



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

**RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS Y
ESTRUCTURA DE POLIETILENOS**

ERICA CINTIA MOLINARI

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2016

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2011 y el 21 de junio de 2016, bajo la dirección del Doctor en Ingeniería Química Marcelo Daniel Failla y el Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales Walter Roberto Tuckart.

Erica Cintia Molinari



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de (.....)

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis Directores, los Doctores Marcelo Failla y Walter Tuckart, por dirigir mi formación doctoral.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS) por el apoyo financiero brindado para la realización de este trabajo.

Quiero agradecer especialmente a todo el personal de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) y del Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales del Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur, por compartir su espacio de trabajo y el día a día durante estos años.

Y finalmente agradecer a mi familia, mi novio y mis amigos por el apoyo y la confianza brindada en todo momento.

Resumen

El uso de polímeros en partes importantes de dispositivos sometidos a deslizamiento o en contacto con superficies en movimiento relativo, se ha extendido ampliamente en aplicaciones de ingeniería, donde las propiedades tribológicas del material resultan de relevancia.

En este trabajo se estudia el comportamiento tribológico de polietilenos en contacto deslizante con acero. El propósito es brindar información sobre la manera en que la modificación de la estructura molecular de estos polímeros por entrecruzamiento químico afecta su resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción.

El estudio involucró un polietileno de alta densidad (PE) y un copolímero de etileno-octeno de muy baja densidad (CEO). Estos polímeros se modificaron químicamente mediante ataque con diferentes concentraciones de peróxido orgánico, lo que permitió obtener un conjunto de materiales con diferentes grados de entrecruzamiento molecular. La reacción de modificación se indujo durante el procesamiento por moldeo por compresión en estado fundido.

La caracterización de la estructura molecular incluyó el fraccionamiento selectivo con solventes orgánicos para determinar el porcentaje de gel generado y medidas de hinchamiento para calcular el peso molecular entre entrecruzamientos. También se realizaron ensayos calorimétricos para determinar la temperatura de fusión y la entalpía de fusión; y ensayos de evaluación de propiedades mecánicas como microdureza Vickers y resistencia a esfuerzos de tracción. Las propiedades tribológicas se evaluaron mediante ensayos de desgaste del tipo block-on-ring, en un ambiente controlado de temperatura. Los materiales en forma de bloque se hicieron deslizar sobre una superficie rugosa de un disco de acero rotando a velocidad constante. Las propiedades que se determinaron son la velocidad de desgaste y el coeficiente de fricción, aplicando distintas cargas normales sobre el bloque polimérico. Para establecer los mecanismos de desgaste actuantes se analizaron las superficies de desgaste tanto del polímero desgastado como la del metal usando microscopía óptica y electrónica.

Los resultados de la caracterización efectuada muestran que en ambos polietilenos el contenido de gel aumenta hasta comprender prácticamente el total de la masa del material cuando se utilizan las mayores concentraciones de peróxido. En paralelo, el

peso molecular entre entrecruzamientos se reduce indicando la formación de una red altamente entrecruzada.

En los PE entrecruzados, el aumento en la cantidad de gel produce una disminución en el grado de cristalinidad, en la temperatura de fusión y en la microdureza Vickers. Se observa que existe una relación prácticamente proporcional entre cristalinidad y dureza. Por otro lado, en el caso del CEO, la modificación de su estructura no afecta la cristalinidad ni la temperatura de fusión del material.

Los PE entrecruzados presentan un aumento de la velocidad de desgaste con la concentración de peróxido hasta que se alcanza una proporción gel de 80 %p/p. Los materiales con mayor proporción de gel poseen velocidad de desgaste menor a la del PE inicial. Para el caso de los copolímeros, en cambio, se observa que la velocidad de desgaste disminuye continuamente con el porcentaje de peróxido incorporado.

El coeficiente de fricción de los PE entrecruzados es levemente superior al correspondiente al PE, aunque no cambia de valor con el grado de entrecruzamiento. En el caso de los CEO no es posible determinar un valor de coeficiente de fricción debido a que la fuerza de fricción varía en forma periódica durante el transcurso del ensayo. El valor promedio de la fuerza de fricción es mayor al de la fuerza normal aplicada.

Abstract

The use of polymers in important parts of devices subjected to sliding or in contact surfaces with relative motion, has spread widely in engineering applications where the tribological properties of the material become relevant.

In this work the tribological behavior of polyethylenes is determined under friction against steel. The study involves a high density polyethylene (PE) and a ethylene-octene copolymer with very low density (CEO). The aim is to provide information on the effect of the incorporation of chemical crosslinks to the molecular structure of the polymers on the wear resistance and friction coefficient.

The polyethylenes were modified by chemical attack using different concentrations of an organic peroxide in order to obtain a set of materials with ample differences in their degree of crosslinking. The modification reaction was performed during melt processing by compression molding.

The characterization of the molecular structure included selective fractionation with organic solvents to determine the percentage of gel generated, and swelling measurements to calculate the molecular weight between crosslinks. The enthalpy and temperature of fusion were determined by scanning calorimetry. In addition, mechanical properties such as tensile strength and Vickers microhardness were determined. The tribological properties were evaluated by performing block-on-ring wear tests under a controlled environmental temperature. Block-shaped samples of each material were placed in sliding contact on the rough surface of a steel disc rotating at constant speed. The wear rate and friction coefficient were determined by applying different normal loads. The worn surfaces of the worn polymer and the metal ring were analyzed by microscopy to establish the wear mechanisms.

The results show that the gel content increases with the peroxide concentration for both type of polyethylenes. The gel reaches the total mass of the material at the highest concentrations of peroxide used. In parallel, the molecular weight between crosslinks diminishes indicating the formation of a highly crosslinked network.

In the case of PE, the increase in the degree of crosslink results in a decrease in the degree of crystallinity and Vickers microhardness. It is observed that a proportional

relationship exists between crystallinity and hardness exists. On the other hand, in the case of CEO, the chemical modification does not significantly affect the crystallinity of the material.

The crosslinked PE's have higher wear rate than the original polyethylene at low concentrations of peroxide. When the gel amount exceeds 80% by mass, the wear rate of the crosslinked polyethylenes is lower than the initial polymer. In the case of the crosslinked copolymers, the wear rate decreases continuously with the content of peroxide.

The coefficient of friction of crosslinked PE is slightly higher than that for PE. However, the coefficient values do not vary with the degree of crosslink. For CEO's it is not possible to determine a value of coefficient of friction because the frictional force shows a large periodic variation during the test. The average value of the friction force is always greater than the normal force applied.

Índice

Resumen	i
Índice	v
Capítulo 1. Introducción y objetivos	
1.1 Introducción general	2
1.2 Objetivos y estructura	15
1.3 Referencias bibliográficas	16
Capítulo 2. Conceptos de desgaste	
2.1 Introducción	20
2.2 Parámetros tribológicos	24
2.3 Características de las superficies	25
2.4 Configuraciones para ensayos tribológicos	28
2.5 Mediciones de desgaste	29
2.6 Comportamiento de desgaste	30
2.7 Mecanismos de desgaste	31
2.8 Principales características del comportamiento tribológico de polímeros	33
2.8.1 Principales mecanismos de desgaste de polímeros	34
2.8.2 Factores que afectan la respuesta tribológica de polímeros	43
2.8.3 Particularidades del comportamiento en desgaste de polímeros elastoméricos	57
2.9 Referencias bibliográficas	61
Capítulo 3. Materiales y métodos	
3.1 Introducción	66

3.2 Materiales	66
3.3 Método de modificación	67
3.4 Procedimiento de moldeo	69
3.5 Caracterización Química y Molecular	73
3.5.1 Contenido de Gel	73
3.5.2 Evaluación de peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento	75
3.5.3 Determinación de propiedades térmicas por calorimetría	77
3.6 Determinación de propiedades mecánicas	80
3.6.1 Determinación de microdureza	81
3.6.2 Evaluación de propiedades mecánicas en tracción	84
3.7 Determinación de propiedades tribológicas	88
3.8 Análisis de superficies de contacto	97
3.9 Referencias bibliográficas	101
Capítulo 4. Respuesta tribológica de polietilenos entrecruzados	
4.1 Introducción	104
4.2 Caracterización de la estructura molecular	104
4.3 Caracterización morfológica	108
4.4 Microdureza Vickers	113
4.5 Propiedades mecánicas de tracción	116
4.6 Propiedades tribológicas	119
4.6.1 Pruebas preliminares	119
4.6.2 Comportamiento al desgaste	130
4.6.3 Mecanismos de desgaste	147
4.6.4 Coeficiente de fricción	155
4.7 Conclusiones parciales	158

4.8 Referencias	159
Capítulo 5. Respuesta tribológica de copolímeros etileno-octeno entrecruzados	
5.1 Introducción	165
5.2 Caracterización de la estructura molecular y morfología	166
5.3 Propiedades mecánicas de tracción	169
5.4 Comportamiento de desgaste	171
5.5 Caracterización de las superficies de desgaste	176
5.6 Medidas de fuerza de fricción	179
5.7 Conclusiones parciales	182
5.8 Referencias bibliográficas	182
Capítulo 6. Conclusiones generales y trabajos futuros	
6.1 Conclusiones generales	186
6.2 Trabajos futuros	188

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Este capítulo provee una revisión de la literatura hasta la fecha junto con algunos conceptos básicos, con el objetivo de introducir los temas abordados en la tesis. Además, se describe la estructura de la tesis y se plantean los objetivos de la misma.

1.1 Introducción general

Los polietilenos constituyen la familia de termoplásticos más utilizados en el mundo, con una producción anual mundial de 150 millones de toneladas en 2013 [reporte ECHEM-Enppi]. Su gran utilización se debe a sus propiedades físicas y mecánicas balanceadas, buena procesabilidad y relativamente bajo costo.

Estos polímeros representan aproximadamente el 40% de los materiales poliméricos utilizados en el mundo, siendo empleados en una gran variedad de aplicaciones, solamente para nombrar algunas pueden ir desde aquellas simples como ser películas o en envases hasta de ingeniería como ser en piezas de automóviles, tuberías de transporte de fluidos a presión o prótesis biomédicas.

El polietileno (PE) es químicamente el polímero más simple. Su estructura química se representa como $(CH_2)_n$, conteniendo una unidad básica compuesta por dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno que se repite numerosas veces para formar el polietileno. Cuando los carbonos en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno, se denomina polietileno ramificado (Figura 1.1); mientras que, cuando no existen ramificaciones se trata de un polietileno lineal (Figura 1.2).

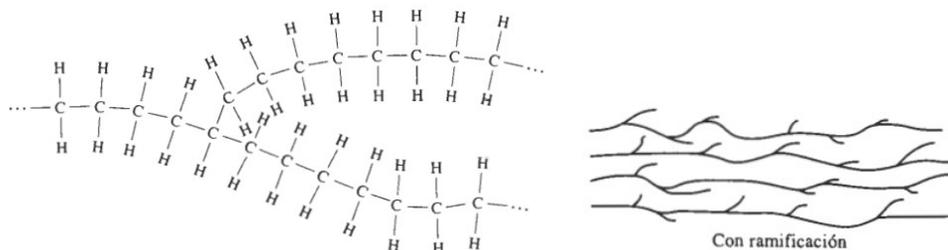


Figura 1.1 - Representaciones esquemáticas de polietileno ramificado

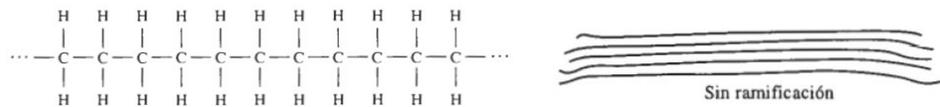


Figura 1.2 - Representaciones esquemáticas de polietileno lineal

Los polietilenos cristalizan parcialmente al ser enfriados por debajo de la temperatura de fusión, es decir, las cadenas se acercan y se alinean estrechamente a lo largo de distancias apreciables. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso.

La estructura del estado sólido de los polietilenos se caracteriza por contener regiones cristalinas dentro de la fase amorfa, como se observa en el esquema de la Figura 1.3. En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, y siempre está presente en la estructura, debido a que las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas impiden que cada segmento de una cadena quede incluido dentro de la zona cristalina. Las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica y las amorfas están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material.

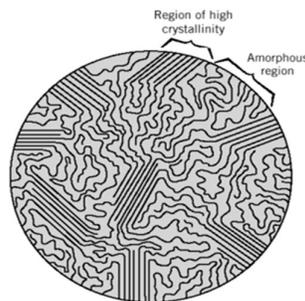


Figura 1.3 - Esquema de regiones cristalinas y amorfas

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas. En la Figura 1.4 se representa la ubicación de las cadenas de polietileno dentro de una celda de la estructura cristalina. La densidad sufre un incremento cuando

las cadenas, retorcidas y entrelazadas, se reorganizan en estructuras más ordenadas y compactas [Askeland y Fulay, 2010].

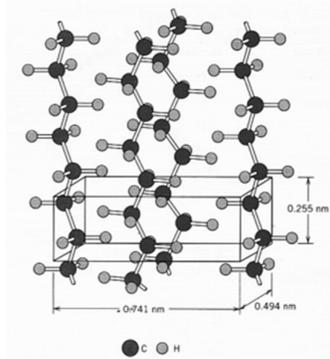


Figura 1.4 - Celda cristalina del polietileno

Las particularidades de la estructura molecular, por ejemplo el peso molecular y las ramificaciones, afectan a la estructura semicristalina de los polietilenos y determinan su densidad, la cual es utilizada como referencia para clasificar los distintos tipos de polietilenos. A continuación se presentan la clasificación según la densidad de los polietilenos con mayor participación en el mercado según la norma ASTM D 4976 - 04a:

Polietileno de alta densidad (HDPE): El HDPE está definido por una densidad mayor a $0,940 \text{ g/cm}^3$, tiene una estructura principalmente lineal, lo que genera fuertes fuerzas intermoleculares y buena resistencia a la tracción.

Polietileno de baja densidad (LDPE): El LDPE se define por un intervalo de densidad de $0,910$ a $0,925 \text{ g/cm}^3$, posee un alto grado de ramificaciones en la cadena polimérica, lo que dificulta el empaquetamiento de las cadenas en la estructura cristalina. Por lo tanto, las fuerzas de atracción intermoleculares son menos fuertes, teniendo menor resistencia a la tracción, mayor ductilidad y buenas propiedades de flujo en fundido.

Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE): El LLDPE se define por un intervalo de densidad de $0,910$ a $0,925 \text{ g/cm}^3$, es un polímero sustancialmente lineal con un número significativo de ramas cortas, comúnmente realizados por copolimerización de etileno con alfa-olefinas de cadena corta (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno). El

LLDPE tiene mayor resistencia a la tracción que el LDPE, exhibe mayor resistencia al impacto y a la perforación que el LDPE.

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos. En virtud de lo anterior, para los polímeros, solo es posible determinar un peso molecular promedio, de un peso estadístico relativo a todas las moléculas presentes en la muestra.

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia para definir su forma de procesamiento, por ejemplo, los polietilenos que poseen pesos moleculares entre 50 y 70 kg/mol se utilizan para producir pieza inyectadas, los de alrededor de 100 kg/mol para envases soplados y los que rondan los 200 kg/mol se utilizan para tuberías. Dentro de este último grupo de polietilenos aparece el *polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)*, que posee un peso molecular entre 1800 y 9200 kg/mol, se utiliza en una amplia gama de aplicaciones debido a su extraordinaria tenacidad, bajo desgaste y excelente resistencia química. Para los mayores valores de peso molecular promedio se dificulta su procesabilidad, debiéndose extruir en planchas y barras y conformando su forma final mediante procesos de mecanizado. El peso molecular alto hace que, a pesar de tratarse de moléculas lineales, el empaquetamiento de las cadenas en la estructura cristalina sea menos eficiente, como se evidencia por las densidades menores del UHMWPE (0,930-0,940 g/cm³) con respecto al HDPE [Wypych, 2012].

Una de las características que limitan la utilización de los polietilenos, es su relativamente baja temperatura de ablandamiento. Es conocido que es posible extender el rango de temperatura de uso y mejorar la estabilidad térmica del material, mediante la introducción de uniones químicas covalentes entre moléculas, fenómeno denominado entrecruzamiento molecular [Chodak, 1995; Peacock, 2001].

El proceso de entrecruzamiento induce un aumento del peso molecular del polímero, hasta alcanzar incluso la formación de una estructura tridimensional. Estos cambios moleculares generan modificaciones sustanciales en las propiedades físicas y mecánicas del material, pudiendo hasta cambiar la naturaleza del polímero de termoplástico a termoestable. Los polímeros termoplásticos se comportan de una manera plástica y dúctil,

al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. En cambio, los polímeros termoestables están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados [Askeland y Fulay, 2010].

A continuación se presentan en la Figura 1.5 y 1.6, esquemas de la estructura de un polietileno de baja densidad sin entrecruzar y entrecruzado respectivamente.

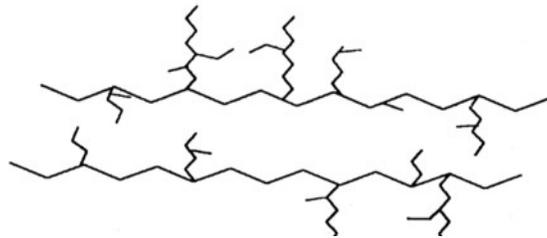


Figura 1.5 - Esquema de la estructura de un LDPE no entrecruzado

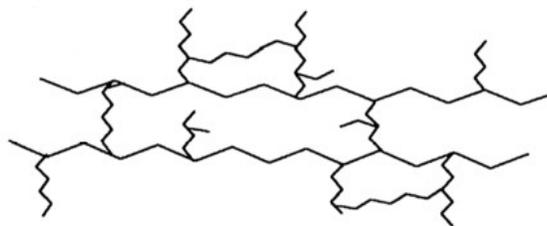


Figura 1.6 - Esquema de la estructura de un LDPE entrecruzado

Los métodos de modificación para generar el entrecruzamiento molecular pueden ser categorizados en función a si el proceso forma uniones covalentes directamente entre átomos de carbono adyacentes o si las cadenas se unen mediante un puente químico corto. En el primer caso, el proceso es mediante la formación de radicales, mientras que el segundo generalmente involucra hidrólisis o condensación de especies previamente injertadas en las cadenas de polietileno.

Dentro del entrecruzamiento por medio de la formación de radicales se encuentran los métodos de irradiación con alta energía ionizante y de entrecruzamiento por medio de peróxidos, que son los más utilizados industrialmente. En cambio, en el segundo grupo se encuentra por ejemplo, el entrecruzamiento por medio de silanos, con menor aplicación en el mercado.

Cuando una pieza de polietileno es sometida a la irradiación de alta energía ionizante, uno de los efectos generados es la rotura de enlaces carbono-hidrógeno, lo cual libera átomos de hidrógeno dejando macrorradicales reactivos que pueden participar en reacciones de combinación, ya sea para producir entrecruzamientos o escisión de moléculas. El átomo de hidrógeno libre puede difundir a través de la muestra para reaccionar con otro átomo de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno, reaccionar con un macrorradical para formar nuevamente el enlace carbono-hidrógeno, o difundir hacia la superficie. Se realiza en estado sólido, por lo que se lleva a cabo principalmente en regiones amorfas o en los límites de los cristales. A continuación se observa un esquema del proceso en la Figura 1.7.

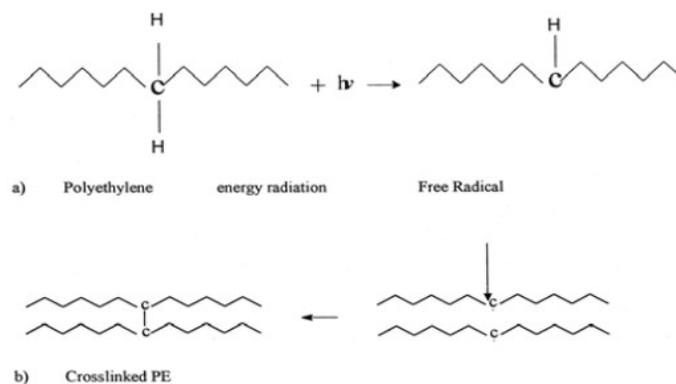


Figura 1.7 - Esquema de entrecruzamiento por radiación

Existen distintos tipos de radiación que pueden ser utilizadas para entrecruzar el polietileno, en general, la forma de la pieza influye en el tipo de radiación que conviene usarse. Los dos tipos más comunes de radiación utilizados son haces de electrones y rayos gamma. La distancia de penetración alcanzable con la energía de los electrones es baja, la densidad efectiva del haz de electrones disminuye rápidamente en función a la distancia

de penetración, lo cual puede resultar en un entrecruzamiento no uniforme para piezas de espesor considerable. El uso de electrones es efectivo entonces, cuando el espesor del polímero es menor a aproximadamente 0,5 mm, mientras que piezas de mayor espesor requieren radiación de mayor energía, como los rayos gamma. Estos métodos poseen la ventaja de llevarse a cabo rápidamente, ya que la reacción se completa en una fracción de segundo, pero sin embargo, requieren un alto costo de capital y son necesarias medidas de seguridad para proteger a los operadores de la radiación [Peacock, 2001].

El entrecruzamiento del polietileno por medio de silanos, es un proceso que involucra varias etapas, esquematizadas en la Figura 1.8: realización de injertos, mezclado, moldeado y curado. El primer paso en el proceso es el injerto de grupos silano en las cadenas de polietileno, lo cual es llevado a cabo mediante una reacción radicalaria. Luego, con el mezclado se logra convertir a los grupos silanos en reactivos, para poder formar los puentes siloxano que generarán el entrecruzamiento del polietileno [Peacock, 2001]. Durante el moldeado el material todavía se comporta como un termoplástico, hasta llegar a la etapa de curado, que se puede realizar en un medio acuoso, a temperatura ambiente, o a altas temperaturas, donde se obtiene el polietileno entrecruzado. Este método posee la importante ventaja de poder llevarse a cabo a temperatura ambiente y a bajo costo; sin embargo, el tiempo requerido es mucho mayor que en los otros métodos, y los puentes siloxano generados son más débiles que las uniones carbono-carbono, lo que genera un efecto en la resistencia final y en la estabilidad térmica a largo plazo del material [Tamboli, *et al*, 2004].

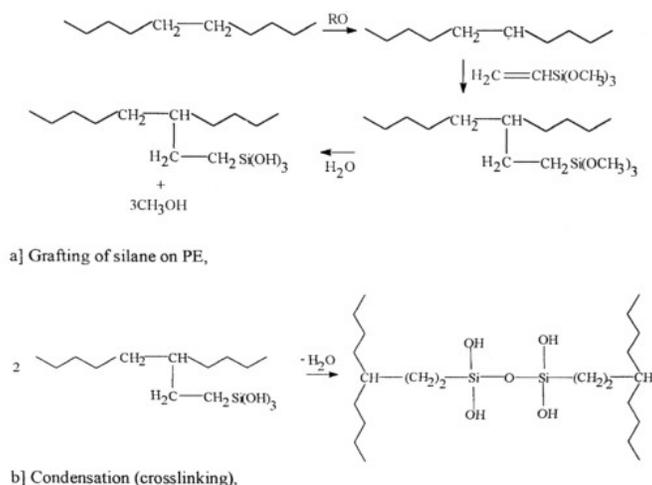


Figura 1.8 - Esquema de entrecruzamiento por medio de silanos

Por último, nos referiremos al entrecruzamiento químico mediante el uso de peróxidos, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.9. Los peróxidos son sustancias que presentan en su estructura un enlace covalente entre dos átomos de oxígeno, lo cual se representa como ROOR, siendo R un grupo orgánico genérico. El método por ataque de peróxidos aprovecha la fácil descomposición térmica del enlace RO-OR de un peróxido, para producir radicales libres RO•. Estos radicales atacan a la molécula del polímero sustrayendo hidrógeno y generando macrorradicales. Luego, los macrorradicales pueden dar origen a distintas reacciones químicas. Entre las más importantes se pueden mencionar las reacciones de combinación para producir entrecruzamientos químicos y las de escisión de moléculas, las primeras son las que prevalecen en el caso del PE.

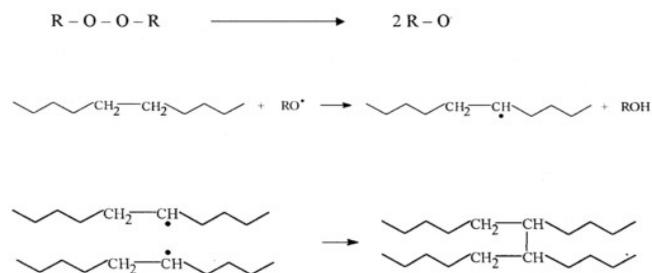


Figura 1.9 - Esquema de entrecruzamiento mediante peróxidos

La velocidad a la cual las moléculas de peróxido se descomponen, y por ende la velocidad de entrecruzamiento, es función de la estabilidad química y de la temperatura a la cual son sometidas. La velocidad de descomposición a una temperatura dada depende de la vida media del peróxido a esa temperatura (tiempo necesario para que haya reaccionado la mitad de su concentración inicial), por lo que la selección del peróxido a utilizar se realiza en general en función a la temperatura a la cual será procesado el polímero. En la Tabla 1.1 se presentan las vidas medias de los peróxidos más utilizados. El procedimiento consiste en homogeneizar y moldear la resina con el peróxido debajo de la temperatura de descomposición del peróxido, para luego aumentar la temperatura por un período de tiempo suficiente para que ocurra el entrecruzamiento.

Tabla 1.1 - Vidas medias aproximadas de los peróxidos más utilizados

Iniciador	Vida media a distintas temperaturas (min)			
	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Peróxido de dicumilo	38	4	0,65	-
Di-ter-butil peróxido	160	16	2,5	0,35
2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil-peroxi)hexano-3	205	25	3,2	0,5
2,5-dimetil-2,5-diterbutilperoxi-hexano (DBPH)	31,3	3,9	0,58	0,1

Es conocido que cuando se generan entrecruzamientos químicos, la masa molecular aumenta con la concentración de peróxido hasta que alcanza un valor infinitamente grande. A una concentración crítica de peróxido, denominado punto crítico de gel, el grado de entrecruzamiento es tal que se forma una red molecular, la cual es identificada como gel. Este fenómeno marca la transición entre el estado líquido al sólido. Antes del gel, las moléculas tienen masas moleculares finitas y el polímero puede fundirse y disolverse en solventes adecuados. Cuando el gel se forma, el material pierde la capacidad de fluir y una parte del mismo es insoluble. Luego del punto gel, una parte de las moléculas son incorporadas a la red molecular infinita mientras que las otras forman parte del material soluble (ver esquema de Figura 1.10). Si la concentración de peróxido se aumenta aún más por encima de la correspondiente al punto crítico, la fracción en peso del gel comienza a aumentar hasta convertirse en una gran proporción del total de la masa.



Figura 1.10 - Esquema de red molecular con algunas moléculas todavía formando parte del material soluble

Numerosos trabajos han sido publicados mostrando la evolución del contenido de gel en función a la concentración de peróxido incorporado a un polietileno, mostrando un comportamiento típico como el que se observa en la Figura 1.11, con un rápido incremento inicial para luego estabilizarse cerca del 100% a las mayores concentraciones de peróxido [Khonakdar, *et al*, 2003; De Boer y Pennings, 1982; Bremmer, *et al*, 1992; Kunert, 1981; Narkis, *et al*, 1987; Manley y Qayyum, 1971].

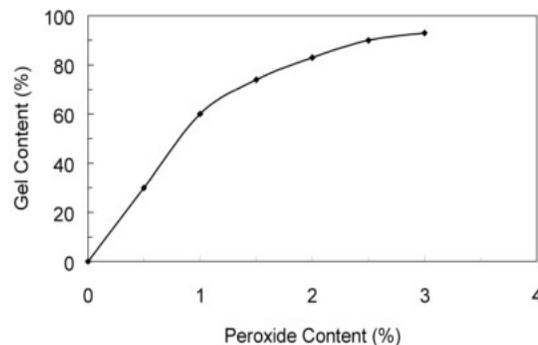


Figura 1.11 - Contenido de gel en función de la concentración de peróxido [Khonakdar, *et al*, 2003]

El método que utiliza peróxidos orgánicos tiene algunas ventajas respecto a los otros métodos, entre las más importantes se puede mencionar que es relativamente simple de implementar en los equipos usados habitualmente para procesar al material, no requiere de instalaciones especiales, puede llevarse a cabo durante las etapas de

procesamiento en estado fundido que genera una distribución homogénea de las uniones, es de muy bajo costo relativo y se reducen considerablemente las posibilidades que se produzca el fenómeno de envejecimiento químico [Chodak, 1995; Peacock, 2001; Lazar, *et al*, 1990].

Las propiedades del polietileno entrecruzado con peróxido quedan determinadas por el grado de modificación de la estructura molecular, es decir, el peso molecular promedio y la compleja estructura de ramificaciones generada debajo del punto de gel, mientras que para altas concentraciones de peróxido, las propiedades están determinadas por el balance entre gel y parte soluble, y las características de la red. La mejora de las propiedades como estabilidad dimensional, resistencia a solventes, envejecimiento, son discutidas en varios trabajos [Chokak, 1995; Shen y Dumbleton, 1974; Stachowiak y Batchelor, 2001; De Boer y Pennings, 1982; Narkis, *et al*, 1987; Khonakdar, *et al*, 2003; Pérez, *et al*, 2002; Pérez, *et al*, 2003].

Con respecto a las propiedades mecánicas, debido a las características del método de modificación, a medida que la densidad de entrecruzamientos aumenta, el grado de cristalinidad de la muestra y el espesor de sus cristales disminuyen [Mandelkern, 2002; Kunert, *et al*, 1981]. Por lo tanto, al disminuir estos parámetros, también lo hacen el módulo elástico y el esfuerzo de fluencia [Peacock, 2001]. Las propiedades de resistencia y elongación máxima a la tracción dependen, además del grado de modificación de la estructura, de las condiciones de procesamiento del material [Manley y Qayyum, 1971; Pérez, *et al*, 2003; Narkis, *et al*, 1987; Khonakdar, *et al*, 2003].

El método de entrecruzamiento con peróxidos se ha utilizado por más de 50 años, siendo el método más empleado para el entrecruzamiento de polietilenos y también el empleado en este trabajo para modificar el polietileno.

Los polímeros poseen una gran importancia dentro de los materiales de ingeniería, ya que resultan fundamentales para la fabricación de numerosos componentes de máquinas. Se utilizan, entre otras cosas, para la fabricación de cubiertas de vehículos y aviones, como amortiguadores de vibraciones, para mecanismos de freno y empaques de materiales. En muchas aplicaciones como elementos de máquinas o dispositivos de fricción, resulta de especial interés las interacciones moleculares de los polímeros con otros materiales, por ejemplo, los metales. Al encontrarse en contacto y funcionar en movimiento relativo, las propiedades de fricción y desgaste, resultan directamente relacionadas con la durabilidad

de estos componentes [Bartenev y Lavrentev, 2012]. Estas propiedades se conocen en conjunto como propiedades tribológicas, siendo la tribología la ciencia que se enfoca en el estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación de superficies en contacto con movimiento relativo entre sí.

En la actualidad, los polímeros han alcanzado una gran importancia en aplicaciones tribológicas, debido a que en ciertas funciones (ej, rodamientos, bujes, levas etc.) presentan algunas ventajas respecto a otros tipos de materiales. Algunas de estas son: la facilidad en la fabricación, reducida resistencia al movimiento o baja fricción, reducción de consumo energético y por sus características auto-lubricantes hacen innecesario la utilización de sustancias lubricantes y evitan algunas operaciones de mantenimiento. Los polímeros que se distinguen por poseer esas características pertenecen a las familias de las poliamidas, poliacetales y polietilenos.

Entre los distintos grados de polietilenos que existen en el mercado el que se destaca por su resistencia al desgaste es el polietileno con peso molecular ultra alto (UHMWPE) que se utiliza principalmente en aplicaciones médicas, ej: prótesis ortopédicas, y en partes de maquinarias y dispositivos donde no es posible la utilización de lubricantes, por ejemplo en la industria alimenticia y farmacéutica. El UHMWPE es objeto de numerosos estudios que tratan problemas asociados a la fricción, como resistencia al deslizamiento y daño por desgaste, y cómo reducir o controlar estas propiedades.

Una revisión de la literatura libre indica que solamente en los últimos tres años se pueden contabilizar más de 1000 trabajos científicos y tecnológicos dedicados específicamente al estudio de las propiedades tribológicas de UHMWPE de uso médico. Este esfuerzo intenso se debe al hecho que las consecuencias del desgaste que sufre el polímero en implantes médicos son mucho más importantes que en aplicaciones en dispositivos mecánicos. En este caso, el desgaste resulta en costos operativos más altos, sin embargo en aplicaciones biológicas como en prótesis, el desgaste del polímero daña al implante y además produce partículas que causan una gran cantidad de inconvenientes desde inflamación hasta debilitamiento del implante, lo cual requiere cirugía restauradora.

El análisis de parte de la información disponible revela que la resistencia al desgaste del UHMWPE puede ser mejorada significativamente si se modifica la estructura

molecular del polímero por entrecruzamiento, logrando en algunos casos disminuir el desgaste en hasta un orden de magnitud con respecto al material sin modificar [McKellop, *et al*, 1999; Lewis, 2001; del Grosso, 2006].

Lo anterior refleja como el método de modificación por entrecruzamiento del polietileno permite lograr cambios en las propiedades según el objetivo buscado. Por lo tanto, al igual que en el caso de UHMWPE, es posible pensar que el comportamiento en desgaste de otros grados de polietilenos comerciales pueda ser modificado y optimizado controlando distintos detalles estructurales, logrando ampliar su campo de aplicación todavía más. Sin embargo, unos pocos estudios muestran el efecto del entrecruzamiento con peróxido en relación a las propiedades de desgaste del polímero resultante.

Los estudios existentes sobre la respuesta tribológica de polietilenos estándar entrecruzados con peróxidos muestran resultados contradictorios. Rose y colaboradores encontraron que la resistencia al desgaste de un polietileno de alta densidad (HDPE) puede ser mejorada en un orden de magnitud mediante la incorporación de entrecruzamientos cuando se desarrolla un ensayo del tipo ball-on-flat, siendo el polímero la superficie plana del ensayo [Rose, *et al*, 1982]. Desafortunadamente, el procedimiento de entrecruzamiento utilizado para modificar el polímero y los parámetros que caracterizan la estructura del material no fueron dados en el informe. Por otro lado, Kampouris y Andreopoulos reportaron que la resistencia al desgaste del polietileno entrecruzado con peróxido y deslizando en contacto con papel abrasivo, disminuye con el contenido de gel, mientras que se ve reforzada por la cristalinidad. Ellos obtienen que la resistencia al desgaste de un HDPE con un contenido de gel de alrededor del 70% de la masa total resulta la mitad que la resistencia del polietileno sin modificar [Kampouris y Andreopoulos, 1989].

Los pocos estudios existentes sobre la influencia del entrecruzamiento sobre la resistencia al desgaste del polietileno modificado con peróxido proveen información valiosa, pero resulta necesario realizar estudios adicionales en el tema debido a que los resultados muestran cierta contradicción. Además, en la mayoría de los estudios realizados no se indican en suficiente detalle las características moleculares y morfológicas del material objeto de estudio, que llevan a una falta de comprensión sobre la manera que esos factores afectan la resistencia al desgaste de estos polímeros.

1.2 Objetivos y Estructura

De acuerdo con lo expuesto, el **objetivo general** de la tesis es aportar al conocimiento sobre el comportamiento en desgaste por abrasión de polietilenos entrecruzados con peróxido orgánico, realizando un estudio sistemático orientado a establecer la relación entre la estructura molecular y morfología del material, respecto de sus propiedades tribológicas.

El **propósito específico** es evaluar la respuesta a la fricción y al desgaste por abrasión de dos cuerpos, que resulta del contacto directo de polietilenos, con distintos niveles de cristalinidad, con acero altamente rugoso. Para esto se generaron materiales con diversas estructuras moleculares y semicristalinas, obtenidas por ataque químico con un peróxido orgánico, y se evaluaron sus propiedades tribológicas mediante ensayos de desgaste normalizados.

