteniendo un valor de 9000 MPa [23]. Este es el mayor módulo posible debido a los enlaces químicos y energéticos del PLA.

En nuestras pruebas, el análisis por DSC no mostró que se hubiera alcanzado alta cristalización, debido posiblemente a que no se logró el nivel de perfeccionamiento de los cristales en la corteza supramolecular.

Como se desconoce cuál es el valor real del módulo de Young para la corteza supramolecular de las nanofibras y para evitar errores al usar un valor incorrecto en el modelado matemático, se realizaron ensayos de tracción (ver capítulo 3) de los cuales se logró obtener una estimación de dicho módulo elástico de 785 MPa.

### 6.6.1 Modelado de nanofibra por MDR para cambio abrupto del módulo elástico (función escalón).

A partir del módulo efectivo de Young obtenido experimentalmente (1000 MPa), se determinó analíticamente el módulo de Young de la corteza supramolecular para el caso del cambio abrupto de propiedades elásticas (función escalón). Para tal fin, se supuso inicialmente que la estructura de la corteza supramolecular era homogénea, y se usó la regla de mezclas directa de Voigt (ecuación 6.46).

$$\bar{E} = (E_{Np} \cdot V_{Np}) + (E_{Ng} \cdot V_{Ng}) \quad (6.46)$$

$$E_{Np} = (E_{n,p} \cdot V_{n,p}) + (E_{s,p} \cdot V_{s,p}) \quad (6.47)$$

$$\bar{E} = \{[(E_{n,p} \cdot V_{n,p}) + (E_{s,p} \cdot V_{s,p})] \cdot V_{Np}\} + \{[(E_{n,g} \cdot V_{n,g}) + (E_{s,g} \cdot V_{s,g})] \cdot V_{Ng}\} \quad (6.48)$$

Donde  $\bar{E}$  se refiere al módulo efectivo del andamio (medido experimentalmente – 1000 MPa), el subíndice  $Np$  se refiere a la nanofibra pequeña, la cual contiene poca corteza supramolecular, mientras que el subíndice  $Ng$ , se refiere a la nanofibra grande con bastante área de corteza supramolecular.

Ahora cada módulo efectivo de cada tipo de nanofibra  $E_{Np}$  y  $E_{Ng}$ , provienen sucesivamente de la relación directa de Voigt (ecuación 6.47), que depende del módulo de núcleo y de las fracciones volumétricas de cada tipo de fase que forma parte de la nanofibra. Estas áreas (volumen por unidad de longitud) fueron calculadas a partir de las mediciones del radio del núcleo y de la fibra, que se presentan en la tabla 6.1. Estos datos fueron sustituidos en la ecuación general 6.48.

Donde  $n,p$  y  $s,p$  se refieren a los subíndices que poseen las fases del núcleo y de la corteza supramolecular de una nanofibra pequeña. Mientras  $n,g$  y  $s,g$  se refieren a los subíndices de las fases del núcleo y de la corteza supramolecular de una nanofibra grande.

**Tabla 6.1.** Datos medidos de las nanofibras por TEM pertenecientes a un andamio celular.

Tipo de nanofibra	Número de Nanofibras en la muestra	Radio Interior (nm)	Radio Exterior (nm)	Área del núcleo (nm) <sup>2</sup>	Área de corteza (nm) <sup>2</sup>	Área de cada nanofibra (nm) <sup>2</sup>	Área estimada por todas las nanofibras (nm) <sup>2</sup>
Nanofibra pequeña	28	283.5	300.6	2.5 e5	3.14e4	2.8e5	78.4e5
Nanofibra grande	72	221.9	495.7	1.55e5	6.2e5	7.7e5	554.4e5

**Tabla 6.2.** Fracciones de volúmenes

Tipo de nanofibra	$V_{Np}$	$V_{n,p}$	$V_{s,p}$
Nanofibra pequeña	0.124	0.89	0.11
	$V_{Ng}$	$V_{n,g}$	$V_{s,g}$
Nanofibra grande	0.876	0.2	0.8

Para el valor del módulo efectivo  $\bar{E}$ , se usa el valor previamente medido de 1000 MPa; se asumió que  $E_{n,p} = E_{n,g} = 350$  MPa; los valores  $V_{Np}$  y  $V_{Ng}$  se obtuvieron a partir de las áreas que ocupan en la nanofibra y los valores  $V_{s,p}$ ,  $V_{n,p}$ ,  $V_{n,g}$  y  $V_{s,g}$  se obtuvieron respecto al área interna de cada tipo de nanofibra (tabla 6.2)

Usando los anteriores valores en la ecuación 6.48, se determinó analíticamente el valor del módulo de Young de la corteza supramolecular ( $E_s=1259.36$  MPa) en la dirección longitudinal de la nanofibra, bajo la consideración de cambio abrupto de propiedades. Se calculó que la contribución de las nanofibras pequeñas era de 56.24 MPa y de las nanofibras grandes de 949.7 MPa.

La alta contribución de las nanofibras grandes al módulo elástico, se debió al alto número de fibras de este tipo en el andamio y a la alta fracción de la corteza supramolecular en cada fibra (80%). Razón por la cual, se consideró para el modelo representativo de la nanofibra, el correspondiente a las nanofibras grandes, por ser éstas la que contribuyen con un 95% al valor del módulo efectivo elástico determinado experimentalmente.

➤ **Cálculo por MDR de los módulos elásticos para cambio abrupto de las propiedades elásticas de las nanofibras de PLA.**

Se calculó el valor del módulo de la corteza supramolecular mediante el MDR para cambios abruptos de las propiedades elásticas en estas nanofibras grandes,

conociendo el módulo efectivo global de toda la nanofibra (1000 MPa) (figura 6.9 B). El módulo elástico de la corteza supramolecular obtenido fue de **1160 MPa**.

**Tabla 6.3.** Valores de entrada al modelo para el cambio abrupto de fases (función escalón)

$E_N$	350 MPa
$E_s$	1160 MPa
$\nu_1$	0.4
$\nu_s$	0.35
$\nu_{Shen\&Li}$	0.375

En la tabla 6.3, se resumen valores de propiedades elásticas, que se tomaron de algunos artículos de investigación [19-20], los cuales se usaron como datos de entrada para el modelo de cambio abrupto entre ambas fases. Para las ecuaciones de Shen & Lí, se empleó el promedio del coeficiente de Poisson (0.375), debido a que el modelo propuesto por ellos, no permiten que las fases tengan coeficientes de Poisson diferentes. El radio del núcleo ( $r_0$ ) se ajustó a 220 nm y el radio total de la nanofibra ( $r_1$ ) se ajustó a 500 nm, por lo tanto el espesor de la corteza supramolecular es de 280 nm.

Con el método propuesto en este trabajo, el MDR, se analizó el comportamiento de los módulos efectivos elásticos de las nanofibras en función del radio de la nanofibra ( $r$ ) y los resultados se compararon con los obtenidos por los modelos de Shen & Lí y de la regla de mezclas de Voigt.

### 6.6.2 Modelado de la nanofibra por el MDR para transición gradual lineal del módulo elástico de la corteza supramolecular.

A partir de la estructura de la nanofibra (figura 6.9 B) se realizó el modelado matemático del comportamiento elástico del andamio suponiendo una variación lineal de propiedades elásticas entre el núcleo y la superficie de la corteza supramolecular. Para tal fin, se usaron las ecuaciones para variaciones lineales (6.41-6.44) y se sustituyeron en las ecuaciones diferenciales (6.32-6.36). Con base en la geometría de la figura 6.9 B, se recalculó el módulo de Young superficial de la corteza supramolecular, porque el comportamiento global de la nanofibra compuesta es muy susceptible al cambio del comportamiento de la corteza supramolecular.

**Tabla 6.4.** Valores de entrada para el modelo lineal de la corteza supramolecular

$E_N$	350 MPa
$E_s$	1780 MPa
$\nu_1$	0.4

$\nu_s$	0.35
$\nu_{Shen\&Li}$	0.375

Se asignaron valores de prueba para esta variación lineal MDR en el programa Matlab 2010®, para obtener 1000 MPa en el valor global efectivo de la nanofibra (tabla 6.4). Luego, se determinó el valor correspondiente al módulo elástico efectivo de la superficie de la corteza supramolecular. Fue obtenido el valor de **1780 MPa**, el cual fue usado como valor de entrada al programa de Matlab para determinar el comportamiento de los módulos elásticos con MDR, Shen & Lí y la regla de mezclas, en función del radio de la fibra, cuando hay variación de las propiedades elásticas en la corteza supramolecular.

## 6.7 CONCEPTUALIZACIÓN DEL MÉTODO CAUCHY-LIPSCHITZ (C-L) AL MDR PARA EL CASO JERÁRQUICO

Los anteriores ítems muestran como el método MDR fue aplicado a las ecuaciones de Mori-Tanaka (MT), obteniendo excelentes resultados para los casos con igual coeficiente de Poisson. Sin embargo, para validar modelo MDR (propuesto) y el de Shen & Lí, se introdujo el método de acotamiento Cauchy-Lipschitz (C-L) (planteamiento en el capítulo 4) que limita (acota) a las soluciones entre un límite superior y uno inferior para un número de intervalos diferentes.

En el capítulo 5, se mostró su uso con el método MDR para el caso elástico isótropo sin contracción lateral. Ahora, en este capítulo, la formulación es diferente, aquí se combinó el C-L con las ecuaciones del MDR obtenidas para el cilindro compuesto (nanofibra de PLA). Las ecuaciones de límite superior e inferior deducidas en el capítulo 4, se muestran a continuación:

$$Y_n = S_n = y_0 + M_1(x_1 - x_0) + M_2(x_2 - x_1) + \dots + M_n(x - x_{n-1}) \quad (6.49)$$

$$y_n = s_n = y_0 + m_1(x_1 - x_0) + m_2(x_2 - x_1) + \dots + m_n(x - x_{n-1}) \quad (6.50)$$

Considerando  $M_i$  y  $m_i$  como los valores de la pendiente máxima y mínima de  $f(x, y)$  respectivamente, entre cada pequeño intervalo considerado (ver capítulo 4). Siendo  $S_n$  y  $s_n$  los límites superior e inferior de la solución, respectivamente: que son producto de la suma de cada solución de cada intervalo.

Es conveniente resaltar que en este método C-L, al utilizar una partición rala (considerar pocos números de intervalos) y una fina (alto número de intervalos), se tienen en común todos los puntos de la partición rala.

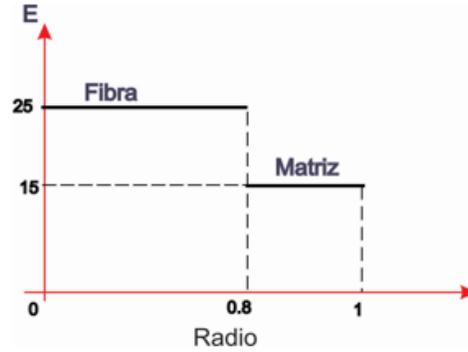
➤ **Aplicación del método de C-L para un cilindro compuesto con cambio abrupto de propiedades elásticas.**

Para mostrar el desarrollo del algoritmo de este método, se muestra el caso de 1 escalón para la constante volumétrica  $K_{23}$  con la ecuación de Shen & Lí. Se dividió el dominio (D) de  $r$  desde  $r_0 = 0.8$  a  $r_1 = 1$  en 4 segmentos, que corresponden a  $h = 0.5$ . A partir de la condición que se muestra en la figura 6.10 y las ecuaciones para materiales transversalmente isótropos se obtiene  $K_{23}$  de la fibra y de la matriz como 20 y 12, respectivamente. Se usa un coeficiente de Poisson de 0.25 para ambos materiales. La condición de frontera para la ecuación diferencial fue  $K_{23}(r_0) = K_{23f}$ . Entonces,  $K_{23i} = K_{23m}$  y la ecuación de Mori-Tanaka queda expresada así:

$$\alpha_{K_{23}}^c = \frac{1}{2 * (1 - \nu_m)} = 0.667$$

$$\frac{dK_{23}}{dr} = \left\{ \left( \frac{-2}{r} \right) \left[ (K_{23} - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((K_{23} - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\} \quad (6.51)$$

Se calcula la solución parcial a partir de considerar el primer intervalo desde  $x_0$  a  $x_1$  y  $y_0 = K_{23f}$ .



**Figura 6.10.** Esquema del material compuesto base para desarrollar el algoritmo de Cauchy-Lipschitz.

$$y_1 = K_{23f} + \left\{ \left( \frac{-2}{0.8} \right) \left[ (K_{23f} - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((K_{23f} - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\} (0.85 - 0.8) \quad y_1 = 18.556$$

A partir de las ecuaciones de Mori-Tanaka antes mencionadas, se calcularon las pendientes inferiores y superiores.  $m_1$ , es el mínimo que se calcula con  $y_0 = K_{23f}$  y con  $x_1$ .

$$m_1 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.85} \right) \left[ (K_{23f} - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((K_{23f} - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad m_1 = -27.19$$

$M_1$  se calculó a partir de  $x_0$  y sobre el intervalo anterior  $y_1$ .

$$M_1 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.8} \right) \left[ (y_1 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_1 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad M_1 = -22.358$$

El proceso se sigue iterativamente hasta llegar al cuarto intervalo final. A continuación, se muestran los procedimientos matemáticos.

$$m_2 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.9} \right) \left[ (y_1 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_1 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad m_2 = -19.873$$

$$y_2 = y_1 + \left\{ \left( \frac{-2}{0.85} \right) \left[ (y_1 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_1 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\} (0.9 - 0.85) \quad y_2 = 17.503$$

$$M_2 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.85} \right) \left[ (y_2 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_2 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad M_2 = -16.908$$

$$m_3 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.95} \right) \left[ (y_2 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_2 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad m_3 = -15.129$$

$$y_3 = y_2 + \left\{ \left( \frac{-2}{0.9} \right) \left[ (y_2 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_2 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\} (0.95 - 0.9) \quad y_3 = 16.705$$

$$M_3 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.9} \right) \left[ (y_3 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_3 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad M_3 = -13.188$$

$$m_4 = \left\{ \left( \frac{-2}{1} \right) \left[ (y_3 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_3 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad m_4 = -11.87$$

$$y_4 = y_3 + \left\{ \left( \frac{-2}{0.95} \right) \left[ (y_3 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_3 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\} (1 - 0.95) \quad y_4 = 16.08$$

$$M_4 = \left\{ \left( \frac{-2}{0.95} \right) \left[ (y_4 - K_{23m}) + \left( \frac{\alpha_{K_{23}}^c * ((y_4 - K_{23m})^2)}{K_{23m}} \right) \right] \right\}, \quad M_4 = -10.537$$

Con estos valores se calculan los Límites superior ( $S_n$ ) e inferior ( $s_n$ ), a partir del teorema de Cauchy-Lipschitz (ecuaciones 6.49 y 6.50).

$$s_n = K_{23f} + [m_1 \cdot (0.85 - 0.8) + m_2 \cdot (0.9 - 0.85) + m_3 \cdot (0.95 - 0.9) + m_4 \cdot (1 - 0.95)] \\ s_n = 16.297$$

$$S_n = K_{23f} + [M_1 \cdot (0.85 - 0.8) + M_2 \cdot (0.9 - 0.85) + M_3 \cdot (0.95 - 0.9) + M_4 \cdot (1 - 0.95)] \\ S_n = 16.85$$

Para el caso en donde el contraste no es alto (variación normalizada de 25 a 15 en el módulo de Young), se analizaron con 4 intervalos, el límite superior en el material compuesto alcanza el valor de 16.85, mientras el límite inferior alcanza 16.297. En el siguiente capítulo se analizaran estos resultados.

Se realizó el procedimiento mencionado basado en el método de C-L para un mayor número de iteraciones, con el objetivo de determinar el rango de soluciones para cada número de iteraciones. Se probó para 100, 1000 y 10000 intervalos.

#### ➤ Aplicación de C-L al caso de doble escalón.

Se aplicó la metodología de Cauchy-Lipschitz para el caso de doble escalón, para determinar los módulos efectivos cortante y volumétrico  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$ , respectivamente. La figura 6.11, presenta la geometría del compuesto. Se realizó a 20, 200, 2000 y 20000 iteraciones y se analizó la manera en que cambian los Límites superiores e inferiores, en función del número de iteraciones.

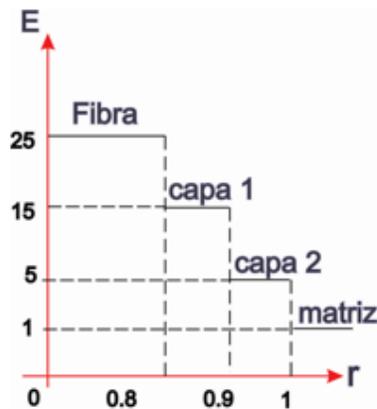
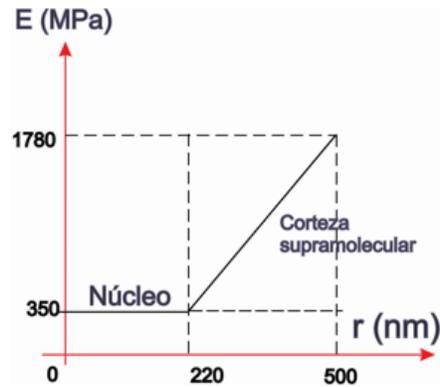


Figura 6.11. Modelo geométrico y físico de la fibra y matriz con doble escalón para la aplicación del método de Cauchy-Lipschitz

### 6.8 APLICACIÓN DEL MÉTODO DE C-L PARA NANOFIBRAS DE PLA.

Se aplicó el método de C-L para una nanofibra de PLA, donde la corteza supramolecular varía gradualmente en forma lineal, se usaron los mismos valores de entrada ( $r_0 = 220$  nm y  $r_1 = 500$  nm,  $h_f = 280$  nm). El módulo elástico de la superficie de la corteza usado fue de 1780 MPa. En la figura 6.12, se muestra la abstracción física y geométrica de la nanofibra para aplicar este método.

Se usó una iteración de 1000 intervalos, porque se consideró que era suficiente una aproximación de 2 cifras significativas para los límites superiores e inferiores.



**Figura 6.12.** Abstracción geométrica de las nanofibras de PLA para aplicar el método de Cauchy-Lipschitz

## 6.9 MODELADO PARA UN MATERIAL COMPUESTO CON REFUERZO DE NANOFIBRAS DE PLA.

Con el objeto de estudiar el caso en que las nanofibras de PLA están embebidas en una matriz biodegradable amorfa de PLA. Se estudió el comportamiento de los módulos elásticos efectivos de este material compuesto de  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$ , usando los módulos hallados en el ítem anterior para las nanofibras, lo cual permitió conocer como es la variación de estos módulos al estar la nanofibra rodeada por una matriz polimérica de PLA y de otras nanofibras vecinas.

Para el modelado de este material compuesto de nanofibras embebidas en una matriz de PLA amorfa se utilizaron dos metodologías para tal aproximación. En un primer caso, se consideró el esquema matemático llamado NIA (no interacción) [7], la cual modela la no afectación de la presencia de una nanofibra sobre el comportamiento elástico de las demás, lo que los autores han concluido que no existe interacción. En el segundo caso, se estudió la influencia que las nanofibras hacen a las vecinas por el simple hecho de existir, este esquema se llama, campo efectivo de Kanaun-Levin (KLS) [6].

La aproximación NIA es rigurosa en pequeñas concentraciones de heterogeneidades y por lo tanto representa un punto de comprobación para varios esquemas de aproximación. Sevoustianov et. al. [7] mostraron que NIA es mucho menos restrictivo de lo que podría esperarse, este método proporciona predicciones exactas para concentraciones de volumen de fibras de hasta un 20-30%, dependiendo del contraste de las propiedades del material de los constituyentes.

Teniendo en cuenta las interacciones entre las fibras, se aplicó el método de campo efectivo desarrollado por Kanaun y Levin KLS [6]. Aquí se considera un volumen representativo en un determinado campo elástico efectivo. Este último es

una suma del campo aplicado externamente y un campo adicional que refleja el impacto de las nanofibras vecinas. Este campo adicional se asume que es uniforme. La ecuación de auto-consistencia para el campo efectivo contiene la información sobre las formas, la orientación y la distribución espacial de las nanofibras, de modo que el campo efectivo es sensible a estos factores [6-7].

Luego, se determinaron las propiedades efectivas mediante la suma de las "respuestas" de nanofibras individuales (estructuradas con la corteza) para el campo efectivo. En el siguiente texto, los módulos de la matriz y de la fibra son notados por los superíndices "0" y "1" y las cantidades marcadas con el superíndice "d" destacan las diferencias entre las constantes correspondientes de la fibra y de la matriz, por ejemplo  $C_{11}^d = C_{11}^1 - C_{11}^0$ . De acuerdo con las relaciones de Sevoustianov et al. [7], las constantes efectivas son las siguientes:

$$\bar{C}_{11} + \bar{C}_{12} = C_{11}^0 + C_{12}^0 + f\mathfrak{A}(C_{11}^d + C_{12}^d) \quad (6.52)$$

Para la formulación de NIA, las expresiones son las siguientes:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_{NIA} = \left[ 1 + (C_{11}^d + C_{12}^d) / 2C_{11}^0 \right]^{-1} \quad (6.53)$$

Se debe notar que

$$K_{23} = \frac{(\bar{C}_{11} + \bar{C}_{12})}{2} \quad (6.54)$$

De aquí en adelante, para el manejo de subíndices se considera el módulo volumétrico  $K_{23}$  como solo  $K$ . Se debe notar que es necesario calcular  $\mathfrak{A}_{NIA}$  para el límite superior, solución exacta y el límite inferior. El subíndice  $S_{nC}$  representa el límite superior y  $S_{nI}$  representa el límite inferior obtenido al aplicar el método C-L para el módulo elástico que se está evaluando.

Para la cota superior:  $C_{S11}^d + C_{S12}^d = 2 * (S_{nK} - K_0)$ , para la solución exacta  $C_{exact11}^d + C_{exact12}^d = 2 * (K_{exact} - K_0)$  y para el límite inferior:  $C_{s11}^d + C_{s12}^d = 2 * (S_{nK} - K_0)$  del módulo efectivo volumétrico  $K_j$

Por ejemplo, para  $\bar{C}_{11} + \bar{C}_{12}$  del límite superior

$$\bar{K}_{SNIA} = K^0 + f\mathfrak{A}_{SNIA}(C_{S11}^d + C_{S12}^d)$$

Para la formulación KLS, las expresiones son las siguientes:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_{KLS} = \left[ 1 + (1-f)(C_{11}^d + C_{12}^d) / 2C_{11}^0 \right]^{-1} \quad (6.55)$$

Aquí, también AKLS es calculada para los límites superiores e inferiores. A continuación, se muestra la expresión para  $\overline{K}_{SKLS}$ , asociada como el límite superior para el módulo con la aproximación KLS.

$$\overline{K}_{SKLS} = K^0 + f \mathfrak{A}_{SKLS} (C_{S11}^d + C_{S12}^d) \quad (6.56)$$

Para estas formulaciones (NIA-KLS) el eje de las fibras están en el eje 3, por lo tanto el módulo cortante  $\mu_{12}$ , es el mismo  $\mu_{23}$ , debido a que en las formulaciones que se han usado a lo largo del presente trabajo, se ha usado como eje de las fibras la dirección 1.