En el próximo capítulo se presentan conceptos básicos de tribología, y especialmente, información acerca del desgaste de polímeros. El capítulo 3 se dedica a la presentación y explicación de los métodos experimentales utilizados para la modificación, caracterización química y molecular, y para la evaluación de las propiedades mecánicas y tribológicas de los materiales estudiados.

En los capítulos 4 y 5, se presentan y se analizan los resultados obtenidos correspondientes a un polietileno de alta densidad y a otro de muy baja densidad, respectivamente. Lo anterior incluye la caracterización de los materiales modificados, los resultados de algunas propiedades mecánicas como microdureza y de comportamiento a la tracción y las propiedades tribológicas. El análisis de las propiedades tribológicas se basa en los datos resultantes de ensayos de desgaste del tipo block-on-ring, a una temperatura fija, pero variando las condiciones de carga y velocidad. Se presenta la velocidad de desgaste, el coeficiente de fricción y un análisis de las superficies de desgaste por microscopía electrónica.

Finalmente, el último capítulo, plantea las conclusiones generales obtenidas a partir de los resultados experimentales y se sugieren posibles líneas de investigación para trabajos futuros.

1.3 Referencias bibliográficas

- Askeland, D. E., Fulay, P. P. (2010). Fundamentos de ingeniería y ciencia de materiales. (2a ed.) Méjico, Cengage Learning.
- Bartenev G.M., Lavrentev V.V., Friction and Wear of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 2012.
- Bremner, T., Rudin, A., Haridoss, S. Effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low density polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 32 (1992) 939–943. doi:10.1002/pen.760321405.
- Chodak, I. Properties of crosslinked polyolefin-based materials, *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 1165–1199. doi:10.1016/0079-6700(95)98859-N]
- De Boer J., Pennings A.J., Crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene in the melt by means of 2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butyldioxy)-3-hexyne: 2.* Crystallization behaviour and mechanical properties, *Polymer*. 23 (1982) 1944–1952. doi:10.1016/0032-3861(82)90222-1.
- del Grosso M. F., Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera, Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Argentina, 2006.
- EICHEM (Egyptian Petrochemicals Holding Company). Enppi (Engineering for the petroleum and process industries). Polyethylene production technologies (2013).
- Kampouris E.M., Andreopoulos A.G., The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties, *Eur. Polym. J.* 25 (1989) 321–324. doi:10.1016/0014-3057(89)90240-1.
- Khonakdar H.A., Morshedjian J., Wagenknecht U., Jafari S.H., An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer*. 44 (2003) 4301–4309. doi:10.1016/S0032-3861(03)00363-X.
- Kunert K.A., Soszyfiska H., Pislewski N., Structural investigation of chemically crosslinked low density polyethylene, *Polymer* 22 (1981) 1355–1360. doi:10.1016/0032-3861(81)90237-8.
- Lazar M., Rado R., Rychly J., Crosslinking of Polyolefins, *Adv. Polym. Sci.* 95 (1990) 149–197. doi:10.1007/3-540-52159-3_8.

- Lewis, G. Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Biomaterials*, 22 (2001) 371–401. [http://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00195-2](http://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00195-2)
- Mandelkern L., *Crystallization of polymer*, Cambridge University Press, 2002.
- Manley, T. R., Qayyum, M. M. The effects of varying peroxide concentration in crosslinked linear polyethylene. *Polymer* 12.3 (1971) 176-188. doi: 10.1016/0032-3861(71)90043-7.
- McKellop, H., Shen, F. W., Lu, B., Campbell, P., & Salovey, R.. Development of an extremely wear-resistant ultra high molecular weight polyethylene for total hip replacements. *Journal of Orthopaedic Research*, 17 (1999) 157–167. <http://doi.org/10.1002/jor.1100170203>
- Narkis M., Raiter I., Shkolnik S., Eyerer P., Siegmanna A., Structure and tensile behavior of irradiation and peroxide-crosslinked polyethylenes, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 26 (1987) 37–58. doi:10.1080/00222348708248057.
- A.J. Peacock, *The Chemistry of Polyethylene*, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 41 (2001) 285–323. doi:10.1081/MC-100107860.
- Pérez C.J., Cassano G.A., Vallés E.M., Failla M.D., Quinzani L.M., Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide, *Polymer*, 43 (2002) 2711–2720. doi:10.1016/S0032-3861(02)00076-9.
- Perez C.J., Cassano G.A., Vallés E.M., Quinzani L.M., Failla M.D., Tensile mechanical behavior of linear high-density polyethylenes modified with organic peroxide, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1624–1633. doi:10.1002/pen.10136.
- Shen C., Dumbleton J.H., The friction and wear behavior of irradiated very high molecular weight polyethylene, *Wear*. 30 (1974) 349–364. doi:10.1016/0043-1648(74)90149-5.
- Rose R.M., Cimino W.R., Ellis E., Crugnola A. N., Exploratory investigations on the structure dependence of the wear resistance of polyethylene, *Wear*. 77 (1982) 89–104. doi:10.1016/0043-1648(82)90048-5.
- Stachowiak G. W., Batchelor A. W., *Engineering Tribology* (2nd edn.), Butterworth Heinemann, Boston, 2001.
- Tamboli S.M., Mhaske S.T., Kale D.D., Crosslinked polyethylene, *Indian J. Chem. Technol.* 11 (2004) 853–864.

- Wypych G., Handbook of Polymers, Chemtec Publishing, Toronto, 2012.

Capítulo 2

Conceptos de desgaste

En este capítulo se presentan y describen los principales conceptos de desgaste y en particular, los mecanismos de desgaste que se presentan con mayor frecuencia en los materiales poliméricos, con la intención de que sea de utilidad para lograr una total comprensión del trabajo de tesis.

2.1 Introducción

La tribología puede definirse como la ciencia y la tecnología del desgaste, la fricción y la lubricación de superficies en contacto con movimiento relativo. Es una rama de la ciencia que recibió un enorme impulso en 1967 a partir de un informe de un comité de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico. En este documento se mencionó por primera vez la palabra tribología, que deriva del término griego "tribos", que significa frotamiento o deslizamiento [Stachowiak y Batchelor, 2014].

El desgaste es el daño a una superficie como resultado del movimiento relativo con respecto a otra sustancia [Bayer, 1994]. El término “daño” implica generalmente la pérdida de material, pero también involucra la ganancia de masa de un cuerpo, la formación de redes de fisuras, así como el cambio geométrico o dimensional de una parte, como resultado de deformación plástica. El desgaste se considera como resultado del movimiento de una superficie con respecto a una sustancia y no con respecto a otro cuerpo, por lo que su definición no se limita a la interacción entre cuerpos sólidos, sino que se piensa al desgaste en términos de todo cambio que afecte el desempeño de una pieza o parte de una máquina con respecto de su condición de diseño debido a algún tipo de interacción con un cuerpo o fluido.

En algunos casos el desgaste es indeseado, debido a que, por ejemplo, aumenta los juegos entre componentes en movimiento relativo, provoca una pérdida de precisión, vibración, y mayor carga mecánica requerida para el sistema. La pérdida de relativamente poco material, debido al desgaste, puede ser suficiente para generar la falla completa de máquinas complejas. Sin embargo, a veces el desgaste es buscado, como en procesos de pulido, donde se remueve material de una forma controlada, o en el proceso de asentamiento (denominado “running-in”) de algunos equipos [Hutchings, 1992].

La fricción, por otra parte, es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro. Los cuerpos en cuestión pueden ser un gas y un sólido (fricción aerodinámica), o un líquido y un sólido (fricción líquida), o dos sólidos (fricción sólida), o también puede ser debida

al proceso de disipación de energía interna dentro de un cuerpo (fricción interna). Específicamente la tribología se enfoca al análisis de la fricción sólida que se define como la resistencia al movimiento durante el deslizamiento o rodamiento que experimenta un cuerpo sólido al moverse sobre otro con el cual está en contacto. Ésta se encuentra relacionada a dos de los desarrollos más significativos de la historia de la humanidad: el uso del calor proveniente de la fricción para encender fuego, y el descubrimiento de que la fricción por rodadura es mucho menor que la fricción por deslizamiento.

La fricción sólida juega un rol importante en un número significativo de nuestras actividades diarias y en la mayoría de los procesos industriales. Está presente en el comienzo del movimiento de un cuerpo, en el cambio de su dirección, y también en su detención. Sin fricción, por ejemplo, no nos podríamos mover ni alzar objetos.

La fuerza involucrada en la fricción actúa paralela al contacto superficial y en dirección opuesta a la que causa el movimiento. La magnitud de la fuerza de fricción se describe en términos de un coeficiente de fricción “ μ ” o “COF”, que es el cociente entre la fuerza de fricción ($F_{\text{fricción}}$) y la fuerza que presiona dos cuerpos entre sí y que se ejerce perpendicularmente a las superficies en contacto (N) (ver Figura 2.1).

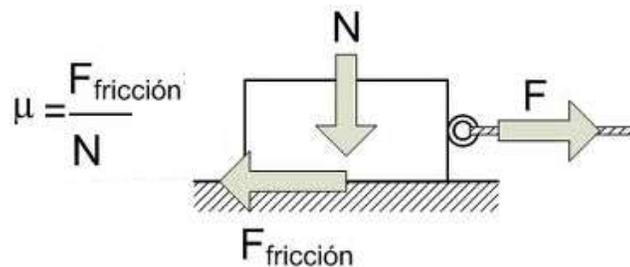


Figura 2.1 - Esquema del coeficiente de fricción (COF)

Existen dos tipos principales de fricción: fricción estática y fricción dinámica, que dan lugar a dos tipos de COF, el COF estático, que considera la fuerza de fricción que se resiste al inicio del movimiento relativo macroscópico, y el COF dinámico, que tiene en cuenta la fuerza de fricción resistente una vez iniciado el movimiento. La norma ASTM G115 establece una guía para medir y reportar los coeficientes de fricción, y además de las definiciones básicas mencionadas anteriormente, también incorpora una definición del comportamiento denominado "stick-slip". Este es un proceso cíclico dinámico en el cual

dos superficies en contacto oscilan entre una etapa de pegado (stick) y otra de deslizamiento (slip). Partiendo de dos superficies en reposo, si se aplica una fuerza que produzca el movimiento constante de una de ellas, la otra superficie seguirá el mismo movimiento, hasta que la fuerza tangencial entre ellas supere a la fuerza de fricción estática (etapa de pegado), dando como resultado un movimiento relativo entre las superficies dominado por la fuerza de fricción dinámica (etapa de deslizamiento). Cuando esto ocurre, uno de los componentes se separa, acelerando rápidamente hasta alcanzar la velocidad del otro componente, al cual se le está aplicando la carga, quedando nuevamente sin movimiento relativo entre los dos, hasta que se vuelva a superar la fuerza de fricción estática, generándose un nuevo ciclo de stick-slip. En la Figura 2.2 se muestran dos curvas de fuerza de fricción versus tiempo, en el primer gráfico se observa una primera etapa de fricción estática y luego deslizamiento, sin presentar evidencia de stick-slip. Mientras que en el segundo gráfico el comportamiento de la curva es el típico del fenómeno de stick-slip descrito anteriormente.

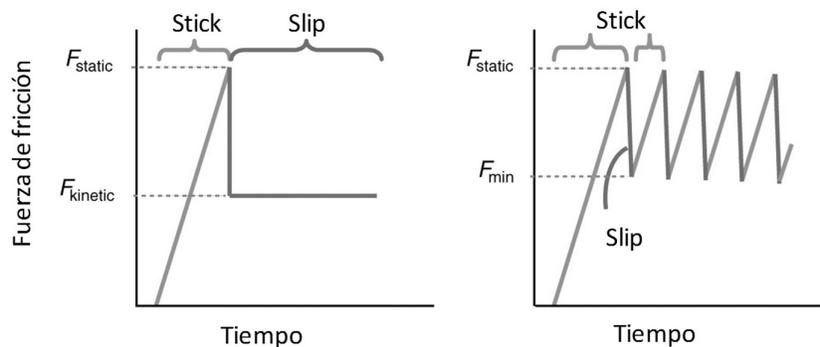


Figura 2.2 - Ejemplos de curvas de fricción, a) no presenta Stick-Slip; b) presenta Stick-Slip [Patek y Baio, 2007]

Según lo indicado en la norma ASTM G115, si se observa el comportamiento de stick-slip, el COF resulta con tanta variación que es común en la práctica simplemente reportar que hubo comportamiento stick-slip para el resultado del ensayo, en lugar de un resultado numérico. Los tribosistemas que muestran este fenómeno suelen producir vibración o ruido, y comúnmente ocurre cuando los materiales son considerablemente elásticos.

Los coeficientes de fricción han sido utilizados por distintos motivos, entre otros, para ayudar en el diseño de máquinas, mejorar la seguridad de dispositivos y de procesos industriales. Mientras que los COF son relativamente fáciles de determinar experimentalmente, los orígenes fundamentales de la resistencia al deslizamiento no se encuentran del todo esclarecidos, debido a la cantidad de factores potenciales que influyen en la fricción en distintas situaciones físicas. Las tablas que proporcionan valores de COF son útiles siempre que las condiciones usadas para obtenerlos estén claramente especificadas. Los COF estáticos y dinámicos detallados en tablas, no deberían ser aplicados a situaciones muy diferentes de aquellas utilizadas para obtenerlos. Además, las características del comportamiento de la fuerza de fricción, como transiciones o períodos estables de la misma, pueden resultar de mayor importancia que el valor promedio del COF para el diseño y optimización de maquinarias [Blau, 2001]. Esto se debe a que es posible que dos materiales que tienen el mismo valor de COF exhiban diferentes velocidades de desgaste. Esto se debe a que la energía mecánica involucrada en el contacto friccionante no se consume completamente en eliminar material sino que parte es almacenada y/o disipada de otra forma [Blau, 2001]. Por ejemplo, la energía mecánica proveniente del deslizamiento puede convertirse en calor, vibración (por ej. sonido), deformación del material, o creación de nuevas superficies (mediante fractura). Igualmente, la energía puede ser almacenada como energía asociada a defectos microestructurales.

La fricción y sus efectos asociados como el desgaste, no son propiedades de los materiales ya que resultan de una respuesta integral del tribosistema en el que otras variables se encuentran involucradas además de las propiedades intrínsecas de los materiales, por ejemplo, la textura superficial, medio ambiente y grado de contaminación de la superficie, entre otras. La fricción es la principal causa de disipación de energía y del desgaste que causa pérdida de material y disminución del desempeño mecánico, por lo que cualquier reducción en fricción y desgaste puede resultar en importantes ahorros a nivel industrial [Stachowiak y Batchelor, 2014]. Una forma de reducir la fricción, y también el desgaste, es lubricando las superficies de alguna manera, por lo que el estudio de la lubricación se encuentra muy relacionado con los fenómenos de fricción y desgaste. Más aún, aunque no se incorpore un lubricante artificial al sistema, los componentes de la atmósfera circundante (por ejemplo, oxígeno o agua) pueden llegar a afectar la interacción entre las superficies [Hutchings, 1992].

2.2 Parámetros tribológicos

El estudio de los fenómenos de fricción y desgaste de los tribosistemas requiere una atención especial debido a que deben tenerse en consideración numerosas características, parámetros y factores. Esto es a causa de que la fricción y el desgaste no son propiedades intrínsecas de los materiales, si no que están relacionados con todo el sistema de componentes con los que interactúan.

En los ensayos de laboratorio diseñados para estudiar la fricción y desgaste, la resistencia contra el movimiento (fricción) o la resistencia contra daños en la superficie (desgaste) de un par de materiales, o una combinación de material / lubricante / material en un determinado ambiente, quedan determinados por tres grupos de parámetros tribológicos, los cuales se describen a continuación y se indican en la Figura 2.3. Están los parámetros estructurales, que caracterizan a los componentes involucrados en el proceso de fricción y desgaste (materiales en contacto, lubricante, y el medio ambiente) y su integridad física, química, y propiedades. En general se encuentran involucrados cuatro tribocomponentes: Tribo Elemento (1), Tribo Elemento (2), Elemento interfacial (3), por ejemplo, acabado superficial, lubricante o partículas de polvo, y Medio ambiente (4), por ejemplo, aire o atmósfera corrosiva. Por otro lado se debe considerar otros parámetros como ser los operacionales, (la carga normal, cinemática, condiciones de temperatura y la duración del ensayo), y los de interacción, dados por los modos de contacto y de lubricación.

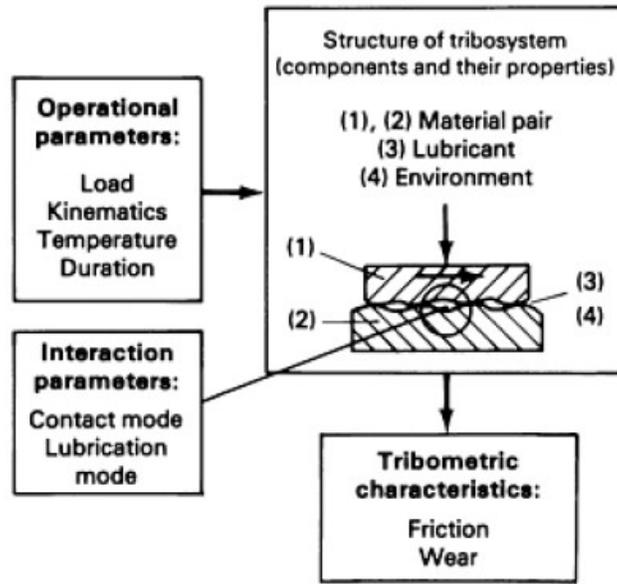


Figura 2.3 - Parámetros tribológicos [Blau, 1995]

2.3 Características de las superficies

Un factor importante a tener en cuenta en estudios tribológicos es las características superficiales de los materiales que componen el tribosistema, por lo que resulta necesario conocerlas en detalle.

Una vista microscópica de la superficie de una pieza o cuerpo sólido revela sus irregularidades e imperfecciones. Los rasgos que pueden presentar las superficies se ilustran en el esquema de la Figura 2.4. El exterior del cuerpo es una superficie cuya topografía es todo menos lisa y recta, pudiendo presentar ondulaciones y defectos que se generan en los procesos de transformación a los que se somete el sólido.

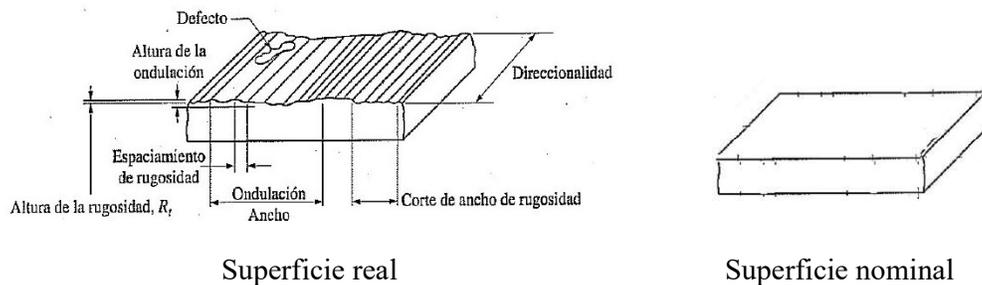


Figura 2.4 - Esquema de superficie real y superficie nominal

La textura comprende las irregularidades geométricas de la superficie que son las desviaciones repetitivas o aleatorias de la superficie nominal de un objeto; la definen cuatro características: rugosidad, ondulación, orientación y defectos o fallas.

La rugosidad se refiere a las desviaciones pequeñas, espaciadas finamente, de la superficie nominal y que están determinadas por las características del material y el proceso que forma la superficie, ver representación gráfica en Figura 2.5.

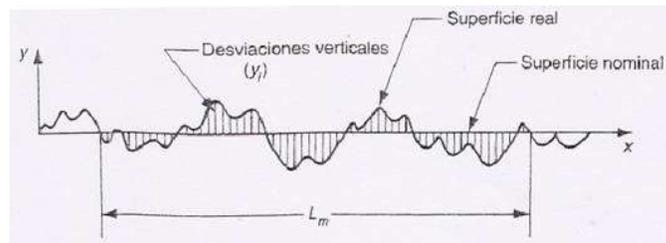


Figura 2.5 - Rugosidad

La ondulación se define como las desviaciones de espaciamiento mucho mayor. La rugosidad está sobre impuesta a la ondulación.

La otra característica de la superficie denominada orientación o direccional, es la dirección predominante o patrón de la textura de la superficie, está determinada por el método de manufactura utilizado para crear a la superficie por lo general a partir de la acción de una herramienta de corte. Por otra parte, los defectos son irregularidades que ocurren en forma ocasional en la superficie; incluyen: grietas, ralladuras, inclusiones y otros defectos similares.

La rugosidad de una superficie es una característica mensurable, y dentro de los distintos parámetros propuestos para su cuantificación se encuentra la rugosidad media aritmética o R_a que es el más utilizado. Este parámetro se define como la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones verticales a partir de una línea de referencia dada por la superficie nominal, en una longitud especificada de la superficie (Figura 2.6). Si $y = f(x)$ es el perfil medido desde la línea media de referencia nominal (m), y l es la longitud del perfil que se evalúa, R_a se define como:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx$$

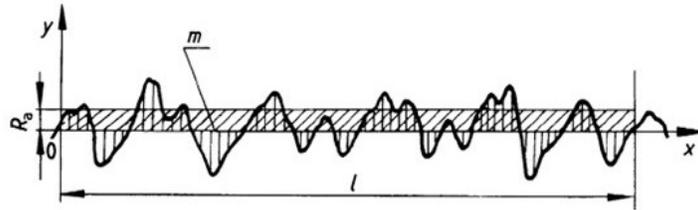


Figura 2.6 - Determinación de R_a [Mainsah, *et al*, 2001]

Teniendo en consideración lo descrito anteriormente, se puede concluir que si dos materiales sólidos están en contacto entre sí, algunas regiones de su superficie estarán más cercanas y otras más alejadas. Asumiendo que algunos átomos van a interactuar con átomos correspondientes a la otra superficie y que estas fuerzas de unión son de muy corto alcance (del orden de magnitud de solamente algunos Angstroms), que es aproximadamente el tamaño promedio de un átomo, es posible referir que en estas regiones el contacto es átomo/átomo. Estas interacciones son denominadas “uniones”, y la suma de las áreas de todas las uniones constituye el “*área real de contacto*” (A_r). El área total interfacial, está compuesta por el área real de contacto y las demás regiones en donde aparentemente hay contacto (pero no lo hay), y es referida como “*área aparente de contacto*” (A_a). Durante el deslizamiento, a medida que las crestas superficiales se deforman plásticamente, el área real tiende al área aparente [Rabinowicz, 1995]. Un esquema donde se representan las áreas real y aparente de contacto se observa en la Figura 2.7.

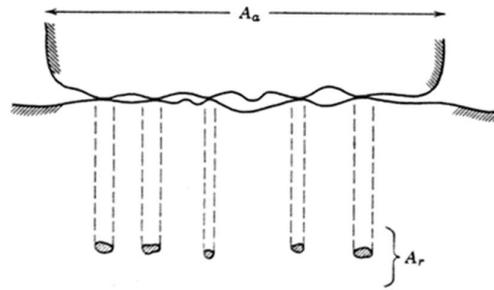


Figura 2.7 - Esquema de una interfaz, donde se observa el área real y el área aparente de contacto [Rabinowicz, 1995]

2.4 Configuraciones para ensayos tribológicos

Diferentes configuraciones de ensayo se han diseñado para conocer la respuesta tribológica de un sistema bajo la acción de un cierto tipo de movimiento, tal como deslizamiento o rodadura. En la Figura 2.8 se pueden observar algunos esquemas donde se representan ejemplos de tribosistemas y las configuraciones de ensayo propuestas.

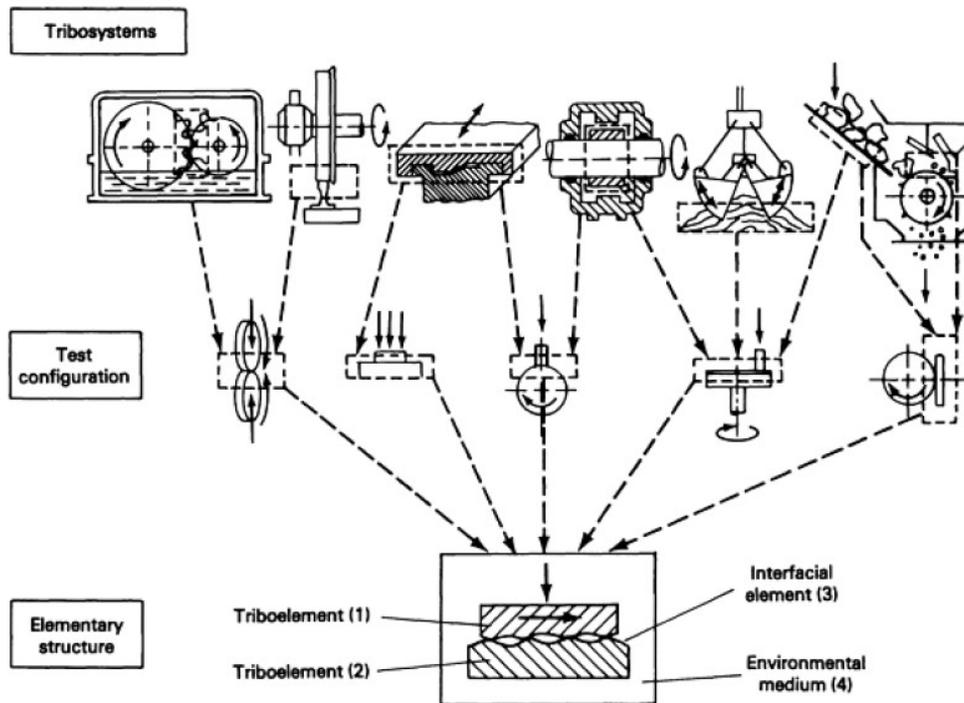


Figura 2.8 - Ejemplos de tribosistemas y las configuraciones de ensayos que los representan [Blau, 1995]

En la parte media de la Figura 2.8 se representan algunas configuraciones de ensayos que son comúnmente utilizadas para realizar ensayos de fricción y/o desgaste. Por ejemplo en el primer caso, se trata de la configuración anillo sobre anillo, donde un anillo rueda sobre otro, con cierta carga aplicada, y puede darse que tengan movimiento de rotación los dos anillos o uno solo. En la segunda imagen, un bloque al que se le aplica una carga normal desliza sobre otro. El tercer esquema representa el ensayo “pin-on-ring”, donde un pin con cierta carga aplicada, se ubica sobre la superficie curva de un anillo rotatorio. El ensayo que continúa es similar, con la diferencia de que en este caso el pin apoya sobre la superficie plana de un disco que gira (“pin-on-disc”). Por último, se puede observar la configuración denominada block-on-ring, en la que un bloque con carga normal aplicada se apoya sobre la superficie curva de un anillo con movimiento giratorio. En general, en cada uno de los ensayos de desgaste se decide el material de cada una de las partes en contacto y por lo tanto, las superficies de interés para el análisis del comportamiento tribológico.

2.5 Mediciones de desgaste

La intensidad del daño por desgaste se puede determinar de distintas maneras, como ejemplo la Figura 2.9 muestra las distintas maneras de determinar el daño para un tribosistema formado por dos cilindros con sus caras en contacto deslizante. Así, una forma de evaluar el desgaste es determinando cambios de longitud de los triboelementos, es decir, los cambios en una dirección perpendicular a las área de contacto entre las geometrías que interactúan. Otra manera es determinando cambios en las secciones transversales de los triboelementos que resultan perpendiculares a su área de contacto común; y otra es determinando la pérdida de masa del material o las variaciones volumétricas tridimensionales de regiones geométricas de los triboelementos adyacentes a su área de contacto común. La pérdida de masa y el volumen de material desgastado se relacionan a través de la densidad o gravedad específica de los materiales.

La velocidad de desgaste reportada de los ensayos es obtenida en general, de relacionar alguno de los tipos de mediciones de desgaste descritos con respecto a la distancia de deslizamiento, y a veces también normalizada por la carga normal aplicada.

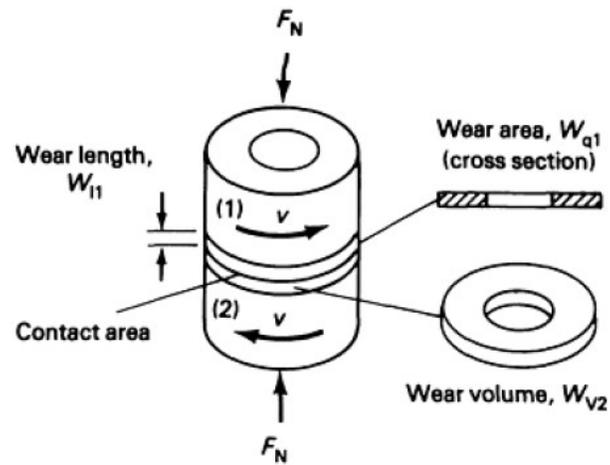


Figura 2.9 - Mediciones de desgaste para un tribosistema consistente en dos cilindros deslizantes [Blau, 1995]

2.6 Comportamiento de desgaste

Durante el desgaste de un sistema en función del tiempo o de la distancia de deslizamiento se pueden distinguir tres etapas: auto acomodación o “running-in”; desgaste estable; y desgaste autoacelerado.

A continuación se describen cada una de las etapas y se presenta un gráfico indicativo en la Figura 2.10.

Running-in: proceso en el cual los componentes de las máquinas alcanzan compatibilidad topográfica, friccional y de conformidad de contacto durante la etapa inicial de uso. El área real de contacto tiende a aumentar, reduciendo la tensión de contacto. En la Figura 2.10 se observa cómo la velocidad con la que aumenta la pérdida de volumen va disminuyendo en este período.

Desgaste estable: etapa de desgaste estacionario, donde la velocidad de desgaste es constante en todo el período.

Desgaste autoacelerado: etapa final de daño catastrófico, aumento significativo de la velocidad de desgaste previo a la falla.



Figura 2.10 - Comportamiento de desgaste

2.7 Mecanismos de desgaste

Los numerosos estudios tribológicos realizados han reconocido que los fenómenos de desgaste pueden ser explicados en términos de distintos mecanismos. A continuación se describen algunos de ellos:

Desgaste por adhesión: es el resultado del movimiento relativo de deslizamiento entre dos superficies, bajo carga normal de contacto sin lubricación o con lubricación marginal. Se forman puntos de unión entre asperezas superficiales en contacto, y el desgaste ocurre cuando las superficies se separan, provocando una transferencia de material de una superficie a la otra. (Ver Figura 2.11)

La adhesión está presente en muchas situaciones, dependiendo de la solubilidad mutua de los materiales en contacto, pero es más importante en casos donde las superficies que deslizan no son muy rugosas y la diferencia entre la dureza de ambos es muy pequeña.

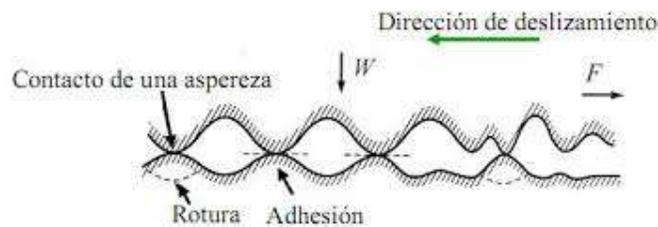


Figura 2.11 - Esquema de desgaste adhesivo

Desgaste por abrasión: El desgaste abrasivo es generado por asperezas duras de la contraparte y/o partículas sólidas que se mueven entre las dos superficies, lo que se conoce como abrasión de dos o tres cuerpos respectivamente (ver Figuras 2.12 y 2.13). Este modo de desgaste ocurre cuando la rugosidad es el parámetro distintivo del contacto.

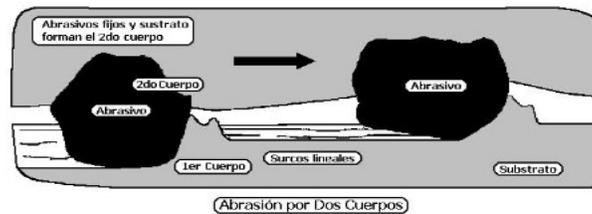


Figura 2.12 - Esquema de abrasión por dos cuerpos [Stachowiak y Batchelor, 2014]



Figura 2.13 - Esquema de abrasión por tres cuerpos [Stachowiak y Batchelor, 2014]

Desgaste oxidativo: es causado cuando el ambiente interactúa químicamente con las superficies deslizantes, generando el crecimiento de un óxido que se desgasta y luego se vuelve a generar a medida que se produce el movimiento por sucesivas pasadas.

Desgaste por fatiga de contacto: se produce cuando la superficie experimenta ciclos de tensión que generan fisuras superficiales o subsuperficiales que se propagan y se interceptan entre ellas y la superficie, generando partículas libres. Este modo de desgaste puede darse por deslizamiento, por rodadura o por impacto repetido.

Los mecanismos de desgaste que siguen son combinaciones de los anteriores, pero que también son relevantes en el estudio de la tribología.

Desgaste erosivo: es la pérdida progresiva de material de una superficie sólida por el impacto de un fluido o de partículas sólidas. Depende fundamentalmente de la velocidad, el ángulo de impacto, la forma, el tamaño, la dureza y cantidad de partículas o gotas, y de las propiedades del material erosionado. (Ver Figura 2.14)



Figura 2.14 - Esquema de desgaste erosivo [Fitch y Troyer, 2004]

Desgaste por impacto: es el daño de una superficie sólida expuesta a contacto dinámico repetitivo con otro cuerpo. Este mecanismo depende de las propiedades mecánicas, topografía y coeficiente de fricción de los materiales en contacto y del nivel de cargas aplicadas.

Desgaste por fretting: es causado por el desplazamiento oscilatorio (vibración tangencial o radial) de pequeña amplitud (1-100 μm) entre superficies en contacto. Este mecanismo no genera desprendimiento de partículas, sólo deformación plástica.

2.8 Principales características del comportamiento tribológico de polímeros

El estado de conocimiento general del comportamiento en desgaste de polímeros resulta en que el material experimenta un período inicial donde el desgaste aumenta rápidamente, el cual es seguido por un régimen estable de crecimiento del desgaste, en el que la velocidad de desgaste se puede considerar constante. Desde el punto de vista práctico, en ésta última etapa es que se trata de encontrar coeficientes de desgaste valiosos.

Algunos polímeros, al deslizar contra superficies duras, por ejemplo metales, transfieren una capa detectable sobre su contraparte. La formación y el comportamiento de estas capas de material transferido son factores importantes en el desempeño friccionante y en el desgaste de polímeros. Si la película de polímero se forma sobre la contraparte en las etapas iniciales del deslizamiento, y queda firmemente adherida a ella, la pérdida de masa

del polímero resulta baja luego de las primeras pasadas en situación de deslizamiento reiterado, y además el coeficiente de fricción tiende a bajar. Pero si durante el deslizamiento, partículas del polímero son arrancadas del material y no quedan adheridas a la contraparte estas se pierden dando lugar a desgaste [Hutchings, 1992].

Otro de los factores relevantes a considerar es el efecto de la temperatura en la región de contacto, se supone que la generación de calor proviene de la deformación del material en los puntos reales de contacto y/o de la formación y rotura de uniones adhesivas [Myshkin, *et al*, 2005].

Un factor adicional que juega un importante rol en la fricción de los polímeros es que muestran comportamientos denominados viscoelásticos, que significa que el esfuerzo o las tensiones resistidas dependen de la deformación y de la velocidad de deformación. Desde el punto de vista mecánico parecen comportarse como sólidos elástico a velocidad de deformación alta, o como líquidos viscosos a bajas velocidades de deformación.