El módulo cortante  $\mu_{12}$  (de Kanaun) es calculado para el caso global de isotropía transversal, con las siguientes ecuaciones:

$$C_{66}^0 = \overline{\mu}_{12} = \mu_{12}^0 + f \mu_{12}^d \mathfrak{B} \quad (6.57)$$

Las expresiones usadas para el operador  $\mathfrak{B}$  en el marco de este trabajo de los diferentes métodos son:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_{NIA} = \left[ 1 + \mu_{12}^d (C_{11}^0 + \mu_{12}^0) / 2C_{11}^0 \mu_{12}^0 \right]^{-1} \text{ Para NIA} \quad (6.58)$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_{KLS} = \frac{2C_{11}^0 \mu_{12}^0}{2C_{11}^0 \mu_{12}^0 + (1-f) \mu_{12}^d (C_{11}^0 + \mu_{12}^0)} \text{ Para KLS} \quad (6.59)$$

De la misma forma  $\mathfrak{B}_{KLS}$  es calculada:

$\mu_{S12}^d = (S_{n\mu12} - \mu_0)$  para el límite superior;  $\mu_{exacta12}^d = (S_{exacta\mu12} - \mu_0)$  para la solución exacta y  $\mu_{s\mu12}^d = (S_{s\mu12} - \mu_0)$  para el límite inferior. Por ejemplo, para el caso del límite superior es calculado como sigue:

$$\overline{\mu}_{S12} = \mu_{12}^0 + f \mu_{S12}^d \mathfrak{B}_{SNIA} \quad (6.60)$$

Los resultados obtenidos para cada valor del límite superior, exacto y límite inferior de  $\mu_{12}$  y  $K_{23}$  del numeral 6.8, se reemplazan en las ecuaciones del material compuesto 6.53 y 6.56. Debido a que las nanofibras van a estar inmersas en una matriz biodegradable de PLA amorfo, se usaron para este caso, un módulo elástico de 350 MPa y un coeficiente de Poisson de 0.4. Los cálculos de las ecuaciones 6.53 y 6.56 fueron graficados en el software Matlab2010®, desde 0 a 0.6 (porque esta normalizado hasta 1), donde 0 corresponde la ausencia de nanofibras.

## **6.10 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 6.**

Se propuso y se desarrolló el Método Diferencial de Reemplazo (MDR) en combinación con el método de convergencia de Cauchy-Lipschitz, con el objetivo de modelar la estructura jerárquica de las nanofibras de PLA. Estas dos metodologías permitieron obtener expresiones matemáticas para los módulos efectivos elásticos y se comparó con las ecuaciones de Shen & Lí, para diferentes casos.

Se muestra que al aplicar el método a las ecuaciones de ensamble de Christensen, se logra aplicar para fases que tienen diferente coeficiente de Poisson y con ello se rectifica la limitación del método de Shen & Lí, el cual sólo considera un solo coeficiente de Poisson para ambas fases. Se presentó un método para valorar la existencia de cualquier solución del MDR, llamado Cauchy-Lipschitz, la cual se propuso para varios casos y en especial para las fibras con transición gradual lineal de las propiedades elásticas de la corteza supramolecular.

Se propuso y se desarrolló un esquema matemático para algunos módulos elásticos de nanofibras de PLA, que refuerzan una matriz biodegradable de PLA, lo que permite analizar las consideraciones de interacción o la ausencia de ella en las nanofibras.

## **6.11 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 6**

- [1] Hashin Z, Rosen BW. The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *J. Appl. Mech.* 1964; 31: 223–232.
- [2] Christensen RM, *Mechanics of composite materials*, edit. Krieger Publishing Krieger drive Malabar, Florida 1991: 80-84.
- [3] Shen L, Lí J. Effective elastic module of composites reinforced by particle or fiber with an inhomogeneous interphase. *Int. J. Solids Structures* 2003; 40:1393–1409.
- [4] Shen L, Lí J. Homogenization of a fiber / sphere with an inhomogeneous interphase for the effective elastic module of composites. *Proc. R. Soc. London A* 2005; 461:1475-1504.
- [5] Ince EL. *Ordinary Differential equations*. Dover publications, NY 1956 pag 62-81.
- [6] Kanaun SK, Levin VM. The self-consistent field method in mechanics of matrix composite materials, in: K.Z. Markov (Ed.), *Advances in Mathematical Modelling of Composite Materials*, World Scientific Publ., Singapore, 1994.

- [7] Sevostianov I and Sabina FJ. Cross-property connection for the fiber reinforced piezoelectric materials with anisotropic constituents. *International Journal of Engineering Science* 45; 719-735, 2007.
- [8] Yoshioka T, Dersch R, Tsuji M, Schaper AK. Orientation analysis of individual electrospun PE nanofibers by transmission electron microscopy. *Polymer* 2010; 51: 2383-89.
- [9] Baji A, Mai Y, Wong S, Abtahi M, Chen P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science Technology* 2010; 70:703-18.
- [10] Arinstein A, Burman M, Gendelman O, Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity. *Nature nanotechnology* 2007; 2: 59–62
- [11] Wu M-L, Wu L-Y, Yang W-P, Chen LW. Elastic wave band gaps of one-dimensional phononic crystals with functionally graded. *Smart Mater. Struct.* 2009; 18:1-10.
- [12] Hill R. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behavior. *J. Mech. Phys. Solids* 1964; 12: 199–212.
- [13] Haeng-Ki L, Bong-Rae K, Interfaces in macro – and microcomposites. Doi: 10:1002/9783527645213.ch3
- [14] Hashin Z, Rosen BW. The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *J. Appl. Mech.* 1964; 31: 223–232.
- [15] Qiu YP, Weng GJ. Elastic moduli of thickly coated particle and fiber-reinforced composites. *ASME J. Appl. Mech.* 1991; 58: 388–398.
- [16] Jasiuk I, Kouider MW. The effect of an inhomogeneous interphase on the elastic constants of transversely isotropic composites. *Mech. Mater.* 1993; 15: 53–63.
- [17] Sevostianov I, Kachanov M. Effect of interphase layers on the overall elastic and conductive properties of matrix composites. Applications to nanosize inclusion. *International Journal of Solids and Structures* 2007; 44:1304–1315.
- [18] Kushch VI, Mogilevskaya SG, Stolarski HK, Crouch SL. Elastic fields and effective moduli of particulate nanocomposites with the Gurtin–Murdoch model of interfaces, *International Journal of Solids and Structures* 2013; 50:1141–1153.
- [19] Plaza Baonza GR. Comportamiento termohigromecánico de las fibras de seda de araña Tesis de Doctorado en la Escuela Técnica superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos-España. 2004:150.
- [20] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ* 2001; 9: 63 – 84.

- [21] Gunatillake PA, Adhikari R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials* 2003; 5: 1-16.
- [22] Madhavan K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 2010; 101: 8493–501.
- [23] Montes De Oca H, Ward I M. Structure and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid) Crystals and Fibers. Published online in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).
- [24] Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. *Nanotechnology* 2005; 16: 208–13.

## 7. RESULTADOS Y ANÁLISIS SOBRE EL MODELO DE NANOFIBRA CON ESTRUCTURA EJCB

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de los análisis generados en la validación y aplicación del Método Diferencial de Reemplazo (MDR) combinado con el método de Cauchy-Lipschitz (C-L) (desarrollados matemáticamente en el capítulo anterior). Inicialmente, se comprueba la eficiencia de este método combinado, mediante su aplicación a diferentes casos estructurales y se determinan los módulos elásticos de los andamios celulares formados por nanofibras de poli (ácido láctico) PLA con estructura jerárquica.

Para comprobar que los métodos MDR y C-L desarrollados, describen acertadamente el comportamiento de la estructura jerárquica cilíndrica bimaterial (EJCB), cuando presentan variación de las propiedades elásticas en la corteza, se compararon con los resultados que se obtienen al desarrollar las ecuaciones de Shen & Lí [1,2]; las cuales se usan como referencia en el área de los materiales compuestos.

Se analizan dos casos: en el primero, se supone que la corteza es homogénea y, por tanto, se consideran cambios abruptos en las propiedades mecánicas de la corteza de las nanofibras respecto al núcleo, y en el segundo caso, se considera que la corteza tiene una transición gradual de las propiedades (como se había mencionado en el capítulo anterior). Adicionalmente, se analizan los casos en donde el núcleo y la coraza poseen el mismo coeficiente de Poisson y cuando éste es particular a cada fase. En todos los casos, se determina inicialmente el módulo de Young de la corteza supramolecular, y luego se determinan los módulos efectivos elásticos que caracterizan a todas las nanofibras.

Estos métodos se combinaron con otros dos procedimientos: NIA (no interacción entre las nanofibras) y KLS (Kanaun-Levin) para calcular los módulos volumétricos  $K_{23}$  y cortante  $\mu_{23}$  considerando un material compuesto formado por nanofibras de PLA inmersas en una matriz biodegradable de PLA amorfa.

A partir de los esquemas geométricos y físicos, las consideraciones físicas, el desarrollo y la aplicación de los métodos matemáticos desarrollados en el capítulo anterior, se tienen los siguientes resultados:

## 7.1 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS Y FÍSICAS DE LA EJCB DE LAS NANOFIBRAS DE PLA.

Las observaciones con microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostradas en el capítulo 3, indicaron que en un mismo andamio existen nanofibras electrohiladas de PLA con diferentes tamaños y estructuras internas. También, se logró determinar que las nanofibras poseen dos tipos de estructuras jerárquicas relevantes, que se diferencian por la mayor o menor cantidad de corteza semicristalina en las nanofibras. La mayoría de las fibras que presentan un diámetro superior a 700 nm, poseen un espesor de corteza supramolecular grande, mientras fibras del mismo andamio con diámetros menores a 300 nm presentan espesores muy pequeños de corteza supramolecular. Esto llevó a plantear un modelo geométrico para los diferentes casos mecánicos mencionados en el capítulo 3, los cuales simulan las observaciones descritas de las nanofibras jerárquicas.

## 7.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMÁTICO DEL CILINDRO CON ESTRUCTURA EJCB Y DESARROLLO DEL MÉTODO MDR.

En el capítulo anterior, se modeló la geometría y las propiedades físicas de las nanofibras jerárquicas de PLA como cilindros compuestos. Las ecuaciones de Hashin & Rosen [3] fueron analizadas y reportadas por Christensen [4], las cuales representan el comportamiento elástico de cilindros compuestos por dos fases. El método MDR se aplicó a estas ecuaciones como se describió en el capítulo 3, y se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dE_{11}}{dr} = (E_{11} - E_i) - \frac{(12K_i\mu_i + 4\mu_i^2)(\nu_{12} - \nu_i)^2}{(4\mu_i + 3K_i)} * \left(\frac{-2}{r}\right) \quad (7.1)$$

$$E_{11}(r_0) = E_N$$

$$\frac{d\nu_{12}}{dr} = (\nu_{12} - \nu_i) - \frac{(\nu_{12} - \nu_i) * 3\mu_i(3K_{23} + \mu_{12} - 3K_i - \mu_i)}{(4\mu_i + 3K_i) * (3K_{23} + \mu_{12})} * \left(\frac{-2}{r}\right) \quad (7.2)$$

$$\nu_{12}(r_0) = \nu_N$$

$$\frac{dK_{23}}{dr} = \frac{3 * [K_{23} - K_i + \left(\frac{1}{3}\right) * (\mu_{12} + \mu_i)] * [K_{23} + \frac{1}{3}\mu_{12} - \mu_i]}{(3K_i + \mu_i)} * \left(\frac{-2}{r}\right) \quad (7.3)$$

$$K_{23}(r_0) = K_{23N}$$

$$\frac{d\mu_{12}}{dr} = \left(\frac{\mu_{12}^2 - \mu_i^2}{\mu_i}\right) * \left(\frac{-1}{r}\right) \quad (7.4)$$

$$\mu_{12}(r_0) = \mu_N$$

$$\begin{aligned}
d\mu_{23}/dr = & (-2/r) \cdot (\mu_s) \cdot (((\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (2 \cdot \eta_N + (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s - 1) - \\
& (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s)/2 - (2 \cdot ((\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (2 \cdot \eta_N + (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s - 1) - \\
& (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 + ((\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (\eta_s + 1))/2) \cdot ((\mu_{23}/\mu_s - \\
& 1) \cdot (2 \cdot \eta_N + (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s - 1) - (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 + (3 \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (2 \cdot \eta_N \\
& - (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 - (3 \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\eta_s + 1) \cdot (\eta_N - (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 + ((\mu_{23}/\mu_s - \\
& 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (\eta_s + 1))/2 + (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s)^2 \cdot (3 \cdot (\eta_N - \\
& (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot ((\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1) - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\eta_N + \eta_N \cdot \eta_s)) - (\eta_N + \\
& \eta_N \cdot \eta_s) \cdot (3 \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (\eta_N - (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) - (\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + \\
& (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot ((\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1))/2 \cdot (((\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (2 \cdot \eta_N + \\
& (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s - 1) - (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 + ((\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (\eta_s + \\
& 1))/2)^2 + (\eta_N + \eta_N \cdot \eta_s) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s)^2 \cdot ((\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) + \\
& 1))^{(1/2)} + (3 \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (2 \cdot \eta_N - (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 - (3 \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\eta_s + \\
& 1) \cdot (\eta_N - (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 + ((\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (\eta_s + 1))/2) / ((\eta_N + \\
& \eta_N \cdot \eta_s) \cdot ((\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1)) - ((3 \cdot (\eta_N - (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot ((\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s - \\
& \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1) - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\eta_N + \eta_N \cdot \eta_s)) \cdot (((\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (2 \cdot \eta_N + \\
& (\eta_N + \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s - 1) - (2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s))/2 - ((1/2 \cdot (\mu_{23}/\mu_s + \eta_s \cdot \mu_{23}/\mu_s) \cdot (2 \cdot \eta_N + (\eta_N + \\
& \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s - 1) - 2 \cdot \eta_s \cdot \mu_{23}/\mu_s) + 1/2 \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + \eta_s \cdot \mu_{23}/\mu_s) \cdot (\eta_s + 1))^2 + (\eta_N \\
& + \eta_N \cdot \eta_s) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + \eta_s \cdot \mu_{23}/\mu_s)^2 \cdot (\eta_s \cdot \mu_{23}/\mu_s - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) + 1))^{(1/2)} + ((\mu_{23}/\mu_s - \\
& 1) \cdot (\mu_{23}/\mu_s + (\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s) \cdot (\eta_s + 1))/2) / ((\eta_N + \eta_N \cdot \eta_s)^2 \cdot ((\eta_s \cdot \mu_{23})/\mu_s - \eta_s \cdot (\mu_{23}/\mu_s - 1) \\
& + 1)^2)
\end{aligned}$$

$$\mu_{23}(r_0) = \mu_N \quad (7.5)$$

Las ecuaciones diferenciales obtenidas por el método MDR, indican un acoplamiento de las ecuaciones 7.1-7.4, lo que muestra una dependencia entre las propiedades  $\mu_{12}$ ,  $\nu_{12}$ ,  $K_{12}$  y  $E_{11}$ . Es decir, al modificar alguna propiedad, se modifica el comportamiento de las otras. La extensa ecuación diferencial de  $\mu_{23}$  (ecuación 7.5), no depende de ningún otro comportamiento que de las constantes involucradas. Por otra parte, como las ecuaciones 7.1-7.5 están en función de los coeficientes de Poisson de cada una de las fases presentes en el cilindro compuesto.

### 7.3 VALIDACIÓN DEL MDR EN COMPARACIÓN CON EL MODELO DE SHEN & LÍ.

Los resultados de las ecuaciones diferenciales obtenidas por el método MDR fueron comparadas con las soluciones de la ecuación diferencial de Shen & Lí [3] para diferentes casos, como se mostró en el capítulo 6. A continuación, se analizaron los resultados sobre el comportamiento de los módulos  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$ , para los casos de cambio abrupto de propiedades elásticas (fases homogéneas); y el caso de transición lineal gradual de propiedades de la corteza.

### 7.3.1 Caso de cambio abrupto del módulo de Young.

Se realizó el análisis por el método MDR y se comparó con el modelo de Shen & Lí, para los casos en donde las fases poseen igual y diferente coeficiente de Poisson.

➤ **Análisis de los modelos cuando las todas las fases poseen el mismo valor del coeficiente de Poisson ( $\nu = 0.25$ ).**

De acuerdo a las condiciones mostradas en el capítulo 6, correspondientes a este caso, se observa en la parte derecha de la figura 7.1 las soluciones bajo el nombre de MDR-Christensen para los módulos  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$ , las cuales presentan resultados similares que los obtenidos por el método de Shen & Lí. En las figuras 7.1B y 7.1D, se muestran los comportamientos de los módulos efectivos  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$  en función del radio de la nanofibra, los cuales exhiben una tendencia de crecimiento y decrecimiento, si se agregan capas con módulos superiores o inferiores del núcleo de la fibra.

En la figura 7.1F, se presenta el comportamiento de los módulos efectivos en estudio, para un cambio muy abrupto de los módulos, para el caso de la comparación se ha usado como modulo del núcleo de la fibra un valor adimensional de 25, al cual se le adiciona una capa amorfa con valor adimensional de 0.1, mientras que después de un radio adimensional de 0.9, el cambio es insignificante. En la figura 7.1H, se observa una tendencia de crecimiento de los módulos efectivos, debido a que los módulos de las capas de la corteza son más altos que el módulo del núcleo de la fibra.

En todos los casos existe un cambio pronunciado de la tendencia del comportamiento de los módulos efectivos a partir del radio de la fibra con valor de 0.9 (a excepción de figura 7.1F), debido al cambio de valor en el módulo de la capa.

En todos los casos, las soluciones del modelo que se propone para  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$  son iguales al aplicar las ecuaciones de Shen & Lí, debido a que el coeficiente de Poisson es igual para todas las fases. Se concluye que para las condiciones mencionadas, nuestra formulación el método MDR es válida. En la tabla 7.1 se puntualizan los valores que se obtuvieron para cada caso.

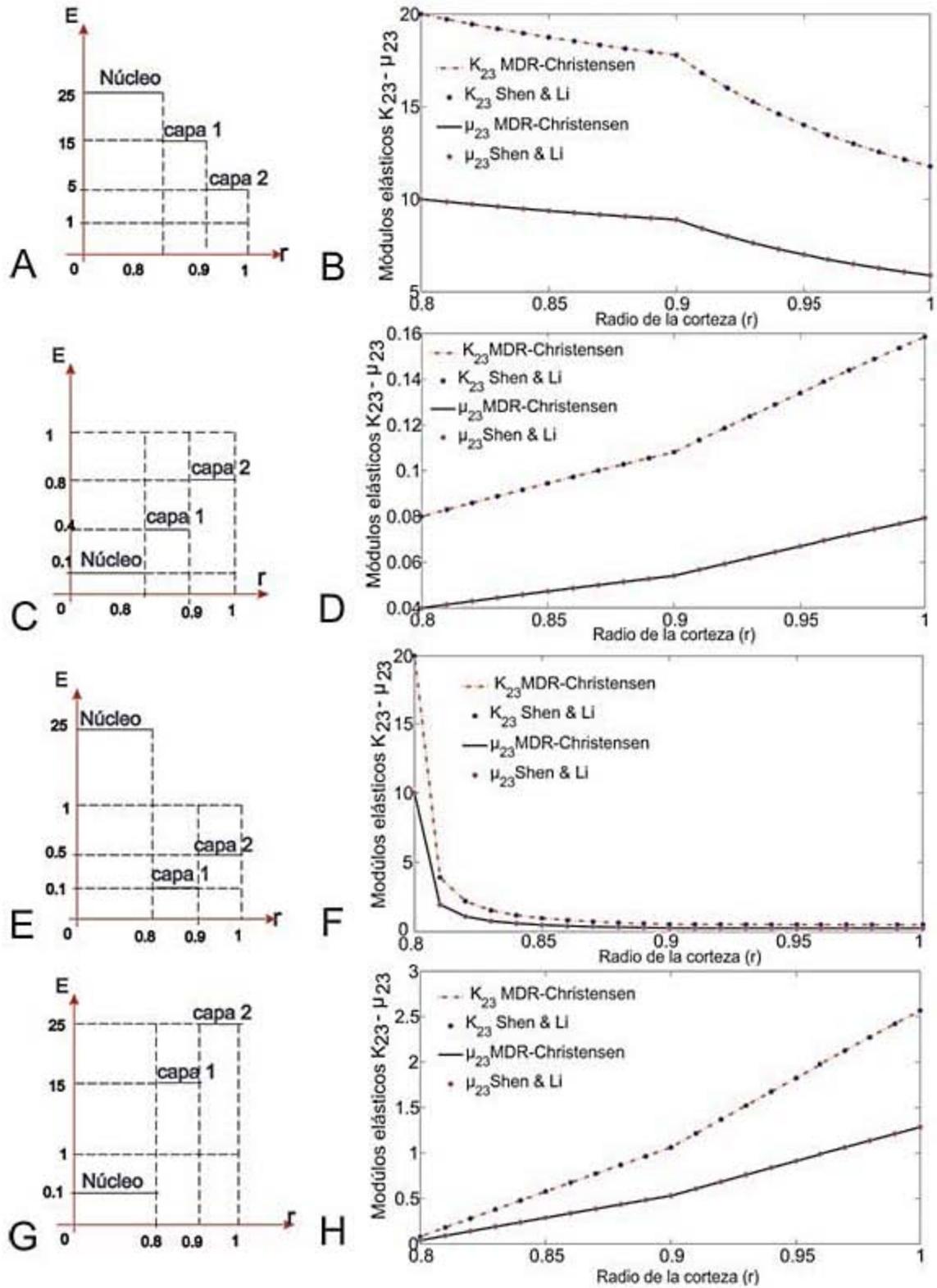


Figura 7.1. Comparación entre los resultados por el MDR-Christensen y los resultados de Shen & Lí para cambios abruptos de propiedades con coeficiente de Poisson de 0.25.

**Tabla 7.1.** Módulos efectivos de cilindros compuestos para cambio abrupto de sus propiedades  $\nu = 0.25$

<b>Caso A-B</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	11.771
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	5.890
<b>Caso C-D</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.159
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.079
<b>Caso E-F</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.493
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.247
<b>Caso G-H</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	2.569
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	1.285

➤ **Análisis de los modelos cuando las fases tienen diferente coeficiente de Poisson.** Para observar las diferencias entre nuestro modelo y el de Shen & Li, se usaron coeficientes de Poisson de  $\nu_N = 0.25$  para el núcleo y de  $\nu_s = 0.35$  para la corteza supramolecular (capas). Para el modelo de Shen & Lí se usó el valor promedio:  $\nu_{prom} = 0.3$ .

En la figura 7.2, se observó que para los casos donde los módulos de las capas son inferiores al del núcleo de la fibra, se obtienen diferencias pequeñas en los módulos efectivos entre el modelo propuesto (MDR) y el de Shen & Lí (figura 7.2 B). La diferencia de resultados entre los modelos aumenta ligeramente en las condiciones de la figura 7.2D, donde las capas tienen un módulo mayor que del núcleo. En los cambios muy abruptos de la primera capa de la corteza en la figura 7.2F, se observó que las diferencias de los módulos efectivos no son significativas. Sin embargo, en el caso en que los módulos de las capas tienen valores mayores al núcleo, se observaron diferencias significativas (figura 7.2H).

En la tabla 7.2, se muestran los valores de los módulos efectivos para  $r = 1$ , donde se aprecian las diferencias numéricas y en porcentaje entre los dos modelos. Los valores indicaron, que para ciertos casos de las cortezas escalonadas, el método de Shen & Li alcanzó valores de imprecisión de 4.68% y 5.35 % para  $K_{23}$  para los modelos de las figuras 7.2F y G, respectivamente. Mientras la diferencia es de 4.07% y 8.9% para  $\mu_{23}$ , para los dos modelos. Para las condiciones en que las geometrías no presentan diferencias significativas (7.2 A-C), el modelo propuesto MDR y el de Shen & Lí dieron el mismo resultado. Con base en los anteriores resultados, se deduce que el modelo propuesto MDR es válido para los dos casos.