2.8.1 Principales mecanismos de desgaste de polímeros

Los mecanismos de desgaste que operan principalmente en polímeros suelen ser clasificados en adhesión, abrasión y fatiga [Sinha y Briscoe, 2009]. Sin embargo, se han propuesto otras formas de clasificación que involucran una combinación de los mecanismos propuestos. Por ejemplo, Briscoe sugiere dividir los procesos de desgaste en dos tipos, desgaste interfacial y desgaste cohesivo de acuerdo a que esté involucrado el material cerca de la superficie o más alejado de la misma, respectivamente [Briscoe, 1981]. En la Figura 2.15 se muestra un esquema donde se representan las zonas interfacial y cohesiva de un material. Lo que se considera como desgaste cohesivo incluye mecanismos que involucran al material en un volumen considerable tomado desde la superficie, estos serían los mecanismos de abrasión y fatiga. El desgaste interfacial incluye procesos que involucran la disipación de energía de fricción en regiones superficiales, que concuerdan con el desgaste adhesivo [Briscoe, 1981].

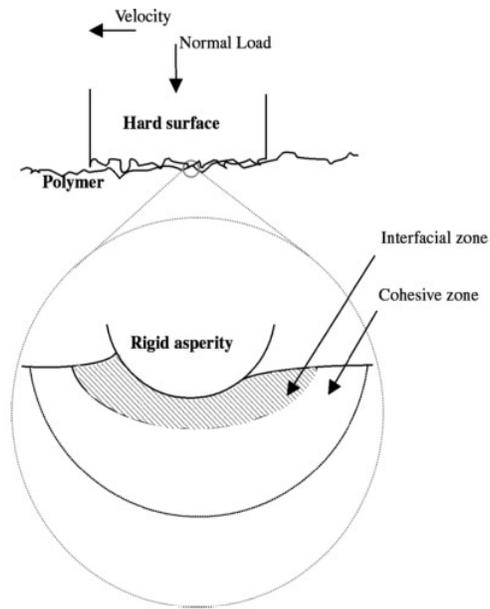


Figura 2.15 - Esquema de las zonas interfacial y cohesiva, descritas por Briscoe [Briscoe y Sinha, 2002]

El desgaste de polímeros es influenciado por varios factores. Algunos están relacionados con las condiciones de contacto deslizante, como la rugosidad superficial y la cinemática del contacto. Otros con las propiedades mecánicas del material y cómo estas propiedades cambian con la temperatura y las condiciones ambientales. Finalmente, los factores que en realidad dependen de los ya mencionados, como ser las características y propiedades de la capa transferida o de las partículas de polímero desprendidas.

Los mecanismos de desgaste de los polímeros bajo condiciones conocidas de contacto y la relación con sus propiedades mecánicas no se encuentran del todo comprendidos. Además, en cada proceso de desgaste, siempre se produce una superposición de diferentes mecanismos. Por lo tanto, no tener el conocimiento adecuado de la medida en que estos mecanismos participan en un proceso de desgaste, añade numerosas incertidumbres al entendimiento del proceso de desgaste y la influencia de los distintos factores que participan en él [Briscoe y Sinha, 2002].

A continuación se presenta una breve descripción de los principales mecanismos que en forma independiente o combinada operan en la fricción y desgaste de polímeros:

Desgaste Abrasivo

El fenómeno considerado como de abrasión genera surcos, rayas y marcas sobre la superficie desgastada del material; las partículas producidas por abrasión frecuentemente tienen forma similar a aquellas producidas durante el mecanizado, aunque a menor escala. La velocidad de desgaste resulta dependiente de la geometría de las asperezas que se mueven sobre la superficie, es decir, por ejemplo, de la forma y los ángulos del contorno superficial.

Hay dos modos distintos de deformación que se pueden producir cuando una partícula abrasiva actúa sobre un material plástico. Un modo es producir deformación plástica conocida como *surcado*. Ocurre cuando el surco se genera debido a que el material se desplaza, ya sea hacia los lados o hacia adelante, al moverse la aspereza sobre la superficie del material. No se remueve material de la superficie. En la Figura 2.16 se representa esquemáticamente este fenómeno. El segundo modo se denomina *corte*, es similar a un micromecanizado, siendo todo el material desplazado por la protuberancia y removido como viruta, tal como se muestra en el esquema de la Figura 2.17-a. La micrografía de la Figura 2.17-b corresponde a una superficie de un material obtenido por mezcla de PA66/PP sometido a desgaste abrasivo de dos cuerpos, la cual fue elegida como ejemplo ilustrativo de las características que adquiere la superficie desgastada [Suresha y Ravi Kumar, 2013]. En ella pueden observarse los flecos generados por el corte que todavía se encuentran adheridos a la superficie.

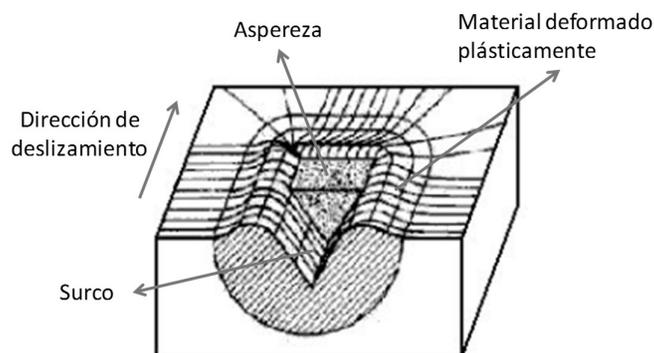


Figura 2.16 – Surcado [Zum Gahr, 1988]

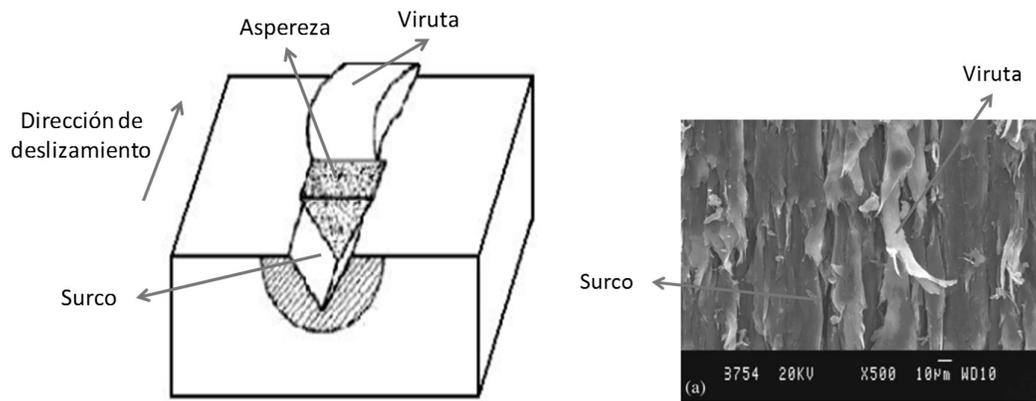


Figura 2.17 - Corte, izquierda) esquema [Zum Gahr, 1988]; derecha) micrografía [Suresha y Ravi Kumar, 2013]

En abrasión de dos cuerpos algunas asperezas pueden producir surcos, mientras que otras generan corte con desprendimiento de material, esto depende del ángulo de ataque de la partícula y de la resistencia al corte interfacial, que queda determinada por la relación entre el esfuerzo de corte del material interfacial y el esfuerzo de fluencia de corte del material deformado plásticamente. En el caso de abrasión de tres cuerpos, las partículas abrasivas se encuentran libres, pudiendo algunas penetrar en la superficie del polímero [Sinha y Briscoe, 2009].

Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo se genera al deslizar el material polimérico sobre una superficie de diferente naturaleza química (ej. un metal) y se produce cuando la resistencia de las uniones adhesivas formadas entre los materiales en contacto supera la resistencia cohesiva del material. Como resultado, se transfiere material sobre la contraparte formando una película transferida. Este modo de desgaste involucra la formación de uniones adhesivas, su crecimiento y ruptura. En la Figura 2.18 se muestra un esquema de cómo se produciría este fenómeno.

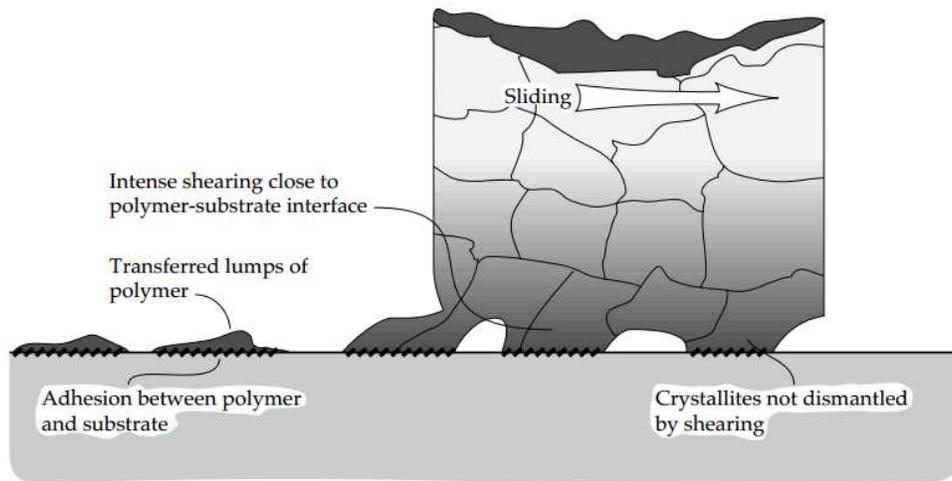


Figura 2.18 - Esquema de desgaste adhesivo en polímeros [Stachowiak y Batchelor, 2014]

Una característica importante del desgaste adhesivo de polímeros es que, bajo ciertas condiciones, se transfiere una fina capa de material blando (el polímero) sobre una superficie dura con la cual hace contacto (la metálica). Si el deslizamiento se realiza en forma continua en la misma dirección pasando repetidas veces sobre la misma trayectoria, y la película delgada se conserva, la fricción pasa a producirse entre materiales similares, lo cual puede generar una disminución importante en la fricción y el desgaste [Hutchings, 1992; Sinha y Briscoe, 2009]. Pero, si la capa es transferida y luego despegada en forma continua, da lugar a un aumento en la fricción y en la velocidad de desgaste. En la Figura 2.19 se muestra a manera de ejemplo una película de polímero (PTFE) transferido a una superficie de vidrio luego de un ensayo de deslizamiento. La formación de material transferido a las superficies de la contraparte no siempre resulta en una película continua, en la mayoría de los polímeros se observan discontinuidades. En la Figura 2.20 se presenta una micrografía de una película discontinua de LDPE transferida sobre una superficie de acero de baja rugosidad [Eiss y Bayraktaroglu, 2008].

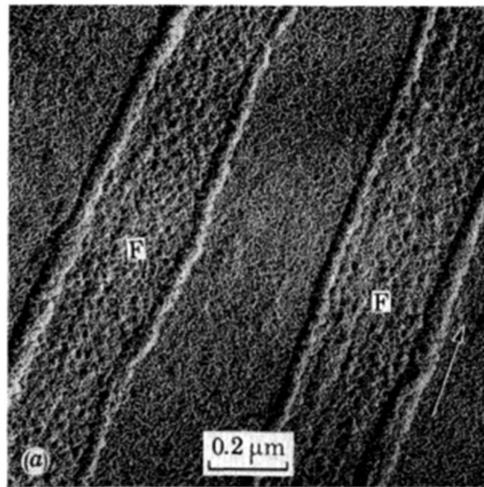


Figura 2.19 - Películas continuas de PTFE transferido (indicada con F) sobre una superficie de vidrio [Pooley y Tabor, 1972].

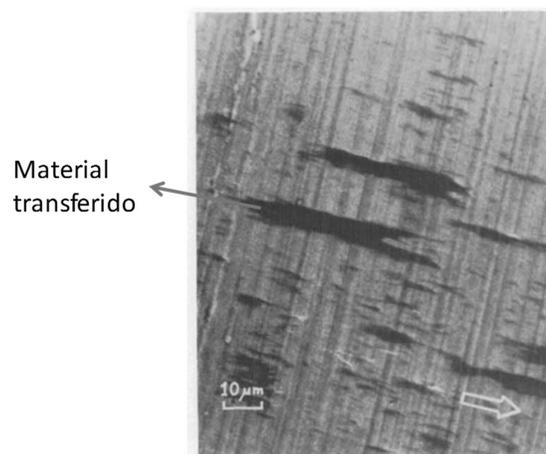


Figura 2.20 - Capas discontinuas de LDPE transferidas sobre una superficie de acero [Eiss y Bayraktaroglu, 2008]

Es conocido también, que bajo ciertas condiciones el material con mayor dureza (metal) puede ser transferido a la superficie del polímero. Las partículas duras transferidas se pegan a la superficie del polímero y pueden actuar como abrasivo llegando a dañar al material del cual provienen [Sinha y Briscoe, 2009].

El depósito de material transferido a la contraparte de deslizamiento afecta al coeficiente de fricción. Pooley y Tabor realizaron estudios de fricción de varios polímeros

termoplásticos utilizando una configuración tribológica en que el polímero en forma de rodillos se hace deslizar sobre superficies de vidrio o de metal. En la Tabla 2.1, se presentan los valores del COF estático (μ_s) y dinámico (μ_k) medido para los polímeros estudiados realizando ensayos de fricción en contacto con superficies lisas de vidrio y rugosas de acero. Los ensayos fueron realizados utilizando 1 kg_f de carga normal y una velocidad de deslizamiento de 1 mm/s [Pooley y Tabor, 1972].

Tabla 2.1- COF medido para PTFE, LDPE, HDPE y PP deslizando sobre distintos sustratos y temperaturas

Polímero	Substrato	Temperatura (° C)	μ_s	μ_k
PTFE	Vidrio	20	0,17	0,060
		50	0,15	0,040
		100	0,14	0,030
		150	0,14	0,024
LDPE	Vidrio	20	0,30	0,30
		50	0,36	0,36
		80	0,32	0,32
	Acero rugoso	20	0,28	0,28
HDPE	Vidrio	20	0,13	0,08
		50	0,18	0,11
		100	0,20	0,125
	Acero rugoso	20	0,15	0,15
PP	Vidrio	20	0,27	0,27
		50	0,33	0,33
		100	0,34	0,34

Como se puede observar en la Tabla 2.1, existe una marcada diferencia entre el COF dinámico y el estático en el caso del PTFE y PE de alta densidad deslizando a bajas velocidades. La fricción estática se encuentra en el orden de $\mu = 0,20$. Sin embargo, una vez iniciado el deslizamiento la fricción disminuye a valores de $\mu < 0,10$. Este comportamiento fue atribuido a que se produce una importante orientación molecular en la dirección de deslizamiento en las regiones superficiales del polímero, y a que en estos casos se observó transferencia de material a la contraparte. En el caso de PTFE el material fue depositado como una película muy fina, y en el caso del HDPE como franjas discretas de menos de 10 nm de espesor. Las características del material transferido en el caso del PE de alta densidad pueden ser observadas en las micrografías presentadas en la Figura

2.21-b. Los autores proponen que la baja fricción y la transferencia de una fina película en estos dos polímeros, se debe esencialmente a que tienen estructuras moleculares altamente regulares. Si la estructura molecular del polímero no es regular, por ejemplo debido a la presencia de un número apreciable de grupos laterales como en el caso del PE de baja densidad, no observaron diferencias significativas entre la fuerza de fricción dinámica y estática (ver Tabla 2.1). Además, pudieron distinguir que el material transferido está formado por protuberancias de alrededor de 100 nm de espesor, de mucho mayor tamaño que en el caso del HDPE. La micrografía tomada de la superficie de la contraparte luego de ensayar el LDPE presentada en la Figura 2.21-a sirve para ilustrar esta observación.

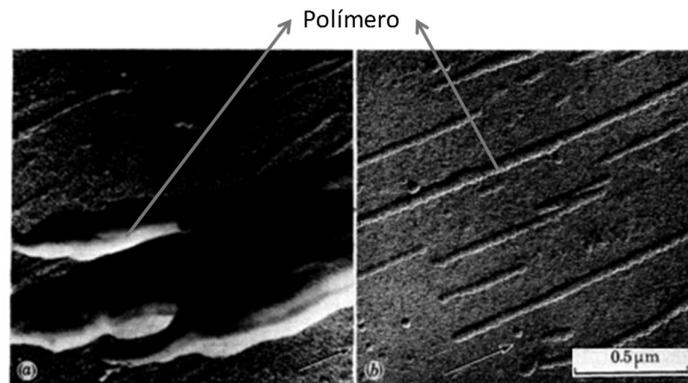


Figura 2.21 - Micrografías SEM de transferencia de polímero sobre una superficie de vidrio. Ambas micrografías tienen la misma magnificación a) LDPE; b) HDPE

Resultados semejantes han sido observado por otros autores, por ejemplo Unal y colaboradores, realizaron ensayos de fricción de distintos materiales poliméricos: poliamida 66 (PA 66), polioximetileno (POM), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), poli-fenileno-sulfuro reforzado con 30% de fibra de vidrio (PPS + 30% GFR) y policetona alifática (APK). Los materiales fueron ensayados contra acero AISI D2 de $R_a = 0,11 \mu\text{m}$, sin lubricante, en condiciones del tipo “pin-on-disc”, a temperatura ambiente y utilizando distintas presiones (0.35–1.05 MPa) y velocidades de deslizamiento (0.5–2.0 m/s). Los resultados reportados indican que el COF comienza presentando un período de asentamiento seguido de otro periodo estable, como puede

observarse en la Figura 2.22. Proponen que durante el primer periodo, se forman una especie de protuberancias sobre la superficie de la contraparte, la que en el periodo estable cubren la superficie de la trayectoria de deslizamiento generando un menor valor de COF [Unal, *et al*, 2004].

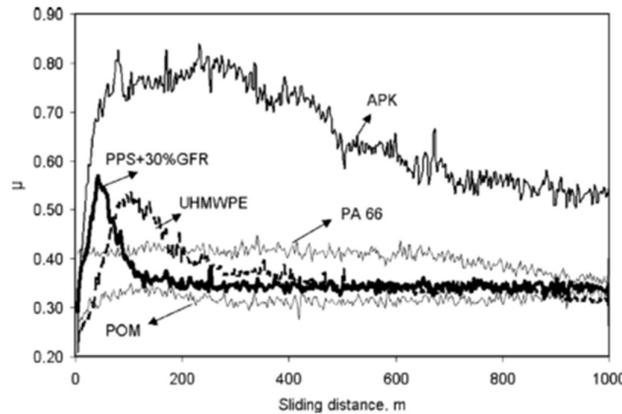


Figura 2.22 - Variación del COF con la distancia de deslizamiento para PA 66, POM, UHMWPE, PPS + 30% GFR y APK (velocidad de deslizamiento = 1 m/s) [Unal, et al, 2004]

Desgaste por fatiga

El desgaste por fatiga se debe a la propagación de fisuras y a la deformación repetitiva del material polimérico por la fricción (ver esquema en la Figura 2.23). La formación de fisuras se asocia principalmente a la deformación elástica, el daño es acumulativo y se desarrolla luego de un determinado número de ciclos. Por lo tanto, el desgaste por fatiga ocurre luego de una fricción prolongada y resulta importante cuando no existe desgaste adhesivo en una superficie con baja rugosidad [Hutchings, 1992]. También pueden ocurrir cambios en la topografía de la superficie que provoquen que las asperezas se vuelvan menos filosas, por lo que el proceso de desgaste de un polímero puede cambiar de ser abrasión por corte a fatiga superficial. Además, diferencias en las propiedades mecánicas de los materiales afectan el proceso de desgaste, siendo por ejemplo, el corte el más importante para los polímeros rígidos y la fatiga para los más elásticos [Lancaster, 1969].

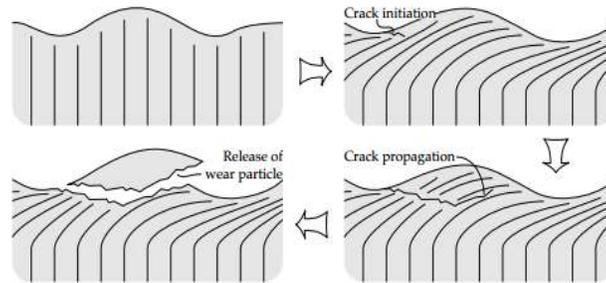


Figura 2.23 - Esquema del proceso de desgaste por fatiga de contacto [Stachowiak y Batchelor, 2014]

El fenómeno de desgaste por fatiga se manifiesta sólo en la superficie y regiones subsuperficiales. Es conocido que las fisuras de fatiga inician en puntos donde la tensión tangencial es máxima. Los estudios teóricos y experimentales muestran que bajo las condiciones de contacto, la posición de las tensiones máximas depende del coeficiente de fricción. Con un COF bajo ($<0,3$), el punto donde el esfuerzo de corte es máximo se ubica debajo de la superficie. A medida que el COF aumenta, el punto se desplaza hacia la superficie.

La formación de fisuras de fatiga es facilitada debido a la existencia de defectos, que son concentradores de esfuerzos. Tanto las fisuras superficiales como las subsuperficiales incrementan su tamaño debido al esfuerzo repetitivo, hasta que eventualmente se encuentran y se unen en la superficie, generando partículas de desgaste luego de un número repetitivo de ciclos [Sinha y Briscoe, 2009].

2.8.2 Factores que afectan la respuesta tribológica de polímeros

La respuesta tribológica de los polímeros es determinada por distintos factores estructurales, parámetros operacionales y condiciones de interacción. A continuación, se consideran los factores más importantes que se relacionan al trabajo desarrollado en esta tesis.

Influencia del peso molecular del polímero

La influencia del peso molecular del polímero sobre la velocidad de desgaste fue estudiada por varios autores, encontrando en general una reducción del desgaste con el aumento del peso molecular. Por ejemplo, en la Figura 2.24 se reúnen los resultados de estudios realizados por distintos autores utilizando polietileno [Pratt, 1967; Tanaka y Uchiyama, 1974; Anderson, 1982]. Se puede observar que la velocidad de desgaste disminuye claramente con el aumento en el peso molecular, y llamativamente los datos parecen caer aproximadamente en una región común a pesar de que cada autor utilizó distintas geometrías de ensayos [Pratt, 1967; Tanaka y Uchiyama, 1974; Anderson, 1982].

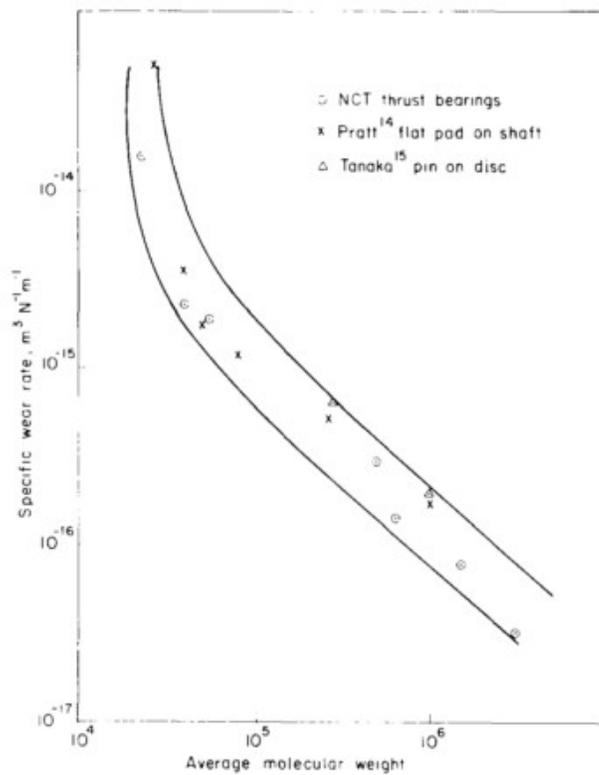


Figura 2.24 - Velocidad de desgaste en función del peso molecular promedio en peso de polietilenos

En coincidencia con los resultados presentados arriba, Rose y colaboradores, en estudios sobre la respuesta tribológica de HDPE con distintos pesos moleculares deslizando sobre acero, encontraron que la velocidad de desgaste aumenta, en un factor de 30, cuando el peso molecular promedio se reduce de 2×10^6 a 5×10^5 . Estos cambios en velocidad de desgaste resultan semejantes a los que se pueden observar en la Figura 2.24 [Rose, *et al*, 1982].

Tervoort y colaboradores realizaron estudios sobre comportamiento en desgaste abrasivo de polietilenos, abarcando polímeros cuyo peso molecular y polidispersión variaron en un amplio rango (M_n entre 2 kg/mol y 450 kg/mol, M_w entre 2 kg/mol y 2100 kg/mol; y polidispersión (M_w/M_n) entre 1 y 82) [Tervoort, *et al*, 2002]. Los autores mostraron que si bien la velocidad de desgaste abrasivo de polietilenos presenta una dependencia decreciente con el peso molecular, M_n o M_w , no resulta posible obtener una buena correlación entre este parámetro tribológico y los pesos moleculares promedio. De todas maneras, consideran la conveniencia de relacionar el coeficiente de desgaste abrasivo con un parámetro denominado "número efectivo de entrelazamientos físicos por cadena macromolecular". Según los autores, las moléculas con masa molar menor a 5 kg/mol actúan como "diluyente", es decir, que no contribuyen a las conexiones intermoleculares que efectivamente aportan a la resistencia al desgaste. Así, se propone correlacionar el coeficiente de desgaste abrasivo con el número efectivo de entrelazamientos, que es estimado corrigiendo el valor del M_n medido para el polímero por la fracción en volumen efectiva de moléculas con peso molecular mayor a 5 kg/mol (\emptyset). En la Figura 2.25 se presenta el coeficiente de desgaste en función del número efectivo de entrelazamientos ($\emptyset M_n$) propuesta por Tervoort y coautores. Como se puede observar los datos de coeficiente disminuyen de forma monótona con $\emptyset M_n$, y parecen delinear una misma curva.

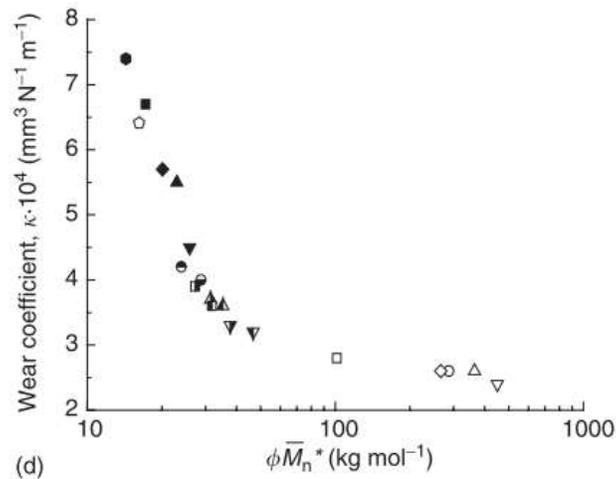


Figura 2.25 - Coeficiente de desgaste en función al peso molecular corregido (ϕM_n). Los distintos símbolos identifican materiales con diferencias en la distribución de pesos moleculares. [Tervoort, et al, 2002]

Es de destacar, que los polímeros con muy baja polidispersión fueron los que presentaron el menor coeficiente de desgaste. Estos materiales tienen pesos moleculares promedio en número altos y una resistencia a la abrasión comparable a la observada en los UHMWPEs, miembros de la familia de polietilenos que posee la mejor resistencia al desgaste abrasivo. Estos resultados llevaron a los autores a sugerir que con una cuidadosa selección de peso molecular y distribución de peso molecular se podría controlar la resistencia al desgaste abrasivo del PE de manera de lograr valores comparables al de los UHMWPE's, pero con la gran ventaja de que pueden ser procesados con métodos convencionales de uso extendido en la industria de procesamiento de poliolefinas, como ser extrusión o inyección [Brunner y Tervoort, 2006].

Influencia de la rugosidad de la superficie

El acabado superficial de la superficie más dura tiene una gran influencia sobre el mecanismo de desgaste resultante, ya que casi toda la deformación debida al contacto o deslizamiento ocurre en la superficie más blanda, que vendría a ser el polímero. En este sentido, se puede dar el mecanismo de desgaste por adhesión o el de abrasión, o una combinación de ambos. En la Figura 2.26, se representan esquemáticamente las dos

situaciones extremas que pueden ocurrir cuando un polímero desliza sobre una superficie metálica suave y otra rugosa [Stachowiak y Batchelor, 2014]. Si la superficie es "suave", el desgaste puede deberse a la adhesión entre las superficies e involucrar deformación sólo en las capas superficiales de polímero. En este caso, puede ocurrir que las partículas de desgaste depositadas no queden fuertemente adheridas a la superficie del metal, y éstas sean posteriormente removidas si el deslizamiento se repite por la misma trayectoria, dando lugar a un aumento del desgaste [Stachowiak y Batchelor, 2014].

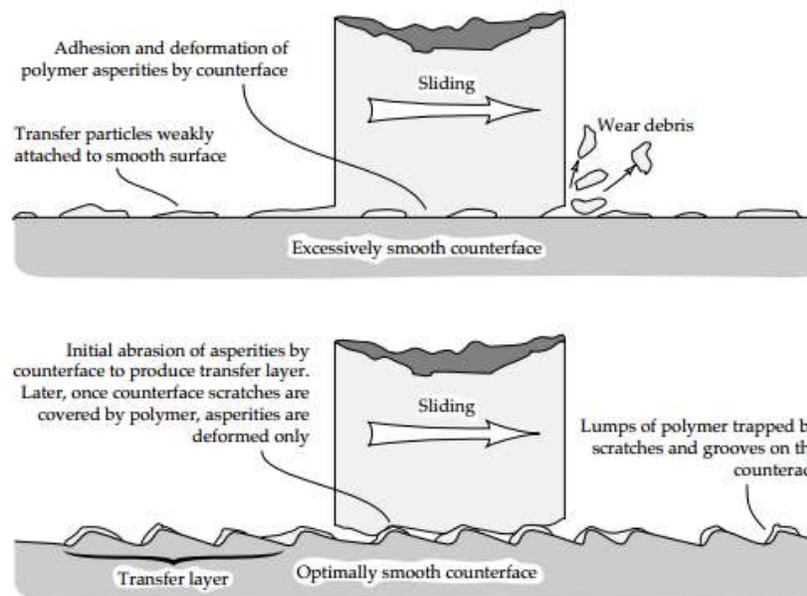


Figura 2.26 - Proceso de desgaste en una superficie muy suave y en otra con rugosidad óptima [Stachowiak y Batchelor, 2014]

Por el otro lado, si la superficie es rugosa, las asperezas provocarán deformación del polímero a una profundidad significativa, resultando el desgaste entonces, tanto de la abrasión asociada con la deformación plástica del polímero, o del crecimiento de fisuras por fatiga en la región deformada. Si la rugosidad de la contraparte es apropiada, las partículas de polímero pueden quedar retenidas en la superficie del metal, recubriendo parcialmente las asperezas. A medida que la topografía de la contraparte se suaviza, o las asperezas de su superficie se vuelven menos filosas, el proceso de desgaste para cualquier polímero cambia de corte a fatiga superficial. La combinación de estos mecanismos se

reflejan en una disminución de la fricción y el desgaste [Lancaster, 1969]. Se ha encontrado que existe un rango de rugosidad a la cual ocurre la transición entre mecanismos dominantes. Este rango depende del tribosistema y en particular de la naturaleza del polímero, aunque se ha encontrado que el rango de R_a es entre 0,01 y 1 μm [Hutchings, 1992].

El estudio del efecto de la rugosidad sobre el desgaste en polímeros ha sido objeto de estudio de varios grupos de investigación. Por ejemplo, Lancaster realizó un estudio sistemático para evaluar el efecto de la rugosidad sobre el comportamiento de desgaste de un conjunto de polímeros en contacto con una superficie de acero lubricada, que presentan distintos comportamientos mecánicos a temperatura ambiente (20 °C). Algunos de los resultados son resumidos en la Figura 2.27, en donde se puede observar que aquellos polímeros de relativamente baja ductilidad, como el poliestireno y el polimetilmetacrilato, muestran una dependencia muy marcada de la velocidad de desgaste con la rugosidad de la superficie de la contraparte, mientras que los polímeros más dúctiles, como el PE y PTFE, muestran un aumento de desgaste significativamente menor en el mismo rango de rugosidad [Lancaster, 1968].

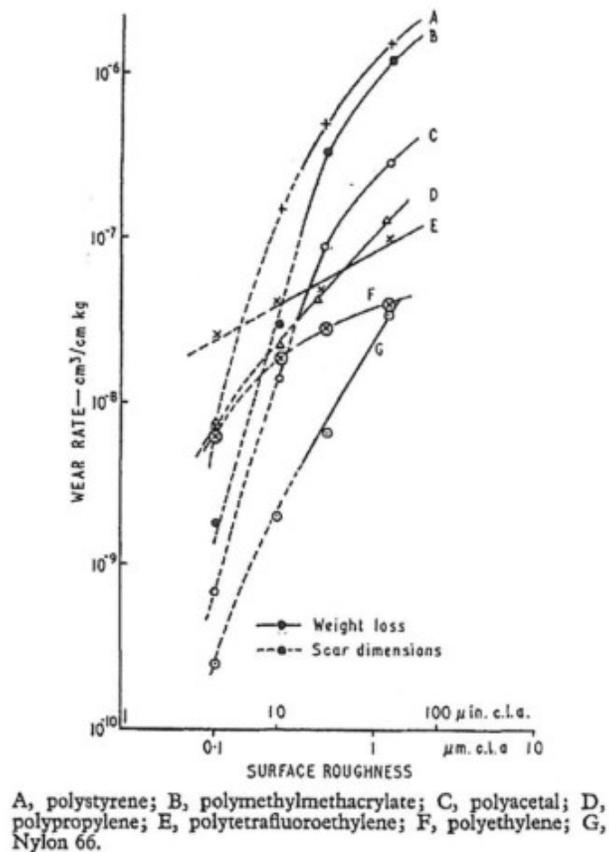


Figura 2.27 - Variación de la velocidad de desgaste con la rugosidad de la superficie de la contraparte, lubricada

Bahadur y Stiglich estudiaron el desgaste de un HDPE en contacto deslizante con superficies de acero de AISI 4340 HR, torneadas con Ra de hasta 24 μm en condiciones de múltiples pasadas en ensayos del tipo “pin-on-disc”. Las superficies metálicas fueron mecanizadas con el fin de proveer una geometría conocida de la aspereza resultante (utilizando herramientas de corte con diferentes ángulos de punta) y un número dado de picos por unidad de longitud (medidos con un perfilómetro) [Bahadur y Stiglich, 1981]. Observaron que la velocidad de desgaste no presenta una relación sistemática con la rugosidad media de la superficie. Sin embargo, encontraron relación con otros parámetros, por ejemplo, la velocidad de desgaste disminuye con el aumento en la densidad de asperezas lineales (picos por milímetro) o con la disminución de los ángulos de las asperezas. Los resultados obtenidos pueden observarse en las Figuras 2.28 y 2.29.

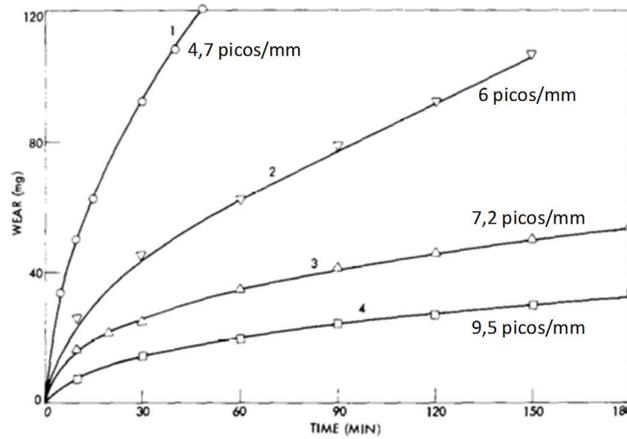


Figura 2.28 - Desgaste en función del tiempo variando la densidad lineal de asperezas. Presión = 0,02 kgf/mm², velocidad = 50 cm/s [Bahadur y Stiglich, 1981]

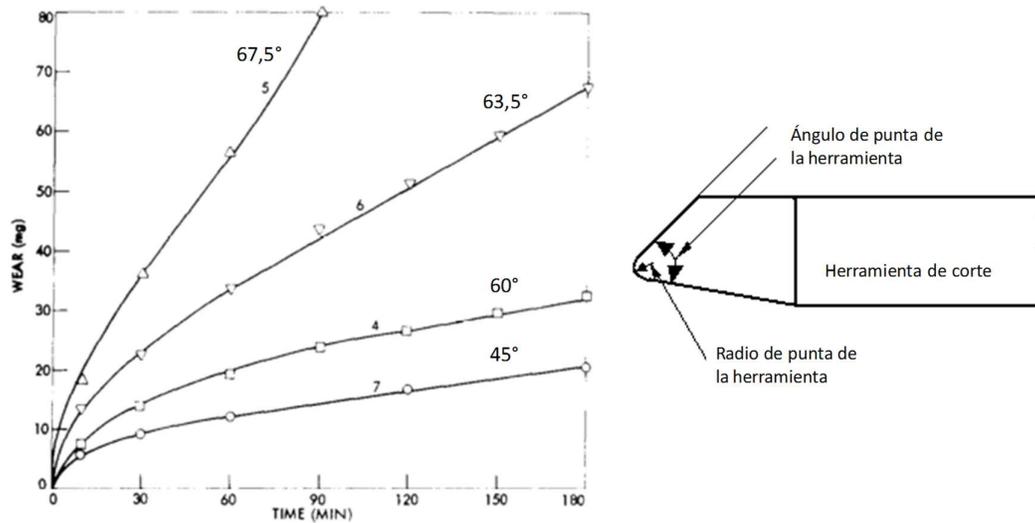


Figura 2.29 - Desgaste en función del tiempo para superficies con diferentes ángulos de asperezas. Presión = 0,02 kgf/mm², velocidad = 50 cm/s, 9,5 picos/mm [Bahadur y Stiglich, 1981]

La rugosidad de la superficie metálica sobre la cual desliza el polímero afecta el COF. Tanaka y Nagai estudiaron la fricción de varios polímeros contra discos de acero de rugosidades Ra entre 0,01 y 1,3 μm , utilizando una velocidad de deslizamiento de 0,01 m/s [Tanaka y Nagai, 1985].

En las Figuras 2.30 a y b se muestran los COF iniciales y de desgaste estacionario o dinámico en función de la rugosidad de la contraparte. Los COF obtenidos de la fuerza de fricción inicial se refieren a la fricción de los polímeros sin que se produzca transferencia sobre la otra superficie. En la Figura 2.30-a puede observarse que la fricción inicial generalmente aumenta con la disminución de la rugosidad para rugosidades muy bajas. A mayores rugosidades, el PTFE, HDPE y POM, muestran un COF que aumenta linealmente con la rugosidad, mientras que el LDPE y el nylon 6 prácticamente no varían con el parámetro estudiado.

Por otro lado, con respecto a los COF en estado estacionario, hallaron que todos los materiales estudiados presenta un mínimo a bajos valores de Ra, como se puede observar en la Figura 2.30-b. A partir de ese mínimo, el nylon 6, LDPE y PTFE no presentan variación significativa con la rugosidad, mientras que el HDPE y el POM aumentan linealmente.

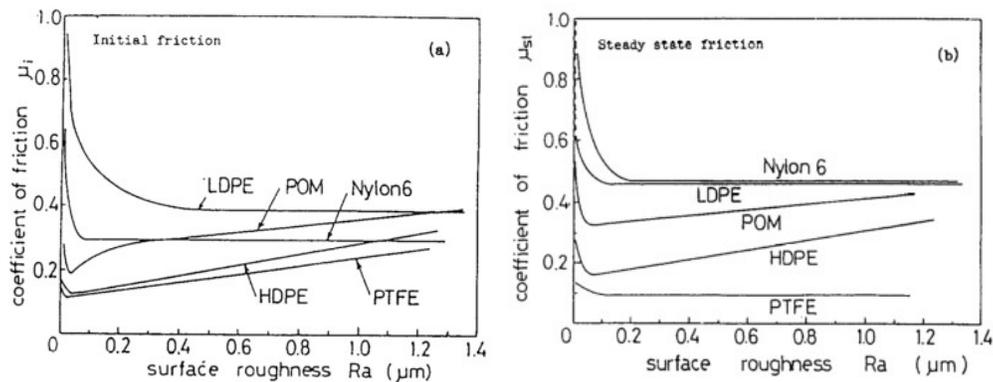


Figura 2.30 - Coeficientes de fricción en función de Ra [Tanaka y Nagai, 1985]

Influencia de la carga normal y de la velocidad de deslizamiento

Una de las leyes de la fricción establecidas por Amontons en sus memorias de 1699 indica que la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada [Amontons, 1699]. Sin embargo, se ha demostrado que esta ley es sólo válida para algunos polímeros. Para el caso del PE, se ha encontrado que el coeficiente de fricción permanece prácticamente constante bajo cargas que varían de 10 a 100 N cuando se desliza sobre el PE una esfera de acero de 6,35 mm de radio. Para valores mayores o menores, fuera de ese rango, no se

mantiene la proporcionalidad entre la fuerza de fricción y la carga aplicada. Se encontró a muy bajas cargas, de 0,02 a 1 N, que el COF decrece al aumentarse la carga, lo cual puede ser explicado por la deformación elástica de las asperezas superficiales. En el otro extremo, el COF aumenta con la carga, presumiblemente debido a la deformación plástica de las asperezas en contacto [Sinha y Briscoe, 2009].

Resulta difícil separar los efectos de la velocidad en la fricción y el desgaste, con los efectos producidos por cambios en la temperatura, ya que se encuentran muy vinculados. Del deslizamiento entre dos materiales resulta la generación de calor en las asperezas, lo cual incrementa la temperatura de las superficies en contacto friccionante. A mayor velocidad de deslizamiento, mayor es el aumento de temperatura resultante, y cuando la temperatura alcanza el punto de ablandamiento del polímero, el componente adhesivo del desgaste aumenta generando mayor desgaste [Unal, *et al*, 2004].

Los autores mencionados anteriormente, Unal y colaboradores, realizaron ensayos del tipo pin-on-disc, utilizando varios polímeros, entre ellos UHMWPE, y también diferentes esfuerzos, de 0,35 a 1,05 MPa y velocidades de deslizamiento de 0,5, 1 y 2 m/s. La rugosidad del anillo fue de $R_a = 0,11 \mu\text{m}$. Para el rango de esfuerzos y velocidades estudiados, los autores concluyen que la velocidad de deslizamiento tiene un mayor efecto en la velocidad de desgaste del UHMWPE que el esfuerzo aplicado [Unal, *et al*, 2004].

Wang y Li (1999), realizaron un estudio experimental utilizando UHMWPE deslizando sobre acero con rugosidad superficial de $R_a = 0,3 \mu\text{m}$ a una temperatura de 20 °C. Realizaron ensayos del tipo block-on-ring, utilizando bloques de polímero de las siguientes dimensiones 10 mm × 10 mm × 5 mm. En todos los casos trabajaron con cargas normales aplicadas de 15,30 y 50 kg y velocidades de 200 y 400 rpm. Los resultados hallados muestran que en el deslizamiento de UHMWPE, la velocidad de deslizamiento ejerce una mayor influencia en la velocidad de desgaste que la carga normal aplicada. Además se encontró que cambios en la carga normal no afectan el significativamente el valor del COF. El COF estático se encontró comprendido entre 0,12 y 0,14, mientras que el COF dinámico entre 0,09 y 0,10 [Wang y Li, 1999]. Estos resultados se encuentran en concordancia con lo hallado por Unal y colaboradores [Unal, *et al*, 2004].

Con respecto a la influencia de la velocidad de deslizamiento sobre la fuerza de fricción, en los casos en que la temperatura de contacto no varía en forma significativa, se considera que la fuerza de fricción es independiente de la velocidad. Esta independencia

fue encontrada solo en un rango limitado de velocidades, de 0,01 a 1 cm/s, para PTFE, PE, PMMA y PS. Para mayores velocidades, el comportamiento elástico prevalece en la zona de contacto, y como resultado, la fuerza de fricción resulta casi independiente de la velocidad, o disminuye con la velocidad [Myshkin, *et al*, 2005].

Influencia de las propiedades mecánicas

En los estudios de desgaste es común tratar de relacionar la velocidad de desgaste con las propiedades mecánicas de los materiales. En el caso de los metales, la dureza es un parámetro de relevancia porque la deformación de las asperezas es usualmente plástica, resultando la velocidad de desgaste de los metales generalmente inversamente proporcional a la dureza. Esta relación no se verifica para los polímeros, y esto se debe a dos razones. La primera es que la dureza en metales refleja la facilidad de flujo plástico y se relaciona cercanamente con el esfuerzo de fluencia, mientras que en polímeros la mayor parte del material desplazado alrededor de la indentación se deforma en forma elástica, por lo que la dureza medida incorpora contribuciones tanto plásticas como elásticas. La segunda razón de la pobre correlación es que hasta en los polímeros de mayor dureza deslizando sobre superficies rugosas ocurre deformación elástica; esto causa daño por procesos de fatiga que no son controlados por las propiedades plásticas [Hutchings, 1992].

Otro intento de relacionar propiedades tribológicas con propiedades mecánicas de polímeros fue sugerido por Lancaster y Ratner, quienes consideran que en desgaste abrasivo, la velocidad de desgaste de varios polímeros depende del alargamiento a la rotura (ϵ_u) y de la resistencia última a la tracción (σ_u). El producto entre estos parámetros mecánicos representa el trabajo necesario para extraer una partícula de la superficie de desgaste por la acción de esfuerzos de tracción. Esta relación enfatiza el rol de la deformación plástica en el proceso de desgaste [Sinha y Briscoe, 2009]. En la Figura 2.31 de la izquierda se pueden observar los resultados obtenidos por Lancaster, quien encontró una relación aproximadamente lineal entre $1/\sigma_u \epsilon_u$ y la velocidad de desgaste de varios polímeros deslizando sobre una superficie de acero con rugosidad de 1,2 μm en ensayos usando lubricante y realizando una única pasada por la trayectoria de contacto a temperatura ambiente. En cambio, la Figura 2.31 de la derecha muestra los resultados para los mismos polímeros pero esta vez ensayados bajo un régimen estable de desgaste,

también a temperatura ambiente, cambiando la superficie por una sin lubricar de acero de 0,15 μm de Ra. En las condiciones anteriores no se verifica la relación aproximadamente lineal, lo cual es justificado por el autor debido a la transferencia de material que se produce hacia la contraparte [Lancaster, 1968].

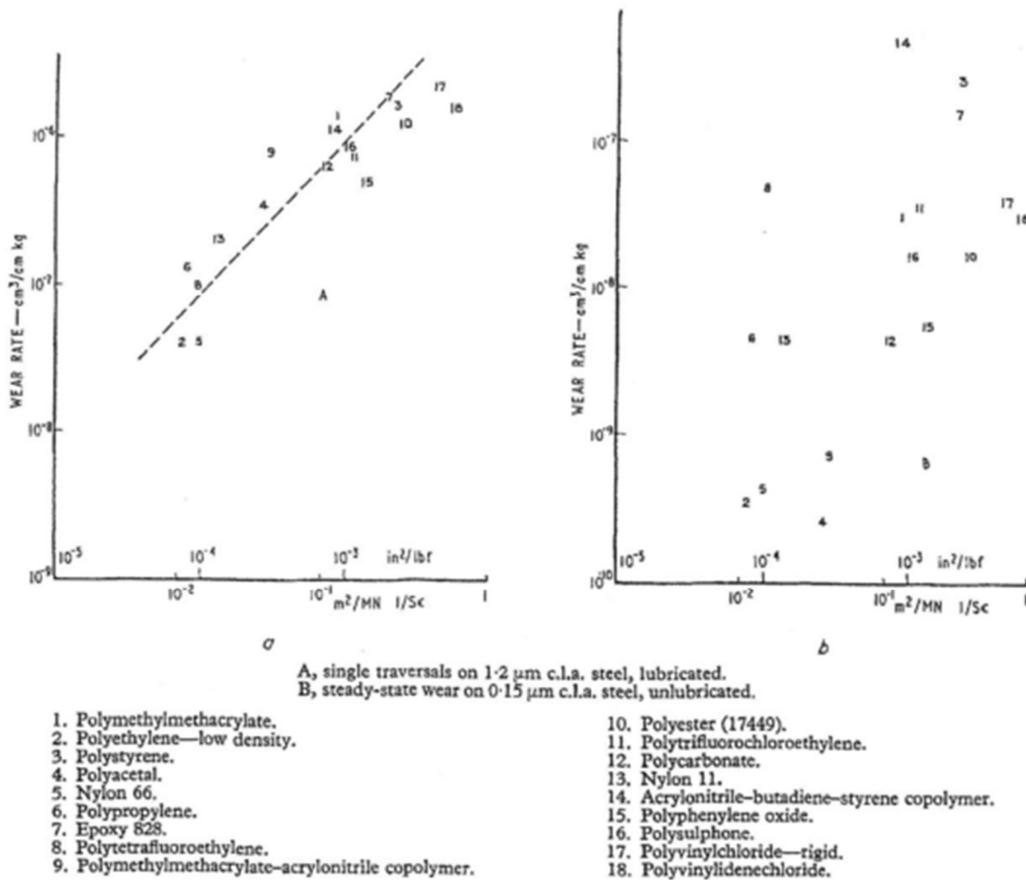


Figura 2.31 - Variación de la velocidad de desgaste en función a $1/\sigma_n \cdot \epsilon_n$ a temperatura ambiente

Resulta de importancia mencionar que, a pesar que la correlación propuesta por Ratner-Lancaster se verifica bajo condiciones específicas de ensayo, por ej, realizando una sola pasada por zona de contacto, su aplicación ha sido ampliamente expandida por distintos autores como una forma de preveer la respuesta al desgaste abrasivo de materiales poliméricos, sometidos a condiciones de desgaste muy distintas. [Hutchings, 1992;

Myshkin, *et al*, 2005; Brunner y Tervoort, 2006; Tervoort, *et al*, 2002; Sole y Ball, 1996; Friedrich y Schlarb, 2008; Vélez y Giraldo, 2002].

Suh y Saka consideran que el resultado de la relación lineal mencionada anteriormente es llamativo debido a que no se ha tenido en cuenta para la relación que las condiciones de esfuerzo y la velocidad de deformación a la cual se somete el polímero en los ensayos de tracción y desgaste sean comparables [Suh y Saka, 1980].

Influencia de la temperatura

Los polímeros son materiales cuya respuesta mecánica resulta sensible a cambios en la temperatura, por lo que en situaciones de fricción con otros materiales el calor generado en el sistema también afecta las propiedades tribológicas. Se supone que la generación de calor proviene de la deformación del material en los puntos reales de contacto y/o de la formación y rotura de uniones adhesivas [Myshkin, *et al*, 2005].

Lancaster estudió la influencia de la temperatura sobre la velocidad de desgaste de varios polímeros sobre una superficie sin lubricar de acero de 0,25 μm de Ra realizando ensayos del tipo “pin-on-disc”. En la Figura 2.32 se pueden observar los resultados de velocidad de desgaste en función de la temperatura del anillo metálico, para los distintos materiales, la curva A corresponde al PTFE, la B al PE, la C al poliacetal y la D al nylon 66. El resultado más llamativo corresponde al poliacetal, que presenta un mínimo en la velocidad de desgaste a aproximadamente 110 °C, lo cual es atribuido a dispersión en los resultados y transferencia de material hacia la contraparte. Para los otros materiales se observa una cierta temperatura a la cual la velocidad de desgaste aumenta considerablemente. Los autores encontraron una correspondencia entre esta temperatura y la temperatura de ablandamiento correspondiente a cada polímero [Lancaster, 1968].

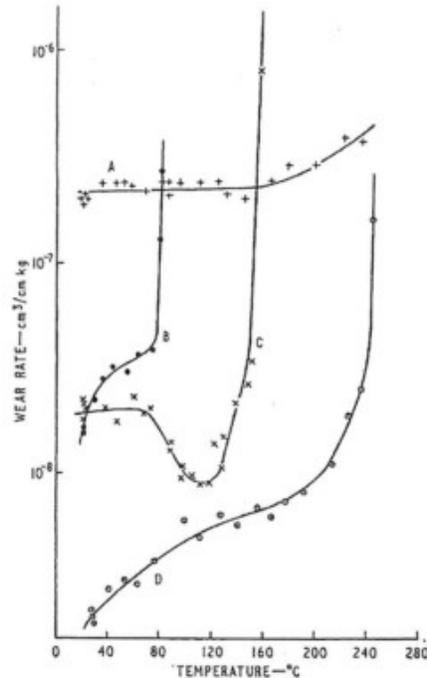


Figura 2.32 - Variación de la velocidad de desgaste con la temperatura para varios polímeros. (velocidad = 60 cm/s) [Lancaster, 1968].

Con respecto a la fuerza de fricción y la temperatura, en la literatura existe un trabajo realizado por Bahadur y Ludema, quienes realizaron ensayos con una configuración de esfera rígida sobre una placa de polímero, aplicando una carga normal de 875 g y diferentes velocidades de deslizamiento [Bahadur y Ludema, 1971]. Los autores trabajaron con temperaturas de -100 °C hasta 24 °C, y las mismas fueron mantenidas mediante un sistema de circulación de nitrógeno líquido y resistencias eléctricas calefactoras controladas, en un ambiente de vacío. Los resultados pueden observarse en la Figura 2.33, que muestra la variación del COF en función de la velocidad, para las distintas temperaturas empleadas, la Figura 2.33 a) corresponde a un PE lineal y la Figura 2.33 b) a un PE ramificado.

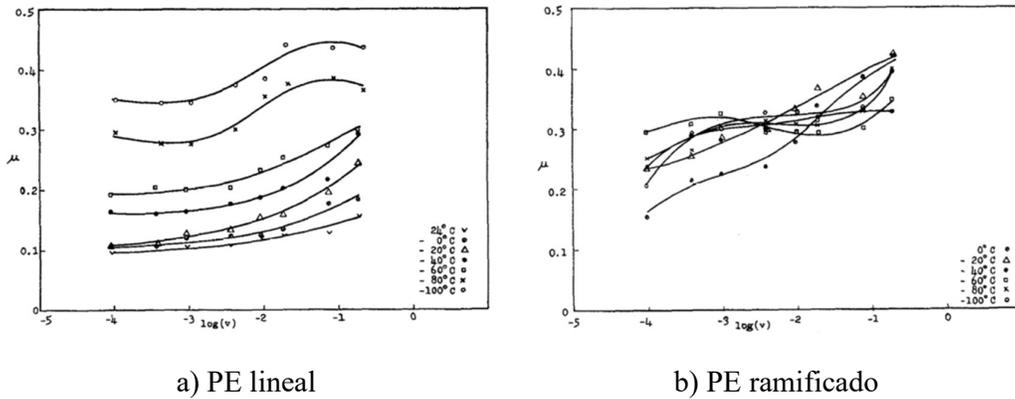


Figura 2.33 - Variación del COF con la velocidad de deslizamiento, para diferentes temperaturas [Bahadur y Ludema, 1971]

Para el caso del PE lineal, el COF aumenta al disminuir la temperatura para todas las velocidades estudiadas, además se observa que para una misma temperatura, el COF aumenta con la velocidad empleada en el ensayo. Por el contrario, en los resultados del PE ramificado, no se observa una relación tan clara en la variación del COF con la temperatura para una velocidad en particular; aunque si se destaca un aumento del COF con la velocidad de deslizamiento [Bahadur y Ludema, 1971].

2.8.3 Particularidades del comportamiento en desgaste de polímeros elastoméricos

Debido a que entre los materiales estudiados en este trabajo de tesis se encuentra un polietileno de ultra baja densidad que presenta comportamientos mecánicos del tipo elastomérico, en esta parte se describen algunas particularidades del comportamiento de desgaste de elastómeros en general.

Los elastómeros tienen una estructura molecular que puede llegar a admitir deformaciones extremadamente grandes antes de ocurrir la fractura en función del grado de entrecruzamiento molecular de su estructura. Cuando el material se deforma, las moléculas pueden deslizarse y alinearse en la dirección de la deformación tal como se representa esquemáticamente en la Figura 2.34. A temperaturas por encima de la correspondiente a la transición vítrea, el material tiene un módulo elástico relativamente bajo mientras que mantiene una alta resistencia a la tracción, lo cual puede observarse la Figura 2.35 que muestra una curva de esfuerzo en función a la deformación para un

ensayo de tracción del polímero con comportamiento elastomérico utilizado en esta tesis (CEO).

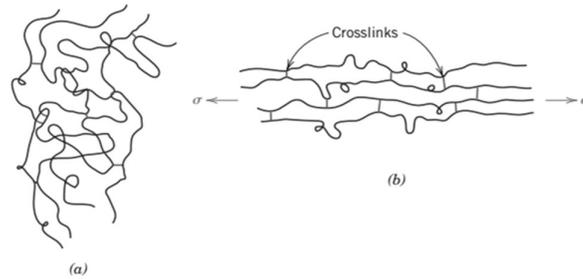


Figura 2.34 - Esquema de las cadenas entrecruzadas de un elastómero, a) sin aplicación de esfuerzo, b) deformación bajo aplicación de esfuerzo [Callister, 1995]

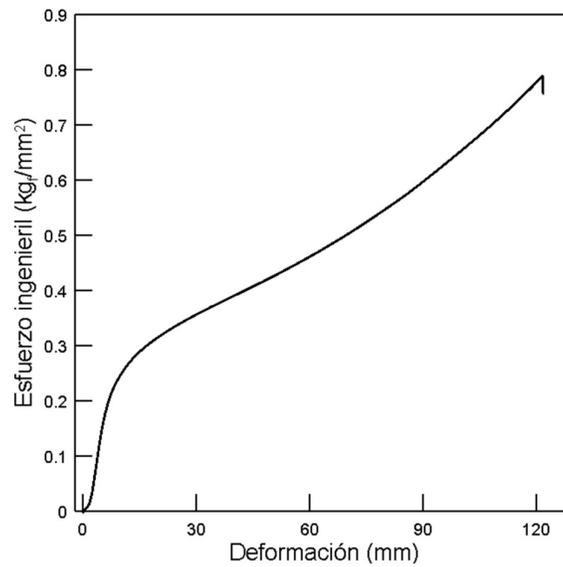


Figura 2.35 - Curva de esfuerzo-deformación del CEO

Las características de la estructura molecular hacen que estos materiales tengan respuestas tribológicas que tienen algunas diferencias respecto a lo que se observa en polímeros termoplásticos.

Los elastómeros pueden proveer una combinación única de bajo desgaste y altos COF y son ampliamente utilizados para cubiertas de neumáticos y recubrimientos de tuberías debido a estas características.

El bajo módulo elástico de los elastómeros tiene dos efectos en el contacto entre dos sólidos, particularmente con una superficie de mayor dureza. El primer efecto es que el área de contacto real resulta mayor comparada con la mayoría de los otros materiales de ingeniería y representa una fracción significativa del área aparente de contacto. El segundo efecto es que es posible realizar un considerable movimiento tangencial paralelo a la dirección de deslizamiento sin generar fractura y por lo tanto partículas de desgaste. En la mayoría de los materiales rígidos, el contacto entre las asperezas se rompe o se forman partículas en una distancia de deslizamiento chica. En el caso de los elastómeros estos se adhieren a la superficie de la contraparte mediante enlaces secundarios del tipo de Van der Waals. Todos estos factores juntos conllevan a un mecanismo de deslizamiento distinto al que se observa en otros tipos de polímeros que se lo distingue como "*ondas de Schallamach*", en honor al autor que primero lo propuso [Schallamach, 1971]. En la Figura 2.36 se muestra un diagrama esquemático de cómo se generan las llamadas ondas de Schallamach cuando se ponen en contacto deslizante un elastómero y un material de contraparte de mayor dureza.

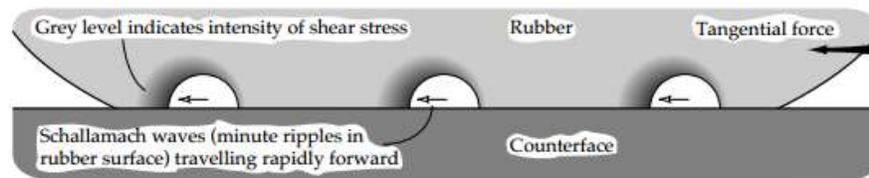


Figura 2.36 - Mecanismo de ondas de Schallamach [Stachowiak y Batchelor, 2014]

Este mecanismo se basa en el principio de que una gran fracción del área de contacto se encuentra fuertemente unida a la contraparte y no puede deslizarse sin una fuerza tangencial significativa. Sin embargo, a fuerzas tangenciales bajas es posible que una pequeña área se separe de la superficie y forme una especie de onda o rulo. Este rulo u onda de Schallamach se mueve a través de la superficie en la dirección de la fuerza tangencial aplicada generando un pequeño movimiento tangencial macroscópico de todo el cuerpo

del elastómero. El proceso resulta análogo al movimiento de las dislocaciones bajo esfuerzos de corte en un metal.

Las ondas de Schallamach se mueven mucho más rápido que los cuerpos en contacto. Se observó una velocidad de la onda aproximadamente 35 veces mayor que la velocidad de deslizamiento, cuando esta última era de 0,2 mm/s, y alrededor de 15 veces más rápida para velocidades de deslizamiento de 0,9 mm/s al deslizar una esfera de elastómero y una placa de polimetilmetacrilato. Se supone que existe una velocidad límite, a la cual la velocidad de la onda y de deslizamiento se equiparan y el mecanismo no ocurre. A este punto probablemente el calor generado por la fricción puede producir ablandamiento de la superficie similar a lo ocurrido en otros polímeros [Stachowiak y Batchelor, 2014].

La Figura 2.37 muestra ondas de Schallamach generadas entre una esfera de elastómero y una placa de polimetilmetacrilato a una velocidad de deslizamiento de 0,43 mm/seg. En la Figura 2.37 se puede observar que las ondas se presentan en sentido transversal a la dirección de deslizamiento.

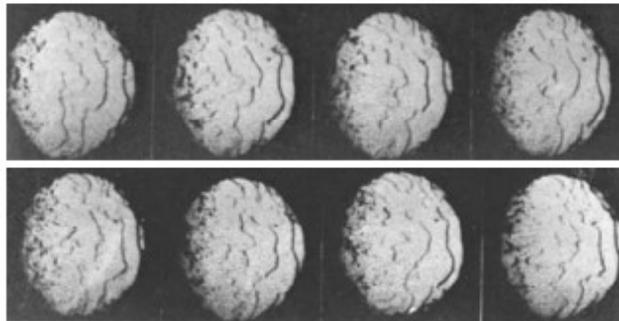


Figura 2.37 - Ondas de Schallamach [Schallamach, 1971]

Otra característica que presenta el comportamiento en desgaste de los materiales elastoméricos es la "*formación de rodillos*". La condición necesaria para que este tipo de desgaste ocurra es que la resistencia del polímero sea menor que la resistencia del otro material y también menor que la fuerza de fricción interfacial [Aharoni, 1973]. La formación de rodillos es el resultado de la gran deformación a la rotura que poseen los elastómeros, el mecanismo se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.38.

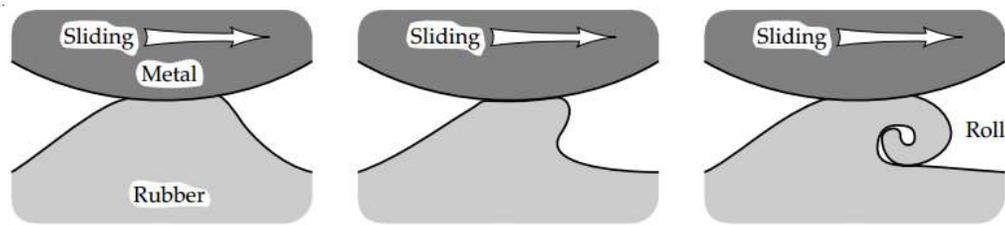


Figura 2.38 - Mecanismo de formación de rodillos [Stachowiak y Batchelor, 2014]

La habilidad del material de soportar grandes deformaciones sin romperse provoca que el contacto adhesivo genere movimiento tangencial del elastómero en lugar de la formación de partículas. En la interfase, el material se desplaza hacia adelante y luego se enrolla sobre sí mismo. Una característica de este mecanismo es que requiere de una mayor cantidad de trabajo de fricción para formar una partícula de desgaste que cualquier otro mecanismo de formación de partículas [Stachowiak y Batchelor, 2014]. Este fenómeno fue descrito en un principio por Reznikov-skii y Brodskii, y se atribuía solo a materiales altamente elásticos, sin embargo, la evidencia mostró que también puede ocurrir la formación de rodillos en materiales poliméricos con distintos grados de ductilidad, no solo en elastómeros [Aharoni, 1973]. Aharoni observó la formación de rodillos en varios polímeros, entre ellos, polietileno lineal, nylon 6 y polibutadieno, en contacto con acero, realizando ensayos de contacto deslizante a una velocidad de 215 cm/s, y estableció que la presión normal a la cual ocurre este fenómeno depende de la capacidad de deformación del polímero, observando que a presiones menores que la presión a la cual se forman los rodillos, se generan partículas pequeñas en forma de astillas, y a presiones mayores se produce el corte de material orientado en la dirección de deformación.

2.9 Referencias bibliográficas

- Aharoni S.M., Wear of polymer by roll-formation, *Wear*. 25 (1973) 309–327.
- Amontons, G., De La Résistance Causée Dans Les Machines. *Mémoires de l'Académie Royale A* (1699), 257–282.
- Anderson, J. C., High density and ultra-high molecular weight polyethenes: their wear properties and bearing applications. *Tribology International*, 15 (1982) 43–47. doi:10.1016/0301-679X(82)90111-6

- Bahadur, S., Ludema, K. C., The viscoelastic nature of the sliding friction. *Wear*, 18 (1971) 109–128.
- Bahadur, S., Stiglich, A. J., The wear of high density polyethylene sliding against steel surfaces. *Wear*, 68 (1981) 85–95. doi:10.1016/0043-1648(81)90021-1.
- Bayer R.; *Mechanical wear prediction and prevention*, Ed. Marcel Dekker, (1994), NY, USA.
- Blau, P. J., The significance and use of the friction coefficient μ . *Tribology International*, 34 (2001) 585–591. doi:10.1016/S0301-679X(01)00050-0
- Blau P.; *Glossary of terms*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, (1995), Ohio, USA.
- Briscoe B., *Wear of polymers : an essay on fundamental aspects*, *Tribol. Int.* (1981) 231–243.
- Briscoe B.J., Sinha S.K., *Wear of polymers*, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 216 (2002) 401–413. doi:10.1243/135065002762355325.
- Brunner, L., Tervoort, T., *Abrasive Wear of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene*. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2006) 1–8.
- Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverte 1a. Ed. Barcelona (1995).
- Eiss N.S., Bayraktaroglu M.M., The Effect of Surface Roughness on the Wear of Low- Density Polyethylene, *ASLE Trans.* 23 (2008) 269–278.
- Hutchings I. M., *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*, Ed. Arnold, London (1992).
- Fitch J., Troyer D., *Oil analysis basics en español*, Noria Latin América (2004).
- Friedrich K., Schlarb A. K., *Tribology of Polymeric Nanocomposites: Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings*. *Tribology and Interface Engineering Series*, Ed. Elsevier, The Netherlands (2008).
- Lancaster, J. K., Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties. *Proc Instn Mech Engrs*, 138 (1968) 98–106.

- Lancaster J.K., Abrasive wear of polymers, *Wear*. 14 (1969) 223–239. doi:10.1016/0043-1648(69)90047-7.
- Mainsah E., Chetwynd D., Greenwood J.; *Metrology and Properties of Engineering Surfaces*; Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2001).
- Myshkin N.K., Petrokovets M.I., Kovalev A. V., Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer, *Tribol. Int.* 38 (2005) 910–921. doi:10.1016/j.triboint.2005.07.016.
- Patek S. N., Baio J. E., The acoustic mechanics of stick–slip friction in the California spiny lobster (*Panulirus interruptus*), *J Exp Biol* . 210 (2007) 3538–3546. doi: 10.1242/jeb.009084.
- Pooley, C. M., Tabor, D., Friction and Molecular Structure: The Behaviour of Some Thermoplastics. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 329 (1972) 251–274. doi:10.1098/rspa.1972.0112.
- Pratt G.C., *Plastics Based Bearings in Lubrication and Lubricants* (Ed. Braithwaite) Elsevier (1967).
- Rabinowicz E., *Friction and wear of materials*, Ed. Wiley & Sons, NY, USA, (1995).
- Rose R.M., Cimino W.R., Ellis E., Crugnola A. N., Exploratory investigations on the structure dependence of the wear resistance of polyethylene, *Wear*. 77 (1982) 89–104. doi:10.1016/0043-1648(82)90048-5.
- Schallamach A., How does Rubber Slide?, *Wear*, 17 (1971) 301–312.
- Sinha S.K., Briscoe B.J., *Polymer Tribology*, Imperial College Press, London (2009).
- Sole M., Ball, A., On the abrasive wear behaviour of mineral filled polypropylene, *Tribology International*, 29 (1996) 457–465.
- Stachowiak G.W., Batchelor A.W., *Engineering Tribology*, Butterworth Heinemann, United States (2014).
- Suh N. P., Saka N., *Fundamentals of Tribology*, The MIT Press (1980).

- Suresha B., Ravi Kumar B.N., Two-body abrasive wear behavior of particulate filled polyamide66/pp nanocomposites, *Polym. Polym. Compos.* 21 (2013) 449–456. doi:10.1002/app.
- Tanaka K., Uchiyama V., Friction, Wear and Surface Melting of Crystalline Polymers in *Advances in Polymer Friction and Wear*, Vol 5B, Plenum Press (1974).
- Tanaka K., Nagai T., Effect of counter roughness on the friction and wear of polytetrafluoroethylene and polyethylene. *Wear of Materials*, ASME, New York, (1985) 397-404.
- Tervoort, T. A., Visjager, J., Smith, P. On Abrasive Wear of Polyethylene. *Macromolecules*, 35 (2002) 8467–8471. doi:10.1021/ma020579g.
- Unal H., Sen U., Mimaroglu A., Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface, *Tribol. Int.* 37 (2004) 727–732. doi:10.1016/j.triboint.2004.03.002.
- Vélez J. M., Giraldo D., Estudio del desgaste por deslizamiento en seco de algunos plásticos, *Dyna*. 136 (2002) 11–20.
- Wang Y.Q., Li J., Sliding wear behavior and mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene, *Mater. Sci. Eng. A.* 266 (1999) 155–160. doi:10.1016/S0921-5093(99)00040-4.
- Zum Gahr, K. H., Modelling of two-body abrasive wear, *Wear* 124 (1988) 87-103.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1 Introducción

En este capítulo se incluye una descripción de los materiales utilizados, de las condiciones bajo las cuales se realizó la modificación química de los mismos, y de las técnicas de caracterización y de estudio de propiedades empleadas para conocer algunos detalles de la estructura y el comportamiento de los materiales empleados en la tesis.

3.2 Materiales

En este trabajo se utilizaron dos polietilenos comerciales provistos por la empresa Dow S.A. Uno fue un polietileno de alta densidad (HDPE) de nombre comercial HDPE 6997, que de acuerdo a la ficha técnica suministrada por el fabricante tiene un índice de fluencia de 0,38 g/10 min (190°C/5 kg) y 0,9437 g/cm³ de densidad. Mediante el uso de cromatografía por exclusión de tamaños combinado con dispersión de luz, se determinó que este polímero posee un peso molecular promedio en peso de 98000 g/mol. El polímero fue utilizado como se obtiene del proceso de polimerización en fábrica con forma de polvo de pequeñas partículas. En la imagen izquierda de la Figura 3.1 se puede visualizar el aspecto que tiene el mismo.