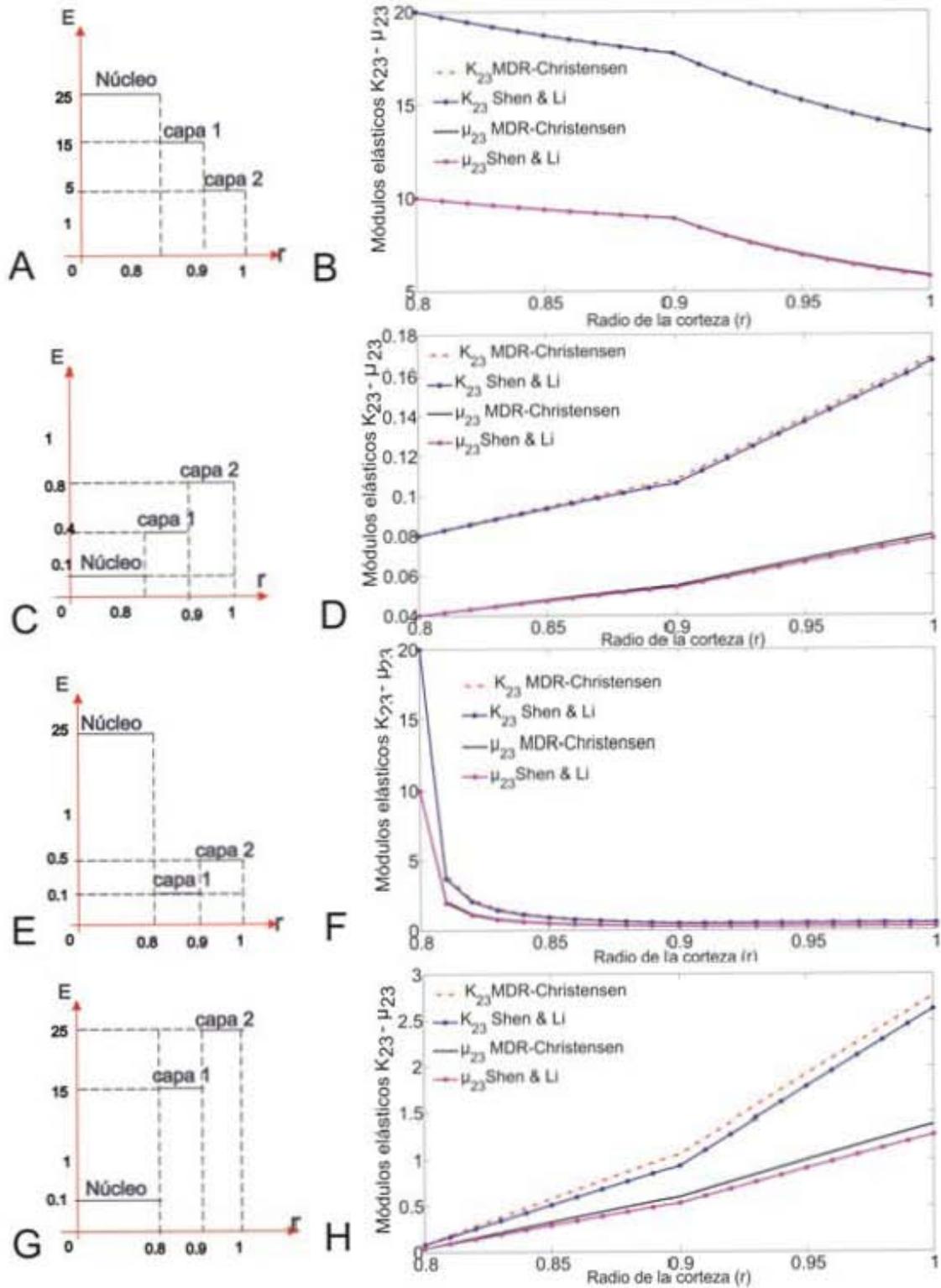


Figura 7.2. Comparación de resultados obtenidos mediante el MDR-Christensen y el de Shen & Li para cambios abruptos de propiedades con diferentes coeficientes de Poisson.

**Tabla 7.2.** Módulos efectivos de cilindros compuestos para cambio abrupto de propiedades con diferentes coeficientes de Poisson.

<b>Caso A-B</b>		<b>Diferencias en %</b>
$K_{23}$ Shen & Lí	13.531	0.1108
$K_{23}$ MDR-Christensen	13.549	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	5.746	1.009
$\mu_{23}$ MDR-Christens	5.807	
<b>Caso C-D</b>		
$K_{23}$ Shen & Lí	0.167	1.20
$K_{23}$ MDR-Christensen	0.169	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	0.078	2.56
$\mu_{23}$ MDR-Christensen	0.080	
<b>Caso E-F</b>		
$K_{23}$ Shen & Lí	0.512	4.68
$K_{23}$ MDR-Christensen	0.536	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	0.243	4.07
$\mu_{23}$ MDR-Christensen	0.256	
<b>Caso G-H</b>		
$K_{23}$ Shen & Lí	2.617	5.35
$K_{23}$ MDR-Christensen	2.757	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	1.269	8.9
$\mu_{23}$ MDR-Christensen	1.382	

### 7.3.2 Caso de transición gradual lineal del módulo de Young en la corteza.

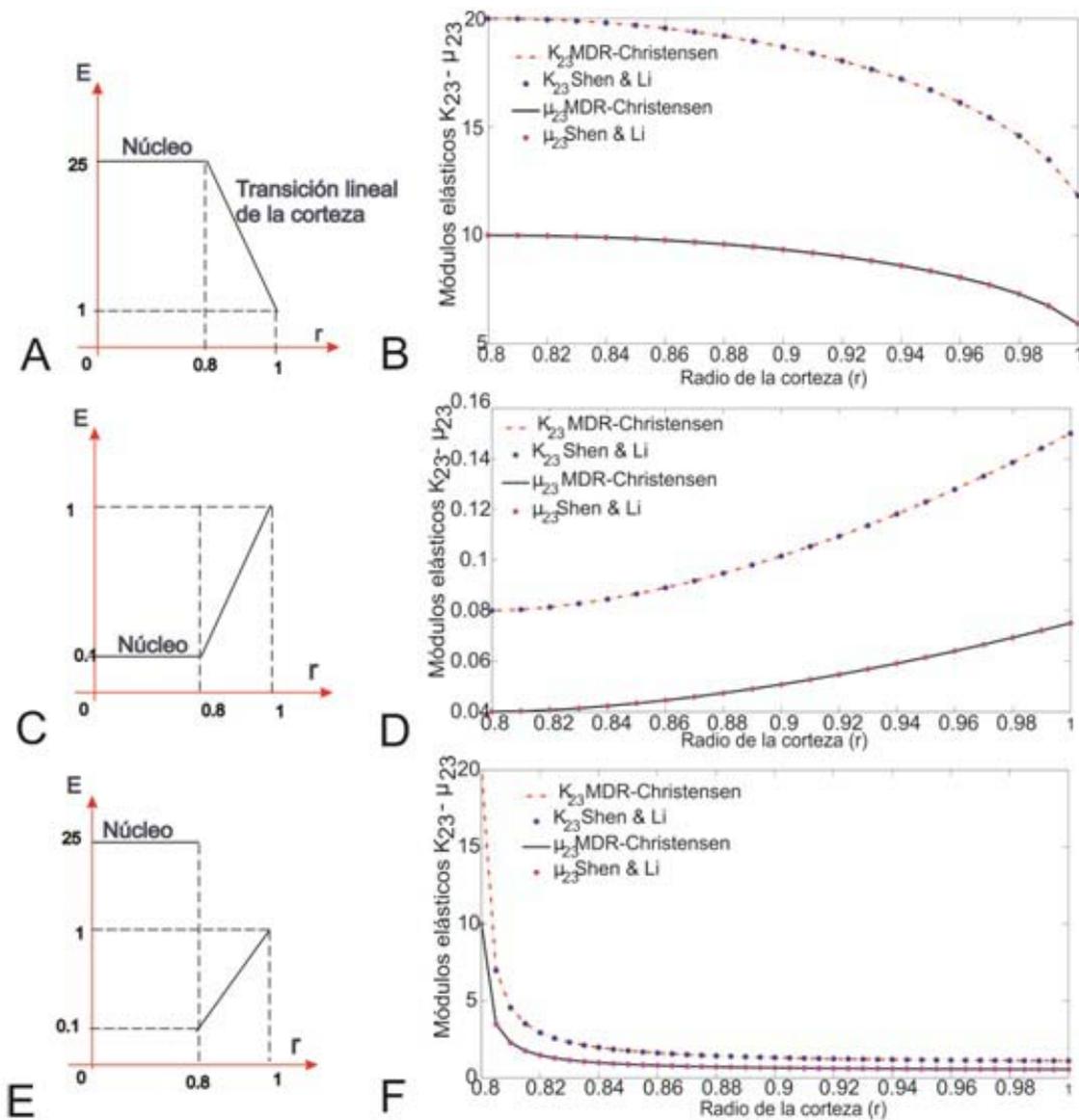
➤ **Análisis de los modelos con igual valor de los coeficientes de Poisson para todas las fases.**

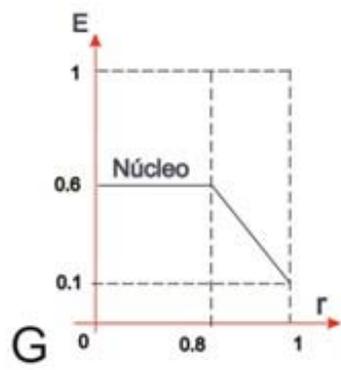
En la parte de la derecha de la figura 7.3, se observa, que al igual que en el caso anterior (cambio abrupto con igual coeficiente de Poisson ( $\nu=0.25$ )), el modelo propuesto MDR-Christensen generó los mismos valores de los módulos ( $K_{23} - \mu_{23}$ ) que los obtenidos por el método de Shen & Lí.

Se observa que cuando al núcleo de la fibra le corresponde una corteza lineal con pendiente negativa (figura 7.3B), el comportamiento de ambos módulos efectivos ( $K_{23} - \mu_{23}$ ) es una curva cóncava hacia abajo. También, se observa que esta curva aumenta su pendiente negativa al alejarse del núcleo de la fibra. En el caso inverso en que al núcleo se le agrega una variación con pendiente positiva, se observa que el comportamiento de ambos módulos es una curva cóncava hacia arriba y aumenta su pendiente al aumentar el radio.

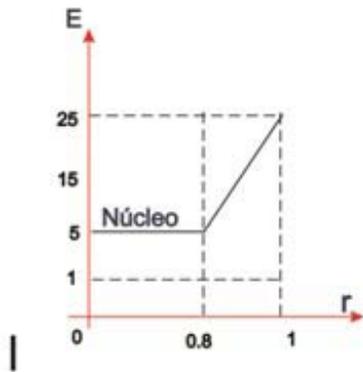
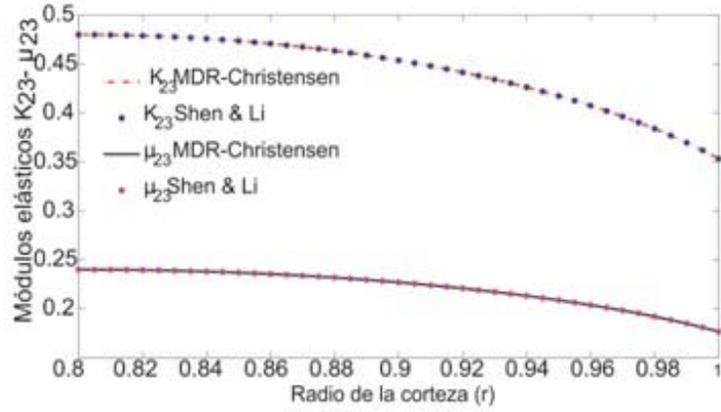
En el cambio abrupto de propiedades en la frontera del núcleo, mostrado en la figura 7.3 E, el comportamiento efectivo decrece rápidamente en el contacto con el núcleo y no se observa diferencia entre los resultados de los modelos (7.3 F). En la figura 7.3 H, se tiene el comportamiento cóncavo hacia abajo y en figuras 7.3 J-L es cóncava hacia arriba, lo que indica que el signo de la pendiente marca la orientación de la concavidad.

La igualdad mostrada en ambos modelos para el caso de transición lineal de la corteza con el mismo coeficiente de Poisson, indica que nuestro método MDR se valida en las condiciones mostradas. En la tabla 7.3, se despliegan los módulos efectivos  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$ .

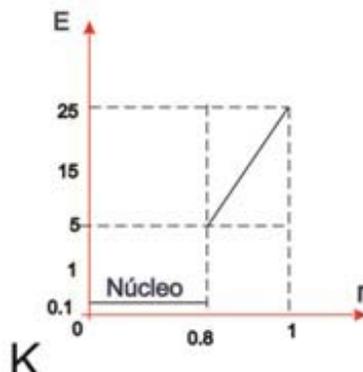
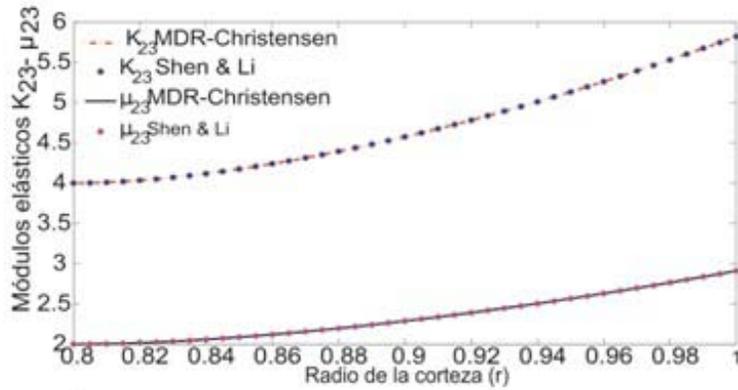




H



J



L

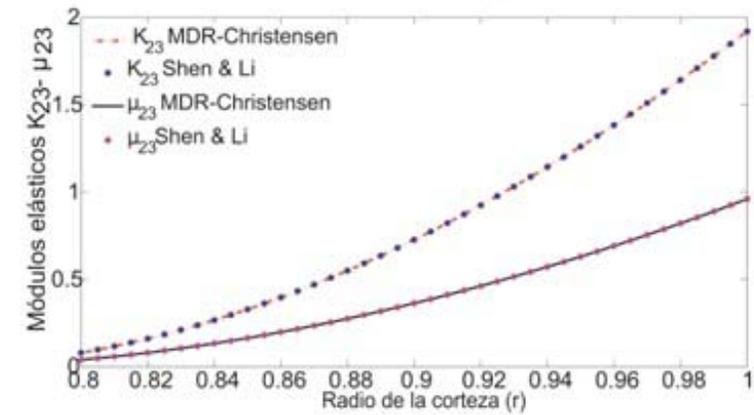


Figura 7.3. Comparación entre el modelo MDR y Shen & Lí ( $\nu = 0.25$ ) para transición lineal

**Tabla 7.3.** Módulos efectivos de los materiales compuestos con transición lineal con  $\nu = 0.25$ .

<b>Caso A-B</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	11.824
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	5.912
<b>Caso C-D</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.150
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.075
<b>Caso E-F</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	1.110
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.554
<b>Caso G-H</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.353
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.177
<b>Caso I-J</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	5.821
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	2.910
<b>Caso K-L</b>	
$K_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	1.920
$\mu_{23}$ MDR-Cristensen y Shen & Lí	0.960

➤ **Análisis de los modelos con diferentes valores de los coeficientes de Poisson para cada fase**

Para continuar con la validación y funcionalidad del modelo propuesto MDR, se realizó la simulación para la transición gradual lineal de la corteza, considerando que cada fase posee diferente coeficiente de Poisson. En este caso, se analizó con el coeficiente de Poisson del núcleo de la fibra  $\nu_N=0.25$  y de la corteza  $\nu_s=0.35$ . Para Shen & Lí, se tomó nuevamente un coeficiente promedio de Poisson ( $\nu =0.3$ ).

En la figura 7.4, se muestran comparaciones entre los resultados de los dos métodos MDR-Christensen y Shen & Lí. Se observa que para los modelos donde el núcleo de la fibra posee un módulo de Young mayor que la función lineal de la corteza, se presenta una pendiente negativa de la función (figuras 7.4 A y E), los módulos efectivos de  $K_{23}$  y  $\mu_{23}$  presentan comportamientos similares entre los modelos. En la tabla 7.4 se observa que las diferencias entre los dos modelos en este caso, son de 0.26 % para  $K_{23}$  y de 1.35 % para  $\mu_{23}$ .

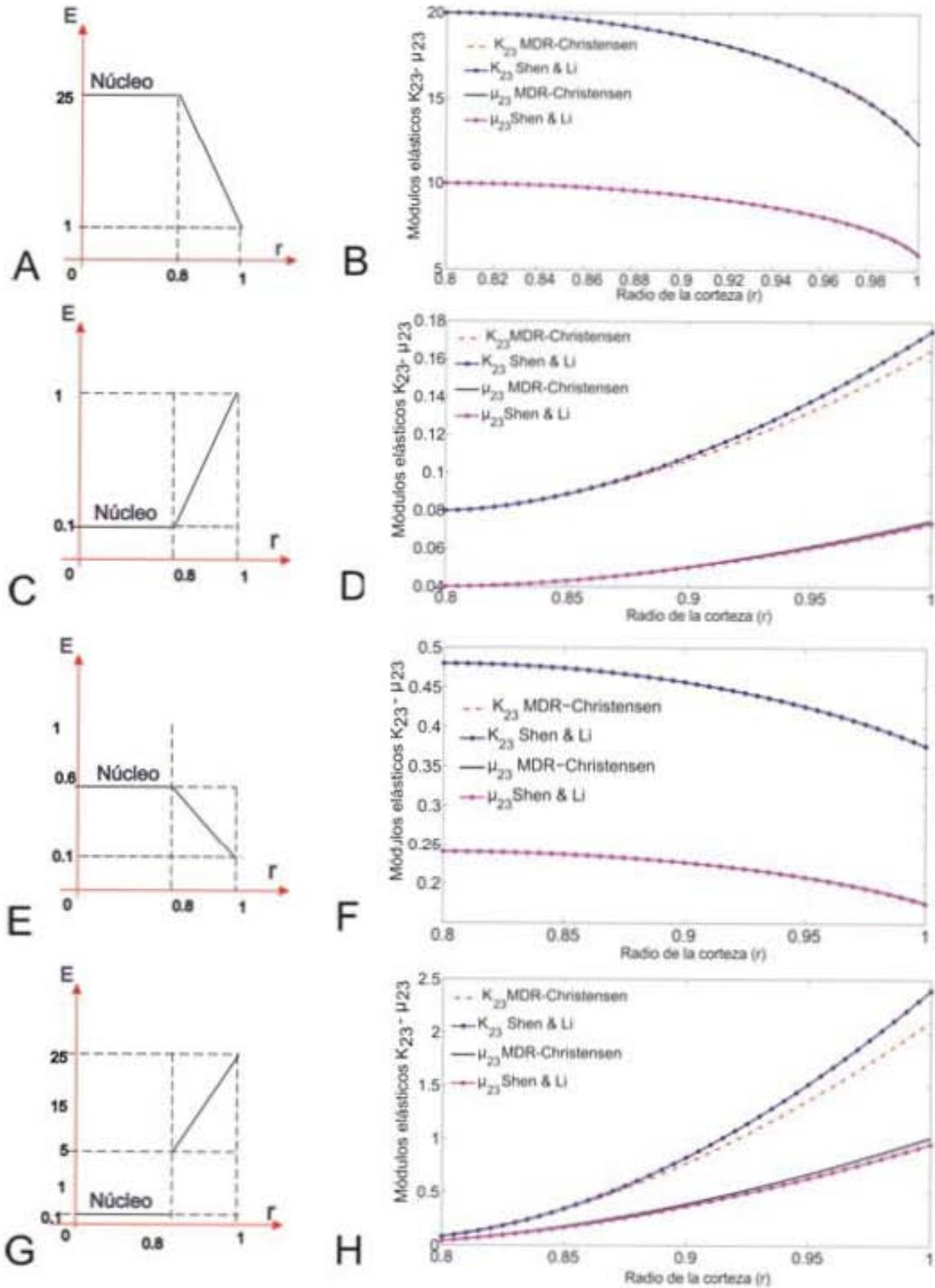


Figura 7.4. Comparación entre el modelo MDR y Shen & Lí con diferente coeficiente de Poisson para cada fase, en el caso de transiciones lineales.

En contraste, cuando el núcleo de las fibras posee un módulo inferior al de la función de la corteza, se genera una pendiente positiva de la función de transición de la corteza (figuras 7.4 C y G), se aprecia en la tabla 7.4 una diferencia apreciable del 6 y 13.8% para  $K_{23}$  entre los modelos. Mientras se aprecia una diferencia del 1.35 y 6.58% para  $\mu_{23}$  para los mismos modelos.

Lo anterior indica que para modelos donde se adiciona una corteza lineal con pendiente negativa de la función de la corteza, se podrá usar cualquiera de los dos modelos. En cambio, cuando se adiciona una corteza lineal con pendiente positiva, es más conveniente usar el modelo propuesto MDR, ya que logra determinar la contribución a los módulos ( $K_{23}$  y  $\mu_{23}$ ) debido a la diferencia en el coeficiente de Poisson.

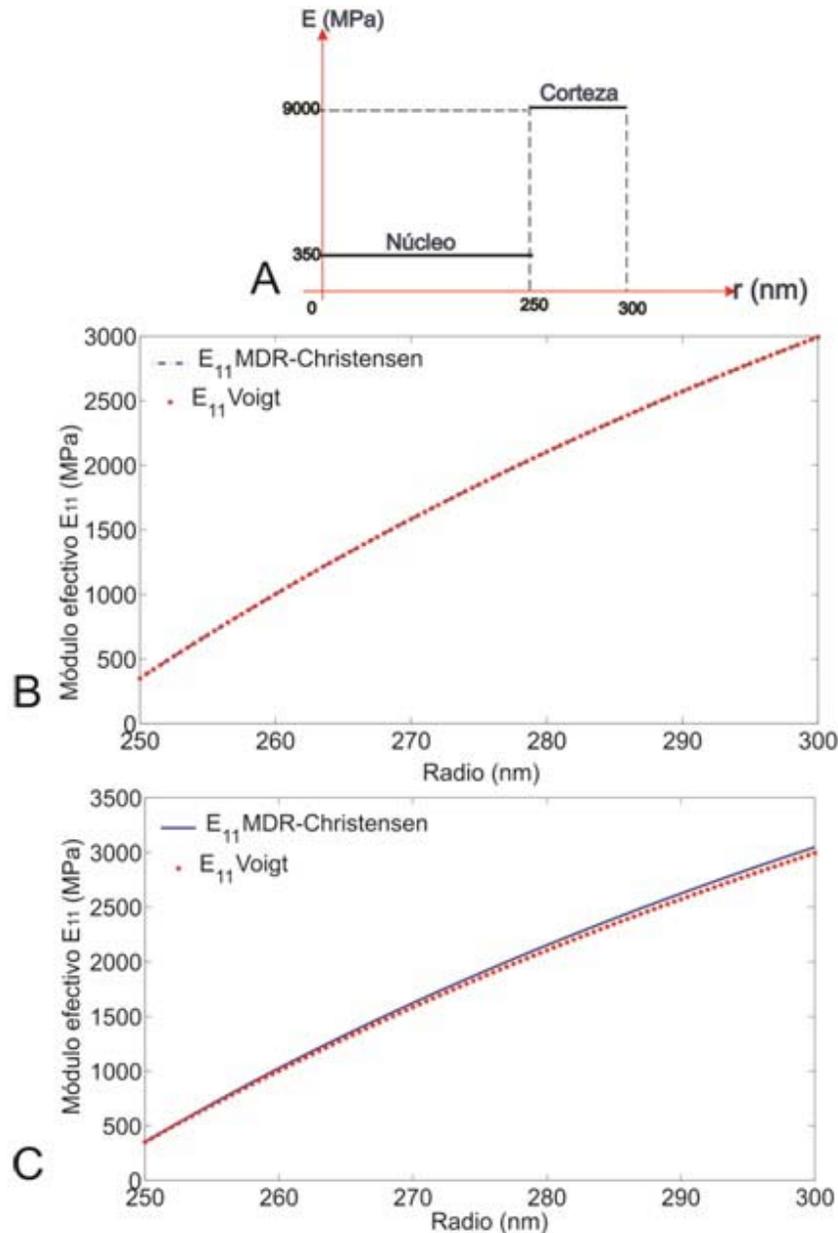
**Tabla 7.4.** Módulos efectivos de los materiales compuestos con transición lineal con diferentes  $\nu$ .