El otro polietileno usado fue un copolímero de etileno-octeno (CEO) clasificado como polietileno lineal de muy baja densidad con nombre comercial Affinity EG8200, que de acuerdo a la ficha técnica provista por la empresa tiene índice de fluencia de 5 g/10 min (2.16 kg / 190°C) y densidad de 0.87 g/cm³. El material fue utilizado a partir de la forma de granza o pellets (tipo "lenteja"), de aproximadamente entre 4 y 5 mm de diámetro. El aspecto del material se puede visualizar en la fotografía de la derecha en la Figura 3.1. La estructura molecular del CEO se caracteriza por ser lineal con distribución homogénea de ramificaciones cortas formadas por seis átomos de carbono producidas por la incorporación del co-monómero octeno a las secuencias de metilenos. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la estructura molecular del copolímero.



Figura 3.1 - Aspecto físico del material: izquierda, HDPE; derecha, CEO

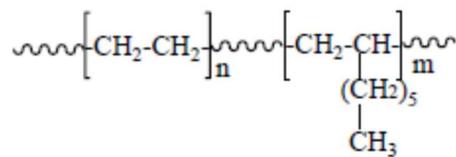


Figura 3.2 - Representación de la estructura molecular del CEO

3.3 Método de modificación

En el primer capítulo se presentó una breve introducción a los principales métodos de entrecruzamiento molecular ampliamente utilizados para modificar polietilenos en ámbitos industriales y académicos. El proceso de entrecruzamiento induce cambios en la estructura molecular, que se manifiestan como un gran aumento del peso molecular del polímero hasta alcanzar incluso la formación de una estructura tridimensional en red. Estos cambios moleculares modifican sustancialmente las propiedades físicas y mecánicas del material, pudiendo hacer que el polímero pase de ser un material termoplástico moldeable, por la acción combinada de presión y temperatura, a otro termoestable donde se pierde esa característica.

Los polietilenos utilizados en este estudio fueron modificados mediante un método químico que utiliza un peróxido orgánico como iniciador del entrecruzamiento molecular. El peróxido elegido fue el 2,5-dimetil-2,5-diterbutilperoxi-hexano (DBPH) provisto por Azko Nobel Argentina. La estructura química del peróxido se representa esquemáticamente en la Figura 3.3. El DBPH es utilizado en procesos de entrecruzamiento aplicados a escala industrial y es uno de los pocos peróxidos orgánicos aprobados por la Administración de Medicamentos y

Alimentos de Estados Unidos para ser utilizado en la producción de artículos plásticos que van a estar en contacto con alimentos, agua potable o medicamentos, debido a que los productos que resultan de su descomposición química no resultan ser riesgosos para la salud humana.

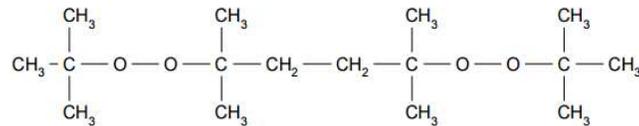


Figura 3.3 - Estructura química del DBPH

El peróxido fue utilizado en concentraciones en el rango entre 0,04 a 3,5 % p/p basado en la masa del polímero. Los polímeros, ya sea en forma de polvo o granza, fueron impregnados con diferentes cantidades de una solución de peróxido en acetona, para favorecer el esparcimiento homogéneo y proveer una determinada concentración del iniciador una vez que se elimina la acetona por evaporación. En estudios realizados en el grupo de trabajo se verificó que este método es adecuado para producir una distribución uniforme del peróxido en la masa del polímero [Pérez *et al*, 2002].

El procedimiento para producir las reacciones químicas consistió en el moldeo en fundido por compresión del material impregnado, utilizando una prensa hidráulica calefaccionada. El procedimiento fue distinto para cada tipo de polietileno estudiado, pero siempre se trató de promover que la reacción de descomposición del peróxido y la de entrecruzamiento molecular, se produzcan homogéneamente en la masa del material fundido al momento de su conformación por deformación plástica por compresión. Para llevar a cabo la modificación fue necesario definir la temperatura y el tiempo de procesamiento. Ambos parámetros se seleccionaron considerando el tiempo de vida medio del peróxido a la temperatura de procesamiento utilizada para procesar a los polietilenos.

El tiempo de vida media de descomposición del peróxido se define como el tiempo necesario para que la concentración inicial de peróxido se reduzca a la mitad del valor inicial a una

temperatura dada. De trabajos realizados previamente en el grupo y también por otros autores, se consideró que un tiempo de procesamiento (o de reacción) entre cinco o seis veces el tiempo de vida medio de descomposición del peróxido a la temperatura de procesamiento es necesario para asegurar la total descomposición del iniciador presente y la ocurrencia de las reacciones de entrecruzamiento [Pérez, *et al*, 2005; Bremmer y Rudin, 1993]. En tal sentido, la modificación de los polietilenos fue realizada a 170 °C, temperatura habitual en el procesamiento de los mismos, durante un tiempo total de reacción de 25 minutos. Según los datos proporcionados en la planilla técnica de Azko Nobel, a dicha temperatura el tiempo de vida medio del peróxido es aproximadamente de 1,5 minutos. Por lo tanto, el tiempo de reacción fue 16 veces mayor que el tiempo de vida medio del peróxido lo que asegura que se produzcan todas las reacciones que llevan al entrecruzamiento molecular.

3.4 Procedimiento de moldeado

El procedimiento de moldeado y modificación consistió en ubicar el material impregnado con una concentración dada de peróxido dentro de un molde metálico especialmente construido. Un esquema del molde para obtener las placas se muestra en la Figura 3.4. Este consiste de un marco de aluminio que se ubica entre dos placas planas del mismo material. El marco tiene 3 mm de espesor y 2,5 cm de ancho de pared, siendo la abertura de 14 cm x 5 cm. Entre el marco y las placas planas se colocó una película de polietilenterftalato (Mylar) para evitar la adhesión del polímero a las placas planas y favorecer así la extracción de las muestras.

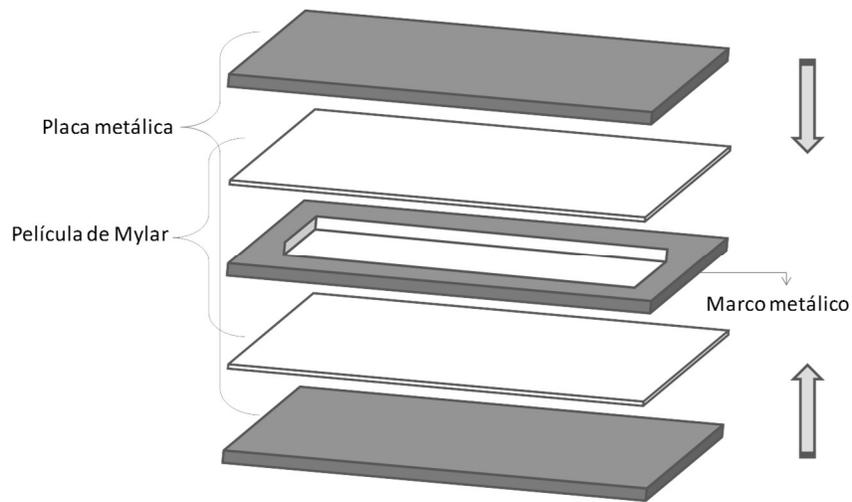


Figura 3.4 - Esquema del conjunto que contiene el polímero, a ubicar en la prensa hidráulica

El procedimiento de moldeo fue el siguiente: el ensamble formado por el molde y polímero se ubicó entre los platos calefaccionados de una prensa hidráulica, una fotografía de la prensa se puede observar en la Figura 3.5. Para procesar el polietileno de alta densidad la temperatura de los platos fue controlada en 170 °C. Una vez incorporado el molde entre los platos, estos fueron desplazados hasta comprimir levemente el molde y cuando se hace evidente el inicio de la fusión se aumentó la presión hasta que alcance aproximadamente 20 kg/cm². A partir de ese momento, se mantuvo la presión por 25 min. Transcurrido ese período de tiempo, se eliminó la presión y el molde se retiró para dejar que alcance temperatura ambiente, para luego extraer el material moldeado.

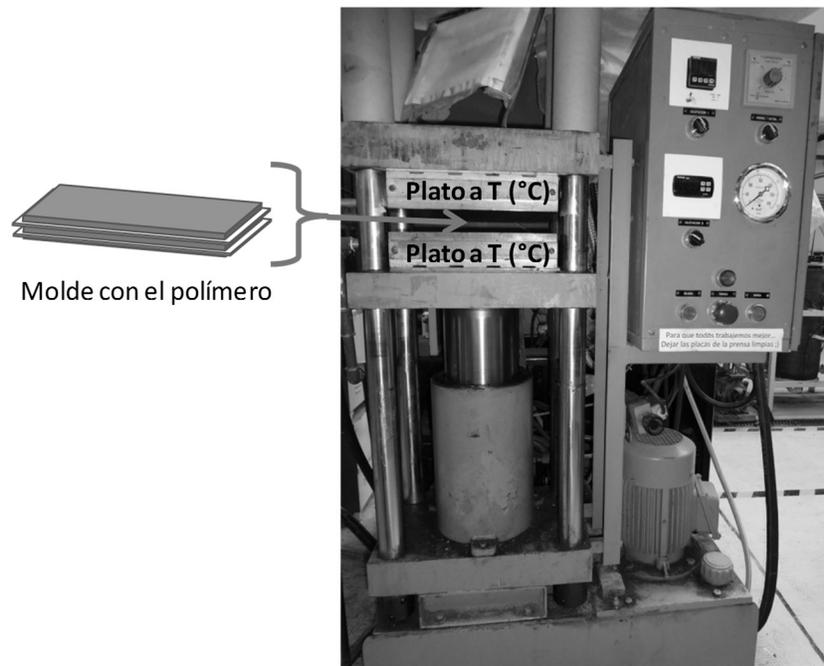


Figura 3.5- Prensa hidráulica calefaccionada

En el caso particular del copolímero AFFINITY, que fue utilizado en forma de granza, el proceso de modificación se realizó siguiendo dos etapas. La primera consistió en moldear el material inicialmente por 30 min a 120 °C con el objetivo de fundir y conformar el material de modo de favorecer la difusión y distribución más homogénea del peróxido. A esta temperatura el tiempo de vida media del peróxido es de 5,22 horas, lo que garantiza que solamente una muy pequeña cantidad del mismo se descomponga. Se estima que en estas condiciones, el entrecruzamiento que se podría producir es muy bajo y por lo tanto, la procesabilidad del polímero no resulta afectada significativamente. En una segunda etapa, la temperatura se aumentó hasta 170 °C y se mantuvo el material bajo presión durante 25 minutos, para que de esa manera se favorezca la completa descomposición del peróxido y el entrecruzamiento molecular del polímero.

A modo resumen, se presente en la Figura 3.6 un esquema de la secuencia del proceso de modificación llevado a cabo.

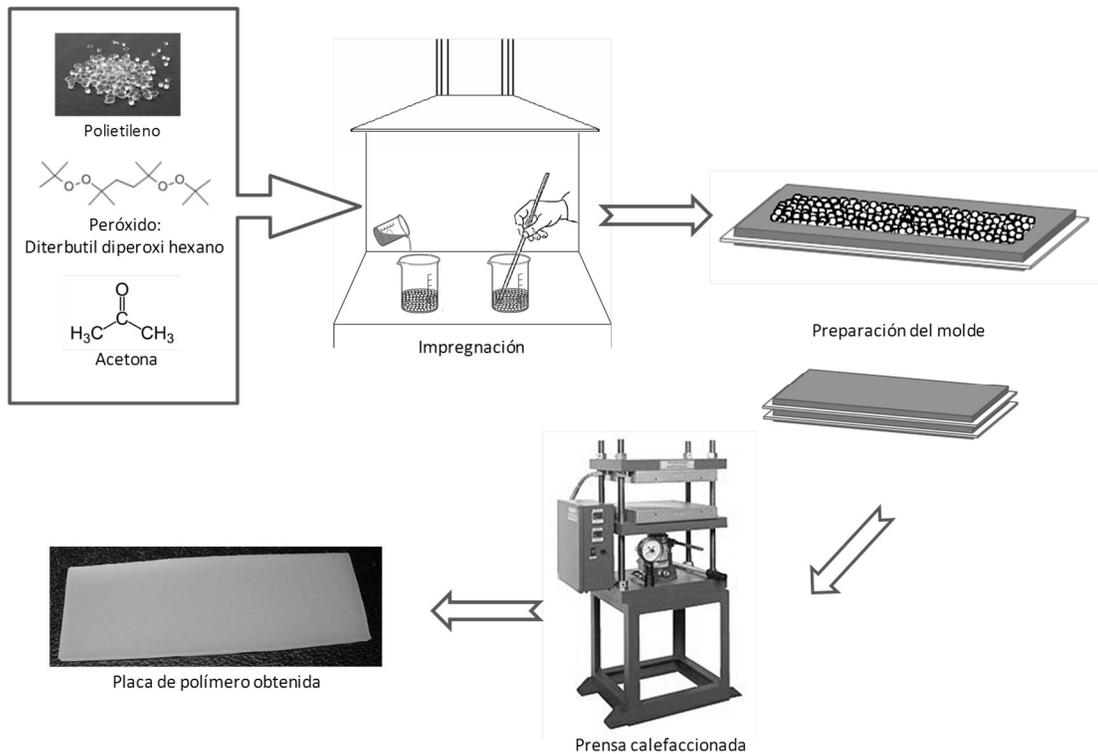


Figura 3.6 - Esquema del proceso de modificación

Del proceso de modificación fueron obtenidas dos placas de 140 mm × 50 mm × 3 mm de cada material, de las cuales se extrajeron las muestras necesarias para efectuar la caracterización y los ensayos de desgaste. Bajo las mismas condiciones de moldeo compresivo, también se obtuvieron placas de los materiales originales para ser utilizados como referencia en el estudio.

En la Tabla 3.1 se incluye la concentración de peróxido utilizada para modificar cada material y también la nomenclatura utilizada para la identificación de los materiales considerados en el estudio.

Tabla 3.1 - Materiales utilizados

Contenido de peróxido (% p/p)	HDPE	AFFINITY
0	PE	AF
0,04	PE004	-
0,08	PE008	AF008
0,15	PE015	-
0,3	PE030	-
0,5	PE050	AF050
1	PE100	AF100
1,5	PE150	-
2,5	PE250	AF250
3,5	PE350	AF350

3.5 Caracterización Química y Molecular

3.5.1 Contenido de Gel

Como se mencionó precedentemente, la modificación química de los polietilenos con peróxido tiene el propósito de aumentar el peso molecular del polímero y eventualmente obtener una red molecular (gel) con distintos grados de entrecruzamiento. Un factor que se utiliza para verificar y comprobar la efectiva modificación de la estructura es el contenido de gel, que es la proporción de la masa del polímero que forma la red molecular tridimensional entrecruzada del material modificado.

Así, parte del trabajo experimental estuvo dirigido a determinar el contenido de gel, utilizando la técnica de extracción de solubles con solventes. Para esto, 0,5 g del polímero modificado en forma de pequeños trozos fue cortado de las placas obtenidas por moldeo. Los trozos fueron colocados dentro de una canasta construida con una malla metálica. Luego, las canastas fueron inmersas en xileno a 125 °C dentro de un tubo de vidrio durante dos períodos consecutivos de 8 horas. El tiempo de extracción asegura una extracción completa de la porción soluble, en función a trabajos previos realizados en el grupo [Pérez, *et al*, 2003]. Durante la extracción y para prevenir la oxidación del polietileno se burbujeó nitrógeno continuamente dentro de la solución. En cada período de extracción fue utilizado solvente fresco. En la Figura 3.7 puede observarse un esquema y una fotografía del tubo de vidrio

conteniendo las muestras en la canasta y solvente y en la Figura 3.8 se muestra el baño de aceite de silicona termostatzado usado para calefaccionar.

Luego de cada período de extracción, las muestras fueron expuestas a vacío para eliminar totalmente el solvente, lo que fue verificado pesando la muestra. Se consideró que el solvente fue eliminado totalmente cuando la masa del material secado no cambia en sucesivos períodos de secado. Siguiendo este procedimiento fue posible determinar el contenido de gel, como la relación entre la masa final y la inicial de la muestra de polímero.

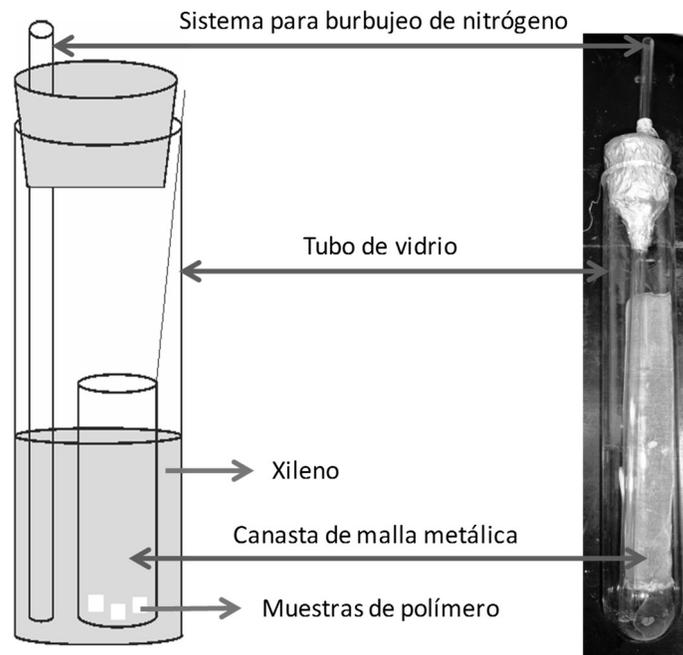


Figura 3.7 - Esquema y fotografía del tubo de vidrio con sus componentes utilizado para determinar el contenido de gel



Figura 3.8 - Baño de aceite de silicona termostatzado

3.5.2 Evaluación de peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento

Además de saber la proporción de gel existente en el material, otro parámetro estructural de la red que resulta de interés conocer es el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento (M_c). Por ejemplo, la subcadena AB en el esquema de la Figura 3.9 une dos puntos de entrecruzamiento de una red molecular tridimensional, M_c representa la masa molecular promedio de los segmentos moleculares entre puntos de entrecruzamiento.

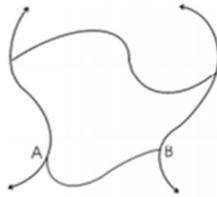


Figura 3.9 - Esquema de un segmento molecular de una red polimérica

La generación de puntos de entrecruzamiento en la estructura molecular de un polímero, provoca restricción en el movimiento de segmentos moleculares que influyen en las propiedades físicas. Por lo que M_c suele ser un parámetro que ayuda a representar las características de una red y por lo tanto se trata de determinar ya que ayuda en el análisis de propiedades de distintas estructuras entrecruzadas. La densidad de entrecruzamiento se define como la relación entre la densidad del polímero y M_c . Por lo que M_c es distintivo de

la densidad de entrecruzamientos de la estructura, cuanto menor es M_c , mayor es la densidad de entrecruzamiento.

Una manera de conocer el valor de M_c de los materiales entrecruzados, es realizando medidas de hinchamiento. El método busca conocer este parámetro a partir del fenómeno de que toda red molecular se hincha, aumenta de volumen por incorporación de un sustancia solvente de bajo peso molecular. El grado de hinchamiento o absorción en el estado de equilibrio depende principalmente de factores como la naturaleza química de los polímeros y el grado de entrecruzamiento de los mismos, de la intensidad de la interacción entre las cadenas moleculares y las moléculas del solvente y de la temperatura, entre otros.

En este trabajo, una fracción del gel de cada material fue pesada y colocada en xileno a 125 °C por 1 h, siguiendo una metodología semejante a la descrita anteriormente para obtener el contenido de gel. En este caso, una fracción del material fue colocada en la canasta de malla metálica, siendo luego sumergida en un tubo de vidrio con el solvente xileno a temperatura, y el conjunto incorporado a baño de aceite termostatzado. Una vez transcurrido un período de una hora, se retiró la fracción de gel del solvente caliente e inmediatamente se colocó dentro de un frasco de vidrio y cerrado herméticamente para evitar la pérdida de solvente. Posteriormente, el conjunto fue pesado. De la diferencia de peso entre el material seco y el que tiene el solvente, se obtuvo la masa de xileno absorbida por el gel.

La masa de xileno absorbido es un dato necesario para obtener el peso molecular promedio entre entrecruzamientos (M_c), utilizando la ecuación propuesta de Flory-Rhener [Hendra, *et al*, 1987] que establece la siguiente relación:

$$M_c^{-1} = -\frac{V_r + \chi V_r^2 + \ln(1-V_r)}{\rho_p V_0 \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)} \left[\frac{g}{mol} \right]$$

Ecuación 3.1 - Ecuación de Flory-Rhener

M_c es el peso molecular promedio entre entrecruzamientos y V_r es la fracción en volumen del gel de polímero hinchado

$$V_r = \frac{1}{\left(\frac{\rho_p M_s}{\rho_s M_p}\right) + 1}$$

Ecuación 3.2 - Fracción en volumen del gel del polímero hinchado

Aquí, M_p es el peso del gel seco; M_s el peso de xileno absorbido por el gel; $\rho_p = 0.806 \text{ g/cm}^3$, la densidad del polímero a la temperatura que se realiza el hinchamiento; $\rho_s = 0.761 \text{ g/cm}^3$, densidad del solvente; $\chi = 0.31$, el parámetro de interacción del solvente para el polietileno en xileno; $V_0 = 139.3 \text{ cm}^3$, el volumen molar del xileno [Hendra, *et al*, 1987]. El valor de M_c estimado no fue corregido por los extremos de cadenas presentes en el material.

3.5.3 Determinación de propiedades térmicas por calorimetría

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica experimental que permite detectar los efectos térmicos que acompañan cambios físicos o químicos en un material cuando su temperatura es variada mediante condiciones de calentamiento o enfriamiento programados. Permite determinar la temperatura donde ocurren los cambios y/o la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas, o cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado.

Mediante DSC fue posible determinar la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad de los materiales estudiados. La cristalinidad es un parámetro importante en los PE ya que influye decisivamente en sus propiedades. Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de la magnitud de las fuerzas de los enlaces secundarios que son mucho más débiles que los covalentes primarios, pero suelen ser más efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas. En las regiones cristalinas, las cadenas moleculares están empaquetadas y dispuestas ordenada y paralelamente, en la dirección de

las cadenas los enlaces covalentes le dan cohesión al material mientras que los enlaces secundarios lo hacen en dirección perpendicular al eje molecular. Los enlaces secundarios son más débiles en las regiones amorfas respecto a las cristalinas, debido a que las cadenas no están ordenadas y en promedio sus segmentos moleculares más alejados entre sí. Así las regiones cristalinas son las que mayor aporte hacen a la resistencia mecánica de los polietilenos semicristalinos. Por lo que materiales con diferencias en el nivel de cristalinidad tienen propiedades mecánicas cuyas magnitudes pueden variar en forma importante [Callister, 1995].

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A la temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene suficiente energía para romper gran número de enlaces secundarios y generar una estructura molecular altamente desordenada. El valor de la temperatura de fusión de un polímero semicristalino depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces secundarios o de puente hidrógeno, por ejemplo, el grado de ramificación y el peso molecular [Callister, 1995].

El polietileno lineal cristaliza desde su estado fundido formando estructuras lamelares cuyos espesores varían desde menos de 100 Å hasta varios cientos de Angstroms [Weeks, 1963]. Dentro de estas estructuras las cadenas se encuentran unidas entre sí mediante enlaces secundarios del tipo Van der Waals, por lo que el espesor de los cristales resulta otro factor estructural con influencia sobre las propiedades del polímero.

En esta tesis se utilizó un calorímetro marca *Pyris 1* de *Perkin-Elmer* que se muestra en la Figura 3.10 para determinar el comportamiento térmico de los materiales. Este equipo posee dos hornos en donde se ubican cápsulas, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra un material de referencia, a las cuales se les entrega calor mediante calefactores individuales. Un esquema de los componentes del equipo se presenta en la Figura 3.11. Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia y controla la potencia que entregan los calefactores de manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas mientras se calienta o enfría a velocidad constante. La diferencia de potencia requerida para lograr esta condición es registrada en función de la

temperatura del sistema. El calorímetro permite, determinar las temperaturas a las cuales se producen las transiciones térmicas de cambio de fases, como la fusión y la cristalización, y también estimar la energía involucrada en dichos cambios.

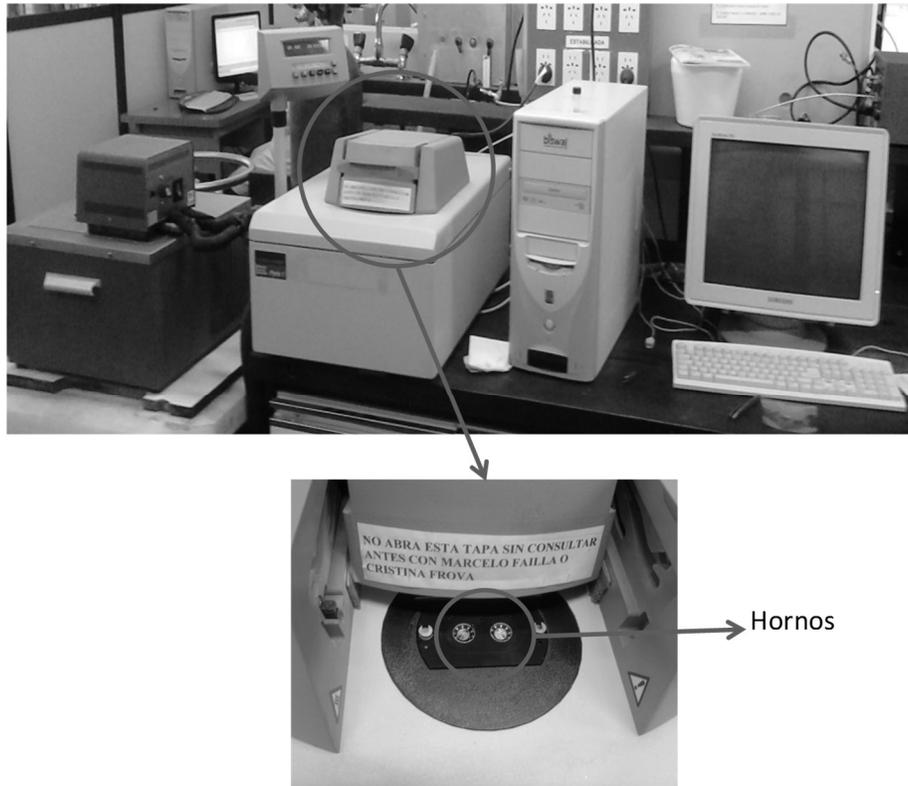


Figura 3.10 - Equipo de calorimetría diferencial de barrido

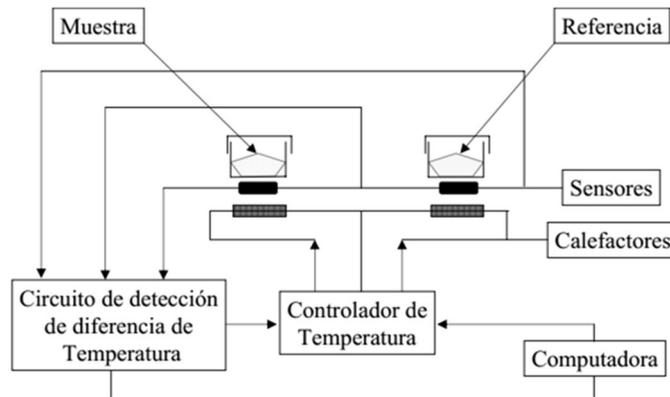


Figura 3.11 - Esquema de un DSC

En este trabajo se determinó la temperatura y la entalpía de fusión en muestras de alrededor 7 mg. Estas fueron calentadas en una etapa desde 25 °C hasta 170 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo flujo de nitrógeno. En la Figura 3.12 se muestra una endoterma de fusión del HDPE original, que fue elegida para representar el comportamiento térmico observado en los materiales. La temperatura de fusión se obtuvo como el valor de temperatura correspondiente al máximo de la endoterma, y la entalpía de fusión como el área bajo la endoterma de fusión limitada por una línea de base recta que une los puntos extremos donde se inicia y finaliza la fusión. La relación entre la entalpía de fusión y el valor 289 J/g, que corresponde a un polietileno 100 % cristalino, fue utilizada para estimar el grado de cristalinidad de cada material [Quinn y Mandelkern, 1958].

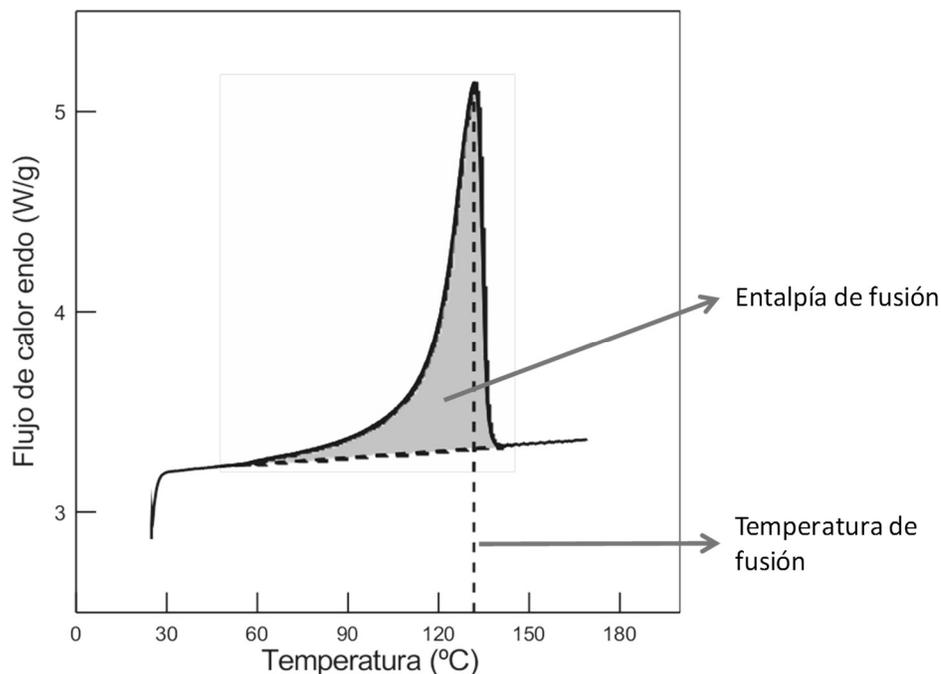


Figura 3.12 - Endoterma de fusión de PE obtenido mediante calorimetría

3.6 Determinación de propiedades mecánicas

Dado que es conocido que las particularidades de la estructura molecular de los polímeros influyen en sus propiedades mecánicas, resulta de interés conocer las propiedades mecánicas

de los materiales en estudio, con el objetivo de analizar si existe alguna relación con sus propiedades tribológicas y de ahí encontrar vinculación entre la estructura y el comportamiento tribológico de los polietilenos.

Las propiedades mecánicas más vinculadas con las tribológicas resultan ser la dureza y las propiedades de tracción, siendo las mismas las evaluadas en esta tesis [Shen y Dumbleton, 1974; Muratoglu, *et al*, 1999; Lancaster, 1968; Sole y Ball, 1996; Brunner y Tervoort, 2006; Briscoe, 1981].

3.6.1 Determinación de microdureza

La dureza se define como la mayor o menor resistencia que opone un cuerpo a ser rayado o penetrado por otro. Las variables a tener en cuenta al realizar un ensayo de dureza en polímeros son la carga aplicada, la geometría del penetrador, el tamaño de la impronta y el tiempo de permanencia de carga.

En el caso de la microdureza Vickers se utiliza un penetrador piramidal de base cuadrada y el procedimiento consiste en aplicar la carga durante un determinado tiempo, para luego retirar el indentador y medir la impronta resultante. En polímeros, la microdureza refleja propiedades de deformación plástica y elástica.

En este trabajo, la microdureza de todos los materiales fue evaluada utilizando un microdurómetro Hanneman D32 colocado sobre un microscopio metalográfico Jena, con un penetrador piramidal Vickers de 136 grados. En la Figura 3.13 se presenta un esquema del penetrador y de la impronta generada, y en la Figura 3.14 se muestra una fotografía del equipo utilizado.

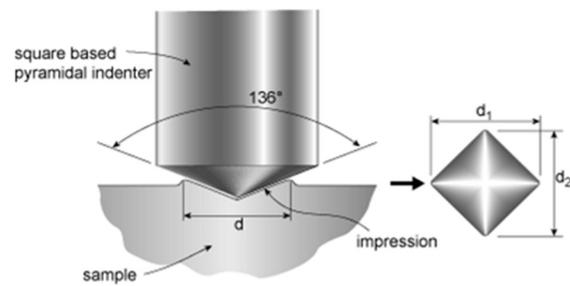


Figura 3.13 - Esquema de indentador e impronta de microdureza Vickers

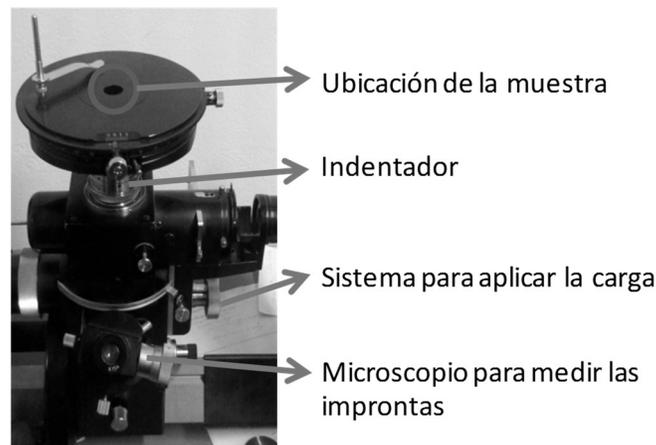


Figura 3.14 - Fotografía de microdurómetro Vickers

Las mediciones se realizaron sobre la superficie de las placas obtenidas por moldeo por compresión, y los parámetros utilizados fueron una carga de 20,5 g durante 2 min a temperatura ambiente. Estas condiciones están de acuerdo a lo sugerido por Henderson y Wallance, para medir dureza en polietileno entrecruzado [Henderson y Wallace, 1989]. Estos autores entrecruzaron un polietileno de alta densidad mediante irradiación con electrones y midieron la microdureza de los materiales aplicando una carga de 20 g y sosteniéndola por varios períodos de tiempo de hasta 1000 s. La carga de 20 g fue elegida con el propósito de obtener dimensiones de improntas medibles con el microscopio óptico sobre el cual se encuentra posicionado el microdurómetro, para todos los tiempos de aplicación de la carga. Encontraron que los valores de dureza disminuyen rápidamente con el tiempo en los primeros 60 s, para luego permanecer prácticamente sin variación. Asociaron esta variación de la

dureza a tiempos cortos al fenómeno de fluencia que sufre el material sujeto a carga constante.

Las observaciones anteriores también concuerdan con las recomendaciones de R. Crawford [Crawford, 1982] quien señaló la necesidad de aplicar carga como mínimo durante 120 s antes de descargar para luego medir las dimensiones de la impronta. Crawford llegó a determinar esto a partir de los resultados de estudios involucrando distintos materiales termoplásticos, polimetacrilato de metilo, cloruro de polivinilo no plastificado, polipropileno y copolímero de acetal, en donde estudió la dependencia del valor de microdureza con el tiempo de aplicación de la carga y también la recuperación elástica de las dimensiones de las improntas, luego de retirada la carga.