Caso A-B		Diferencias (%)
$K_{23}$ Shen & Lí	12.411	
$K_{23}$ MDR-Christensen	12.432	0.16
$\mu_{23}$ Shen & Lí	5.972	1.15
$\mu_{23}$ MDR-Christens	5.904	
Caso C-D		
$K_{23}$ Shen & Lí	0.175	6.06
$K_{23}$ MDR-Christensen	0.165	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	0.075	1.35
$\mu_{23}$ MDR-Christensen	0.074	
Caso E-F		
$K_{23}$ Shen & Lí	0.377	0.26
$K_{23}$ MDR-Christensen	0.376	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	0.175	0.57
$\mu_{23}$ MDR-Christensen	0.176	
Caso G-H		
$K_{23}$ Shen & Lí	2.398	13.76
$K_{23}$ MDR-Christensen	2.108	
$\mu_{23}$ Shen & Lí	0.957	6.58
$\mu_{23}$ MDR-Christensen	1.02	

#### 7.4 VALIDACIÓN DEL MDR CON LA REGLA DIRECTA DE VOIGT.

Se realizó una comparación del método propuesto de MDR-Christensen con la conocida regla de mezclas directa de Voigt. En la figura 7.5 B, se muestra que usar un coeficiente de Poisson igual para ambas fases  $\nu = 0.25$ , nuestro modelo MDR-Christensen y la regla de mezclas Voigt generan módulos efectivos elásticos de Poisson similares. Mientras que al usar coeficientes de Poisson diferentes,  $\nu_N =$

0.45 y  $u_s = 0.25$  para nuestro modelo MDR y para Shen & Lí se usó  $v_{prom} = 0.35$ , se obtuvieron diferencias para el modelo de cilindro compuesto (figura 7.5C), como se observa en la tabla 7.5. Sin embargo, los comportamientos de ambos modelos son similares, crecientes y con ligera concavidad hacia abajo.



**Figura 7.5.** Comparación del modelo propuesto MDR-Christensen y la regla de mezclas Voigt.

A) Modelo físico del núcleo y la corteza de la fibra. B) Modelos con igual coeficiente de Poisson de 0.25. C) Modelos con diferentes coeficientes de Poisson.

Cuando se asigna un coeficiente de Poisson para cada fase en el modelo propuesto de MDR-Christensen, se logró visualizar en la figura 7.5C un ligero aumento de la rigidez al alejarse del núcleo de la fibra. Esto se debe a que el

modelo propuesto de MDR-Christensen considera que el cambio del módulo elástico es función del radio ( $dE_{11}/dr$ ), depende de la contribución del cambio de coeficiente de Poisson en función del radio ( $dv_{12}/dr$ ) y a su vez, depende de la variación del coeficiente volumétrico en función del radio ( $dK_{23}/dr$ ). En este caso la diferencia en el cilindro compuesto no es muy significativa (1.8 %), debido a la cercanía de los valores del coeficiente de Poisson, pero resulta ser importante determinar este valor para mayor precisión.

**Tabla 7.5.** Módulos efectivos de los materiales compuestos con cambios abruptos del módulo elástico

elástico	
$\nu_s = 0.25$	
$E_{11}$ MDR-Christensen	2993.05 MPa
$E_{11}$ Voigt	2993.05 MPa
$\nu_N = 0.45; \nu_s = 0.25$	
$E_{11}$ MDR-Christensen	3047.1 MPa
$E_{11}$ Voigt	2993.05 MPa

## 7.5 APLICACIÓN DEL MÉTODO MDR-CHRISTENSEN AL CASO DE ANDAMIO CELULAR COMPUESTO POR NANOFIBRAS DE PLA.

A partir de la micrografía de una muestra de nanofibras colectada con una velocidad tangencial de 1100 m/min (observada en TEM), se determinó que aproximadamente el 72% de las nanofibras poseen diámetros superiores a 800 nm, mientras el 28% poseen un diámetro de 300 nm. Las nanofibras con diámetros grandes muestran una marcada estructura jerárquica, donde se destaca la presencia de un gran volumen de corteza supramolecular. Por otro lado, en las nanofibras más pequeñas el volumen de corteza supramolecular es muy pequeño.

Se estima que el volumen ocupado por las nanofibras más grandes es del 87.6 %, obtenido a partir de la observación de las áreas transversales. En estas nanofibras, aproximadamente el 20% es ocupado por el núcleo, y el 80% por corteza supramolecular. En las nanofibras más pequeñas, el núcleo ocupa un volumen estimado de 89%.

Las anteriores cifras, muestran que la presencia de nanofibras con diámetros superiores a 800 nm, son las que más influyen sobre las propiedades globales elásticas de los andamios. El uso de la ecuación global elástica (ecuación 6.48), los cálculos de áreas y los valores de módulos elásticos de cada fase, sugieren que para el caso de cambio discontinuo del núcleo a la corteza, el módulo estimado de la corteza supramolecular es de  $E_s=1259.36$  MPa, para que el módulo efectivo del andamio es de 1000 MPa. Bajo estas condiciones, se estima

que la contribución en las propiedad elástica de Young de las nanofibras pequeñas es de 56.24 MPa y de las nanofibras grandes es de 949.7 MPa.

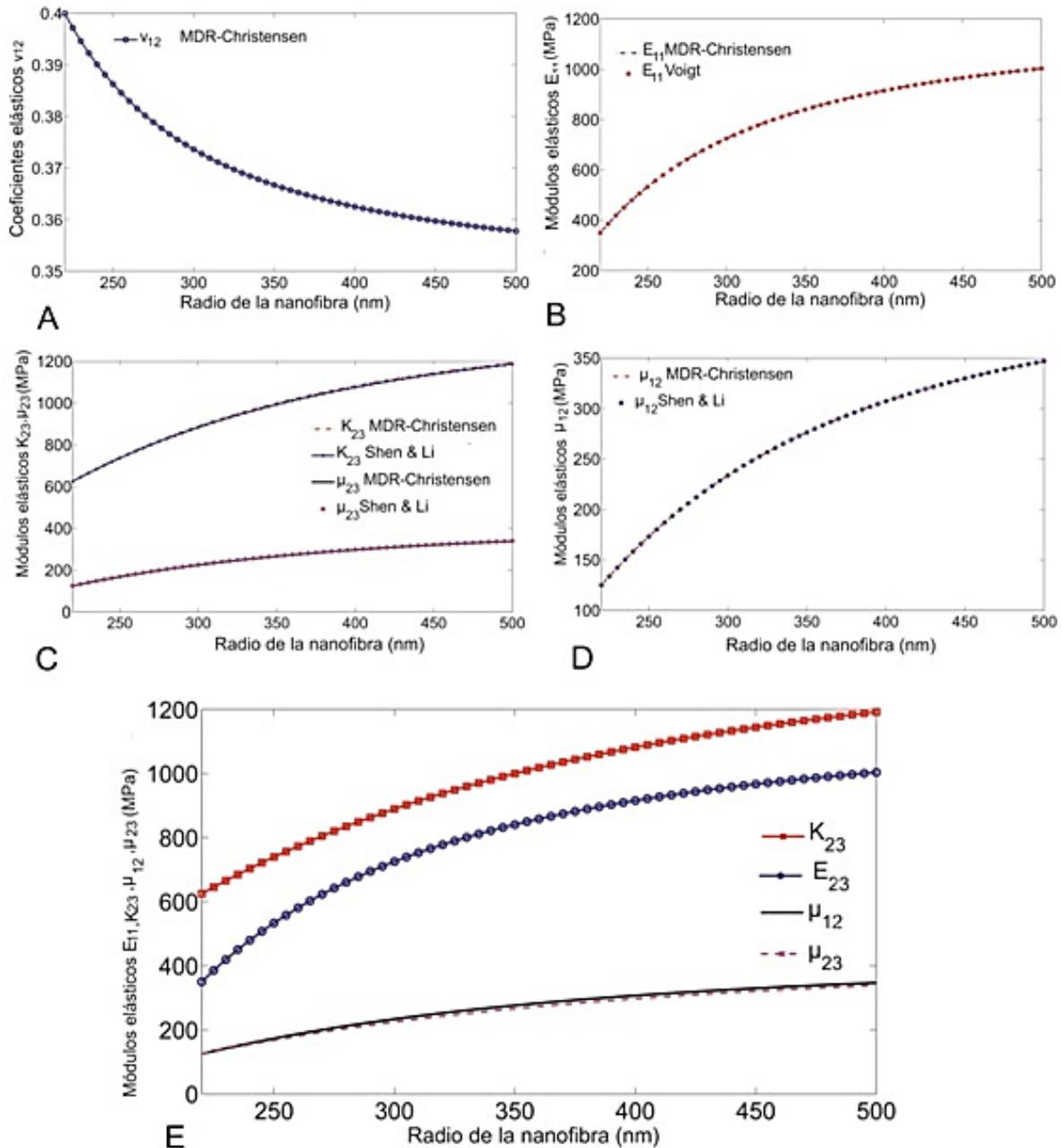
Asumiendo que el 100% de las nanofibras son grandes, se recalculó el módulo elástico de la corteza supramolecular, hallándose el valor de  $E_s = 1160 \text{ MPa}$ , y aunque es ligeramente menor al módulo hallado anteriormente con los dos tipos de nanofibras (con diámetros grandes y pequeños), se considera que este modelo representativo es una buena estimación, debido a que los resultados de los módulos efectivos de las pruebas experimentales presentados en el capítulo 3, presentan un módulo efectivo con una alta variabilidad (cerca de los 100 MPa). Por ello el modelo se puede usar sin problema,

### **7.5.1 Cálculo por MDR de los módulos elásticos para cambio abrupto en las nanofibras de PLA.**

En la figura 7.6, se observa el comportamiento de los módulos efectivos elásticos de las nanofibras calculados por el método MDR, con el modelo de Shen & Lí ( $\nu = 0.375$ ) y la regla directa Voigt, cuando existe cambio abrupto de las propiedades entre el núcleo y la corteza. Se muestran los módulos elásticos efectivos como una función del radio ( $r$ ) de la fase supramolecular. A excepción del coeficiente efectivo de Poisson  $\nu_{12}$ , el comportamiento de los demás módulos efectivos elásticos son monótonos crecientes (figuras 7.6 B-E), debido a la adición de capas supramoleculares de alto módulo elástico alrededor del núcleo amorfo de la nanofibra de PLA.

También se observó que el comportamiento de estas propiedades elásticas generaba una curva cóncava hacia abajo, con una mayor pendiente (tangente) en los lugares cercanos al núcleo, lo que indica que el cambio de las propiedades se reduce a medida que se aleja del núcleo.

Los módulos efectivos elásticos de toda la nanofibra se resumen en la tabla 7.6. Se observó que el módulo elástico de Young (longitudinal), presenta valores similares para los dos métodos (MDR y Voigt), esto posiblemente es debido a la pequeña diferencia entre el coeficiente de Poisson del núcleo y de la corteza. También, se observó que nuestro método MDR-Christensen presentó un valor ligeramente mayor para  $K_{23}$  y menor para  $\mu_{23}$ , en comparación con los obtenidos por Shen & Lí.



**Figura 7.6.** Comportamiento con cambio abrupto de propiedades de la nanofibra de PLA  
 A.) Comportamiento del Coeficiente de Poisson efectivo calculado por MDR B.) Comparación del Módulo Longitudinal entre MDR-Christensen y la regla de mezclas directa de Voigt. C) Comparación del método MDR-Christensen-Shen & Lí para los módulos  $K_{23} - \mu_{23}$  E) Propiedades elásticas  $K_{23}, E_{23}, \mu_{12}, \mu_{23}$  determinadas por MDR-Christensen

Los valores del módulo elástico de Young encontrados por los métodos de MDR y Voigt, se aproximan a los módulos encontrados experimentalmente (capítulo 3) y a los resultados de Inai et. al. [22]. Esto indica que el modelo desarrollado es útil para representar el comportamiento elástico de las nanofibras para la función escalón.

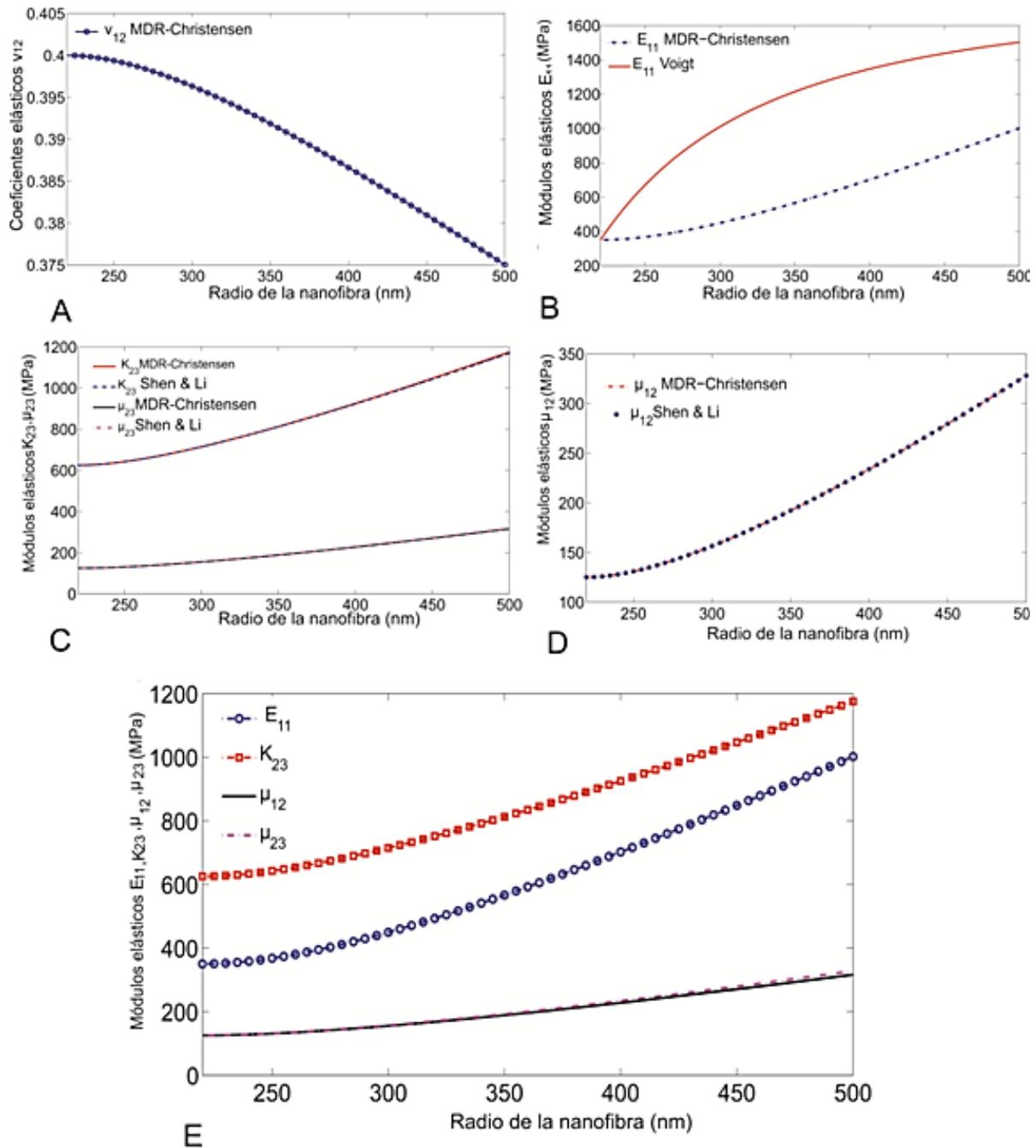
**Tabla 7.6.** Propiedades efectivas de las nanofibras calculadas por MDR-Christensen y por la regla de mezclas-Voigt.

<b>COEFICIENTE EFECTIVO DE POISSON CALCULADO POR MDR-CHRISTENSEN</b>	
0.3578	
<b>MÓDULO EFECTIVO LONGITUDINAL DE YOUNG (MPa)</b>	
$E_{11}$ MDR-Christensen	1003.6
$E_{11}$ Voigt-Regla directa de mezclas	1003.20
<b>MÓDULOS CALCULADOS POR SHEN &amp; LÍ (MPa)</b>	
$K_{23}$	1186.6
$\mu_{23}$	339.85
<b>MÓDULOS EFECTIVAS CALCULADAS POR MDR-CHRISTENSEN (MPa)</b>	
$E_{11}$	1003.6
$K_{23}$	1191.9
$\mu_{12}$	347.0
$\mu_{23}$	338.6

### 7.5.2 Modelado de la nanofibra por MDR para transición gradual lineal elástica de la corteza supramolecular.

Con base en la geometría de la nanofibra grande (figura 6.9 B), se calculó el módulo elástico de la corteza supramolecular para el caso en el que la corteza supramolecular se modela como una transición lineal. Se estimó que el módulo elástico de la corteza supramolecular era de **1780 MPa** y que el coeficiente efectivo del andamio era de 1000 MPa. Hay que recordar que el modelo con transición lineal agrega capas delgadas de acuerdo a la función lineal.

En la figura 7.7, se observa el comportamiento de los módulos elásticos bajo este modelo de transición lineal de la corteza supramolecular; se aprecia que todas las propiedades elásticas presentan una curvatura diferente al caso anterior. Ahora, la curvatura es cóncava hacia arriba para todos los módulos elásticos, a excepción del coeficiente de Poisson, lo que indica que la velocidad de cambio de las propiedades va aumentando a medida que se aleja del núcleo. En la figura 7.7 A, se aprecia que el coeficiente de Poisson presenta un decrecimiento con concavidad hacia abajo, que contrasta con el presentado en el caso del escalón.



**Figura 7.7.** Comportamiento con transición gradual lineal de las propiedades de la nanofibra de PLA A.) Comportamiento del Coeficiente de Poisson efectivo calculado por MDR B.) Comparación del Módulo longitudinal entre MDR-Christensen y la regla de mezclas directa de Voigt. C) Comparación del método MDR-Christensen-Shen & Lí para los módulos  $K_{23} - \mu_{23}$  E) Propiedades elásticas  $K_{23}, E_{23}, \mu_{12}, \mu_{23}$  determinadas por MDR-Christensen

Por otra parte, en la figura 7.7 B se muestra la comparación entre la regla de Voigt y el modelo propuesto de MDR-Christensen para este caso, donde se aprecia una diferencia en los resultados, que indica que el primer modelo de Voigt no es apropiado para este caso de transición funcionalmente graduado.

**Tabla 7.7.** Propiedades efectivas de nanofibras con corteza supramolecular con transición lineal.

<b>COEFICIENTE EFECTIVO DE POISSON CALCULADO POR MDR</b>	
0.375	
<b>MÓDULO EFECTIVO LONGITUDINAL DE YOUNG (MPa)</b>	
$E_{11}$ MDR-Christensen	1001.72
$E_{11}$ Voigt-Regla directa de mezclas	1503.15
<b>MÓDULOS <math>K_{23}</math>-<math>\mu_{23}</math> CALCULADOS POR SHEN &amp; LÍ (MPa)</b>	
$K_{23}$	1169.2
$\mu_{23}$	317.63
<b>MÓDULOS EFECTIVOS CALCULADOS POR MDR-CHRISTENSEN (MPa)</b>	
$E_{11}$	1001.72
$K_{23}$	1175
$\mu_{12}$	328.03
$\mu_{23}$	315.94

En la tabla 7.7, se observa que el modelo propuesto presenta valores ligeramente superiores para  $K_{23}$  e inferiores para  $\mu_{23}$  en comparación con el modelo de Shen & Lí. Sin embargo, conserva la tendencia en los valores mostrada en el caso del escalón, esto debido a la cercanía de los valores de los coeficientes de Poisson. Al comparar estos resultados con transición de la corteza con el caso de cambio abrupto de propiedades, se aprecia que con una variación lineal de la corteza supramolecular, se obtienen valores efectivos inferiores para  $K_{23}$ ,  $\mu_{23}$  y  $\mu_{12}$ .

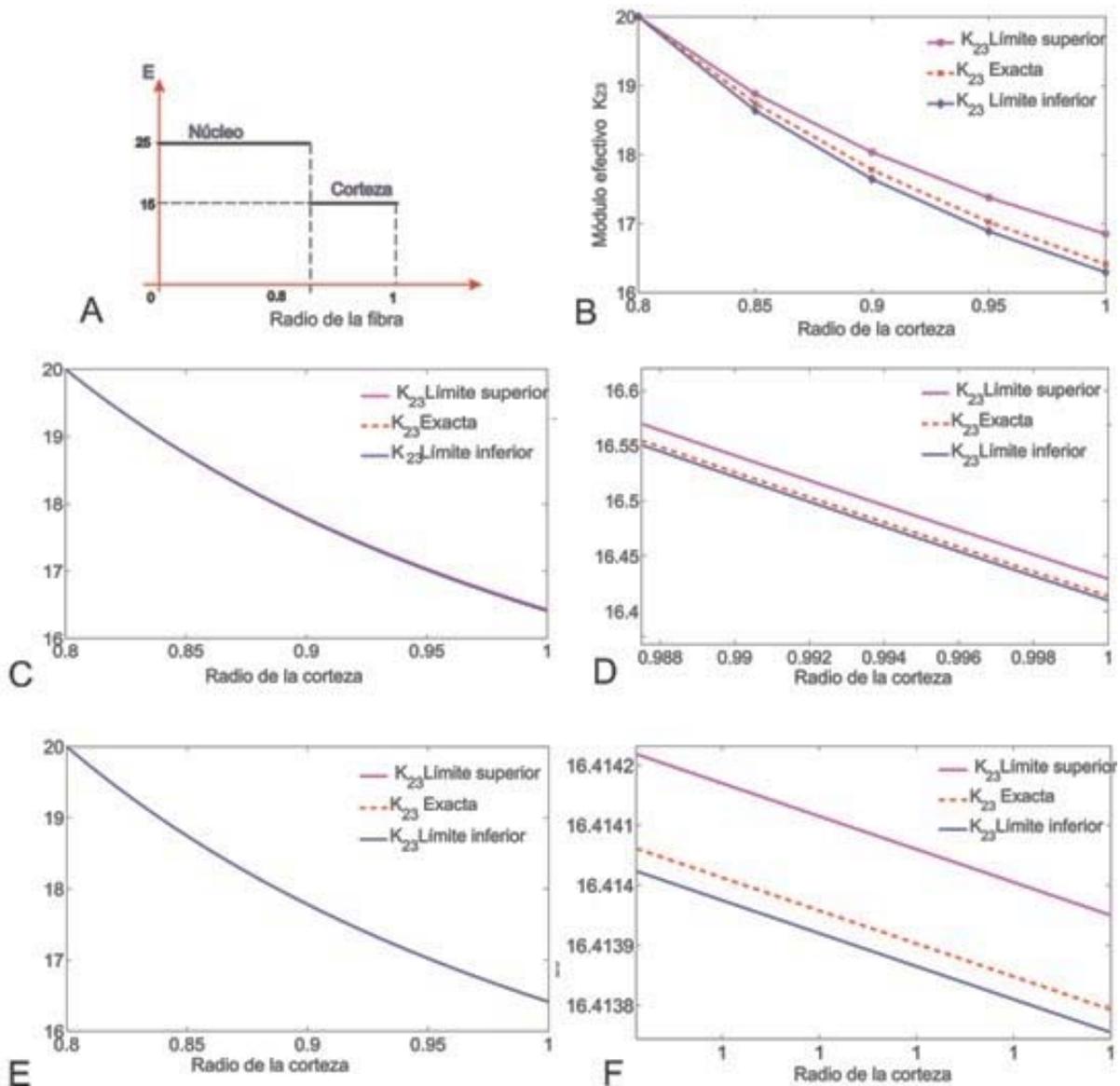
Los modelos anteriores obtenidos a partir de una correlación teórico-práctica, permitieron estimar los valores más probables del módulo elástico de la corteza supramolecular en función del modelo MDR, que representa el comportamiento de la nanofibras. Por otra parte, también se lograron estimar los módulos elásticos para los dos casos: de cambio abrupto y transición gradual de la propiedad elástica de la corteza supramolecular. Estos dos esquemas de modelos permiten conocer cómo varían los módulos elásticos en cada caso.