En los ensayos de medición de dureza, una vez eliminada la carga, se midió inmediatamente cada diagonal de la impronta con una resolución de 1 μm con la ayuda de un microscopio óptico *Nikon Eclipse LV100*. En la Figura 3.15 se presenta una micrografía de improntas de microdureza realizadas en la superficie del material denominado PE030. La microdureza Vicker's se obtuvo de la siguiente relación $H_v = 1.854 P/d^2$, donde P es la carga aplicada en kg y d es la diagonal promedio de la impronta residual expresada en mm que fue considerada como el promedio de las dos diagonales. El valor de H_v reportado corresponde al promedio de al menos 20 mediciones

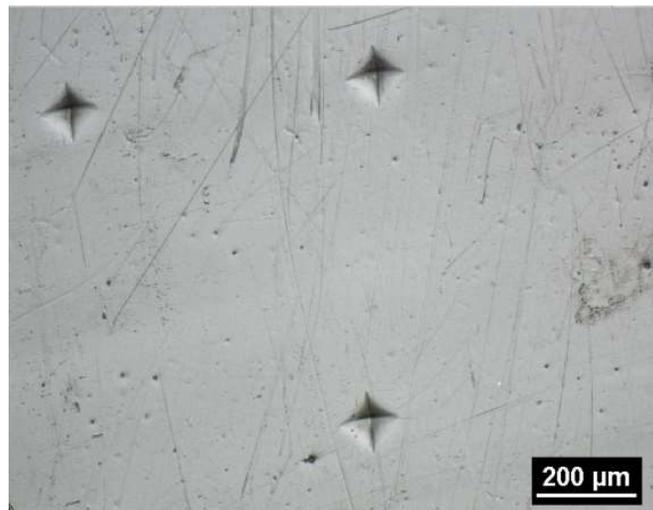


Figura 3.15 - Improntas de microdureza Vickers en PE030 (100x)

3.6.2 Evaluación de propiedades mecánicas en tracción

Las propiedades mecánicas permiten determinar la capacidad que tienen los cuerpos en desarrollar deformaciones reversibles o irreversibles y de resistir la falla ante la aplicación de un esfuerzo. Para evaluarlas, se utilizan distintos ensayos que informan la vinculación que existe entre la deformación y el esfuerzo generado por acción de fuerzas mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los polímeros presentan algunas características particulares respecto a otros materiales ya que dependen de la temperatura, de la escala de tiempo o velocidad de aplicación de carga, del medio ambiente, y de los métodos de procesamiento para conformar el material; y además, son afectadas notablemente por cambios físicos e interacciones químicas con otros materiales.

En este trabajo se realizaron ensayos de tracción, que involucraron la deformación de las muestras en un estado de tracción uniaxial, en donde un extremo de la misma permanece fijo mientras que el otro es movido y desplazado utilizando velocidad de constante. Para esto se utilizó una máquina universal de ensayos Instron 3369, aplicando una velocidad de desplazamiento de cabezal de 500 mm/min a temperatura ambiente de 25 °C. En la Figura 3.16 a) se muestra una fotografía del equipo y en la b) un acercamiento a la zona de mordazas, donde se encuentra ubicada la probeta a ensayar.

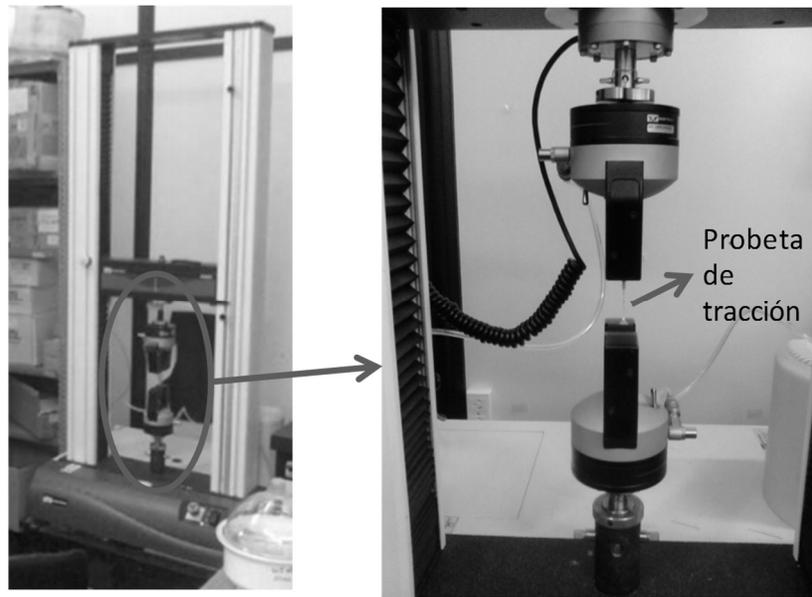


Figura 3.16 - Fotografías de a) Máquina universal de ensayos Instron 3369, b) Probeta ubicada en las mordazas

Las probetas empleadas para realizar los ensayos de tracción poseen las dimensiones mostradas en la Figura 3.17 y con sección rectangular con espesor de 3 mm. Las mismas fueron realizadas utilizando como referencia la forma geométrica tipo V de la norma ASTM D638, debido a la disponibilidad de una cantidad limitada de material para realizar los ensayos. La separación inicial entre mordazas fue de 18 mm.

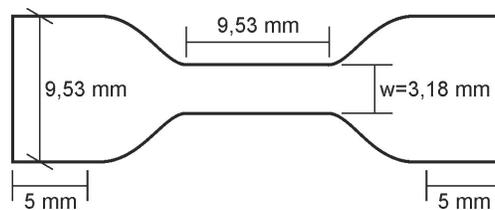


Figura 3.17 - Dimensiones probeta de tracción

En la Figura 3.18 y en la Figura 3.19, se muestran a manera de ejemplo curvas de tensión-deformación obtenidas para los materiales PE y AF, respectivamente. A partir de estos

gráficos es posible observar diferencias significativas en el comportamiento mecánico entre ambos materiales, debido a que en el caso del PE se trata de un polímero con comportamiento termoplástico, mientras que en el AF posee comportamiento del tipo elastomérico.

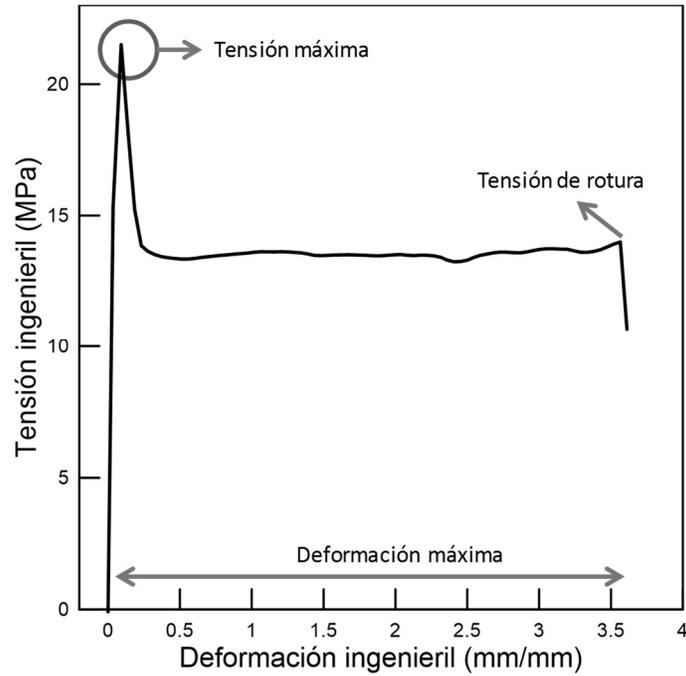


Figura 3.18 - Curva tensión-deformación para PE

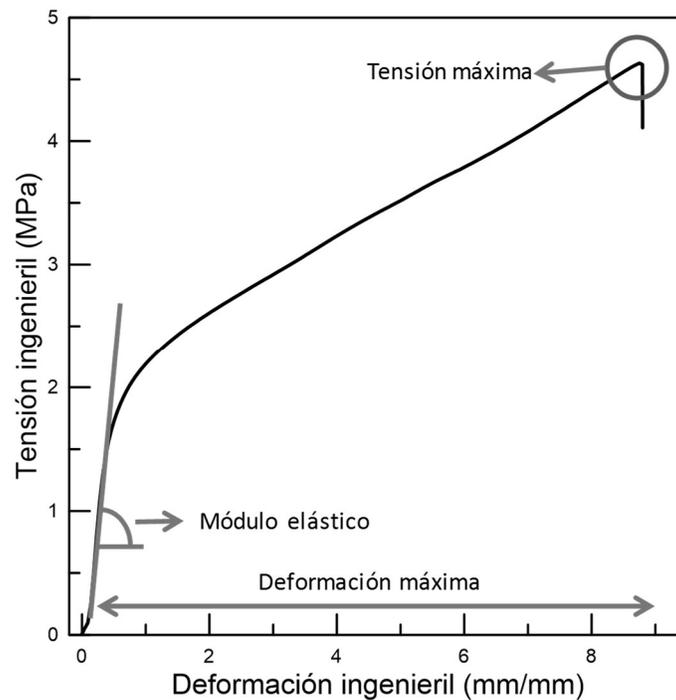


Figura 3.19 - Curva tensión-deformación para AF

El análisis de las curvas de tensión-deformación obtenidas permitieron determinar las propiedades mecánicas que son de interés, siendo para los materiales con comportamiento similar al mostrado en la Figura 3.18:

- El esfuerzo de fluencia, a partir del valor del máximo de la curva de fuerza, dividido por el área inicial de la probeta.
- La resistencia última, a partir del valor de esfuerzo a la rotura, relacionado con el área inicial de la probeta (tensión ingenieril) o con el área final de la probeta, medida una vez finalizado el ensayo (tensión aparente).
- La deformación máxima, el valor de deformación máximo a rotura.
- La relación de estirado, obtenida como la relación entre el área transversal final de la parte deformada (medida luego de finalizado el ensayo) y el área transversal inicial de la probeta.

Para los materiales con comportamiento representado en la Figura 3.19 se definieron las siguientes propiedades:

- El módulo elástico, estimado como la pendiente de la recta tangente medida en la parte inicial de la curva de tensión-deformación.
- La resistencia última, a partir del máximo valor de esfuerzo relacionado con el área inicial de la probeta.
- La deformación máxima, el valor de deformación máximo a rotura.

3.7 Determinación de propiedades tribológicas

Los procesos de desgaste y fricción pueden ser analizados mediante diferentes técnicas, algunas de las cuales tienen procedimientos normalizados, o bien mediante dispositivos confeccionados específicamente para tratar de reproducir una situación en una aplicación dada.

En este trabajo, las propiedades tribológicas fueron evaluadas desarrollando ensayos de desgaste del tipo block-on-ring, de acuerdo a la norma ASTM G77-06, en ambiente de temperatura controlado a 20°C. Las muestras a ensayar tuvieron las siguientes dimensiones = 18 mm × 6 mm × 3 mm, siendo la superficie sometida al desgaste = 18 mm × 6 mm. Los especímenes fueron obtenidos de las placas moldeadas usando un sacabocado de acero especialmente construido para tal fin.

En la Figura 3.20 se representa esquemáticamente la disposición de la muestra de polímero y el anillo de acero durante el ensayo de desgaste. La muestra de polímero sujeta dentro de un porta muestra es cargada contra un anillo, el cual rota a una velocidad definida para un dado número de revoluciones. La velocidad de desgaste se obtiene en función de la pérdida de masa que sufre el polímero y el coeficiente de fricción fue determinado midiendo la fuerza de fricción requerida para mantener el bloque en su posición con una celda de carga durante la duración del ensayo.

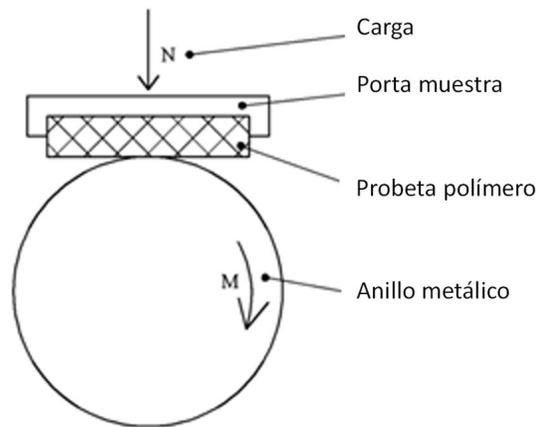


Figura 3.20 - Esquema disposición ensayo Block-on-Ring

El tribómetro utilizado se muestra en la Figura 3.21, el mismo fue construido e instrumentado por el Grupo de Tribología de la UNS. Este equipamiento fue adaptado para poder llevar a cabo los ensayos con materiales poliméricos ya que este había sido diseñado para realizar ensayos con materiales metálicos. En este dispositivo el movimiento giratorio del eje donde se ubica el anillo metálico es generado por un motor eléctrico cuya velocidad es controlada mediante variador de frecuencia. También se dispone de un reductor de velocidad, el cual se conecta al motor eléctrico por medio de una correa, para poder ampliar el rango de revoluciones alcanzable. La puesta en marcha y parada del motor es controlada mediante un temporizador conectado al sistema.

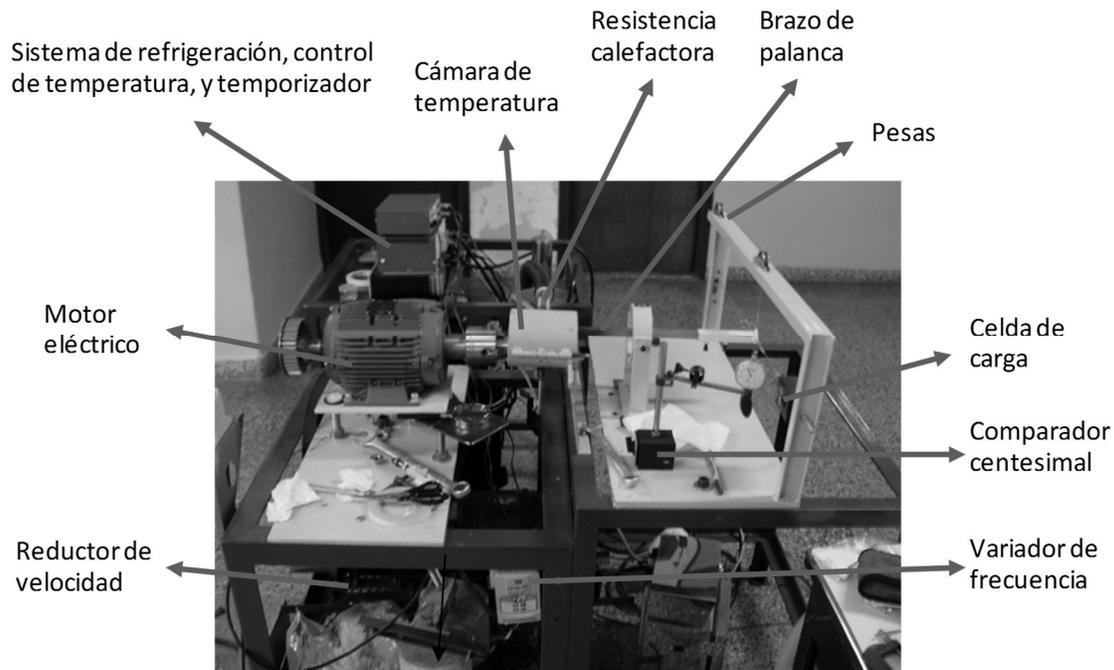


Figura 3.21 - Fotografía tribómetro Block-on-Ring utilizado

Con el fin de mantener los ensayos en un medio ambiente con condiciones de temperatura controladas, fue construida una cámara donde se ubicó el anillo y el bloque a ensayar. La cámara tiene una entrada de aire que es calefaccionado y controlado para mantener estable la temperatura de ensayo. La atmósfera permite trabajar en un rango de temperatura controlado de 10 °C a 60 °C. El aire de entrada es enfriado por un equipo acondicionador que genera una corriente de aire a una temperatura de aproximadamente -4 °C. En la Figura 3.22 se presenta una fotografía del sistema de refrigeración utilizado para acondicionar el aire de entrada a la cámara. El flujo de aire acondicionado entra a la cámara pasando por un tubo que tiene una resistencia eléctrica calefactora. Un sistema electrónico controla la energía que disipa la resistencia utilizando una termoresistencia de platino como sensor de temperatura que está ubicada dentro de la cámara. En función de la temperatura deseada en la cámara de ensayo, el sistema de potencia suministra corriente a la resistencia eléctrica, que calienta el flujo de aire frío hasta alcanzar y mantener la temperatura deseada.



Figura 3.22 - Fotografía del sistema de refrigeración

En la Figura 3.23 se muestra el sistema tribológico de anillo y muestra ubicado dentro de la cámara termostatzada. El anillo de acero mostrado en la Figura 3.24, fue colocado sobre un mandril especialmente mecanizado con un cono autocentrante para poder colocar de forma correcta el anillo metálico, estos componentes se muestran en la Figura 3.25. Mediante un comparador centesimal se verificó que el mismo se encontrara centrado respecto del eje de rotación.



Figura 3.23 - Fotografías: izquierda) sistema tribológico, derecha) muestra polimérica ubicada en el soporte

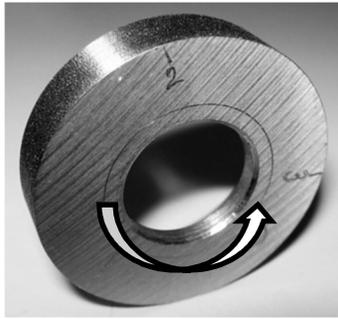


Figura 3.24 - Anillo de acero AISI/SAE 4140

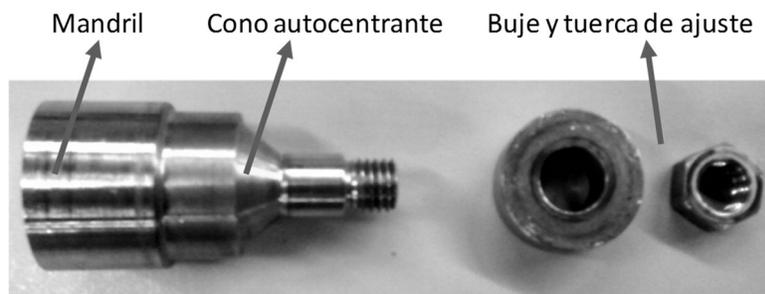


Figura 3.25 - Fotografía del mandril autocentrante y componentes de ajuste

La muestra estacionaria de polímero fue colocada en contacto deslizando con la superficie periférica del anillo de acero de 35 mm de diámetro y 8 mm de espesor, como aparece en la fotografía de la Figura 3.23. El espécimen de polímero fue colocado en un portamuestra que está unido a un brazo de palanca mediante el cual se aplica la carga normal utilizando un sistema de poleas y pesas. El brazo de palanca también se encuentra conectado una celda de carga para poder medir la fuerza de fricción necesaria para mantener el bloque en su posición. En la Figura 3.26, se presenta un detalle del soporte para la colocación de las pesas y de la celda de carga.

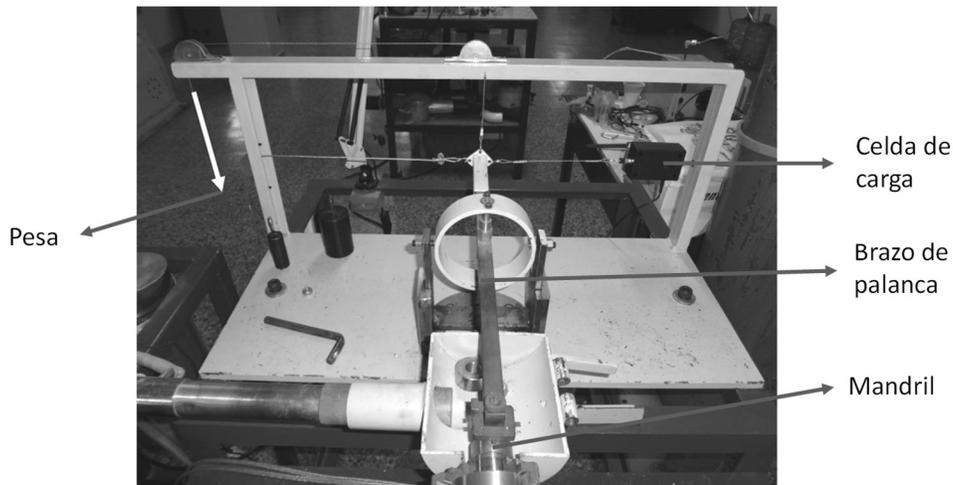


Figura 3.26 - Celda de carga y sistema de aplicación de carga

Los anillos de acero AISI/SAE 4140 utilizados fueron obtenidos por mecanizado con la superficie exterior con una topografía superficial caracterizada por tener una rugosidad promedio $R_a = 14,7 \mu\text{m}$, la cual fue medida en dirección paralela al eje del anillo, es decir en forma perpendicular a la dirección de deslizamiento. Las mediciones del perfil del anillo se realizaron con un rugosímetro del tipo palpador portátil marca Hommel. En la Figura 3.27 se muestra el medidor de rugosidad colocado en la posición adecuada para medir la topografía en dirección transversal del anillo, y en la Figura 3.28 se presenta un perfil de rugosidad medido para uno de los anillos.



Figura 3.27 - Rugosímetro Hommel

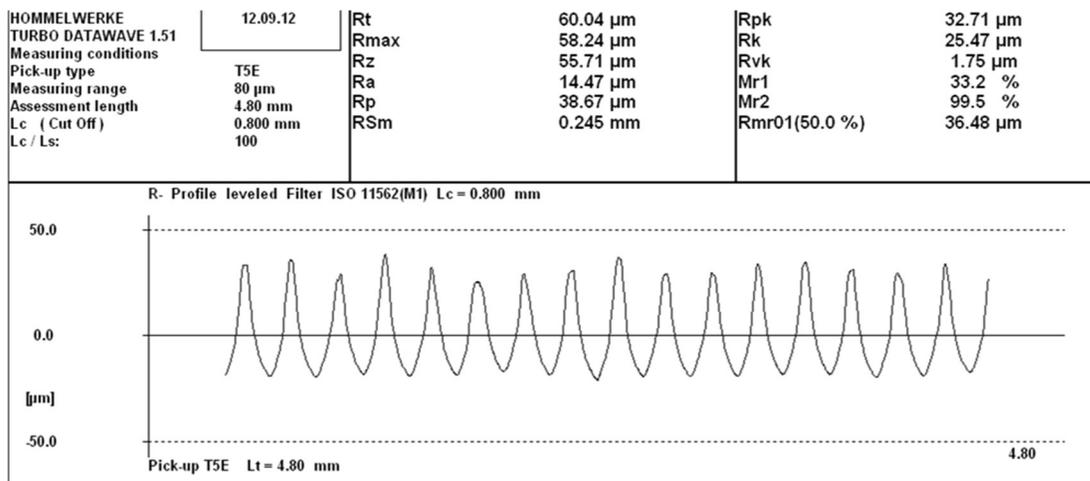


Figura 3.28 - Perfil de rugosidad

Antes de cada ensayo, el anillo de acero fue limpiado en profundidad con acetona en un baño ultrasónico, y luego secado en aire. Luego de cada etapa de limpieza, la superficie del disco se observó al microscopio para detectar que no hayan quedado restos de polímero adherido. Además, para evitar que la oxidación de la superficie de los anillos pueda afectar su topografía, los mismos fueron conservados en atmósfera libre de humedad dentro de un desecador.

Con el sistema previamente descrito, fueron realizados numerosos ensayos de puesta punto del desgaste, variando la carga aplicada y el tiempo de deslizamiento con el objetivo de definir los mejores parámetros y encontrar las condiciones más apropiadas para determinar las propiedades tribológicas. En la Tabla 3.2 se presentan las condiciones de carga expresada en N, y velocidad en rpm, utilizadas finalmente para ensayar en condiciones sin lubricación y a 20°C, los polietilenos preparados. La velocidad de rotación del anillo de 345 rpm es equivalente a una velocidad lineal de deslizamiento de 37,8 m/min y la de 35 rpm a 3,8 m/min. Los ensayos se extendieron por un período de tiempo de 1 h o de 2 hs, resultando una distancia total de deslizamiento = 2276 m y 461,8 m, cuando se usó una velocidad de 345 o de 35 rpm, respectivamente.

Tabla 1.2 - Condiciones de carga (N) y velocidad (rpm) utilizadas para ensayar los distintos materiales

Material	10N 345rpm	15N 345rpm	20N 345rpm	10N 35rpm	5N 35rpm	3N 35rpm
PE	x	x	x	x		
PE004	x					
PE008	x	x	x	x		
PE015	x					
PE030	x					
PE050	x	x	x			
PE100	x	x	x			
PE150	x					
PE250	x	x	x	x		
PE350	x					
AF					x	x
AF008					x	x
AF050					x	
AF100					x	x
AF250					x	x
AF350					x	

El desgaste fue determinado por la técnica de diferencia en peso, es decir, midiendo la pérdida de masa sufrida por la muestra luego de realizar el ensayo aplicando velocidades de rotación de 345 y 35 rpm y distintas cargas normales. La masa de material removida fue ponderada, pesando la muestra antes y después del ensayo, utilizando una balanza de precisión marca Precisa de 10^{-4} g de sensibilidad. La velocidad de desgaste que se reporta en este trabajo se define como la pérdida de masa normalizada por la distancia de deslizamiento, y corresponde al promedio de por lo menos cinco ensayos independientes, realizados cada uno con una muestra de material distinta.

La fuerza de fricción, F, necesaria para mantener el bloque de polímero en su posición se midió continuamente durante el ensayo, mediante la celda de carga, utilizando un sistema de lectura de datos marca Vernier modelo LabQuest 2. La Figura 3.29 muestra a manera de ejemplo la fuerza de fricción, medida para una muestra de PE250 ensayada a 345 rpm y 10 N de carga normal.

Los datos de fuerza de fricción combinados con los de fuerza normal, fueron utilizados para determinar el coeficiente de fricción dinámico, de acuerdo a la norma ASTM G115. La fuerza de fricción se estimó como el valor promedio de fuerza medida durante el deslizamiento, como ejemplo en la Figura 3.29 se puede observar la línea de trazos que representa en este caso la fuerza de fricción promedio utilizada para estimar el coeficiente de fricción.

En el caso de los materiales correspondientes al grupo de polietilenos de alta densidad, se decidió trabajar con un valor de COF promedio, a pesar de que el valor de la fuerza de fricción con el tiempo presenta una variación que corresponde al fenómeno del tipo stick-slip. Este fenómeno, explicado anteriormente en el Capítulo 2, es un proceso cíclico dinámico en el cual dos superficies en contacto oscilan entre una etapa de pegado (stick) y otra de deslizamiento (slip) que genera variaciones en la fuerza de fricción como se observa en la Figura 3.29. En cambio, para el caso de los materiales del grupo del copolímero etileno-octeno, el fenómeno stick-slip fue muy marcado, como se observa en la Figura 3.30, por lo que, siguiendo con lo establecido por la norma ASTM G115, en esos casos se reporta comportamiento del tipo stick-slip.

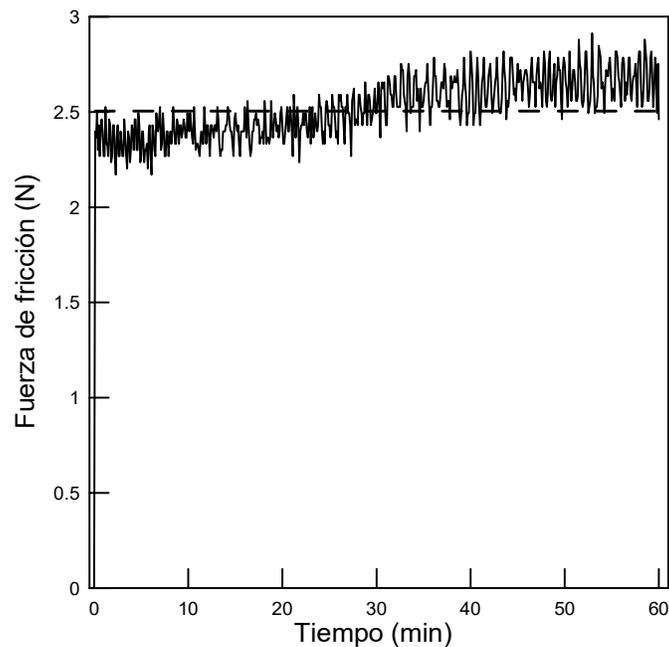


Figura 3.29 - Curva de fricción de PE250 (10 N y 345 rpm)

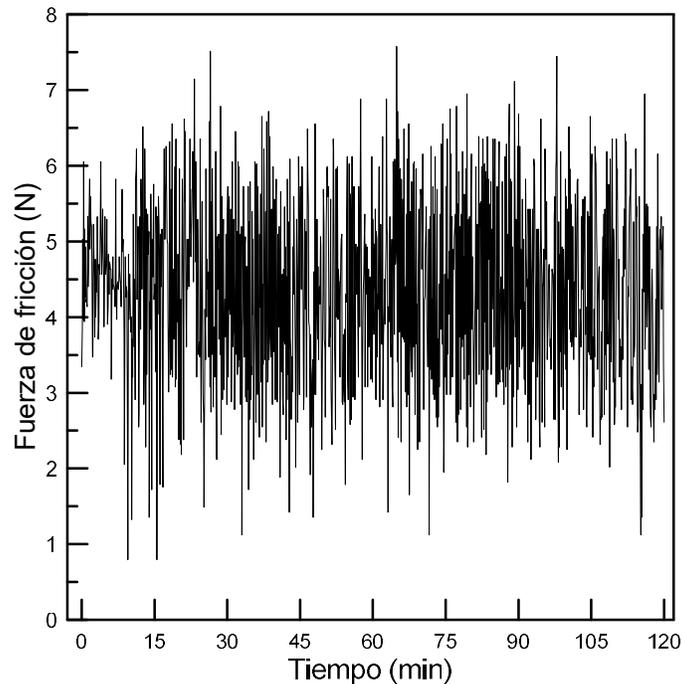


Figura 3.30 - Curva de fricción de AF (5 N y 35 rpm)

3.8 Análisis de superficies de contacto

La superficie de desgaste de los polímeros y anillos metálicos fueron observadas mediante microscopía óptica y electrónica para identificar los mecanismos de desgaste actuantes, y para corroborar la adecuada limpieza de los anillos y verificar si se produce variación en su topografía luego de sucesivos ensayos.

La microscopía óptica utiliza la luz visible para crear una imagen aumentada de un objeto siendo el microscopio óptico equipado con lente convexa doble con distancia focal corta el instrumento más simple empleado. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. El microscopio compuesto puede disponer de varias lentes para conseguir aumentos mayores, llegando hasta poder aumentar un objeto por encima de 2000 veces. El instrumento consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes, que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el

objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes.

En este trabajo se utilizó un microscopio Nikon Eclipse LV100 para realizar las observaciones de las superficies. En la Figura 3.31 se presenta una micrografía tomada de la superficie de un anillo metálico utilizado para realizar los ensayos tribológicos. En la figura las áreas claras representan los valles y las áreas oscuras las crestas de la rugosidad presente en la superficie del anillo.

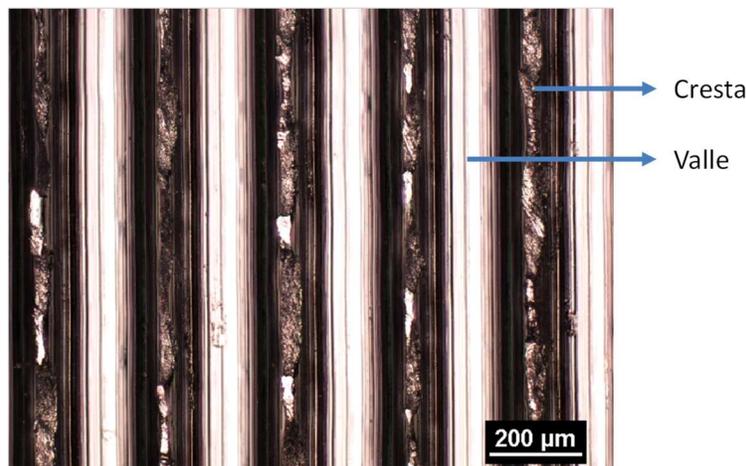


Figura 3.31 - Micrografía en vista superior de la superficie de un anillo metálico

Las superficies de desgaste de los polímeros y anillos fueron también analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el objetivo de obtener información que pudiera ayudar a identificar los procesos de desgaste involucrados.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) hace incidir un haz de electrones acelerados sobre la superficie de una muestra, de tal forma que la interacción de la muestra con el haz de electrones produce una serie de señales que aportan información sobre su morfología y su naturaleza química. Este tipo de microscopio puede llegar a magnificar un objeto 200000 veces, generando imágenes con gran profundidad de campo y por lo tanto una apariencia tridimensional.

El SEM funciona generalmente en condiciones de alto vacío, porque la presencia de gas atenuaría el haz de electrones, y las muestras que se observan en él deben estar secas. Además, los materiales analizados también deben ser buenos conductores del calor y la electricidad, condición que permite la correcta adquisición de imágenes. Con esta finalidad, las muestras de naturaleza no conductoras deben ser montadas siempre sobre materiales conductores o cubiertas con una fina capa de algún elemento conductor (generalmente oro o carbono).

Cuando el haz electrónico finamente colimado, incide en la superficie de la muestra que se examina, la interacción entre los electrones y los átomos de la muestra da origen a distintos tipos de señales. Las principales señales provienen de: los electrones retrodifundidos, que pertenecen al haz incidente y se reflejan en la muestra; los electrones secundarios, que son expulsados de la muestra al incidir el haz; y los rayos X que resultan del consiguiente reordenamiento de los electrones dentro de los átomos de la muestra.

La emisión de electrones secundarios depende fuertemente de la topografía de la muestra, por lo que brindan excelentes imágenes de la topografía o de detalles superficiales. En cambio, los electrones retrodifundidos dependen del número de electrones y, por lo tanto, del peso atómico, por lo que las imágenes no son de relieve, si no que proporcionan información sobre la composición química del material analizado. Por último, los rayos X emitidos son característicos de los átomos que los emiten, y permiten un análisis cualitativo de las sustancias presentes utilizando un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) [Goohew, *et al.*, 2001].

En este trabajo se utilizó un microscopio SEM JEOL EVO 40-XVP operando a 15 kV para observar las características de las superficies de contacto del anillo metálico y del polímero luego de realizar el ensayo tribológico. Con este fin, las superficies de los especímenes utilizados fueron recubiertas con oro mediante la técnica de evaporación en vacío.

A modo de ejemplo, en la Figura 3.32 se muestra la superficie desgastada de una muestra de PE250 y la superficie de un anillo metálico utilizado para realizar un ensayo de PE es presentada en la Figura 3.33, notándose las protuberancias y los valles característicos de la topografía y las partículas de polímero que quedan depositadas luego del ensayo. En los

capítulos de resultados correspondientes, se presentarán distintas imágenes de las superficies junto con el análisis de las mismas.

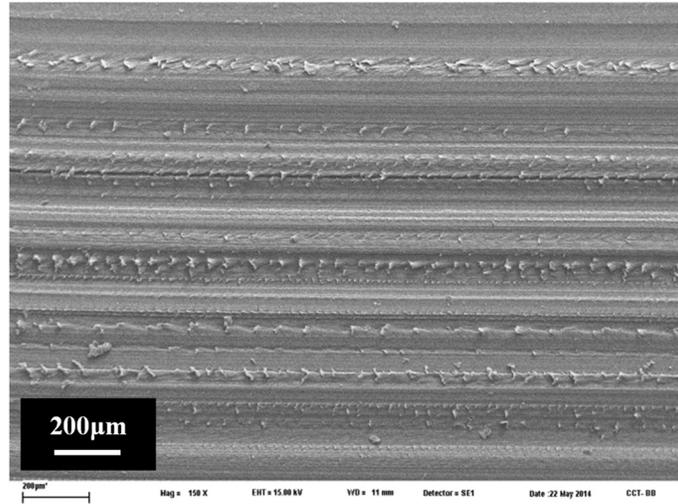


Figura 3.32 - Micrografía SEM en vista superior de superficie desgastada de PE250 (10 N y 35 rpm)

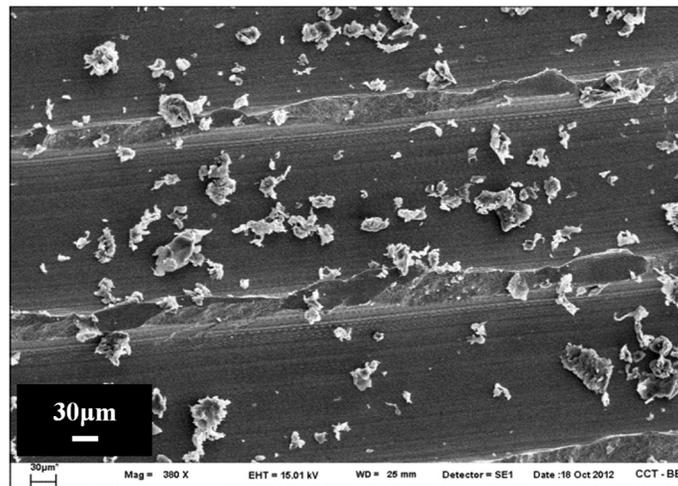


Figura 3.33 - Micrografía SEM en vista superior de superficie de anillo metálico utilizado para ensayar PE

3.9 Referencias bibliográficas

- Bremner T., Rudin A., Peroxide modification of linear low-density polyethylene: A comparison of dialkyl peroxides, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 785–798. doi:10.1002/app.1993.070490504.
- Briscoe, B. *Wear of polymers: an essay on fundamental aspects.* Tribology International. (1981). 231–243.
- Brunner, L., Tervoort, T. (2006). Abrasive Wear of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 1–8).
- Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.* Reverte (1995) 1a. Ed. Barcelona.
- Crawford, R. J. *Polym. Test.* 1982, 3, 37-54]
- Goochew, P., Humphreys, J. and Beanland R., *Electron microscopy and Analysis,* Taylor & Francis, Londres (2001)
- Henderson P.J., Wallace A. J., Hardness and creep of cross-linked polyethylene, *Polymer (Guildf).* 30 (1989) 2209–2214. doi:10.1016/0032-3861(89)90251-6
- Hendra P.J., Peacock A.J., Willis H.A., The morphology of linear polyethylenes crosslinked in their melts. The structure of melt crystallized polymers in general, *Polymer* 28 (1987) 705–709. doi:10.1016/0032-3861(87)90215-1
- Lancaster, J. K. (1968). Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties. *Proc Instn Mech Engrs*, 138, 98–106
- Muratoglu O.K., Bragdon C.R., O’Connor D.O., Jasty M., Harris W.H., Gul R., McGarry, F., Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE), *Biomaterials.* 20 (1999) 1463–1470. doi: 10.1016/S0142-9612(99)00039-3.
- Pérez C.J., Cassano G.A., Vallés E.M., Failla M.D., Quinzani L.M., Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide, *Polymer,* 43 (2002) 2711–2720. doi:10.1016/S0032-3861(02)00076-9.].
- Pérez C.J., Vallés E.M., Failla M.D., Modification of model ethylene–butene copolymers using an organic peroxide, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 725–732. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.085.

- Pérez C. J., Tesis de Doctor en Química “Estructura y Propiedades de Copolímeros Modelo de Etileno Modificados Químicamente”, Argentina, 2003.
- Shen C., Dumbleton J.H., The friction and wear behavior of irradiated very high molecular weight polyethylene, *Wear*. 30 (1974) 349–364. doi: 10.1016/0043-1648(74)90149-5.
- Sole, M., Ball, A. On the abrasive wear behaviour of mineral filled polypropylene. *Tribology International*, 29 (1996) 457–465.
- Quinn F.A., Mandelkern L., Thermodynamics of Crystallization in High Polymers: Poly-(ethylene), *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3178–3182. doi:10.1021/ja01546a003
- Weeks, J. J. (1963). Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 67A (5), 441. doi: 10.6028/jres.067A.046

**Respuesta tribológica de polietilenos
entrecruzados**

4.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura de varios polietilenos entrecruzados por modificación química a partir de un polietileno de alta densidad usando varias concentraciones de un peróxido orgánico; y la evaluación del desempeño tribológico que tienen cuando son sometidos a contacto por deslizamiento sobre una superficie de acero. El método utilizado para realizar la modificación química junto con las técnicas de caracterización de estructura y respuesta mecánica, y los métodos de evaluación del comportamiento en fricción deslizante fueron descritos en el Capítulo 3.

El capítulo está dividido en secciones en donde se presentan los resultados encontrados junto con su respectivo análisis y discusión. Las primeras secciones están dedicadas a la caracterización de la estructura molecular y morfología de los polietilenos. A continuación, se presentan los resultados de las propiedades mecánicas; y en la última sección, el comportamiento al desgaste observado junto con el análisis en términos de la estructura molecular, morfología y condiciones de deslizamiento.

4.2 Caracterización de la estructura molecular

El polietileno de alta densidad (PE) fue modificado usando concentraciones de peróxido orgánico desde 0,04 hasta 3,5 %p/p. Se asume que las reacciones que se producen por el ataque del peróxido al polímero siguen el esquema general propuesto para el mecanismo de radicales libres [Lazar, *et al*, 1990]. De acuerdo al mismo, el peróxido se descompone cuando se expone a alta temperatura formando radicales libres alcoxi. Estos radicales pueden remover átomos de hidrógeno de las macromoléculas para formar macroradicales los que luego pueden seguir diferentes reacciones, siendo la principal reacción la que produce entrecruzamientos moleculares. A partir de una determinada concentración de peróxido, una proporción del material forma una estructura de red insoluble denominada gel, mientras que la otra fracción del material constituye la parte soluble del sistema.

La determinación de la fracción soluble y las medidas de hinchamiento proveen información acerca del contenido de gel y del peso molecular promedio entre entrecruzamientos que puede ser estimado siguiendo el formalismo propuesto por Flory–Rhener [Hendra, *et al*, 1987].

La evolución del gel con la concentración del peróxido DBPH se presenta en la Figura 4.1. Como puede observarse, el material permanece soluble y no se pudo detectar contenido de gel cuando el polímero fue modificado con una concentración de peróxido de 0,04 %p/p. Sin embargo, es esperable que el ataque con el peróxido produzca un material con una estructura ramificada teniendo un peso molecular promedio mayor y una distribución de pesos moleculares algo más ancha que la del polietileno original [Pérez, *et al*, 2002]. Una pequeña cantidad de gel (~ 2 %p/p) fue detectada en el PE008, señalando la incipiente formación de una red molecular. Un mayor incremento en la concentración de peróxido causa un aumento en la cantidad de gel, hasta alcanzar un valor cercano al 100%, cuando se modifica el polietileno con 1,5 %p/p de peróxido. A esta concentración, la mayoría de las moléculas fueron incorporadas a la red y el material soluble resulta exiguo como para ser medido. Un aumento en la concentración de peróxido pareciera no modificar la cantidad de gel, la cual permanece cercana al 100%p/p.

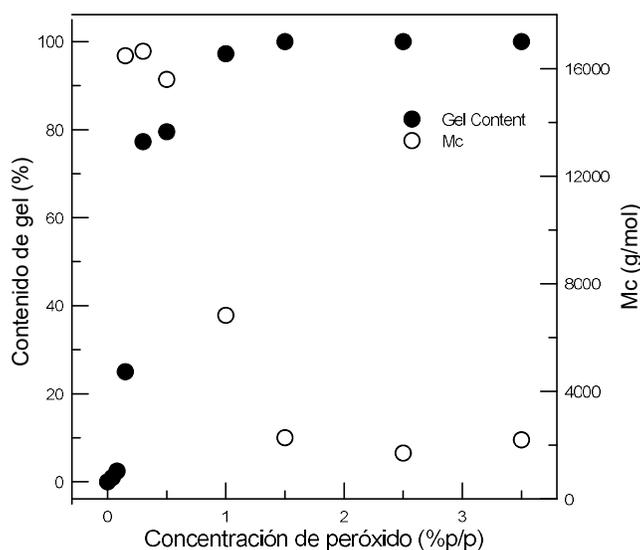


Figura 4.1 - Contenido de gel y peso molecular promedio entre entrecruzamientos, Mc, en función de la concentración de peróxido

Los resultados de gel analizados en función de la concentración de peróxido se encuentran en concordancia con resultados reportados por otros autores que estudiaron el entrecruzamiento de polietilenos lineales con distintos peróxidos orgánicos. Por ejemplo, Narkis y colaboradores [Narkis, *et al*, 1987], trabajaron con tres grados de polietileno de

alta densidad, uno de ultra alto peso molecular, otro de alto peso molecular y el último de peso molecular promedio normal de $1,5 \cdot 10^5$ g/mol, los cuales fueron modificados mediante irradiación de rayos gamma y químicamente utilizando el peróxido 2,5-dimetil-2,5-di (t-butilperoxi) hexano-3. Lograron un mayor grado de entrecruzamiento por vía química que por radiación, alcanzando un 100 %p/p de formación de gel cuando modificaron con el peróxido. La concentración crítica necesaria para la formación de una red incipiente fue inversamente proporcional al peso molecular. La concentración de peróxido necesaria para alcanzar el 100 %p/p de gel fue de 0,2 %p/p para el polietileno de ultra alto peso molecular, de 0,8 %p/p para el polietileno de alto peso molecular, y para el de peso molecular normal de aproximadamente 1,2 %p/p. Esta última concentración crítica resulta un poco más alta que la encontrada en este trabajo de tesis para el polietileno que tiene un peso molecular promedio algo más bajo que el denominado de peso molecular normal por Narkis y colaboradores, lo cual indica que el procedimiento seguido parece ser más eficiente.

Por su parte Kampouris y Andreopoulos modificaron químicamente un polietileno de baja densidad y uno de alta densidad utilizando peróxido de dicumilo (DCP) [Kampouris y Andreopoulos, 1989]. Encontraron una evolución del porcentaje de gel con la concentración de peróxido similar a la descrita en este trabajo, generando un 92 %p/p de gel cuando el PE lineal se modificó con 3% p/p de DCP, siendo ésta la mayor concentración empleada por esos autores. Esa concentración de DCP equivale a una concentración de 1,7 %p/p de DBPH, de manera que exista en el sistema la misma concentración total de grupos peroxi, por lo que resulta muy cercana a la concentración de 1,5 %p/p de DBPH necesaria para lograr la máxima proporción de gel en el PE estudiado en esta tesis. En otro trabajo realizado por Peacock se presenta un estudio teórico y experimental sobre el entrecruzamiento de un polietileno lineal (cuyo peso molecular no fue informado) mediante DCP [Peacock, 1984]. Experimentalmente, una concentración de aproximadamente 9 %p/p de DCP fue necesaria para obtener el máximo porcentaje de gel, de 97 %p/p. Esa concentración de DCP equivale a una concentración de DBPH de 5,1%p/p. Esto estaría indicando que muy probablemente el peso molecular del polietileno usado por Peacock fue menor al del PE, o que la eficiencia del proceso de modificación usado fue más baja que la del proceso empleado en esta tesis.

La Figura 4.1 también incluye un gráfico del peso molecular promedio entre entrecruzamientos en función de la concentración de peróxido. Puede observarse que el M_c disminuye con el contenido de peróxido, indicando la formación de una red molecular con densidad de entrecruzamientos creciente. El M_c alcanza un valor de alrededor de 1700 g/mol para una concentración de peróxido de 2,5 %p/p, lo cual se corresponde con un contenido de gel de aproximadamente 100 %p/p, indicando la formación de una red molecular de elevada densidad de entrecruzamiento. Este valor de M_c se encuentra cercano al peso molecular promedio entre entrelazamientos moleculares físicos reportado en la literatura para polietilenos lineales que varía aproximadamente entre 1200 y 1500 g/mol y surge de un análisis de las propiedades viscoelásticas de los polímeros [Wood-Adams, *et al*, 2000].

Los valores de M_c para los materiales con aproximadamente 100% de gel sugieren que la red molecular generada resulta de la combinación de entrecruzamientos químicos y entrelazamientos físicos. De acuerdo a propuestas de otros autores, considerando el caso de no producirse escisión de cadenas, los entrelazamientos físicos serían los que predominarían en la red constituyendo aproximadamente 2/3 partes del total de entrecruzamientos moleculares en polietilenos totalmente entrecruzados [Smedberg, *et al*, 2004].

Analizando los resultados encontrados por Narkis y colaboradores [Narkis, *et al*, 1987], se observa para el caso del polietileno de peso molecular normal, que el material modificado con la concentración de peróxido necesaria para alcanzar el 100 %p/p de gel posee un M_c de aproximadamente 3000 g/mol. Este valor resulta similar al M_c obtenido para los materiales con alrededor de 100 %p/p de gel utilizados en esta tesis, que fue aproximadamente de 2000 g/mol.

En la Figura 4.1 es posible visualizar que el M_c parece pasar por un mínimo cuando el polietileno se modifica con 2.5%p/p de DBPH. Esto se puede atribuir a que a altas concentraciones de peróxido, la red molecular formada puede limitar la movilidad de los macrorradicales y restringir la difusión de segmentos moleculares limitando la posibilidad de que se produzcan las reacciones de combinación de macrorradicales que dan lugar al entrecruzamiento químico. A consecuencia de esto, los macrorradicales tienen la posibilidad de seguir otras reacciones, como pueden ser las que producen escisión de moléculas. Éstas últimas pueden ser las responsables del cambio en la tendencia

decreciente del M_c que es observable a las mayores concentraciones de peróxido utilizadas.

4.3 Caracterización morfológica

Los parámetros que se utilizan para describir la morfología de los PE como ser cristalinidad y espesor promedio de cristales lamelares, fueron estimados analizando el comportamiento térmico de los materiales mediante calorimetría diferencial de barrido siguiendo el procedimiento presentado en el Capítulo 3.

La Figura 4.2 presenta los termogramas obtenidos correspondientes a PE, PE008, PE050, PE100 y PE250. Se incluyen en la figura sólo estos materiales para evitar superposición de termogramas y poder visualizar mejor el efecto del entrecruzamiento en el comportamiento térmico de los materiales. Los termogramas obtenidos para todas las muestras fueron caracterizados por una endoterma de fusión bien definida. Además, los materiales modificados mostraron una clara disminución en el calor de fusión y en la temperatura de fusión con el contenido de peróxido.

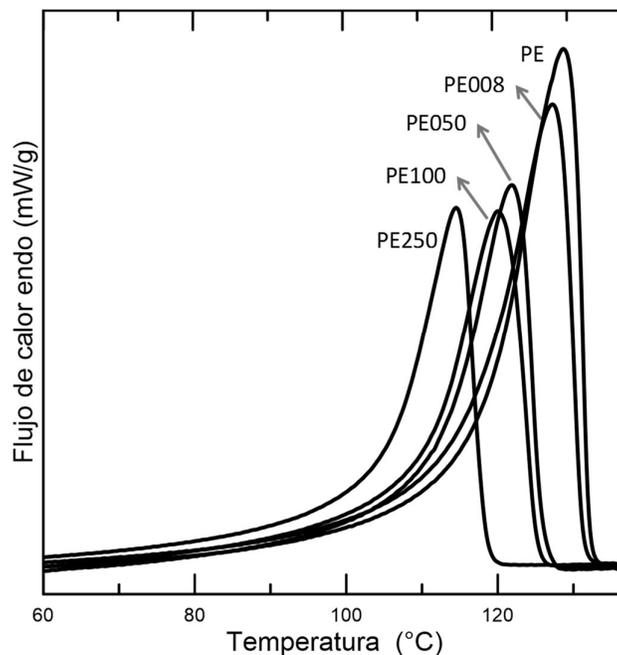


Figura 4.2 - Termogramas de PE, PE008, PE050, PE100 y PE250

En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento decreciente de la temperatura de fusión con la concentración de peróxido de los materiales estudiados. En el caso de polietilenos, la temperatura de fusión se puede relacionar al espesor de los cristales lamelares, cuanto menor es la temperatura de fusión menor es el espesor de los cristales. Se han propuesto varias relaciones entre temperatura de fusión y espesores de cristales, una de ellas es la que establece la denominada ecuación de Thomson-Gibbs, descrita a continuación [Wunderlich y Czornyj, 1977]:

$$T_{fusión} = 414,2 \left(1 - \frac{0,627}{L} \right) + 0,8$$

Ecuación 4.1 - Ecuación de Thomson-Gibbs

Donde $T_{fusión}$ es la temperatura de fusión expresada en grados Kelvin y L es el espesor promedio de cristales expresado en nanómetros. Esta relación fue establecida para polietilenos lineales, y aquí la utilizamos para estimar el espesor de cristales de los polietilenos entrecruzados. Al usar esta relación se está considerando que la red molecular o la presencia de puntos de entrecruzamiento a lo largo de las cadenas originalmente lineales de PE no afectan algunas de las propiedades termodinámicas, como energía superficial, entalpía de fusión de equilibrio o temperatura de fusión de equilibrio utilizadas para deducir la Ecuación 4.1.

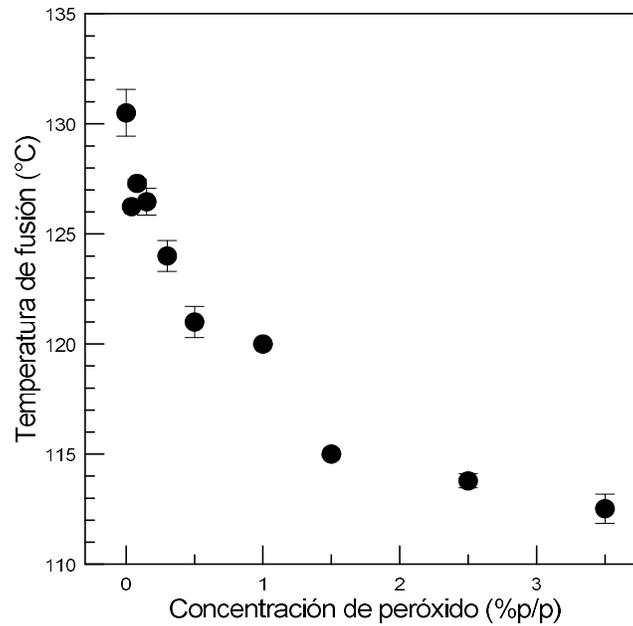


Figura 4.3 - Temperatura de fusión en función a la concentración de peróxido

En la Figura 4.4 se muestra el espesor de cristal promedio calculado con la Ecuación 4.1 en función de la concentración de peróxido. Se observa que el espesor de cristal promedio disminuye con la cantidad de peróxido de forma abrupta para concentraciones menores a 0,5 %p/p, mientras que a valores mayores de porcentaje de peróxido su valor disminuye paulatinamente. Estos resultados indican que la red molecular producida por la modificación limita el desarrollo de los cristales lamelares.

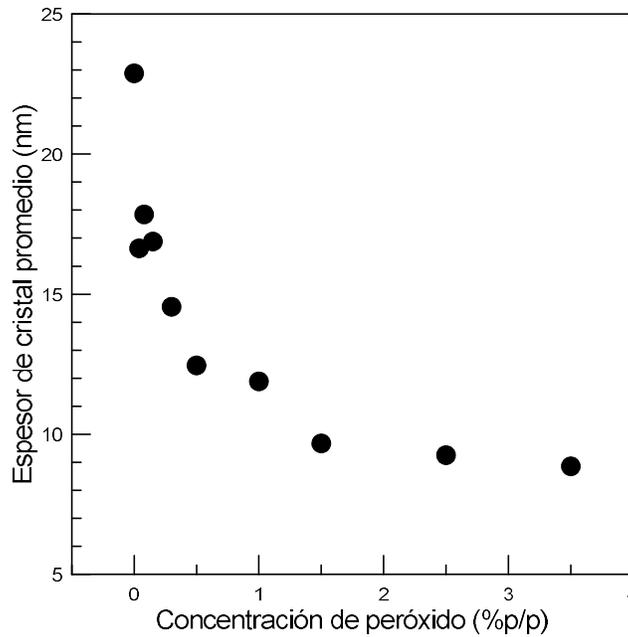


Figura 4.4 - Espesor de cristal promedio en función de la concentración de peróxido

El grado de cristalinidad desarrollado en los materiales en función a la concentración de peróxido se presenta en la Figura 4.5. La tendencia en la evolución de la cristalinidad con el contenido de gel es esperable debido a que el proceso de modificación implica primero fundir el polietileno para inducir el entrecruzamiento químico y luego inducir la cristalización de una red molecular entrecruzada. El entrecruzamiento molecular reduce la secuencia de segmentos de cadenas cristalizables y restringe su difusión en el estado fundido, lo que en consecuencia afecta el proceso de organización de segmentos y cadenas moleculares que se genera durante el proceso de cristalización reduciendo la cristalinidad y el espesor de cristales [Mandelkern, 1981].

Como resultado, el aumento en la densidad de entrecruzamiento, o equivalentemente la disminución del peso molecular entre entrecruzamientos, genera la formación de cristales de menor tamaño como se presentó en la Figura 4.4, y con mayor cantidad de imperfecciones que hacen que la cristalinidad del polímero se reduzca a medida que la concentración de peróxido aumenta.

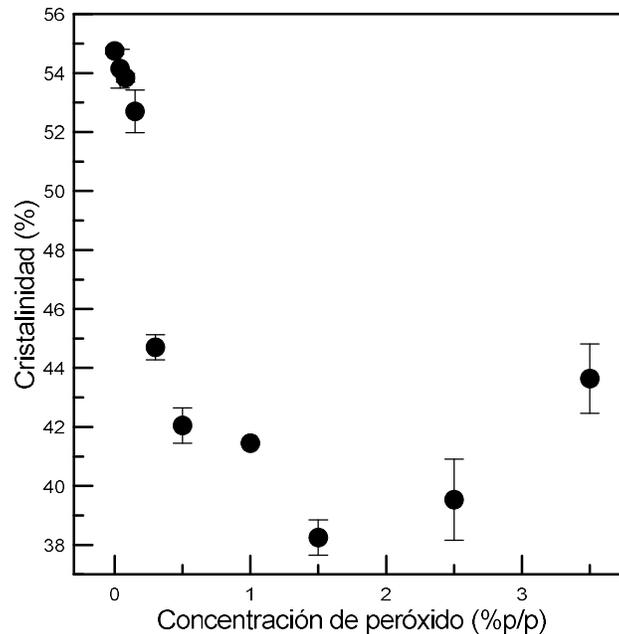


Figura 4.5 - Cristalinidad en función de la concentración de peróxido

Los niveles más bajos de cristalinidad (38-40%) se obtuvieron cuando el polietileno fue modificado con 1,5 y 2,5 %p/p de peróxido y la cantidad de gel se encuentra alrededor del 100 %p/p. Estos resultados están de acuerdo con estudios realizados por Narkis y colaboradores que midieron un nivel de cristalinidad de aproximadamente 40 %p/p en un material con un porcentaje de gel cercano al 90 % el cual resultó de entrecruzar un polietileno lineal con un una concentración de 0,8 %p/p del peróxido 2,5-dimetil-2,5-di (t-butilperoxi) hexino-3 [Narkis, *et al*, 1987].

El cambio en la tendencia del nivel de cristalinidad con la concentración de peróxido que se manifiesta a altas concentraciones de peróxido se puede asociar a que a ese nivel de modificación se pueden producir algunas escisiones moleculares, que como se describió anteriormente se podrían manifestar con un leve aumento en el Mc. De esta manera algunos segmentos moleculares se pueden liberar adquiriendo una mayor movilidad para favorecer la formación de cristales.

4.4 Microdureza Vickers

Los resultados de microdureza Vickers obtenidos son presentados en la Figura 4.6 en función del contenido de peróxido. A partir del análisis del gráfico, es posible apreciar un comportamiento decreciente con la concentración de peróxido, similar al comportamiento observado para la cristalinidad.

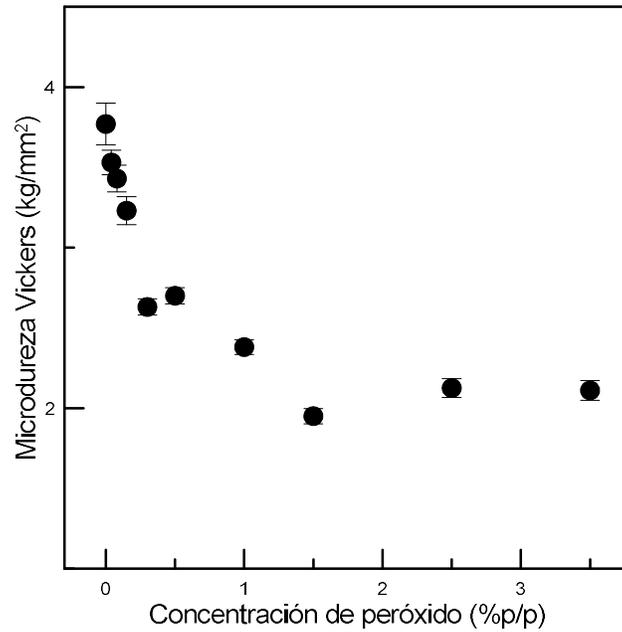


Figura 4.6 - Microdureza Vickers en función a la concentración de peróxido

Como para los polietilenos la dureza ha sido relacionada con el grado de cristalinidad del material, en la Figura 4.7 se grafica la microdureza Vickers en función de la cristalinidad.

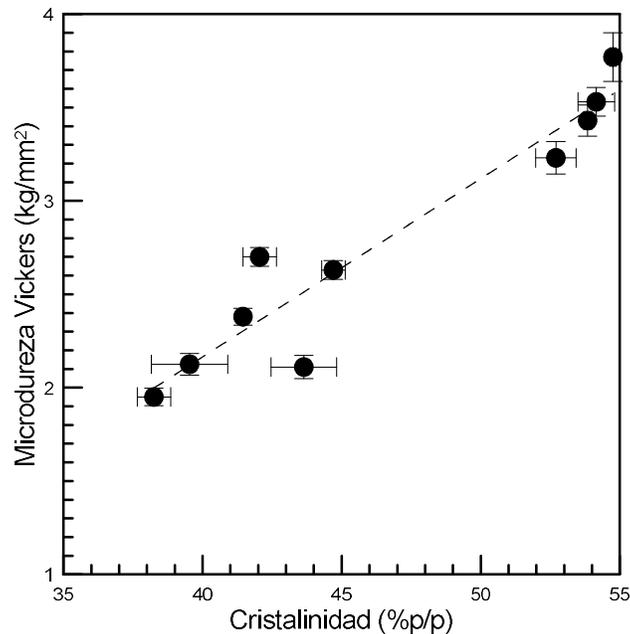


Figura 4.7 - Microdureza Vickers en función de la cristalinidad

Como se puede ver la microdureza muestra una tendencia creciente con el nivel de cristalinidad. La línea de rayas que se observa en la figura corresponde al mejor ajuste de los datos usando una regresión lineal que da el cuadrado del coeficiente de correlación R^2 de 0,91, y el error estándar de los coeficientes de 0,4952 (ordenada al origen) y 0,01055 (pendiente). La expresión de la recta de ajuste es la siguiente:

$$MV = 0,0955 \cdot C - 1,6536$$

Ecuación 4.2 - Recta de ajuste de microdureza Vickers en función de la cristalinidad

Donde MV es la microdureza Vickers en kg/mm^2 , y C la cristalinidad en %.

Como se puede ver algunos de los datos no adhieren muy bien a la relación dada por la Ecuación 4.2. La falta de una buena correlación proporcional entre dureza y cristalinidad en polietilenos fue observada por algunos autores mientras que otros consideran que esta relación existe [Simis, *et al*, 2006; Flores, *et al*, 2009; Baltá Calleja y Fakirov, 2000].

Por ejemplo, Simis y colaboradores, realizaron un estudio en donde obtuvieron materiales por entrecruzamiento por radiación de un UHMWPE sometidos a tratamientos térmicos bajo presión [Simis, *et al*, 2006]. Los autores analizaron la relación entre cristalinidad o espesor de cristales y la microdureza de los materiales entrecruzados y sin modificar. Los resultados muestran que la microdureza se corresponde mejor con la cristalinidad que con el espesor de cristales lamelares. Por otra parte, Flores y colaboradores, recopilaron datos bibliográficos de la variación de microdureza con la cristalinidad en polietilenos lineales [Flores, *et al*, 2009]. Los autores encontraron que los resultados de dureza caen en una región limitada por dos rectas con pendientes que responden a la relación dureza/%cristalinidad de 0,66 MPa/% y 1,1 MPa/%. La pendiente de la recta que aproxima los resultados de la Figura 4.7 es equivalente a 0,94 MPa/%, lo que permite deducir que los resultados encontrados aquí son coherentes con los reportados por los autores citados.

Algunos otros autores sugieren que la dureza del polietileno puede ser correlacionada mejor con el espesor del cristal que con el nivel de cristalinidad [Baltá Calleja y Fakirov, 2000]. Por este motivo en la Figura 4.8 se presentan los resultados de microdureza en función al espesor de cristal promedio estimado utilizando los resultados de temperatura de fusión y la Ecuación 4.1. La línea de rayas corresponde al mejor ajuste lineal de los datos que responde la siguiente expresión:

$$MV = 0,1393.L + 0,8223$$

Ecuación 4.3 - Recta de ajuste de microdureza Vickers en función del espesor de cristal promedio

Donde MV es la microdureza Vickers en kgf/mm^2 y L el espesor promedio de cristal en nm. El cuadrado del coeficiente de regresión de la recta de ajuste es $R^2 = 0,91$, y el error estándar de los coeficientes de 0,22956 (ordenada al origen) y 0,01559 (pendiente); lo cual resulta similar al ajuste encontrado entre dureza y cristalinidad. Por lo tanto, el grado de ajuste con una regresión lineal de los datos de dureza con la cristalinidad o al espesor de cristales resulta semejante.

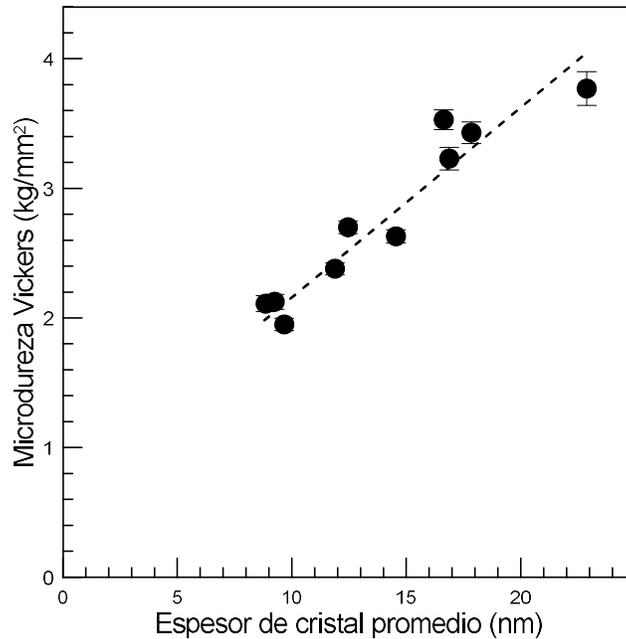


Figura 4.8 - Variación de la cristalinidad en función al espesor de cristal promedio, estimado a partir de la temperatura de fusión

4.5 Propiedades mecánicas de tracción

Algunos de los materiales fueron ensayados para determinar su comportamiento mecánico y sus propiedades relacionadas bajo la acción de esfuerzos de tracción. El objetivo es poder luego relacionar estas propiedades con algunos de los parámetros tribológicos, en particular la velocidad de desgaste, siguiendo algunas de las sugerencias presentadas en la literatura por varios autores.

La Figura 4.9 presenta curvas de tensión-deformación típicamente observadas al ensayar el PE original y dos materiales obtenidos usando concentraciones de 0.08 y 2.5 %p/p de peróxido. Es posible observar en el gráfico los cambios que produce la modificación de la estructura molecular del PE en su comportamiento mecánico.

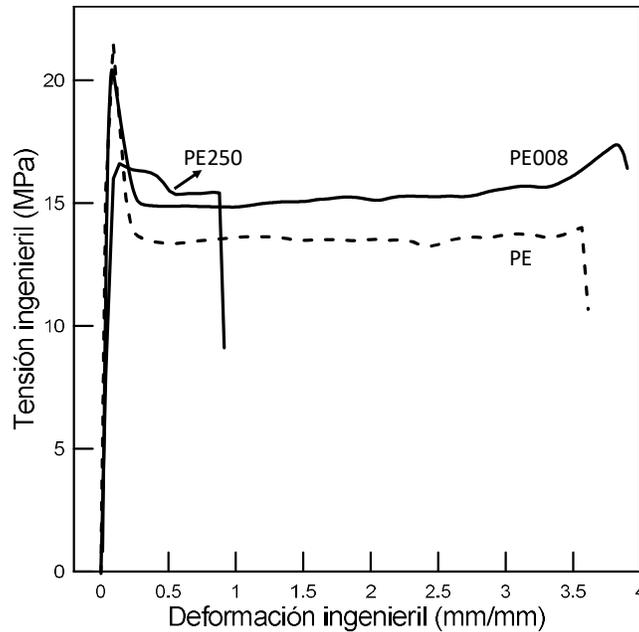


Figura 4.9 - Curvas de tensión-deformación del PE, PE008 y PE250

La evolución del proceso de deformación para todos los casos consta de una primera etapa de deformación elástica, seguida por una deformación plástica localizada en la fluencia, que luego continúa extendiéndose por toda la probeta hasta llegar a la rotura. El análisis de estas curvas permitió obtener los parámetros mecánicos de los materiales.

En la Tabla 4.1 se observan los resultados de resistencia máxima, resistencia última ingenieril y aparente, y elongación máxima a la rotura. El valor ingenieril se obtuvo relacionando el valor de fuerza por el área inicial de la probeta y el valor aparente afectando la fuerza correspondiente por el área final de la probeta, medida una vez finalizado el ensayo.

Tabla 4.1 – Resultados de las propiedades mecánicas de tracción

Material	Tensión fluencia ing (MPa)	Resistencia última ing (MPa)	Resistencia última aparente (MPa)	Elongación máxima (%)	Relación de estirado
PE	23 ± 0,8	14 ± 0,4	113 ± 8	356 ± 2	0,13 ± 0,01
PE008	20 ± 0,1	17 ± 1,2	112 ± 8	405 ± 13	0,15 ± 0,0
PE250	16 ± 0,3	15 ± 0,3	49 ± 1	117 ± 22	0,31 ± 0,02

Como se puede observar en la Tabla 4.1 el valor de la tensión de fluencia disminuye con la concentración de peróxido orgánico. En el caso de los polietilenos es conocido que la tensión de fluencia aumenta con el nivel de cristalinidad [Callister, 1995; Pérez, *et al*, 2003; Gul, 2008], por lo que la disminución de la tensión de fluencia con la concentración de peróxido es esperable que suceda. En el caso de la resistencia última, su valor ingenieril no presenta una tendencia definida, mientras que el valor de fuerza relacionado con el área final de la probeta indica una abrupta caída en la propiedad para el PE250. Por otra parte, la relación de estirado aumenta con el grado de modificación, lo que se encuentra directamente relacionado con los resultados de deformación máxima, y se deben a que los entrecruzamientos restringen la capacidad de deformación de la estructura.

Los resultados presentados en la Tabla 4.1 están de acuerdo a lo encontrado por otros autores al entrecruzar polietilenos. Por ejemplo Khonakdar y colaboradores estudiaron el cambio en las propiedades mecánicas de tracción de un PE lineal entrecruzado con concentraciones de hasta un 3 %p/p de peróxido di-tert butil cumilo (BCUP) [Khonakdar, *et al*, 2003]. Encontraron que la elongación a rotura, el esfuerzo de fluencia y la resistencia última disminuyen con el aumento en el contenido de peróxido. Por su parte Manley y Qayyum estudiaron el efecto de entrecruzar un PE lineal con distintas cantidades de peróxido de di-terbutilo [Manley y Qayyum, 1971]. Estos autores no encontraron una relación directa entre la concentración de peróxido utilizada y la resistencia a la tracción o el alargamiento del polímero entrecruzado, aunque si observaron una tendencia general a disminuir el valor de estos parámetros con la concentración de peróxido.