## 7.6 CONCEPTUALIZACIÓN DEL MÉTODO CAUCHY-LIPSCHITZ (C-L)

Los anteriores ítems mostraron como el método MDR aplicado a las ecuaciones de Christensen, logran resultados con mayor precisión que otras formulaciones tales como Shen & Lí. Sin embargo, para demostrar matemáticamente la existencia de las soluciones, se emplea el teorema matemático de Cauchy-Lipschitz (C-L) que fue desarrollado en el capítulo anterior.

A partir de las ecuaciones de Mori-Tanaka para los límites superior e inferior, se presenta como se aplica este teorema, que al mismo tiempo se convierte en un método alternativo de solución. Para el caso de cambio abrupto de propiedades, el contraste de módulos de Young es de 25 a 15, se usaron 4 intervalos, con el fin de observar el valor de cada una de las variables para cada iteración (figura 7.8B).

El cálculo mostrado en el capítulo anterior respecto a Cauchy-Lipschitz, mostró que el límite superior para el coeficiente efectivo  $K_{23}$  alcanzó el valor de 16.85, que corresponde a un error del 2.66% respecto a la solución numérica de Matlab 2010®. Mientras el límite inferior alcanzó un valor de 16.297, que corresponde a un



**Figura 7.8.** Diferentes aproximaciones con el método de Cauchy-Lipschitz A) Esquema geométrico y físico del material compuesto. B) Aplicación del método con  $n=4$ . C) Aplicación del método con  $n=100$ . D) Ampliación con la misma aproximación con  $n=100$ . E) Aplicación del método con  $n=10000$ . F) Ampliación con la misma aproximación con  $n=10000$ .

error de 0.71%. La solución de la ecuación diferencial por Matlab2010® tuvo un valor de 16.414. Esto indica que las soluciones de la ecuación diferencial por Matlab2010® para este caso, están dentro del radio de solución entre el límite superior y el inferior, por lo que cumple con el teorema de existencia. En la figura 7.8B se observa el comportamiento del límite superior (línea magenta), valor exacto (guion rojos) y el límite inferior (línea continua azul) para los cuatro intervalos.

En la figura 7.8 C, se observa una curva gruesa para 100 intervalos; en la figura 7.8 D, se amplió una parte de la gráfica, mostrando que el límite inferior se acerca más al valor exacto; en la figura 7.8 E, se muestra con 10000 intervalos una línea delgada, indicando bastante cercanía entre estas curvas, en la figura 7.8 F, se observa que las diferencias entre las curvas es muy pequeña. En la tabla 7.8 se observan los valores del módulo efectivo para n=4, 100 y 10000 intervalos.

Lo anterior, indica que al aumentar el número de intervalos y de iteraciones se obtiene un mejor acercamiento al valor real y exacto. Por eso, en este caso los límites tienden a un valor que resulta ser el obtenido por MDR.

**Tabla 7.8.**Propiedades efectivas de nanofibras con corteza supramolecular con transición lineal a diferentes intervalos en C-L

<b>Valor de <math>K_{23}</math> con n=4</b>
Límite superior=16.85
Solución exacta= 16.41
Límite inferior=16.30
<b>Valor de <math>K_{23}</math> con n=100</b>
Límite superior =16.430
Solución exacta = 16.413
Límite inferior =16.410
<b>Valor de <math>K_{23}</math> con n=1000</b>
Límite superior =16.4153
Solución exacta = 16.4138
Límite inferior =16.4134
<b>Valor de <math>K_{23}</math> con n=10000</b>
Límite superior =16.41395
Solución exacta = 16.41379
Límite inferior =16.41376

### 7.6.1 Aplicación del método C-L al caso de doble escalón

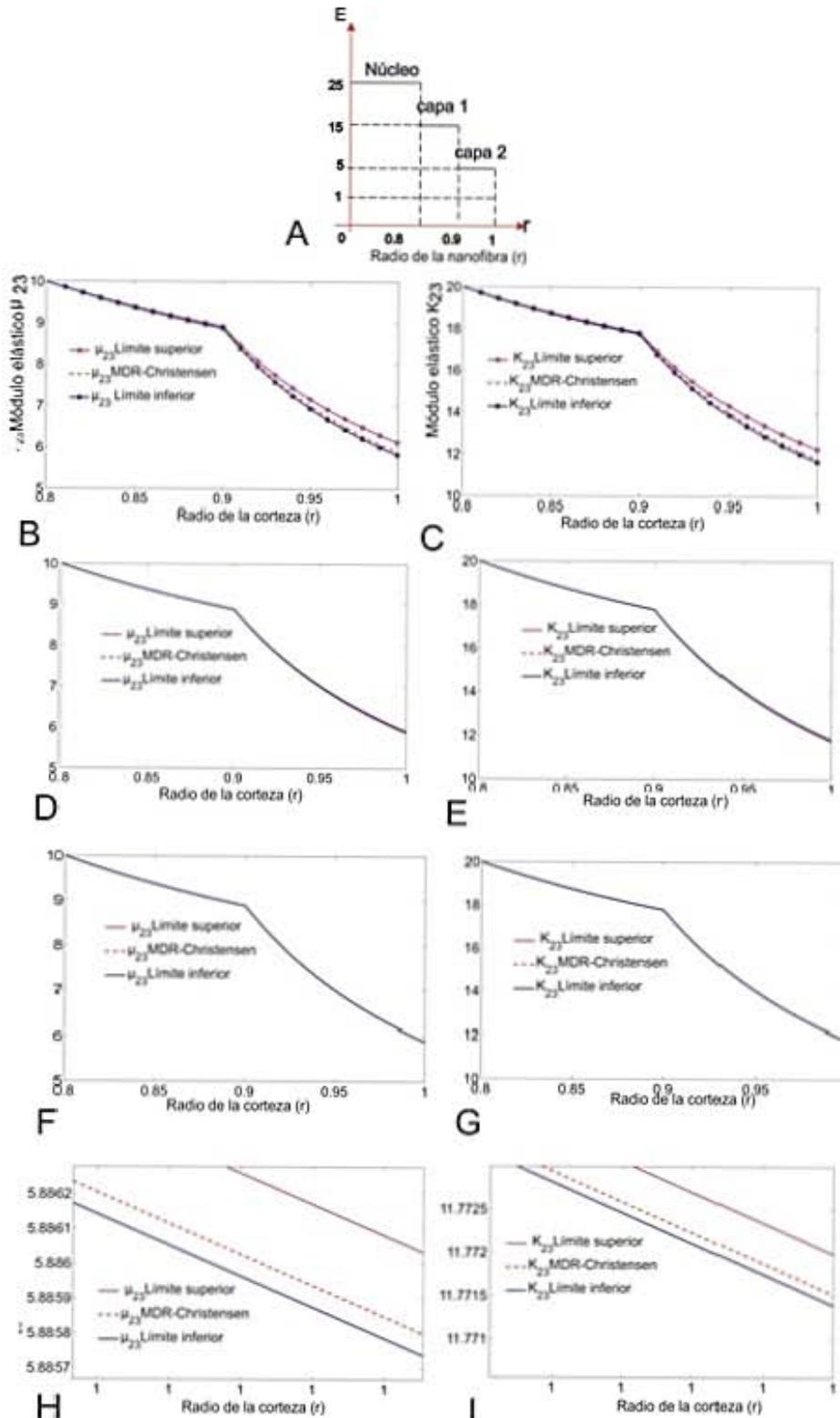
Se aplica la metodología del método C-L para el caso de doble escalón, con módulos efectivos cortantes ( $\mu_{23}$ ) y volumétrico ( $K_{23}$ ). La figura 7.9, presenta el comportamiento elástico efectivo a diferentes números de intervalos (n). Se observa en la figuras 7.9 B-C, que a 20 subdivisiones del dominio de análisis, los intervalos poseen longitudes amplias ( $h$ ), que permiten ver claramente el comportamiento de

cada uno de los límites alrededor del valor obtenido para ambos módulos elásticos, mientras a 200 intervalos los límites se acercan al valor exacto (figura 7.9 D-E).

En las figuras 7.9F y G se usaron a 20000 intervalos, con los cuales no es distinguible un límite del otro. Sin embargo, en las figuras 7.9H e 7.9I, se realiza una ampliación de las figuras anteriores y se observan que existen diferencias muy pequeñas. En la tabla 7.9 y 7.10, se muestran los datos a diferentes números de intervalos, para los módulos efectivos  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$ . Los resultados de las graficas indican que mientras la solución de la ecuación diferencial se encuentra dentro del límite superior e inferior, es una solución real y verdadera. Este método también indica que al usar mayor cantidad de subdivisiones del dominio (longitud de cada intervalo más pequeña), se alcanzan soluciones que convergen en el límite superior e inferior hacia la solución exacta.

**Tabla 7.9.** Determinación de los límites superiores e inferiores del módulo efectivo  $\mu_{23}$  por C-L

<b>Módulo cortante</b> $\mu_{23}$ n=20	
Límite superior	6.12
Solución exacta	5.88
Límite inferior	5.82
<b>Módulo cortante</b> $\mu_{23}$ n=200	
Límite superior	5.91
Solución exacta	5.8857
Límite inferior	5.879
<b>Módulo cortante</b> $\mu_{23}$ n=2000	
Límite superior	5.8881
Solución exacta	5.8857
Límite inferior	5.8851
<b>Módulo cortante</b> $\mu_{23}$ n=20000	
Límite superior	5.88599
Solución exacta	5.8857
Límite inferior	5.88569



**Figura 7.9.** Aplicación del método de C-L A) Modelo geométrico de la fibra B) Comportamiento de  $\mu_{23}$  con  $n=20$  C) Comportamiento de  $K_{23}$  con  $n=20$  D) Comportamiento de  $\mu_{23}$  con  $n=200$  E) Comportamiento de  $K_{23}$  con  $n=200$  .F) Comportamiento de  $\mu_{23}$  con  $n=20000$  G) Comportamiento de  $K_{23}$  a  $n=20000$ . H) Ampliación de  $\mu_{23}$  con  $n=20000$  I) Ampliación de  $K_{23}$  con  $n=20000$ .

**Tabla 7.10.** Determinación de los límites superior e inferior del módulo efectivo  $K_{23}$  por C-L

<b>Módulo Volumétrico <math>K_{23}</math> n=20</b>	
Límite superior	12.25
Solución exacta	11.771
Límite inferior	11.64
<b>Módulo Volumétrico <math>K_{23}</math> n=200</b>	
Límite superior	11.818
Solución exacta	11.771
Límite inferior	11.758
<b>Módulo Volumétrico <math>K_{23}</math> n=2000</b>	
Límite superior	11.7762
Solución exacta	11.7715
Límite inferior	11.7702
<b>Módulo Volumétrico <math>K_{23}</math> n=20000</b>	
Límite superior	11.77198
Solución exacta	11.7715
Límite inferior	11.77139

### 7.6.2 Aplicación del método de C-L para el caso de la nanofibra de PLA con transición gradual lineal de la corteza supramolecular

Se aplica el método de C-L para el caso de estudio de la nanofibra de PLA, con transición gradual lineal de la corteza supramolecular. En la figura 7.10, se muestra el comportamiento de los módulos elásticos  $\mu_{12}$ ,  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$ , al usarse 1000 intervalos en el método de C-L. El comportamiento de las curvas es creciente cerca al núcleo y muestra una ligera curvatura hacia arriba y que se convierte casi en una línea recta alejándose del núcleo. En la figuras 7.10 C, 7.10E, 7.10G, se observa la cercanía entre los límites y los valores obtenidos por el método MDR. En la tabla 7.11, se resumen los resultados de la aplicación del método C-L. Por tanto, se valida la funcionalidad del método MDR como una solución real y por otro lado, los límites con 1000 número de iteraciones logran ser también una solución.

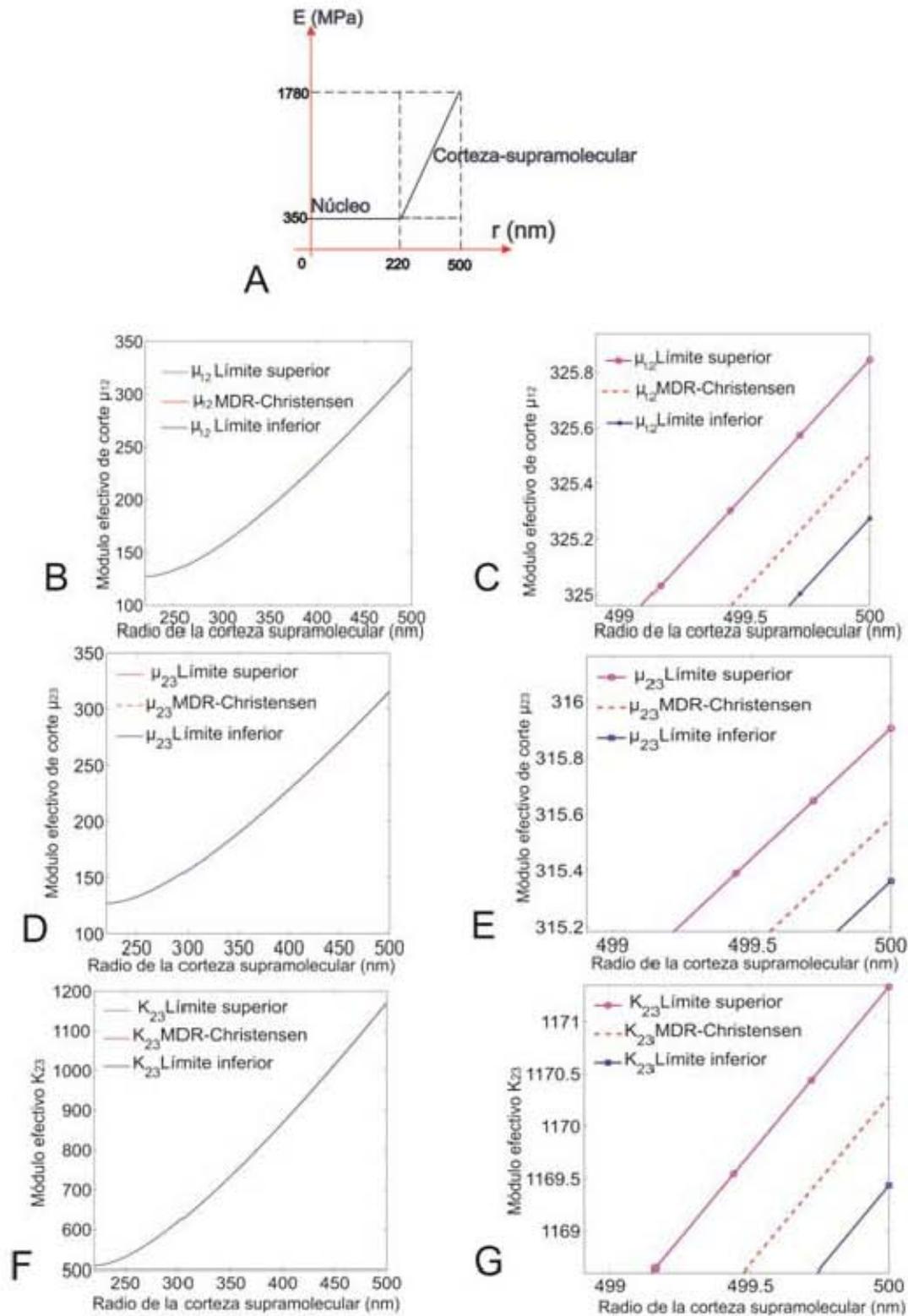


Figura 7.10. Comportamiento de los módulos  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$  mediante Cauchy-Lipschitz con  $n=1000$

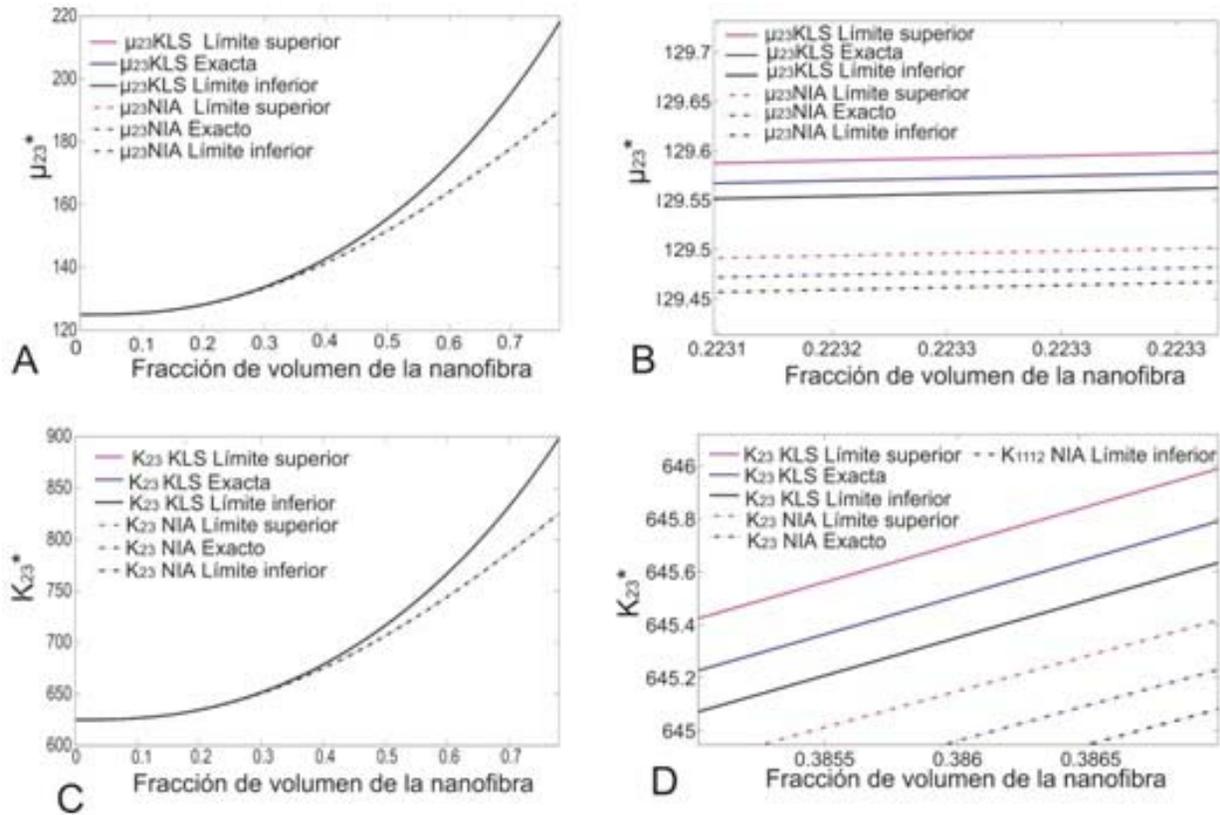
**Tabla 7.11.** Comparación con el método Cauchy-Lipschitz

<b>Módulo cortante <math>\mu_{12}</math> n=1000</b>	
Límite superior	325.84
Solución exacta	325.50
Límite Inferior	325.27
<b>Módulo cortante <math>\mu_{23}</math> n=1000</b>	
Límite superior	315.90
Solución exacta	315.58
Límite Inferior	315.36
<b>Módulo Volumétrico <math>K_{23}</math> n=1000</b>	
Límite superior	1171.33
Solución exacta	1170.28
Límite Inferior	1169.44

### **7.7 DETERMINACIÓN DE LOS MÓDULOS EFECTIVOS $\mu_{23}$ y $K_{23}$ PARA UN MATERIAL COMPUESTO CON REFUERZO DE NANOFIBRAS DE PLA.**

Con el objetivo de estudiar el caso en que las nanofibras de PLA están embebidas en una matriz biodegradable amorfa de PLA, se utilizaron dos metodologías: cuando no se presenta interacción de las nanofibras (NIA) y campo efectivo Kanaun-Levin (KLS) [10-11] (desarrollados en el capítulo anterior) y se aplicaron a los módulos  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$ .

La figura 7.11, muestra el comportamiento de los módulos efectivos del material compuesto de nanofibras de PLA inmersas en una matriz polimérica de PLA. El módulo cortante antiplano ( $\mu_{12}$ ) se refiere al  $\mu_{23}$  que se ha usado hasta el momento del trabajo, porque Kanaun usó como eje longitudinal en la dirección 3 de simetría. Se calculó hasta que las nanofibras ocupen un volumen de 78%, debido a que es el máximo volumen que ocupa un cilindro dentro de un cuadrado.



**Figura 7.11.** Comportamiento del material compuesto de nanofibras de PLA cuando tiene variación gradual (con dos tipos de interacciones: NIA y KLS)

En las figuras 7.11, se observó que con la metodología KLS se obtuvieron valores más altos de los módulos respecto al método NIA, lo que indica que existe un reforzamiento de los módulos por efecto de la presencia de las nanofibras vecinas. La figura 7.11A mostró un comportamiento monótono creciente de  $K_{23}$ . Se observó además en la figura 7.11B, que la solución exacta de  $K_{23}$  se presenta entre el límite superior e inferior, lo que indica que esta en el rango de la solución.

Además, el límite inferior muestra ser una buena solución ya que presenta valores más cercanos a la solución exacta, con un valor de 824.8 MPa para la solución de NIA y con 897.4 MPa para KLS. En la figura 7.11C se muestran las soluciones para el módulo cortante altiplano  $\mu_{23}$ , que muestran el mismo comportamiento monótono creciente (similar a  $K_{23}$ ). El límite inferior presenta valores más cercanos a la solución exacta, con un valor de 189.9 MPa para la solución de NIA y de 218.2 MPa por KLS (tabla 7.12). Estos límites fueron obtenidas para  $n=1000$  intervalos. Para mayor precisión se debe aumentar este número.

## 7.8 OBSERVACIONES DEL CAPÍTULO 7

El modelo geométrico y físico de cilindros compuestos se ajusta a las condiciones reales de las nanofibras jerárquicas, y apoyado con las soluciones de las ecuaciones diferenciales obtenidas por el método diferencial de reemplazo MDR,

Se validó la funcionalidad de método propuesto MDR-Christensen, comparando los resultados obtenidos con los del método de Shen & Lí [6, 7], para casos en donde el núcleo y la corteza poseen el mismo coeficiente de Poisson. En estos casos tanto nuestro modelo MDR como el de Shen & Lí muestran resultados similares.

**Tabla 7.12.** Módulos elásticos del material compuesto con nanofibras de PLA inmersas en una matriz biodegradable

<b>Módulo Volumétrico</b> $K_{23}$ n=1000 KLS	
<i>Límite superior</i>	898.2
<i>Solución exacta</i>	897.7
<i>Límite inferior</i>	897.4
<b>Módulo Volumétrico</b> $K_{23}$ n=1000NIA	
<i>Límite superior</i>	825.3
<i>Solución exacta</i>	825
<i>Límite inferior</i>	824.8
<b>Módulo cortante</b> $\mu_{23}$ compuesto n=1000 KLS	
<i>Límite superior</i>	218.5
<i>Solución exacta</i>	218.3
<i>Límite inferior</i>	218.2
<b>Módulo cortante</b> $\mu_{23}$ compuesto n=1000 NIA	
<i>Cota superior</i>	190.1
<i>Solución exacta</i>	190
<i>Límite inferior</i>	189.9

Las ecuaciones 7.1-7.5, obtenidas a través del método MDR permiten determinar cinco módulos elásticos de ingeniería que son susceptibles de medición experimental. Además, debido a la naturaleza diferencial de las ecuaciones obtenidas, es posible incluir funciones matemáticas para modelar las propiedades graduales de la corteza supramolecular. Esto permitió desarrollar un esquema interesante para modelar transiciones funcionalmente graduadas.

Los resultados de Shen & Lí para los casos de la corteza escalonada o con variación lineal, presentan un grado de imprecisión cuando se usa el promedio del coeficiente de Poisson. Esta imprecisión, se logra solucionar con el modelo propuesto MDR-Christensen, el cual permite trabajar las ecuaciones diferenciales con diferentes coeficientes de Poisson para cada fase.

En el modelado de las propiedades elásticas cuando se consideran transiciones funcionalmente graduadas de la corteza con diferentes coeficientes de Poisson, se encontró que al adicionar al núcleo una variación lineal de corteza supramolecular con pendiente negativa, se podría usar cualquiera de los dos modelos (MDR o Shen & Lí), porque sus diferencias no son significativas. En cambio, cuando se adiciona una función lineal de la corteza con pendiente positiva, es más conveniente usar nuestro modelo, porque se evidencia el efecto de contraste del coeficiente de Poisson.

Cuando se consideró una transición gradualmente lineal de las propiedades elásticas para la corteza supramolecular, se obtuvieron módulos efectivos elásticos ligeramente inferiores a los obtenidos con una función escalón. Esto es debido a que la función gradual reduce el efecto de la corteza, porque se hace el cambio de propiedades de una manera suave. Por otra parte, se pudo constatar que el signo de la pendiente marca la orientación de la concavidad de la curva de los módulos efectivos.

En el caso de las nanofibras en el andamio, se logró analizar el aporte elástico de cada tipo de nanofibra presente en el andamio. También, se encontró con el método MDR que el módulo elástico de la corteza supramolecular debía tener un valor de **1260 MPa** para el caso de una función discontinua entre núcleo y corteza. Con el modelado de la variación lineal se determinó un módulo de la corteza supramolecular de **1780 MPa**. En ambos casos se obtuvieron valores de los módulos elásticos de ingeniera para la nanofibra jerárquica.

En el modelado de las propiedades elásticas con una función lineal de la corteza supramolecular, la comparación entre el modelo de Voigt y el modelo propuesto MDR-Christensen, se aprecia una diferencia significativa, lo que puede deberse a que el modelo directo de Voigt es adecuado únicamente en el caso de una variación drástica del módulo elástica.

Se presentó un método para valorare la existencia de la solución, llamado Cauchy-Lipschitz (C-L), la cual se usó para varios casos, incluso para las fibras con variación gradual lineal de la corteza supramolecular. Así se validó y se mejoró el método MDR y se comprobó la existencia las soluciones obtenidas.

Un aporte adicional a los objetivos iniciales de este trabajo, es que se aplicaron otros dos métodos de aproximación (NIA y KLS), para el caso en donde las nanofibras están reforzando una matriz biodegradable de PLA. Se obtuvieron los módulos  $\mu_{23}$  y  $K_{23}$  de un material compuesto y se pudo concluir que existe un reforzamiento de las propiedades volumétricas y cortantes debido a la vecindad con otras nanofibras.

El principal aporte de este capítulo, es la propuesta de una metodología matemática, que permite a partir del uso de las ecuaciones diferenciales obtenidas por el método MDR con C-L y la medición de la geometría de las nanofibras de PLA, hacer una mejor caracterización de las propiedades elástica de las nanofibras. Esto permite estimar su comportamiento elástico ante diferentes tipos de exigencia mecánica, por lo que constituye una herramienta muy útil al momento de seleccionar el tipo de polímero a electrohilar para hacer nanofibras y/o en el diseño de andamios celulares formados por nanofibras poliméricas.

## 7.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 7

- [1] Shen L, Li J. Effective elastic module of composites reinforced by particle or fiber with an inhomogeneous interphase. *Int. J. Solids Structures* 2003; 40:1393–1409.
- [2] Shen L, Li J. Homogenization of a fiber / sphere with an inhomogeneous interphase for the effective elastic module of composites. *Proc. R. Soc. London A* 2005; 461:1475-1504.
- [3] Hashin Z, Rosen BW. The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *J. Appl. Mech.* 1964; 31: 223–232.
- [4] Christensen RM, *Mechanics of composite materials*, edit. Krieger Publishing Krieger drive Malabar, Florida 1991: 80-84.
- [5] Ince EL. *Ordinary Differential equations*. Dover publications, NY 1956; 62-81.
- [6] Hill R. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behavior. *J. Mech. Phys. Solids* 1964; 12: 199–212.
- [7] Haeng-Ki L, Bong-Rae K, Interfaces in macro – and microcomposites. Doi: 10:1002/9783527645213.ch3
- [8] Qiu YP, Weng GJ. Elastic moduli of thickly coated particle and fiber-reinforced composites. *ASME J. Appl. Mech.* 1991; 58: 388–398.
- [9] Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. *Nanotechnology* 2005; 16: 208–13.

- [10] Kanaun SK, Levin VM, The self-consistent field method in mechanics of matrix composite materials, in: K.Z. Markov (Ed.), *Advances in Mathematical Modelling of Composite Materials*, World Scientific Publ., Singapore, 1994.
- [11] Sevoustianov I, Sabina FJ. Cross-property connection for the fiber reinforced piezoelectric materials with anisotropic constituents. *International Journal of Engineering Science* 45; 719-735, 2007.

## 8. CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las principales conclusiones y contribuciones de este trabajo de investigación. Esta sección está dividida en tres partes, en la primera se presenta lo relacionado con el estudio experimental, luego, lo que tienen que ver con el modelado y finalmente unas conclusiones finales y generales del trabajo.

### CONCLUSIONES Y CONTRIBUCIONES DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL

A partir del estudio experimental se concluyó que tanto la velocidad de colección en el proceso del electrohilado, como el tratamiento térmico poscurado de recocido no afectan la composición química de las nanofibras de poli (ácido láctico) PLA. Sin embargo, tienen un efecto determinante en la morfología de las nanofibras, que se evidencia en la mayor cristalinidad, menor diámetro y mayor homogeneidad de las nanofibras al ser colectadas rotacionalmente.

Un aporte importante, es que se logró determinar la morfología de las nanofibras con diferentes técnicas analíticas como SEM, TEM, AFM, Infrarrojo, SAXS, DSC y DRX. Se observó en las nanofibras orientadas (sin tratamiento térmico), la presencia de fases cristalinas y amorfas que se alternan periódicamente en la dirección longitudinal de las nanofibras. También, se determinó en la mayoría de las nanofibras la existencia una estructura jerárquica compuesta por dos partes: un núcleo amorfo y una corteza semicristalina. Estos resultados confirman claramente la hipótesis de autores como C.T Lim, E. Tan y Cicerón sobre la morfología de las nanofibras.

Se encontró que la morfología de las nanofibras sin tratamiento térmico, se define mejor al aumentar la velocidad de rotación en la colección, ya que se evidencia la disminución del espesor de la zona amorfa, el aumento del tamaño del cristal en dirección de la nanofibra y el aumento del grado de cristalinidad.

Con los valores obtenidos en estudio experimental tales morfologías superficiales y transversales de la nanofibra, que junto con sus mediciones de diámetros y de zonas amorfas y lamelares fueron la base para abstraer los dos modelos estructurales que emulan las propiedades elásticas de las nanofibras. Uno se basó en una estructura periódica laminar (EPLB), que se ajusta a las observaciones superficiales, tales como periodicidad de zonas amorfas y lamelares. El otro

modelo está basado en la estructura del cilindro compuesto (ECJB), compuesto por dos fases, uno central amorfo y una corteza semicristalina que es una buena representación de las nanofibras jerárquicas.

Se evidenció que las nanofibras orientadas recocidas perfeccionan su estructura al aumentar el grado de cristalinidad en 2.5% y reducir el diámetro en 12-24% respecto a las nanofibras orientadas sin tratamiento. Esta reducción del diámetro se explica por el autoensamble de las cadenas moleculares por efecto de la temperatura y el tiempo de recocido. Sin embargo, los módulos de Young de los andamios con nanofibras orientadas recocidas mostraron valores similares a los obtenidos por las nanofibras sin tratamiento, lo cual indicaría que el perfeccionamiento de la estructura en la corteza de las nanofibras orientadas sin tratamiento contrarresta al de su núcleo amorfo, de manera que se equipara al efecto de toda la estructura cristalina de las nanofibras orientadas recocidas. Esto indica que el recocido no tiene una influencia significativa en las propiedades elásticas respecto a las nanofibras sin recocido.

En cuanto al análisis de la estructura de los andamios celulares, se encontró que en un mismo andamio sin tratamiento térmico se encuentran nanofibras de diferentes tamaños y de diferente tipo de estructura interna. Esto puede deberse a las diferencias de trayectoria de las nanofibras cuando alcanzan al colector rotatorio, lo que influye sobre su estiramiento y efectos de abanicado.

También se logró establecer una técnica reproducible y confiable para medir las propiedades elásticas de los andamios conformados por nanofibras poliméricas. La técnica permite medir con precisión el módulo de Young del andamio utilizando una celda de carga muy sensible (110 N) bajo norma la norma ASTM D638.

## **CONCLUSIONES Y CONTRIBUCIONES DEL MODELADO MATEMÁTICO**

Uno de los aportes importantes es el desarrollo y la aplicación del método matemático de homogeneización asintótica (MHA), el cual refleja muy bien las características superficiales de la nanofibra y permite obtener una estimación teórica del módulo elástico del andamio celular (750 MPa), que está en el rango de los resultados de los ensayos experimentales de tracción de los andamios de nanofibras orientadas a 1217 m/min (600-800 MPa). Esto comprueba que es un excelente modelo para estimar teóricamente el módulo de Young con base en la medición cuidadosa de la periodicidad de la fase lamelar.

Otra contribución, es el modelo obtenido a partir del desarrollo matemático del método diferencial de reemplazo (MDR), el cual demostró que tiene la coherencia física y matemática necesaria para ser usado para el modelado de materiales bifásicos como las nanofibras jerárquicas, mostrando muy buenos resultados para configuraciones donde las fases tienen diferentes coeficientes de Poisson, con lo cual se soluciona la imprecisión y las soluciones restringidas de los métodos reportados por Shen & Lí y Voigt.

Las ecuaciones obtenidas por el método MDR permiten representar matemáticamente el comportamiento elástico de las nanofibras orientadas con base en los módulos elásticos de ingeniería ( $K_{23}, \mu_{23}, \mu_{12}, \nu_{12}, E_{11}$ ), que son estimados por el modelo y que son susceptibles de validación experimental. Además, este método del MDR se mejoró aún más, al combinarlo con el método de Cauchy-Lipschitz (CL), el cual fija límites de solución.

Los modelos (EBPL y EJCB) obtenidos a partir de una correlación teórico-práctica permiten estimar los valores más probables del módulo de Young de la nanofibra y de la corteza supramolecular, para los casos de cambio abrupto y transición gradual lineal de la propiedad elástica de la corteza supramolecular de las nanofibras, lo cual nos indica que se podrían usar estos modelos para otros tipos de nanofibras que estén preparados por otros polímeros.

## **CONCLUSIONES GENERALES**

Las características morfológicas y estructurales encontradas en los andamios y en las nanofibras permitieron confirmar la efectividad de las estructuras propuestas por otros investigadores con evidencias claras y contundentes, como son las observaciones por TEM, SEM y SAXS. Además, permitieron generar una descripción completa de la estructura de las nanofibras de PLA y su relación con variables tales como la orientación de nanofibras en los andamios, velocidad de rotación del colector y tratamientos térmicos posteriores al electrohilado.

Este es un trabajo teórico-experimental original y consistente, que correlaciona los efectos de los parámetros del electrohilado y las propiedades elásticas de las nanofibras. Constituye una base conceptual sólida y útil con los conceptos teóricos y metodológicos necesarios para estudiar las propiedades elásticas de nanofibras; en el caso actual del poli(ácido láctico) PLA. Permite también, caracterizar y simular las propiedades elásticas de nanofibras, lo que se puede usar a futuro en el diseño de los andamios celulares de nanofibras de PLA. Estos modelos estructurales pueden ser usados para modelar otros tipos de nanofibras poliméricas similares.

El estudio morfológico de cada tipo de andamio fue indispensable para diseñar los modelos estructurales y correlacionar los resultados con la estructura de las nanofibras. Las áreas medidas y morfologías observadas permitieron modelar la estructura a través de dos modelos estructurales desarrollados, con los cuales se lograron determinar el comportamiento de los módulos elásticos y hacer una mejor caracterización de las nanofibras compuestas por fases amorfa y cristalina. Además, el hecho de que los valores experimentales sean cercanos a los teóricos muestra que las condiciones en que se realizó el electrohilado son aceptables y muy cercanos a los ideales.

## 9. RECOMENDACIONES

Como todo trabajo doctoral que concluye, genera una nueva línea de investigación que tiene preguntas por resolver, experimentos por realizar, etc., lo que muestra que este proyecto es un punto de oportunidad para muchos más avances. Por esta razón, se recomienda:

- Identificados los factores (velocidad de colección y tratamiento de recocido) que afectan el módulo elástico de manera determinante ( $E$ ), así como las propiedades mecánicas de los andamios y nanofibras, sería interesante profundizar en el estudio de la influencia de otras variables como: el efecto de interacción entre fibras vecinas, efecto del voltaje en la orientación de fases lamelares, etc.
- Es necesario optimizar el proceso de electrohilado para minimizar la presencia de defectos (poros, aglomeraciones de nanofibra, grietas, etc.) a través de un monitoreo y control de variables de proceso como humedad y temperatura.
- Se recomienda mejorar los modelos estructurales, de tal manera que se puedan considerar los efectos de la adherencia entre fibras, la longitud de las nanofibras, la discontinuidad de fibras y otras características microscópicas, por medio de la combinación de ecuaciones analíticas y algoritmos de elementos finitos.
- También, sería interesante seguir desarrollando modelos estructurales que simulen los cambios en el módulo de Young, la resistencia mecánica y la rigidez por efecto de la degradación de las nanofibras in-vitro e in-vivo.

# ANEXO 1. FICHA TÉCNICA DEL POLI (ÁCIDO LÁCTICO)

NatureWorks® Ingeo™ 2002D Extrusion Grade PLA (discontinued \*\*)

Categories: [Polymer](#); [Thermoplastic](#); [Polylactic Acid \(PLA\) Biopolymer](#)

**Material Notes:** NatureWorks® PLA polymer 2002D is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment.

Potential applications for PLA polymer 2002D include: Dairy containers; Food serviceware; Transparent food containers; Blister packaging; Cold drink cups

**Vendors:** No vendors are listed for this material. Please [click here](#) if you are a supplier and would like information on how to add your listing to this material.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Specific Gravity	1.24 g/cc	1.24 g/cc	ASTM D792
Melt Flow	5.00 - 7.00 g/10 min @Load 2.16 kg, Temperature 210 °C	5.00 - 7.00 g/10 min @Load 4.76 lb, Temperature 410 °F	ASTM D1238

Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Tensile Strength at Break	53.0 MPa	7690 psi	ASTM D882
Tensile Strength, Yield	60.0 MPa	8700 psi	ASTM D882
Elongation at Break	6.00 %	6.00 %	ASTM D882
Tensile Modulus	3.45 GPa	500 ksi	ASTM D882
Izod Impact, Notched	0.1281 J/cm	0.2400 ft-lb/in	ASTM D256

Optical Properties	Metric	English	Comments
Transmission, Visible	90.0 %	90.0 %	Thickness Unknown

Processing Properties	Metric	English	Comments
Feed Temperature	180 °C	356 °F	
Adapter Temperature	200 °C	392 °F	
Die Temperature	190 °C	374 °F	
Melt Temperature	210 °C	410 °F	
Drying Temperature	90.0 °C @Time 7200 sec	194 °F @Time 2.00 hour	
Moisture Content	<= 0.0250 %	<= 0.0250 %	
Dew Point	-40.0 °C	-40.0 °F	
Drying Air Flow Rate	>= 14.2 l/min	>= 0.500 ft³/min (CFM)	
Screw Speed	20.0 - 100 rpm	20.0 - 100 rpm	

\*\* Materials flagged as discontinued (D) are no longer part of the manufacturer's standard product line according to our latest information. These materials may be available by special order, in distribution inventory, or reinstated as an active product. Data sheets from materials that are no longer available remain in MatWeb to assist users in finding replacement materials.

Users of our Advanced Search (registration required) may exclude discontinued materials from search results.

# ANEXO 2. DISEÑO DEL EQUIPO DE ELECTROHILADO EN EL IIM

MEMORIAS DEL XVI CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM  
22 al 24 DE SEPTIEMBRE, 2010 MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO

## DISEÑO DE UN EQUIPO DE ELECTROSPINNING PARA LA FABRICACIÓN DE ANDAMIOS DE NANOFIBRAS PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

<sup>1</sup>Gomez Pachón Edwin Yesid,<sup>2</sup>Montiel Campos Raúl,<sup>1</sup>Moreno Rondon Eyleen Vanessa,<sup>3</sup>Vera-Graziano Ricardo

<sup>1</sup>Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México, D. F.

[graziano@unam.mx](mailto:graziano@unam.mx), [edwinyesidgomez@yahoo.com.mx](mailto:edwinyesidgomez@yahoo.com.mx), [eyleenmoreno@gmail.com](mailto:eyleenmoreno@gmail.com), TEL: (01) 56224500

<sup>2</sup>Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, D. F., México  
Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F., 09340, TEL: (01) 58044600

[luar@xanum.unam.mx](mailto:luar@xanum.unam.mx).

### RESUMEN

En los últimos años se ha reportado el desarrollo de nanomateriales para su aplicación en el campo de la ingeniería de tejidos. Entre ellos destaca por su importancia el desarrollo de andamios ("scaffolds") de nanofibras como soportes para el crecimiento celular. En nuestro grupo se estudia el desarrollo de materiales útiles en la regeneración de tejidos duros que incluyen la dentina y el esmalte de los dientes. Aquí se presenta y discute el diseño conceptual y constructivo de un equipo de electrohilado ("electrospinning") para la fabricación de redes de nano y microfibras poliméricas. Actualmente la investigación se ha centrado en el desarrollo de andamios tridimensionales a partir de nanofibras de polímeros biodegradables como poli (ácido láctico), PLA. Se muestran los resultados obtenidos al implementar la técnica del electrohilado, el proceso de diseño de cada una de las partes del equipo y el control de las variables del proceso (campo eléctrico, flujo y concentración de la solución, distancia entre el colector y el inyector, y otras variables de operación del sistema) así como las nanofibras producto de pruebas preliminares del equipo.

#### Palabras clave:

Nanofibras, Nanoredes Andamios Tridimensionales, Electrohilado, Poli (ácido láctico)

### ABSTRACT

Several studies on the development of nanomaterials useful in the field of tissue engineering have been reported recently. Among them are those related to the development of scaffolds made of nanofibers. Our group focuses on the development of biomaterials useful in the regeneration of hard tissues, including the dentine and enamel of teeth. The conceptual design and build-up of electrospinning equipment for the production of polymeric nanofibers scaffolds is discussed here. Presently we are working in the development of three-dimensional scaffolds made of

polymeric nanofibers as poly (lactic acid), PLA. We show results by implementing electrospinning technique, the design process of each of the pieces of equipment and control of process variables (electric field, flow and concentration of the solution, distance between the collector and the injector, and other operating variables of the system) and the nanofibers produced by preliminary tests.

**Keywords:** Nanofibers, Electrospinning, Three-dimensional scaffolds, Poly (lactic acid)

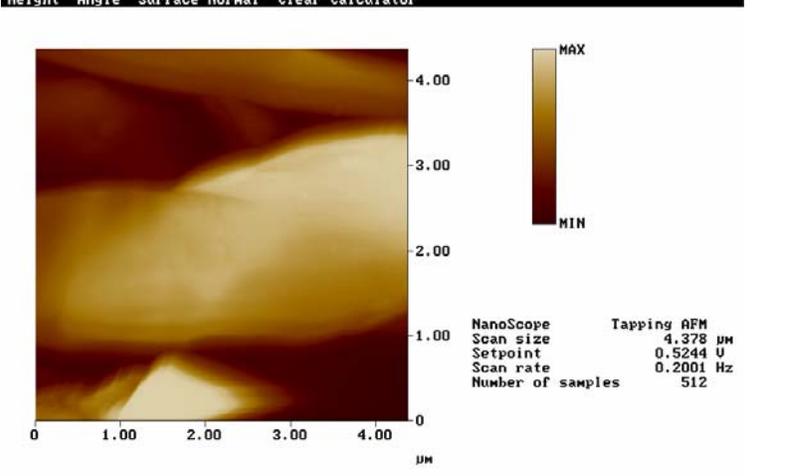
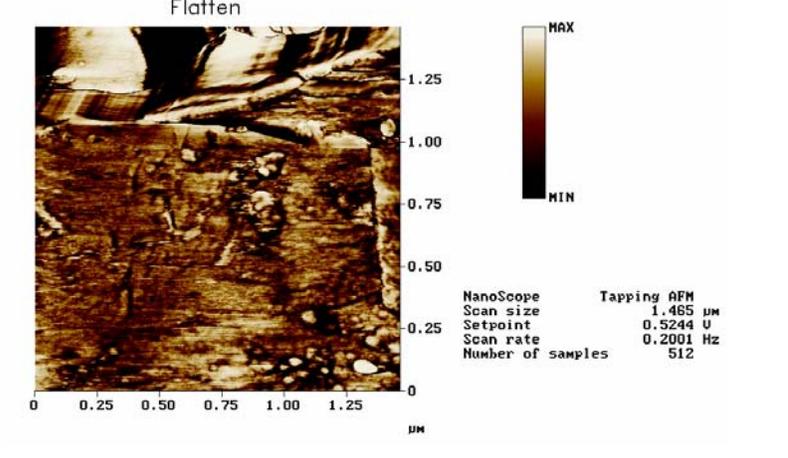
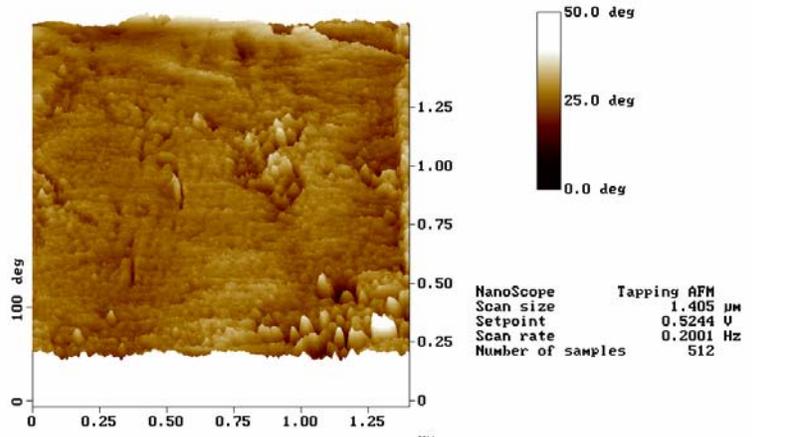
### INTRODUCCIÓN

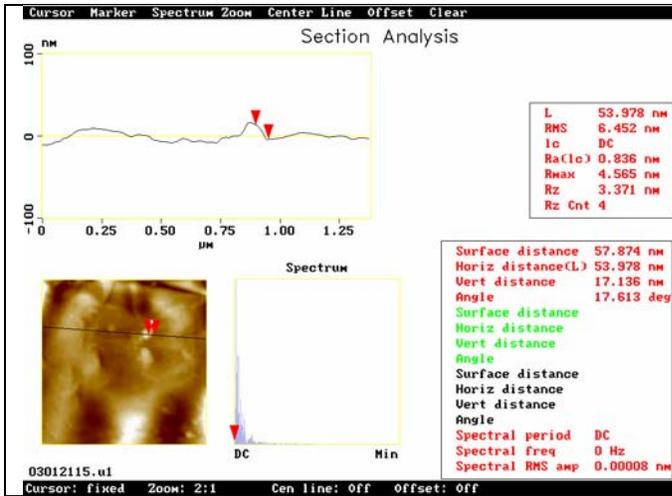
La técnica de electrohilado ("electrospinning") para la fabricación de fibras y micro-fibras poliméricas se inició alrededor de 1930. Recientemente se ha perfeccionado la técnica para obtener nanofibras, las cuales presentan ventajas mecánicas y morfológicas para ser utilizados como andamios ("scaffolds") para controlar y dirigir la reconstrucción de tejidos via el crecimiento celular. Este crecimiento celular implica al menos: adhesión celular, proliferación, función diferenciada y migración [1].

Las nanofibras de varios polímeros biocompatibles facilitan la generación de andamios celulares para el restablecimiento de tejido óseo, dentinario y de cartilago. Además están empezando a ser usadas en diversas ramas de la salud como la farmacéutica (liberación de fármacos, protección de heridas), la cosmética, vestimenta protectora, nanosensores y filtros, entre otras [2].

El crecimiento celular controlado requiere del diseño de andamios con dimensiones y morfologías adecuadas. Las nanofibras poliméricas deben ser biocompatibles y biodegradables, con diámetros entre 10 y 100 nm para que las células, que tienen un tamaño promedio entre 0.1 a 2 micras, se adhieran y crezcan para regenerar el tejido vivo. Se ha observado que la adhesión de las células y su proliferación

# ANEXO 3. IMÁGENES DE AFM SOBRE NANOFIBRAS DISPUESTAS AL AZAR (NA)

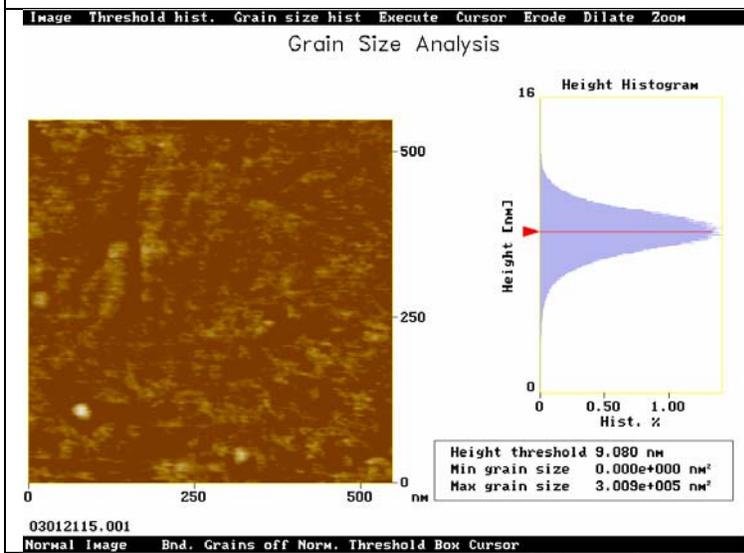
 <p>Height Angle Surface Normal Clear Calculator</p> <p>4.00 3.00 2.00 1.00 0</p> <p>0 1.00 2.00 3.00 4.00 μm</p> <p>MAX MIN</p> <p>NanoScope Tapping AFM Scan size 4.378 μm Setpoint 0.5244 U Scan rate 0.2001 Hz Number of samples 512</p>	<p>1907c3c3.tif</p> <p>Imagen de altura (una fibra).</p>
 <p>Flatten</p> <p>1.25 1.00 0.75 0.50 0.25 0</p> <p>0 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 μm</p> <p>MAX MIN</p> <p>NanoScope Tapping AFM Scan size 1.465 μm Setpoint 0.5244 U Scan rate 0.2001 Hz Number of samples 512</p>	<p>2032a1.tif</p> <p>Acercamiento a una región en la superficie de la fibra.</p> <p>Imagen de fase, (nanopartículas de 23-26 nm diámetro).</p> <p>Grietas de 151 nm de longitud y ancho de 17 nm.</p>
 <p>50.0 deg 25.0 deg 0.0 deg</p> <p>1.25 1.00 0.75 0.50 0.25 0</p> <p>0 0.25 0.50 0.75 1.00 1.25 μm</p> <p>100 deg</p> <p>NanoScope Tapping AFM Scan size 1.405 μm Setpoint 0.5244 U Scan rate 0.2001 Hz Number of samples 512</p>	<p>2115a3.tif</p> <p>Vista 3D del acercamiento de la imagen de fase.</p>



2115o3.tif

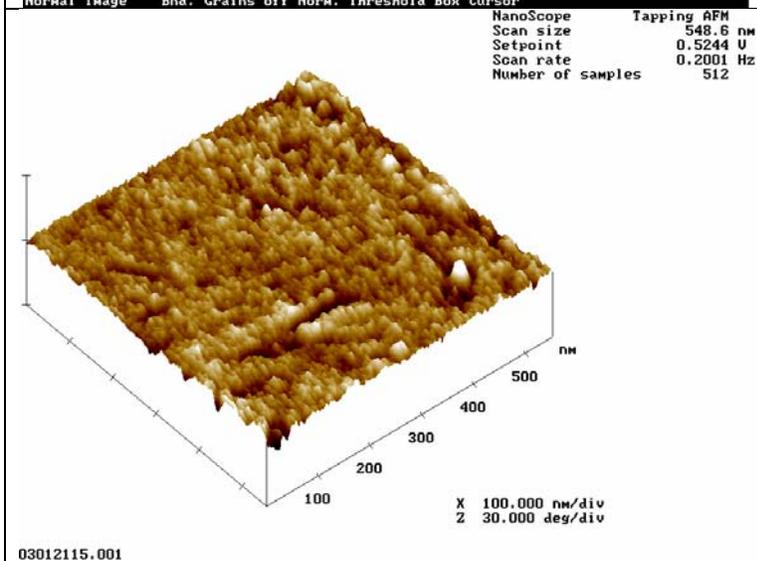
Análisis de sección.

Nano partículas (nudos de fibras) altura 17 nm.



2115z6.tif

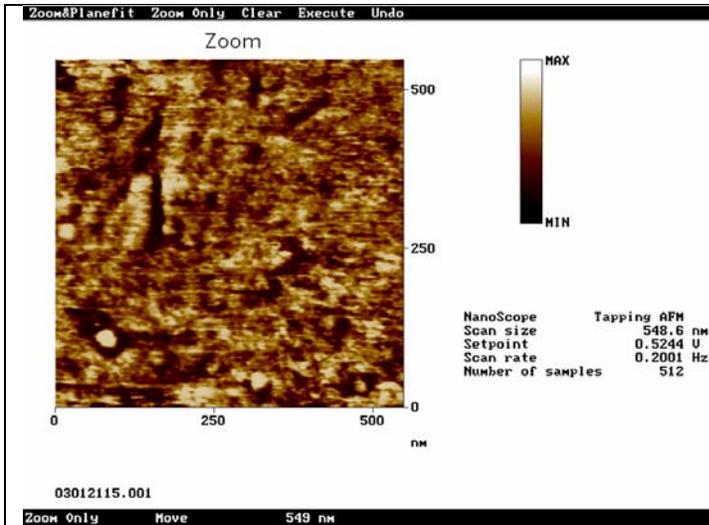
Análisis de altura de granos (partículas) en imagen de un acercamiento sobre la misma región de la fibra.



2115z7.tif

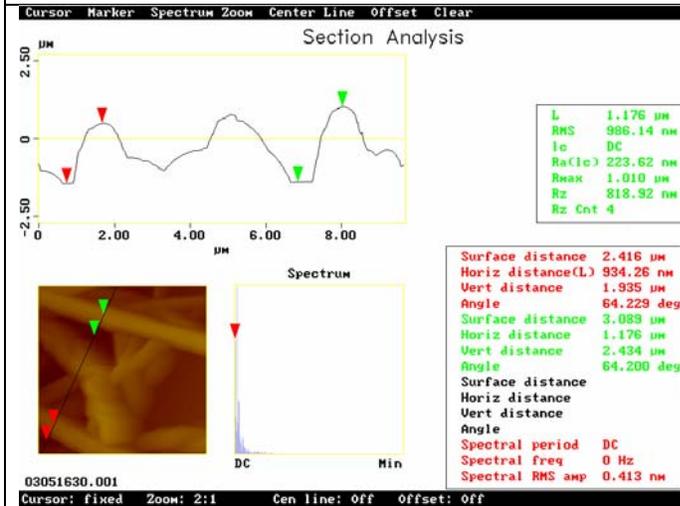
Imagen 3D de un acercamiento sobre la misma región de la fibra.

Nanoestructuras.



2115z9.tif

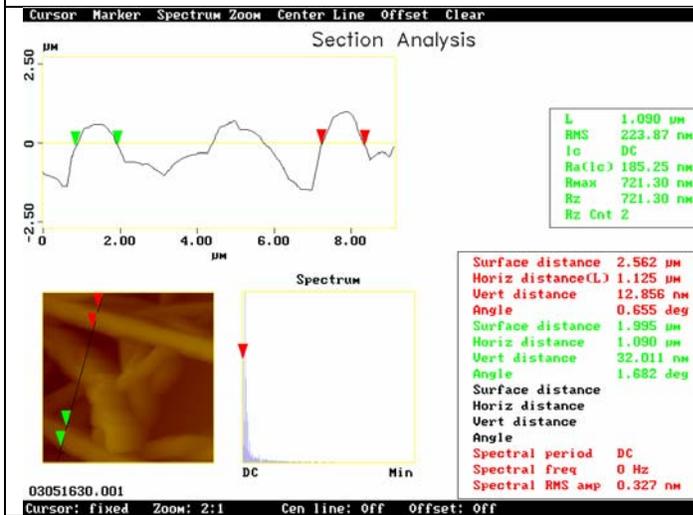
Película consiste de partículas muy pequeñas, diámetros de 9-10 nm.



1630p5.tif

Análisis de sección sobre la imagen de alturas (altura).

Muestra previamente estirada en una sola dirección.

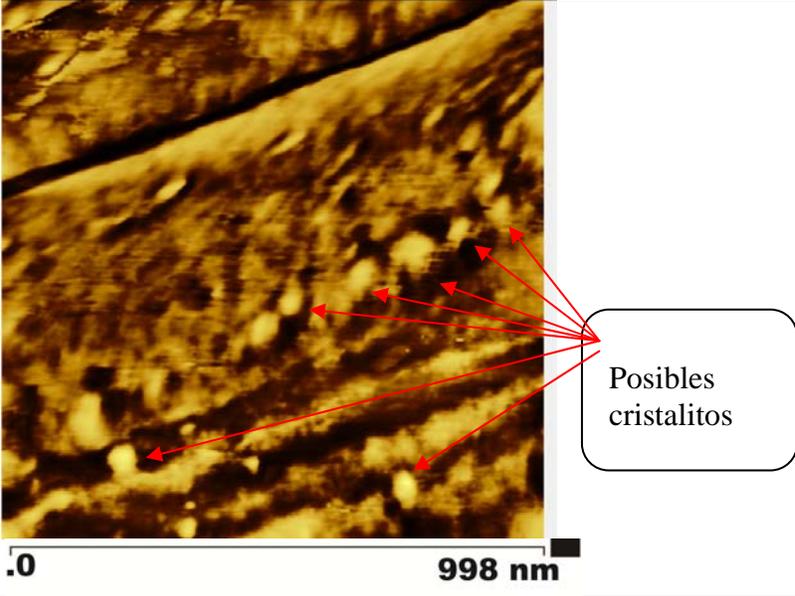
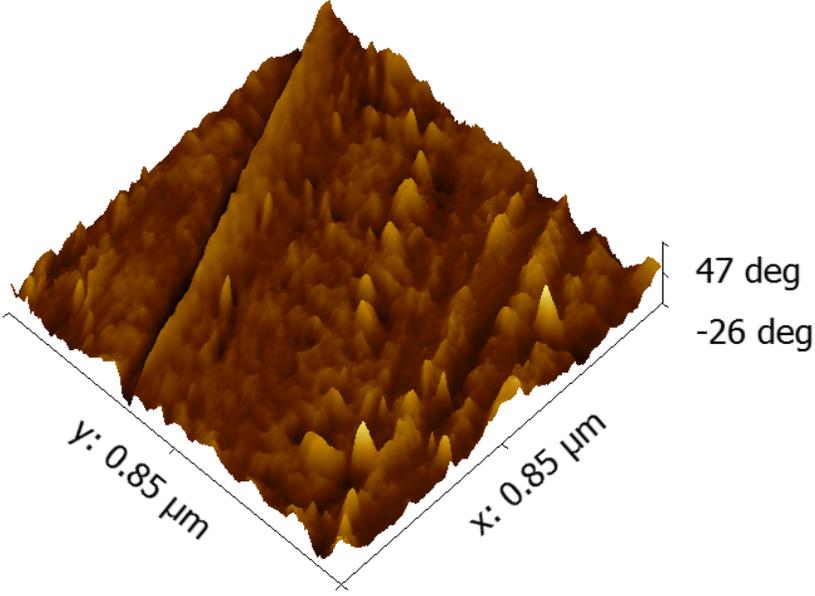


1630p6.tif

Análisis de sección sobre la imagen de altura, (diámetros).

Muestra previamente estirada en una sola dirección.

## ANEXO 4. IMÁGENES DE AFM SOBRE NANOFIBRAS ORIENTADAS (NO)

 <p>Posibles cristalitos</p> <p>998 nm</p>	<p>Imagen de Fase de la muestra NOR<sub>1217</sub> m/min recocida a 80°C durante 10 horas, donde se puede observar algunos cristalitos formados por la aplicación de temperatura y tiempo</p>
 <p>47 deg -26 deg</p> <p>y: 0.85 μm x: 0.85 μm</p>	<p>Imagen de Fase de la muestra NOR<sub>1217</sub> m/min en 3D</p>

# ANEXO 5. TERMOGRAMAS EN DSC

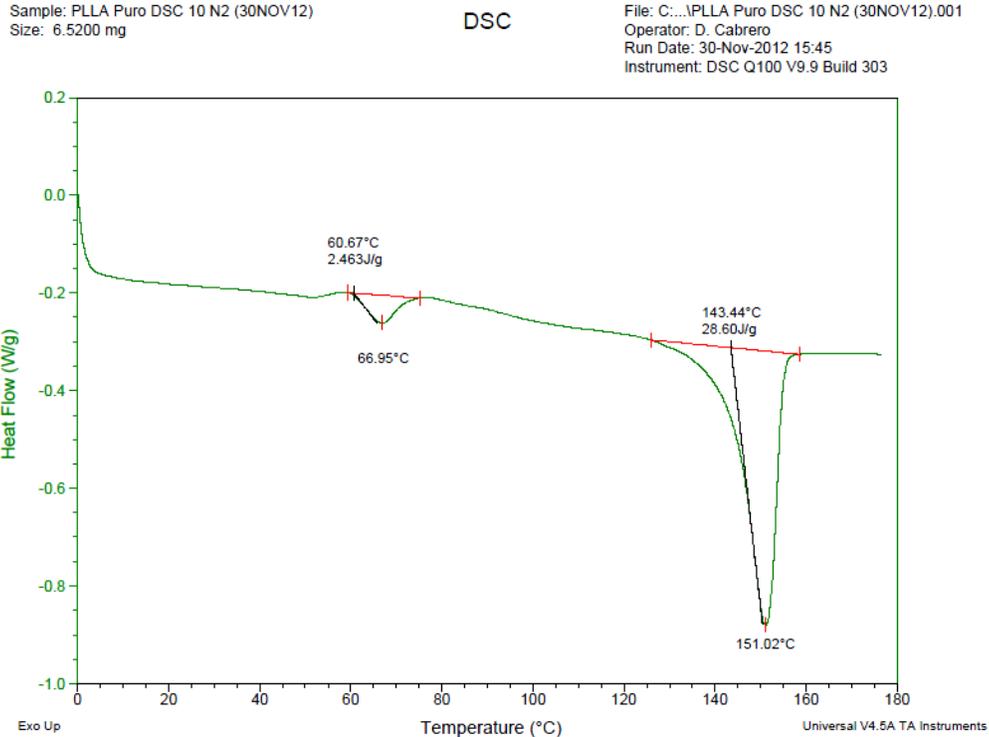


Figura 1. Termograma DSC del PLA puro

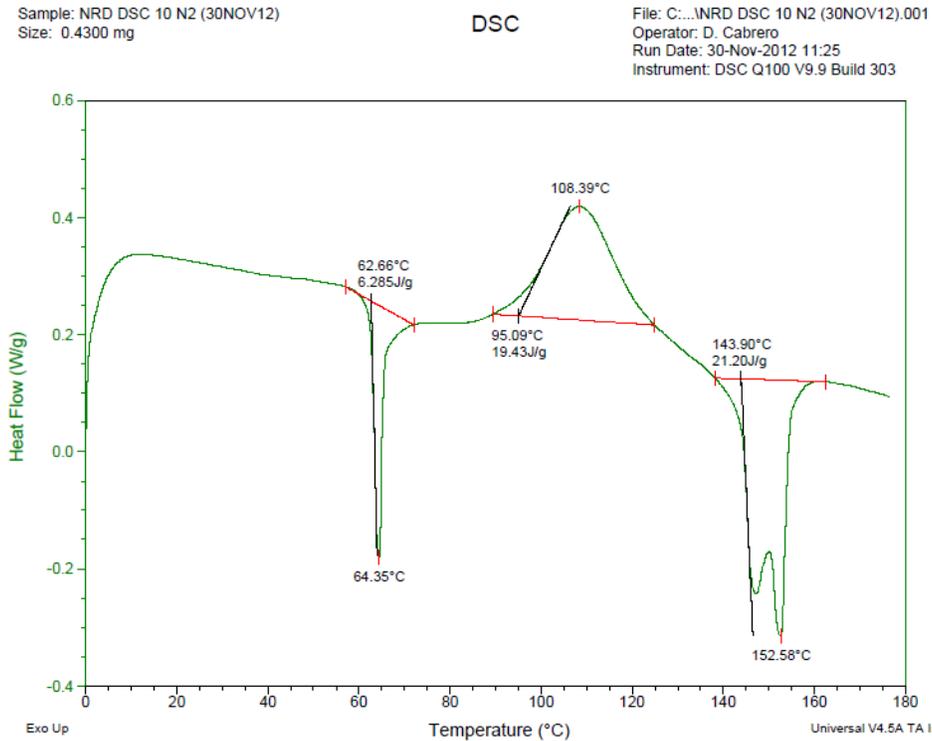


Figura 2. Termograma de DSC de Nanofibra dispuesta al azar (NA)

Sample: RD DSC 10 N2 (30NOV12)  
Size: 0.7300 mg

DSC

File: C:\...DSC DIC\RD DSC 10 N2 (30NOV12).001  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 30-Nov-2012 12:57  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

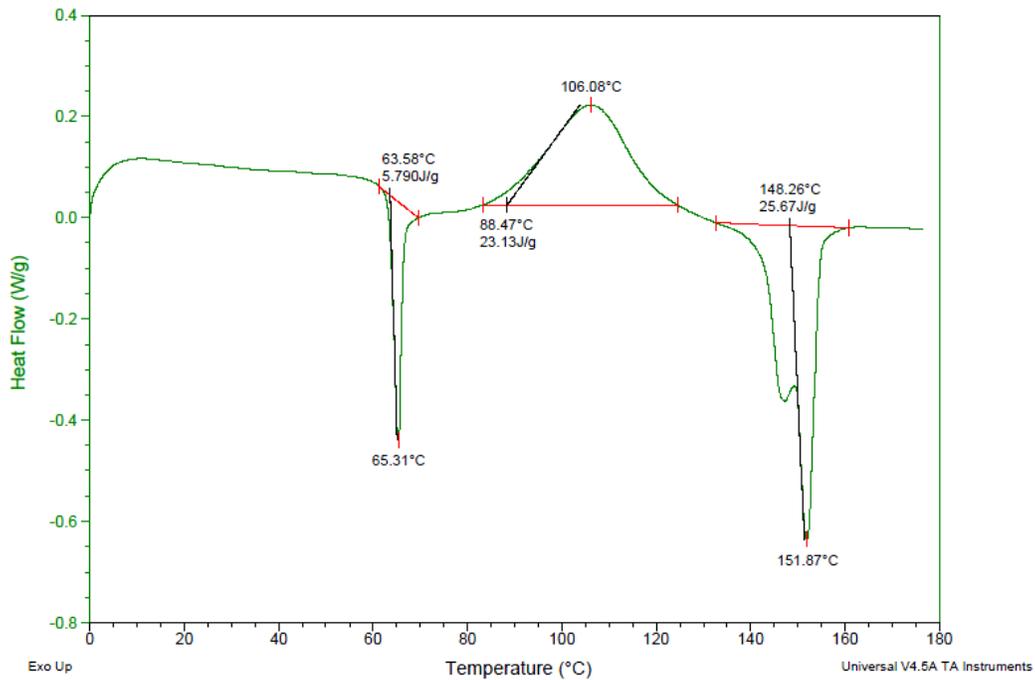


Figura 3. Termograma de DSC de Nanofibra dispuesta al azar recocidas (NAR)

Sample: PONR1100 DSC 10 N2 (30NOV12)  
Size: 0.4800 mg

DSC

File: C:\...PONR1100 DSC 10 N2 (30NOV12).001  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 30-Nov-2012 10:22  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

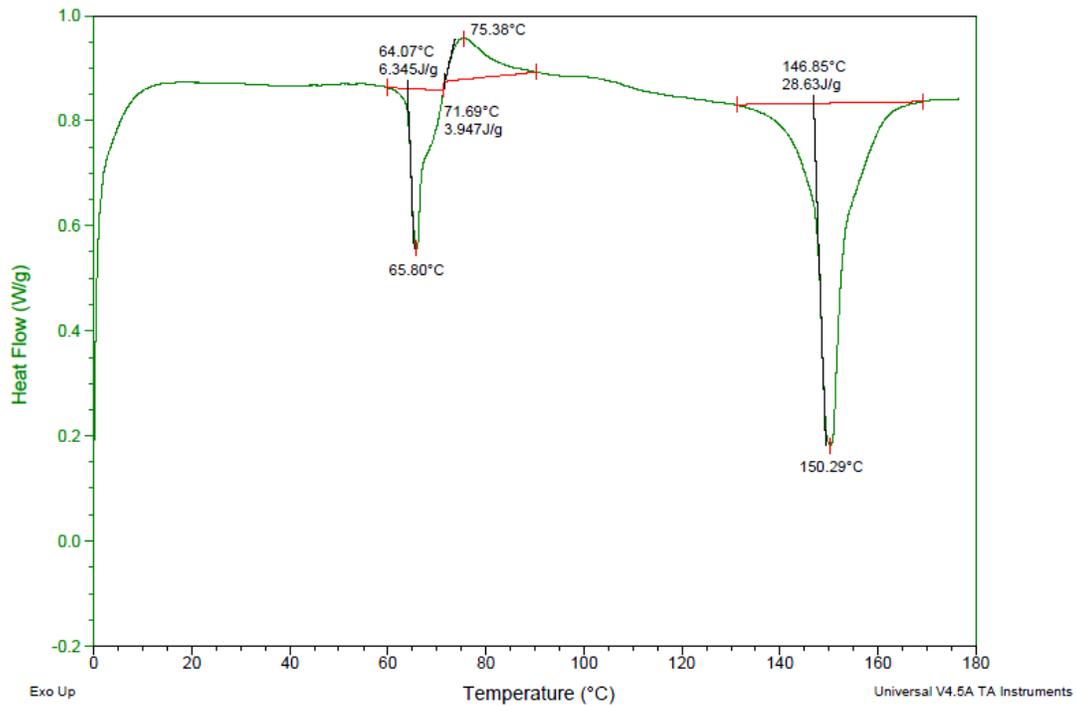
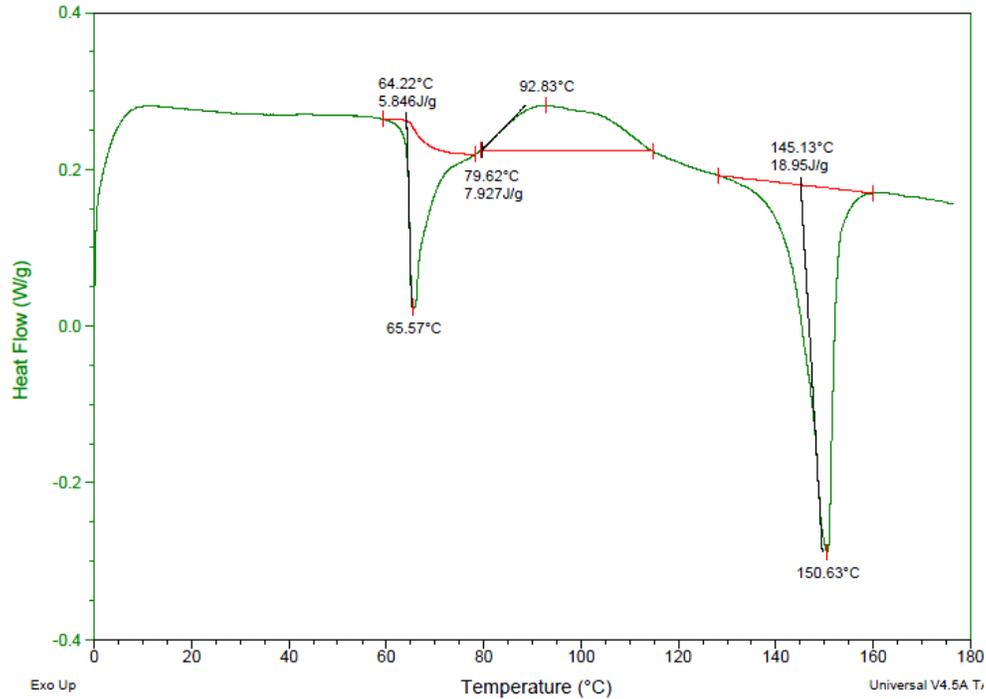


Figura 4. Termograma de DSC de Nanofibra orientada a 1100 m/min (NO 1100 m/min)

Sample: POR1100 DSC 10 N2 (30NOV12)  
Size: 0.4800 mg

DSC

File: C:\...POR1100 DSC 10 N2 (30NOV12)  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 30-Nov-2012 09:12  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

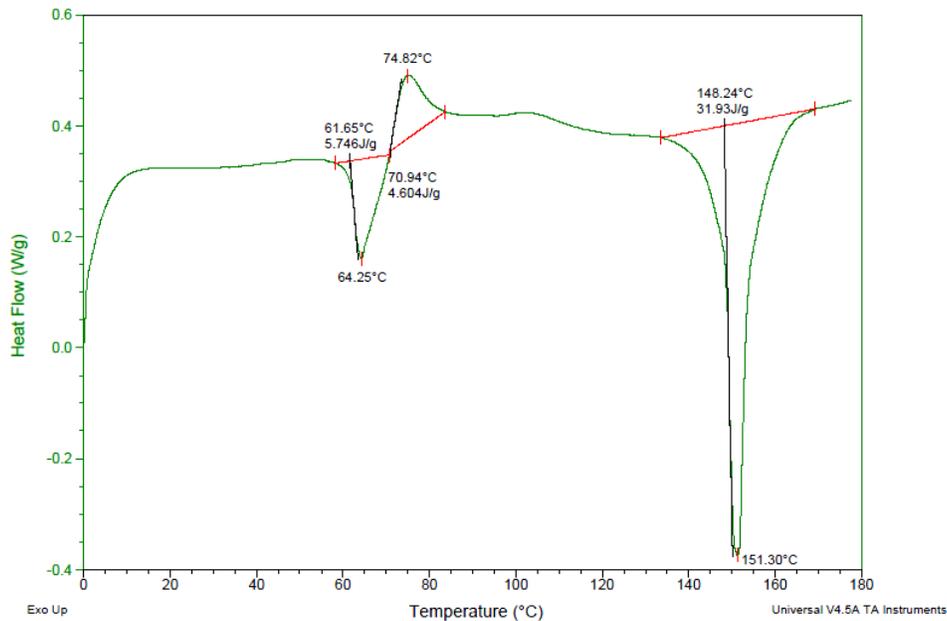


**Figura 5. Termograma de DSC de Nanofibra orientada recocidas a 1100 m/min (NOR 1100 m/min)**

Sample: ONR1217 DSC 10 N2(08NOV12)  
Size: 0.3200 mg

DSC

File: C:\...ONR1217 DSC 10 N2(08NOV12).001  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 08-Nov-2012 11:24  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

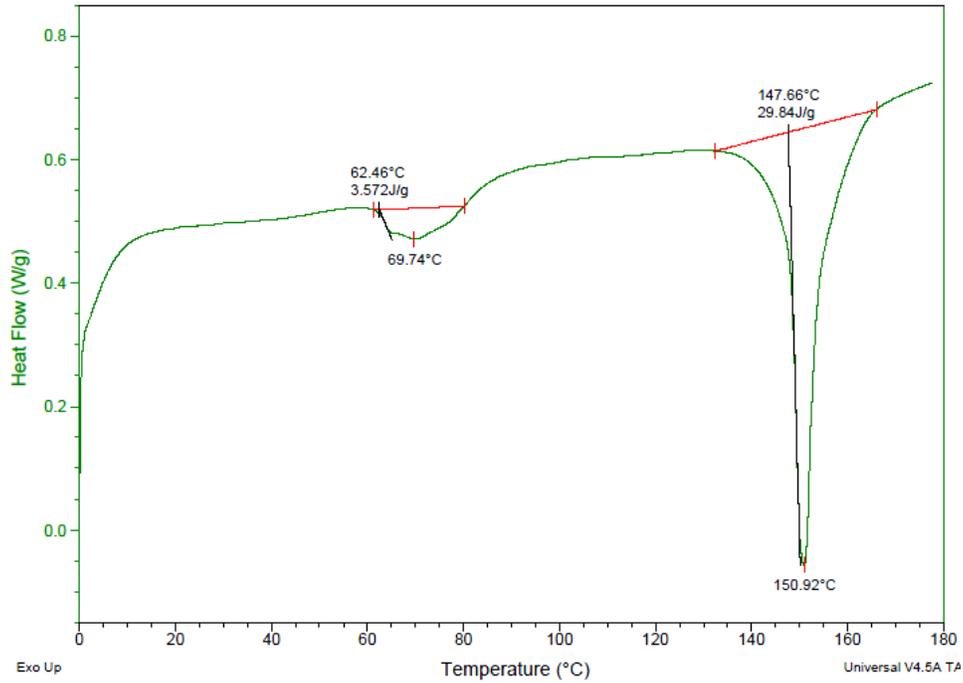


**Figura 6. Termograma de DSC de Nanofibra orientada a 1217 m/min (NO 1217 m/min)**

Sample: OR1217 DSC 10 N2(08NOV12)  
Size: 0.4600 mg

DSC

File: C:\...OR1217 DSC 10 N2(08NOV12).  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 08-Nov-2012 12:33  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

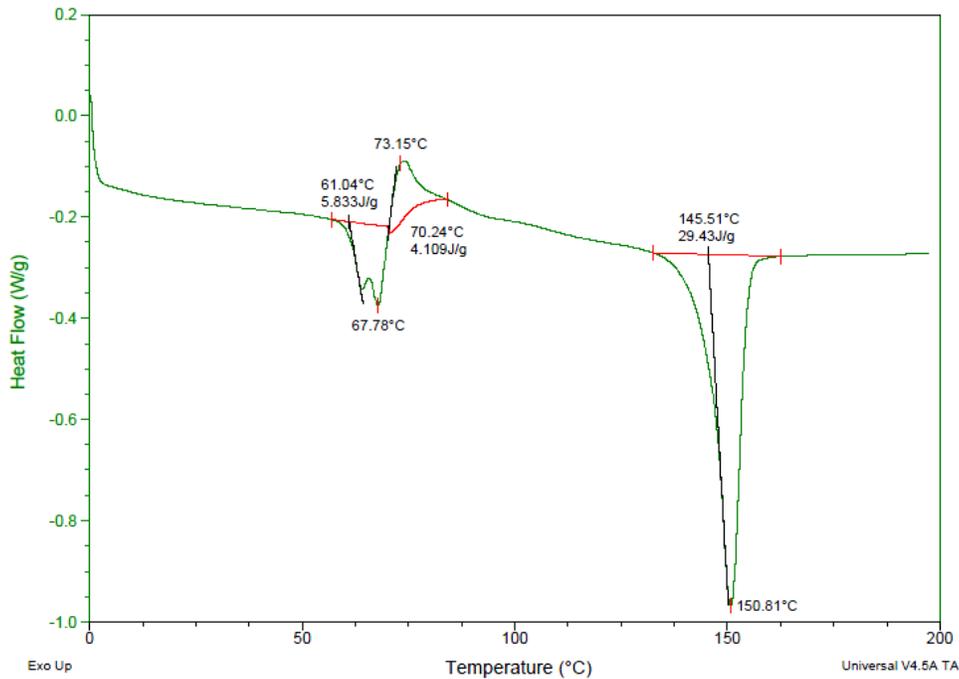


**Figura 7. Termograma de DSC de Nanofibra orientada recocidas a 1217 m/min (NOR 1217 m/min)**

Sample: OP1500 DSC 10 N2 19MZO13  
Size: 4.6000 mg

DSC

File: C:\...OP1500 DSC 10 N2 19MZO13.0  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 19-Mar-2013 13:58  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

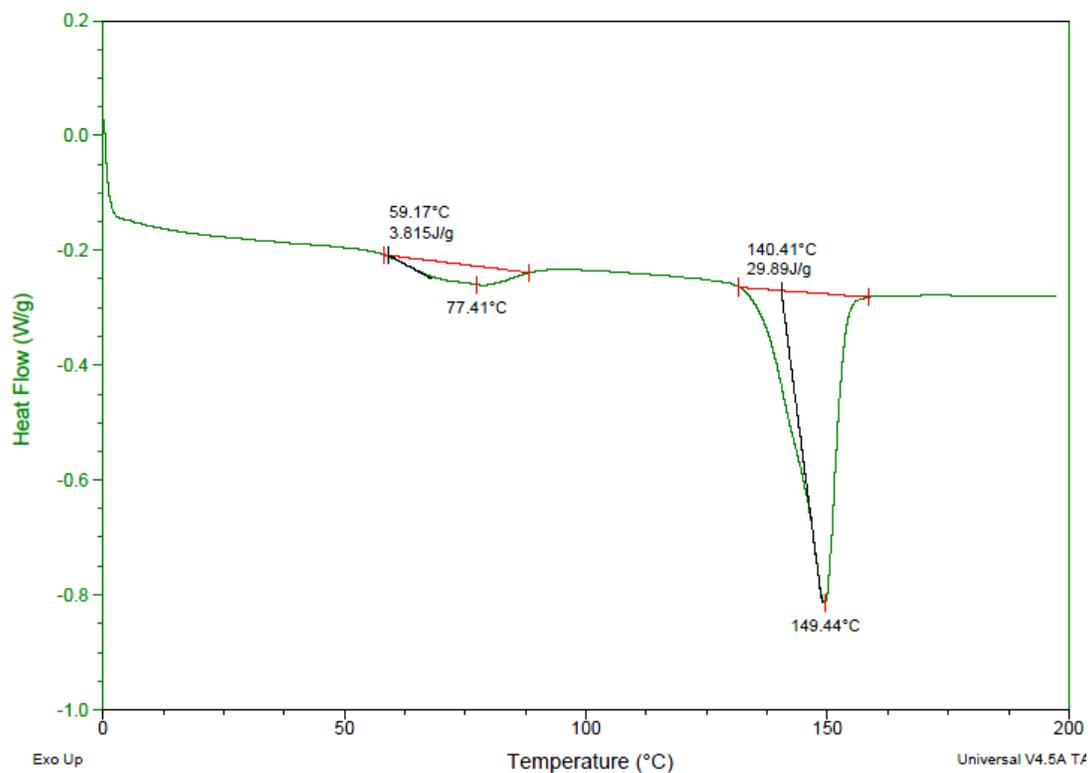


**Figura 8. Termograma de DSC de Nanofibra orientada a 1480 m/min (NO 1480 m/min)**

Sample: ORec1500 DSC 10 N2 19MZO13  
Size: 4.7000 mg

DSC

File: C:\...ORec1500 DSC 10 N2 19MZO1  
Operator: D. Cabrero  
Run Date: 19-Mar-2013 15:16  
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303



**Figura 9. Termograma de DSC de Nanofibra orientada Recocida 1480 m/min (NOR 1480 m/min)**

## ANEXO 6. ECUACIONES PARA HOMOGENEIZAR-CASO UNIDIMENSIONAL CON COEFICIENTE ELASTICO SIN CONTRACCIÓN LATERAL

A partir de las ecuaciones mostradas de la ley de Hooke, se obtienen las ecuaciones de Hooke generalizada (ecuación 1) y de conservación de cantidad de movimiento (ecuación 2) para una dimensión. Donde  $\rho(y)f(x)$  es el campo de fuerzas de cuerpo;  $F$  es la fuerza externa en función del tiempo  $t$ . Se obtiene también la ecuación 4 en la dirección  $x$ , donde  $L$  es la longitud de la nanofibra.

$$\sigma(x) = E(x) e(x) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho f_i = F \quad (2)$$

Como la fuerza externa no cambia con el tiempo, entonces  $F$  es cero en este caso.

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho f_i = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d}{dx} \left( E(x) \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \rho(y)f(x) \quad (4)$$

$0 < x < L$

$$|u| = 0 \quad \left| E(x) \frac{\partial u}{\partial x} \right| = 0 \quad (5)$$

Las condiciones en la transición de continuidad del desplazamiento y de la tracción se presenta en la ecuación 5, bajo la relación de escala entre la longitud de la celda y la nanofibra (ecuación 6), se usó la ecuación de desplazamiento tanto en función de la variable local como global (ecuación 7)

$$l \ll L$$

$$\varepsilon = \frac{l}{L} \quad y = \varepsilon^{-1}x \quad \varepsilon \ll 1 \quad (6)$$

$$u(x,y) = u_0(x,y) + \varepsilon u_1(x,y) + \varepsilon^2 u_2(x,y) + \varepsilon^3 u_3(x,y) + \dots \quad (7)$$

La ecuación 7 se puede reinterpretar como la ecuación 8, que está en función del gradiente de deformación  $N_i(y)$ .

$$u(x,y) = u_0(x,y) + \varepsilon N_1(y) \frac{du}{dx}(x) + \varepsilon^2 N_2(y) \frac{d^2u}{d^2x}(x) + \varepsilon^3 N_3(y) \frac{d^3u}{d^3x}(x) + \varepsilon^4 N_4(y) \frac{d^4u}{d^4x}(x) + \dots \quad (8)$$

Diferenciando en función de las dos variables  $x, y$ .

$$\frac{d}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial y} \quad (9)$$

Reemplazando en la ecuación del balance de momento (1)

$$\left( \frac{\partial}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right) \left[ E(x) \left( \frac{\partial}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \right) (u_0(x, y) + \varepsilon u_1(x, y) + \varepsilon^2 u_2(x, y) + \varepsilon^3 u_3(x, y) + \dots) \right] = \varepsilon^2 \rho(y) f(x) \quad (9)$$

Para encontrar las ecuaciones para  $u_1, u_2, \dots, u_i$ , a distintos órdenes en  $\varepsilon$ , primero se realiza todas las operaciones de la ecuación 9 y se hace  $\varepsilon = 0$ , se encuentra la ecuación a orden cero, después se deriva con respecto a  $\varepsilon$  y se evalúa en  $\varepsilon = 0$  y así sucesivamente. A orden cero ( $O\varepsilon^0$ ), se obtiene:

RESOLVIENDO EL PRIMER ORDEN:

$$O(\varepsilon^0) = 0$$

$$\rightarrow \varepsilon = 0$$

$$O(\varepsilon^1) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( E(y) \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) = 0$$

Como se observa la variable fuerza  $F(x)$  no se presenta a estas órdenes sino hasta cuando se calcule el tercer orden. Con esto se manifiesta que el modulo elástico longitudinal no depende de la fuerza externa, sino que es una propiedad intrínseca. Como se puede apreciar en el trabajo de Gambin et. al. [1], Boutin [2] y Valdivieso presenta un desarrollo en la tesis de Doctorado [3].

$$u_0(y+1) = u_0(y)$$

$$E(y) \frac{\partial u_0}{\partial y} = A(x)$$

$$\frac{\partial u_0}{\partial y} = 0$$

$$u_0 = A_2(x)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( E(y) \left( \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_0}{\partial x} \right) \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( E(y) \left( \frac{\partial u_1}{\partial y} \right) \right) = - \frac{\partial}{\partial y} \left( E(y) \left( \frac{\partial u_0}{\partial x} \right) \right)$$

$$u_1 = N_1(y) \frac{du_0}{dx}$$

$$\frac{d}{dy} \left( E(y) \left( \frac{dN_1}{dy} \right) \right) = - \frac{dE(y)}{dy}$$

$$E(y) \left( \frac{dN_1}{dy} \right) = -E(y) + C_0(y)$$

$$N_1(y+1) = N_1(y)$$

$$\frac{1}{E_n} = \int_0^1 \frac{dy}{E(y)}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dy} &= \frac{E_n}{E(y)} - 1 \\ N_1(y) &= \frac{E_n}{E_n(y)} - y \\ \frac{d}{dy} \left( E(y) \left( \frac{dN_2}{dy} \right) \right) &= - \frac{d}{dy} (E(y) N_1(y)) - \left( E(y) \left( \frac{dN_1}{dy} \right) \right) - E(y) + E_n \\ \frac{d}{dy} \left( E(y) \left( \frac{dN_3}{dy} \right) \right) &= - \frac{d}{dy} (E(y) N_2(y)) - E(y) \left( \frac{dN_2}{dy} \right) - E(y) N_1(y) \\ \frac{dC_1}{dy} &= \bar{C}_0 - C_0(y) \\ \frac{dC_1}{dy} &= E_n - E(y) \left( \frac{dN_1}{dy} \right) + E(y) \\ \frac{dC_1}{dy} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(x, y) &= u_0(x, y) + \varepsilon N_1(y) \frac{du_0}{dx}(x) + \varepsilon^2 N_2(y) \frac{du_0^2}{dx^2}(x) + \varepsilon^3 N_3(y) \frac{du_0^3}{dx^3}(x) \\ &\quad + \varepsilon^4 N_4(y) \frac{du_0^4}{dx^4}(x) + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e(x, y) &= e^I(x) \\ &\quad + \left[ \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} (N_1(y) e^I(x)) + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( N_2(y) \frac{\partial}{\partial x} e^I(x) \right) + \frac{\partial}{\partial y} (N_1(y) e^I(x)) \right. \\ &\quad \left. + \varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \left( N_2(y) \frac{\partial}{\partial x} e^I(x) \right) + \dots \right] \\ &\quad C_0, C_1, C_2, C_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(x, y) &= \bar{C}_0 \bar{e}(x) + \varepsilon \bar{C}_1 \frac{\partial}{\partial x} \bar{e}(x) + \varepsilon^2 \bar{C}_2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \bar{e}(x) \right) + \dots \\ \bar{C}_i &= \int_{\text{cell}}^1 C_i d^3 y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijkl} e_{ij} \\ \sigma(x) &= E(x) e(x) \end{aligned}$$

$$\sigma = E(x) \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\varepsilon = 0$$

$$O(\varepsilon^0)$$

$$O(\varepsilon^1)$$

$$\frac{1}{E_{ef}} = \left\langle \frac{1}{E} \right\rangle = \frac{1}{l} \int_{y_0}^{y_0+l} \frac{dy}{E(y)}$$

$$E_{ef} = \left\langle \frac{1}{E} \right\rangle^{-1} = \left( \frac{1-n}{E1} + \frac{n}{E2} \right)^{-1} = \frac{E1 \cdot E2}{(1-n) \cdot E2 + n \cdot E1}$$

La resolución por homogeneización a orden cero mostró que el módulo efectivo ( $E_{ef}$ ) es:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \int_0^1 \frac{dy}{E(y)} \quad (10)$$

- [1] Gambin, B., and E. Kröner. Higher-Order Terms in the Homogenized Stress-Strain Relation of Periodic Elastic Media. *physica status solidi (b)* 151.2 (1989): 513-519.
- [2] Boutin C, Microstructural effects in elastic composites. *Int. J. Solids Structures* 1995; 33: 1023-1051.
- [3] Valdiviezo Mijangos OC. Cálculo de propiedades efectivas de rocas, tesis de doctorado del posgrado de Ciencias de la Tierra la facultad de Ciencias, paginas 100 Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM. 2002. <http://132.248.9.195/pdtestdf/0304654/Index.html>

## **ANEXO 7.**

# ECUACIONES DE HOMOGENEIZACIÓN PARA MATERIAL LAMINADO ISOTROPO

$$\sigma = c..[e_x(u) + \varepsilon^{-1}e_y(u)]$$

$$\nabla \cdot \sigma + \rho F = 0 \quad \sigma = c..e(u)$$

$$\varepsilon^{-2}L^{-2}(u) + \varepsilon^{-1}L^{-1}(u) + L^0(u) + \rho F = 0$$

$$L^0(u) = \nabla_x \cdot [c..e_x(u)]$$

$$L^{-2} = \nabla_y \cdot [c..e_y(u)]$$

$$L^{-2} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\lambda + 2\mu) \left( \frac{\partial u_1}{\partial y} \right) \right] \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial u_2}{\partial y} \right) \right] \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \left( \frac{\partial u_3}{\partial y} \right) \right] \end{bmatrix}$$

$$L^{-1} = \nabla_y \cdot [c..e_x(u)] + \nabla_x \cdot [c..e_y(u)]$$

$$L^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\lambda) \cdot \left\{ \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) \right\} + (2\mu) \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \right] \\ + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u_1}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_2} \left[ (\mu) \frac{\partial u_2}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_3} \left[ (\lambda) \frac{\partial u_2}{\partial y} \right] \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \left\{ \left( \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right) \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ (\mu) \frac{\partial u_2}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_2} \left[ (\lambda) \frac{\partial u_1}{\partial y} \right] \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \left\{ \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ (\mu) \frac{\partial u_3}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_3} \left[ (\lambda) \frac{\partial u_1}{\partial y} \right] \end{bmatrix}$$

$$L^{-2}(u^1) + L^{-1}(u^0) = 0$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\lambda) \cdot \left\{ \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) \right\} + (2\mu) \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u_1}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_2} \left[ (\mu) \frac{\partial u_2}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_3} \left[ (\lambda) \frac{\partial u_2}{\partial y} \right] \\ & \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \left\{ \left( \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right) \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ (\mu) \frac{\partial u_2}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_2} \left[ (\lambda) \frac{\partial u_1}{\partial y} \right] \\ & \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \left\{ \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right) \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ (\mu) \frac{\partial u_3}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x_3} \left[ (\lambda) \frac{\partial u_1}{\partial y} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[ (\lambda + 2\mu) \cdot \frac{\partial u_1}{\partial y} + (\lambda + 2\mu) \cdot E_{11} + \lambda E_{22} + \lambda E_{33} \right] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \cdot \frac{\partial u_2}{\partial y} + 2\mu \cdot E_{12} \right] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[ (\mu) \cdot \frac{\partial u_3}{\partial y} + 2\mu \cdot E_{13} \right] = 0$$

$$c^0 = |\Omega^{-1}| \int_{\Omega} (c + c \cdot \nabla(N_1(y))) dv$$

$$u_1(x, y) = N_1(y) \cdot \nabla_x u^0$$