A su vez, Pérez y colaboradores, entrecruzaron polietilenos lineales de diferentes pesos moleculares iniciales utilizando concentraciones de peróxido de hasta 0,2 %p/p de DBPH [Pérez, *et al*, 2003]. Encontraron que la elongación a la rotura disminuye y la resistencia última aumenta con el peso molecular de los polímeros. Por ejemplo, al aumentar aproximadamente 3 veces el peso molecular de un PE, partiendo de 53000 g/mol, se obtiene una disminución de 21 a 7 en la relación de alargamiento a la rotura y un aumento de 20 a 27 MPa en la tensión última de los materiales. Con respecto al esfuerzo de fluencia, encontraron que el mismo depende principalmente del nivel de cristalinidad y por lo tanto, del tratamiento térmico al cual fue sometido el material. Infieren que la

modificación generada en la estructura del PE, con las concentraciones de peróxido utilizadas, no alcanza a afectar la relación entre esfuerzo de fluencia inicial y cristalinidad.

4.6 Propiedades tribológicas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de desgaste y fricción junto con su análisis y discusión. En la primer subsección, se detallan las pruebas preliminares realizadas con el fin de determinar las condiciones más adecuadas para realizar los ensayos y cuantificar los resultados. En la segunda división de esta sección, se presentan y analizan los resultados de la velocidad de desgaste para las diferentes condiciones y materiales estudiados. Luego en la subsección de mecanismos de desgaste, se describen los mecanismos observados en el estudio. Finalmente, se dedica un apartado al coeficiente de fricción y su comportamiento para las condiciones de ensayo empleadas.

4.6.1 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares utilizando diferentes condiciones de ensayo, es decir, variando la carga normal, la velocidad y el tiempo, con el objetivo de establecer los parámetros que permitieran producir un desgaste de los polímeros que pueda ser cuantificado con precisión.

Los experimentos preliminares mostraron que la velocidad de desgaste y el coeficiente de fricción (COF), medidos para un material dado, variaban apreciablemente luego de efectuar ensayos de manera consecutiva usando el mismo anillo de acero. Por ejemplo, en el gráfico de la Figura 4.10 se incluye la velocidad de desgaste y el COF medido para PE008 en función del número de ensayos. Puede observarse que los valores de estas propiedades decrecen continuamente hasta llegar al cuarto ensayo, luego del cual parece que el valor de estas propiedades se estabiliza. Este tipo de comportamiento fue observado en todos los materiales estudiados.

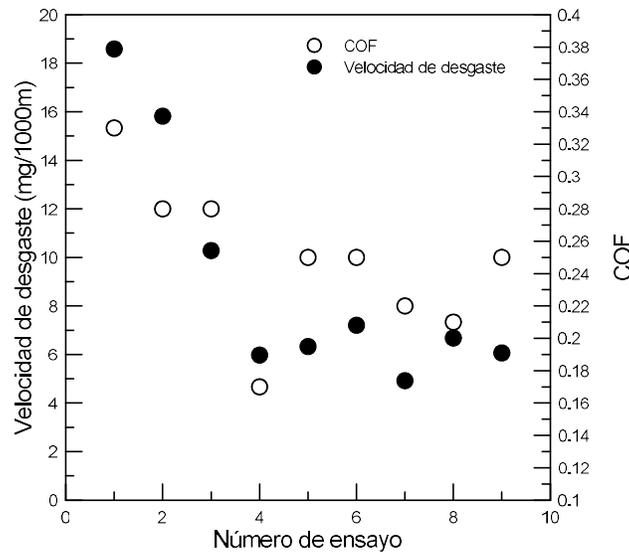


Figura 4.10 - Velocidad de desgaste y COF en función del número de ensayos para PE008 (Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm)

Una posible explicación de este comportamiento fue considerar que la superficie metálica podría sufrir cambios en sus características, por lo que se decidió observar la superficie metálica luego de sucesivos ensayos. Para esto, antes de comenzar los ensayos se marcaron tres puntos en tres anillos nuevos para poder identificar tres regiones a observar. En la Figura 4.11 se observa uno de los anillos con los puntos de seguimiento marcados. En estas regiones se midió la rugosidad del disco y se observó la superficie por medio de un microscopio óptico antes y después de cada ensayo consecutivo.

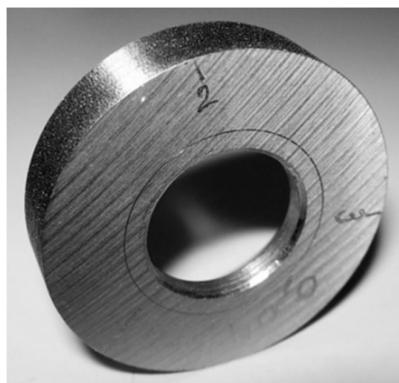
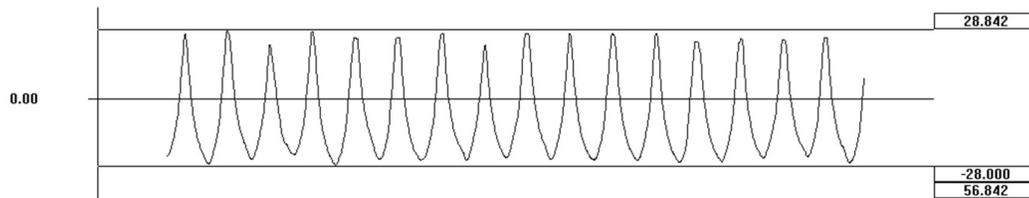
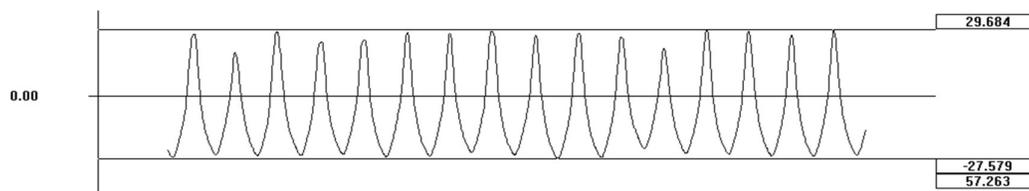


Figura 4.11 - Anillo con puntos de seguimiento

En la Figura 4.12 se presentan los perfiles de rugosidad obtenidos de medir sobre el punto 2 del anillo utilizado para ensayar PE030, antes de realizar el primer ensayo y luego del noveno. Del análisis de estos perfiles surge que no es posible detectar cambios en los parámetros de rugosidad de la superficie de ese disco con el rugosímetro empleado. Tampoco fue posible divisar cambios en la rugosidad de los otros discos analizados.



a) Antes de ser usado ($R_a = 14,25 \mu\text{m}$)



b) Luego de 9 usos ($R_a = 14,56 \mu\text{m}$)

**Figura 4.12 - Perfiles de rugosidad del anillo utilizado para ensayar PE030.
Medidas realizadas sobre el punto 2.**

Por otro lado, el examen de las superficies de contacto mediante microscopía óptica reveló que la topografía de la superficie de acero sufría modificaciones luego de realizar ensayos en forma consecutiva con el mismo anillo. Como ejemplo, se presenta en la Figura 4.13 las micrografías de la superficie de un anillo sin ensayar y luego de haber sido utilizado en nueve experimentos. En las imágenes, las áreas oscuras son las crestas y, las de color gris claro, los valles de los surcos, producidos durante el mecanizado del metal mediante el proceso de torneado para lograr la rugosidad deseada en los mismos. Las flechas blancas señalan crestas correspondientes a la misma zona de la superficie del anillo. Puede observarse que las asperezas se suavizan y se aplanan luego de los ensayos, lo cual puede ser deducido al comparar el tamaño de las áreas claras a lo largo de la cresta. Se puede observar en la fotografía que existe un notable incremento en el tamaño de las áreas claras luego de realizar los nuevos experimentos en forma consecutiva.

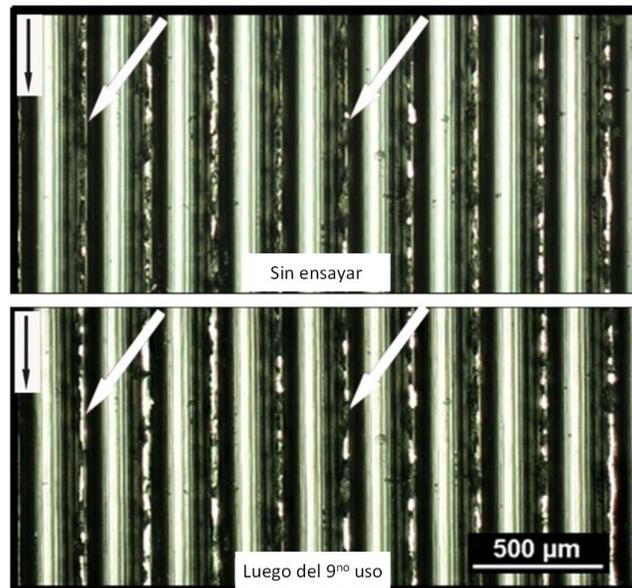


Figura 4.13 - Vista superior de una zona del anillo de acero obtenida por microscopía óptica: arriba) antes del primer ensayo, y abajo) luego de nueve ensayos

A continuación se presentan otros indicios de que la topografía de la superficie va cambiando durante los primeros ensayos. En la Figura 4.14 se incluye una fotografía tomada con el microscopio óptico de la superficie metálica de uno de los anillos luego del primer uso. Las zonas señaladas por las flechas identifican el inicio de desprendimiento de partículas de acero de las crestas.

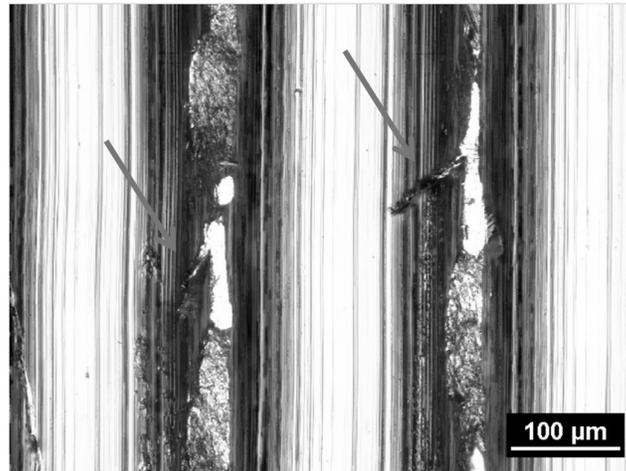


Figura 4.14 - Micrografía de anillo metálico

La Figura 4.15 es una superficie metálica tomada por SEM en donde se puede observar material polimérico ocluido en una grieta del acero que da comienzo a la formación de una partícula metálica por propagación de la grieta visible.

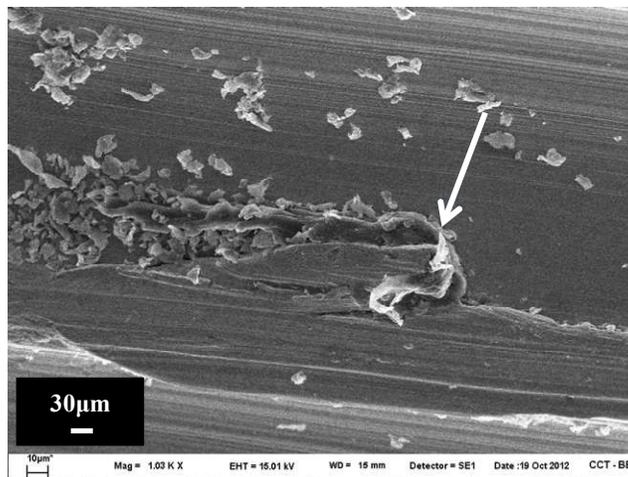


Figura 4.15 - Superficie de anillo metálico después del ensayo con PE250 (1000x)

Las superficies desgastadas del polímero también fueron analizadas mediante SEM para tratar de identificar material metálico que pudo ser originado en el ensayo. En la Figura 4.16 se presentan cuatro imágenes, las de la izquierda son las correspondientes a la señal de electrones secundarios (SE), y las de la derecha son del mismo lugar de la superficie,

pero tomando la señal de los electrones retrodifundidos (BE). Mediante esta técnica, que permite diferenciar elementos con diferente masa atómica, fue posible observar partículas cuyo origen probablemente sea metálico. En las imágenes, como por ejemplo de las Figura 4.16 b) y d), se aprecia en tono oscuro la superficie del polímero (que contiene átomos de carbono de baja masa atómica), y sobre ella partículas de un color mucho más claro, las cuales pueden ser partículas metálicas desprendidas del anillo durante el ensayo. Este análisis resulta de utilidad para confirmar el proceso de desgaste sufrido por la superficie del anillo metálico.

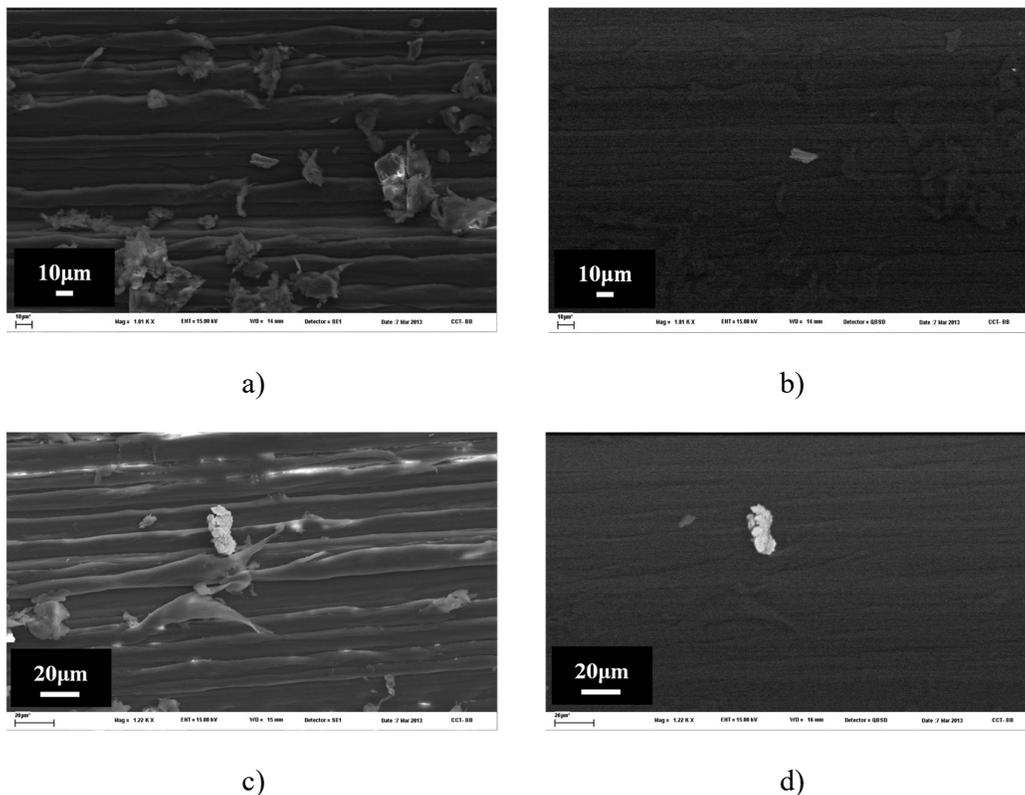
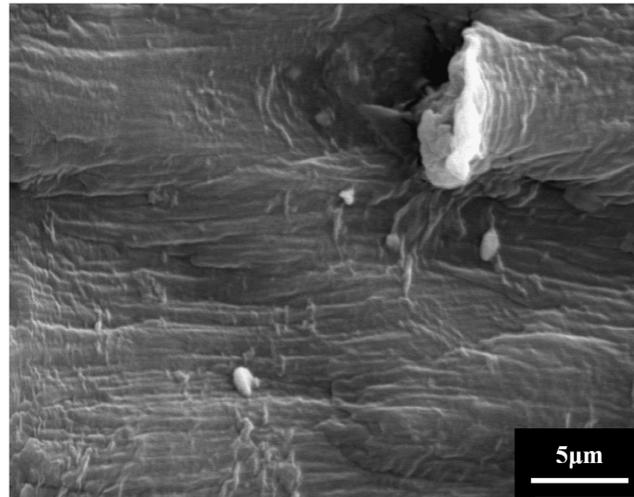


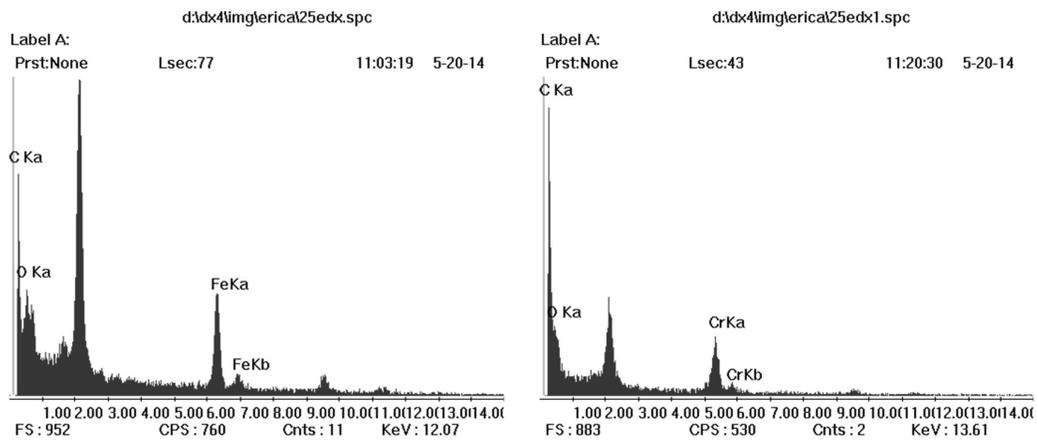
Figura 4.16 - Imágenes de PE008 a) SE 1000x, b) BE 1000x, c) SE 1200x y d) BE 1200x

Se realizó un estudio adicional mediante un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) conectado al microscopio electrónico, de algunas partículas presentes en la superficie de polímero desgastada. En la Figura 4.17 se muestran una superficie de desgaste del PE250 (Figura 4.17 a) y los espectros obtenidos por EDS (Figura 4.17 b) de las partículas que

aparecen claras de forma cuasi esféricas. El análisis del espectro indica que la partícula presenta cromo, oxígeno y hierro, lo cual sugiere que las mismas pueden ser óxido metálicos.



a) PE250 (10N - 345rpm)



b) Espectros EDS

Figura 4.17 - Análisis por EDS

Todos los resultados presentados indican que la superficie metálica sufre cambios durante los ensayos. En la literatura se han presentado evidencias de los cambios que sufre la superficie metálica de contacto cuando se realizan ensayos de fricción entre metales y polímeros [Böhm, *et al*, 1990]. En general se ha encontrado que se produce un suavizado de la superficie metálica lo que se manifiesta como una disminución en el nivel de

desgaste medido en los polímeros. Por ejemplo, S. B. Böhm y colaboradores realizaron ensayos del tipo recíprocante, colocando un pin cuadrado polimérico en contacto con una placa de acero bajo una presión de 10 MPa. La rugosidad de la superficie metálica en sentido perpendicular a la dirección de deslizamiento fue de $R_a = 0,4 \mu\text{m}$. Los ensayos fueron realizados en agua destilada y los resultados reportados en el rango de desgaste estacionario. La observación de las superficies metálicas luego del ensayo reveló que el comportamiento al desgaste del polímero mejora si se forma una película de material transferido sobre el metal, o si las marcas de la rugosidad superficial son suavizadas durante el ensayo, lo cual fue observado para polietilenos y poliamidas [Böhm, *et al*, 1990]. La modificación de las asperezas superficiales se encuentra muy relacionada con el proceso de “running-in” o asentamiento, donde una superficie recientemente mecanizada se desgasta a bajas cargas con el objetivo de ser capaz de soportar mayores cargas durante el servicio [Stachowiak y Batchelor, 2001].

La información presentada arriba permite concluir que la variación en los valores de velocidad de desgaste y COF que tiene lugar durante los primeros ensayos, puede ser atribuida a la modificación que sufre la topografía de la superficie metálica. La observación de esta superficie metálica luego del cuarto o quinto ensayo, revela que su topografía no parece sufrir cambios importantes, al menos que sean notables a la luz del microscopio. Esto puede explicar la nivelación en los valores de las propiedades tribológicas que se encuentra luego de realizar más ensayos después de la cuarta o quinta experiencia.

Teniendo en cuenta estos resultados preliminares se decidió ejecutar cinco ensayos consecutivos utilizando el mismo anillo antes de empezar a realizar los ensayos a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros tribológicos de cada material. Los valores de las propiedades tribológicas reportadas en esta tesis corresponden al promedio de al menos cinco ensayos independientes en condiciones de desgaste estacionario, siendo descartados los valores correspondientes al proceso de asentamiento.

Otro tipo de prueba preliminar que se llevó a cabo fue la medición de la velocidad de desgaste mediante dos métodos diferentes, por volumen desgastado y por pérdida de masa. El volumen desgastado se obtuvo a partir de la medición del ancho de la marca de desgaste, cuyo esquema se presenta en la Figura 4.18, y mediante el cálculo con las fórmulas provistas por la norma ASTM G77-05 que aparecen en la Figura 4.19.

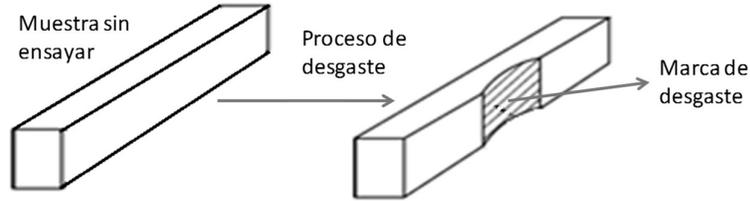


Figura 4.18 - Esquema de muestras de polímero utilizadas para el ensayo de desgaste

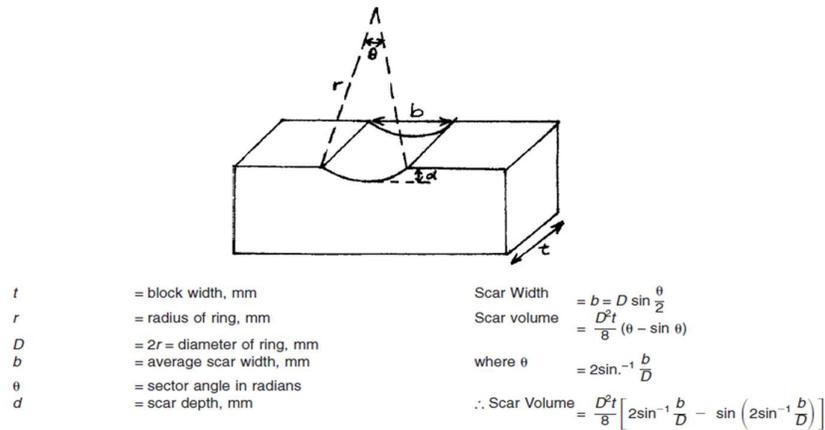
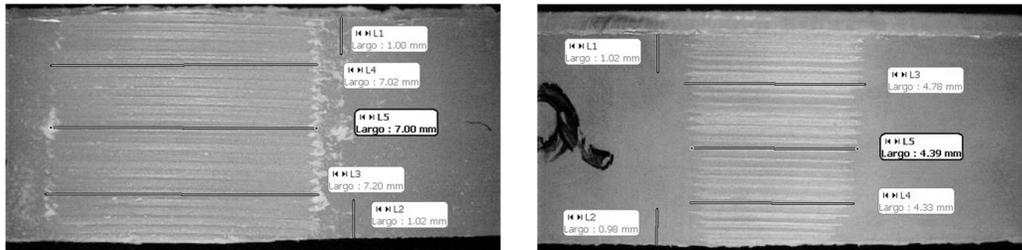


Figura 4.19 - Cálculo del volumen de la marca de desgaste según la norma ASTM G77-05

A manera de ejemplo en la Figura 4.20 se muestran dos superficies desgastadas de dos materiales, la a) corresponde al PE015, y la b) al PE250, con las respectivas mediciones de la marca según lo indicado por la norma ASTM G77-05.



a) PE015

b) PE250

Figura 4.20 - Mediciones de la marca de desgaste

La Figura 4.21 compara los resultados obtenidos utilizando ambas técnicas de cuantificación del desgaste, pérdida de masa y volumen desgastado, luego de realizados 6 ensayos sobre cada material aplicando una carga normal de 10 N y usando velocidad de rotación del disco de 345 rpm.

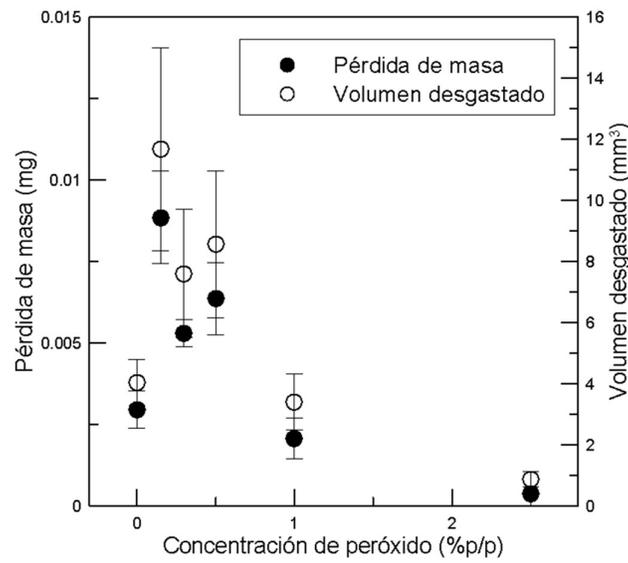
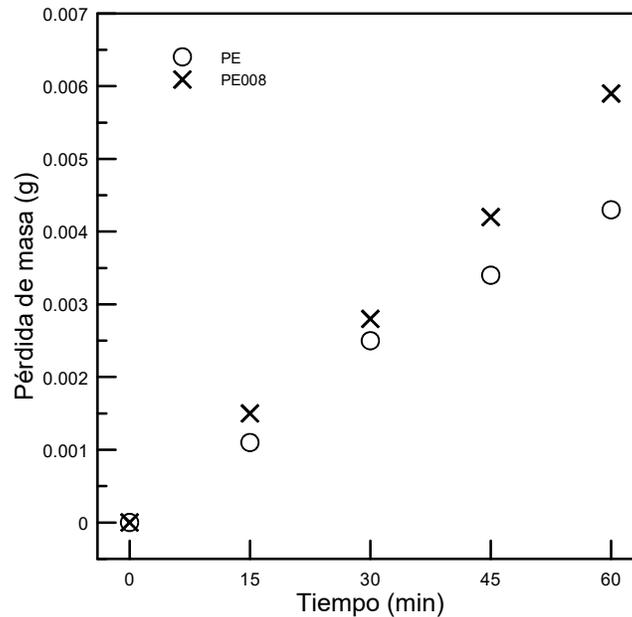


Figura 4.21 - Pérdida de masa y volumen desgastado en función a la concentración de peróxido

Los datos resultaron ser similares con ambas técnicas, notando una leve diferencia positiva en los valores de volumen en los casos de mayor desgaste. Esto puede deberse a que en la medición se tomó como ancho de la marca los límites marcados por los valles de los surcos generados por la rugosidad del anillo, sin estimar la contribución de las crestas de los surcos en el cálculo del volumen desgastado. Es decir existe cierta sobre estimación del volumen de material eliminado por desgaste. Debido a lo anterior, y a la mayor practicidad del método de diferencia de masa, se decidió trabajar utilizando este último.

Continuando con el análisis del comportamiento al desgaste de los materiales, se decidió estudiar la pérdida de masa en función del tiempo, con el objetivo de conocer la variación de la velocidad de desgaste con el tiempo. Cuando se realizaron los ensayos utilizando 20 N de carga normal, se detuvo el ensayo de PE y otro de PE008 cada 15 minutos, se pesó

la muestra y se tomó una fotografía del anillo metálico en ese instante. En la Figura 4.22 se puede apreciar la pérdida de masa acumulada en función del tiempo de ensayo.



**Figura 4.22 - Pérdida de masa en función del tiempo para PE y PE008
(Condiciones de ensayo: 20 N y 345 rpm)**

En el gráfico de la Figura 4.22 puede observarse que ambos materiales muestran un comportamiento lineal de pérdida de masa en función del tiempo, presentando un menor valor en la pendiente el PE sin modificar. Estas pruebas permitieron determinar que 60 minutos de ensayo era suficiente para poder distinguir diferencias entre la resistencia al desgaste de los materiales. Se puede entender como resistencia al desgaste a la inversa de la velocidad de desgaste.

Resulta de relevancia observar que los resultados tribológicos fueron analizados en función de la carga. Se destaca que no se ha utilizado la tensión de contacto como variable, debido a la imposibilidad de determinar su valor con precisión, dado que la geometría del ensayo, promueve su continua modificación durante el transcurso del proceso tribológico.

A modo de ejemplo, si suponemos un área de contacto inicial de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ por aspereza, siendo aproximadamente 20 asperezas metálicas las que se apoyan en el ancho de la superficie del polímero, resulta una estimación de la presión de contacto aparente

inicial de 500000 MPa, cuando la carga normal es de 10 N. Las mediciones del ancho de la marca obtenida luego del ensayo de desgaste permiten obtener valores del área aparente cilíndrica final, lo que permite obtener valores de presión de contacto aparente finales. Para el caso de las marcas más chicas (menor desgaste), la presión final de contacto fue 0,83 MPa, y para las marcas más grandes obtenidas (mayor desgaste), la presión de contacto resultó 0,16 MPa. Los cálculos estimativos anteriores ayudan a justificar el uso de la carga normal aplicada como variable para la geometría de ensayo utilizada en esta tesis.

4.6.2 Comportamiento al desgaste

La primera parte de esta sección está dedicada a presentar y analizar la resistencia al desgaste de los polietilenos determinada bajo idénticas condiciones de carga normal y velocidad de rotación de anillo. En la Figura 4.23 se presenta la velocidad de desgaste de desgaste en función de la concentración de peróxido evaluada aplicando 10 N de carga normal y usando 345 rpm de velocidad de rotación del anillo. Se evidencia un rápido aumento de la velocidad de desgaste con la concentración de peróxido desde la correspondiente al PE hasta una concentración de 0,08 %p/p. En tal sentido, el material PE008 presentó una velocidad de desgaste alrededor de tres veces mayor que el PE. A concentraciones de peróxido mayores se distingue una constante disminución en la velocidad de desgaste.

Resulta interesante observar que la velocidad de desgaste del PE es consistente con resultados reportados por Tervoort y colaboradores para la resistencia al desgaste medida en condiciones abrasivas de un polietileno lineal de peso molecular equivalente al usado en este trabajo de tesis [Tervoort, *et al*, 2002]. Los ensayos realizados por el grupo de Tervoort consistieron en hacer rozar una esfera dura de carburo de tungsteno con una rugosidad de la superficie 400 nm sobre una superficie plana de polietileno. La muestra se colocó frente a la esfera rotando a 200 rpm mediante la aplicación de una fuerza normal de 0,25 N, y al mismo tiempo una suspensión abrasiva se fue goteando sobre la esfera. La suspensión consistía de partículas de SiC de tamaño medio de 4 a 5 μm en agua destilada. La velocidad de desgaste se obtuvo a partir de la medición del volumen desgastado sobre la muestra, dando como resultado una velocidad de desgaste del polietileno de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ [Tervoort, *et al*, 2002]. Comparando este valor con el

coeficiente de desgaste del polietileno de esta tesis que es $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ se encuentra que son muy cercanos y que tienen el mismo orden de magnitud. El coeficiente de desgaste reportado se obtuvo a partir de la velocidad de desgaste (g/m) del PE presentada en la Figura 4.23, afectándola por la densidad del polímero (g/cm^3) obtenida a partir de los datos de cristalinidad considerando una regla de mezclado simple, y la carga normal utilizada para realizar el ensayo (N), además del cambio de unidades necesario de cm^3 a mm^3 .

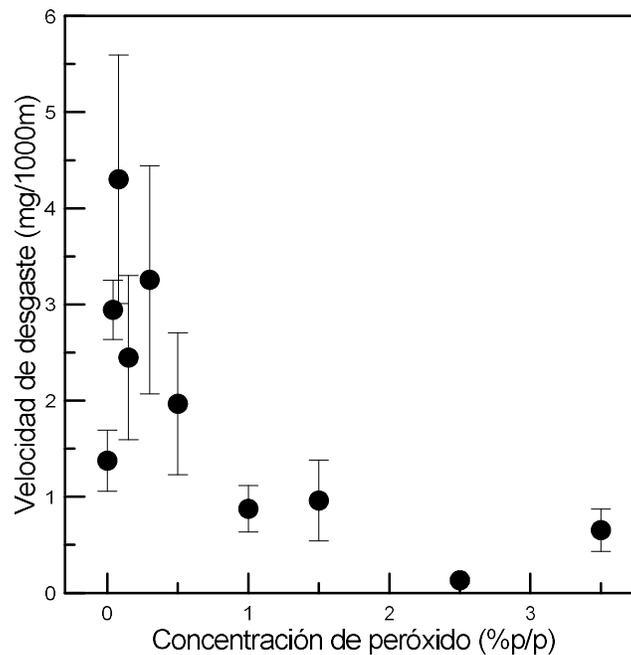


Figura 4.23 - Velocidad de desgaste en función a la concentración de peróxido.

Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

La reducción inicial en la resistencia al desgaste para bajas dosis de peróxido resulta contraria a lo esperable basado en los resultados reportados por otros autores, los cuales indican que el desgaste abrasivo disminuye con el aumento del peso molecular promedio de los polietilenos [Tervoort, *et al*, 2002; Anderson, 1982]. Si bien en este trabajo de tesis no se determinaron los pesos moleculares promedio de los polímeros modificados, es de esperar de acuerdo a trabajos previos, que el peso molecular de los polímeros modificados aumente con la concentración de peróxido hasta que se alcance la concentración crítica para la formación de gel [Pérez, *et al*, 2002; Pérez, *et al*, 2003].

Tampoco resulta posible explicar la disminución de la resistencia al desgaste a bajas dosis considerando otros factores que determinan este parámetro como ser la cristalinidad y la dureza. Los resultados presentados en la Figura 4.5 y Figura 4.6, muestran que la modificación con bajas concentraciones de peróxido tienen escaso efecto sobre la cristalinidad y la dureza. PE, PE004 y PE008 tienen un nivel similar de cristalinidad y microdureza Vickers, lo cual sugiere que estos parámetros no tienen un efecto significativo sobre el comportamiento al desgaste de estos materiales. Como se mencionó anteriormente en el Capítulo 2, en el caso de los metales, la dureza es un parámetro de relevancia porque la deformación de las asperezas es usualmente plástica, resultando la velocidad de desgaste de los metales generalmente inversamente proporcional a la dureza. Esta relación no se verifica para los polímeros, debido a que en estos materiales la mayor parte del material desplazado alrededor de la indentación se deforma en forma elástica, por lo que la dureza medida incorpora contribuciones tanto plásticas como elásticas [Hutchings, 1992]. Por otro lado, la cristalinidad se encuentra relacionada con la microdureza, mostrando una tendencia creciente con el nivel de cristalinidad [Simis, *et al*, 2006; Flores, *et al*, 2009; Baltá Calleja y Fakirov, 2000].

La menor resistencia al desgaste que presentan los materiales obtenidos modificando al PE con bajas dosis de peróxido respecto a la del PE sin modificar, puede ser explicada en parte considerando el fenómeno de transferencia del polímero a la superficie del metal. Es sabido que el desgaste de polietileno lineal contra acero, generalmente disminuye si el deslizamiento ocurre repetidamente sobre la misma superficie de contacto, esto se encuentra vinculado a la transferencia de una fina película de polímero sobre la superficie del metal [Anderson, 1982; Bahadur y Stiglich, 1981; Briscoe y Sinha, 2002]

La fotografía de la Figura 4.24 ayuda a comprender el comportamiento descrito al mostrar que el anillo metálico utilizado para ensayar el PE presenta material transferido a su superficie, lo que suavizaría la superficie facilitando el deslizamiento.

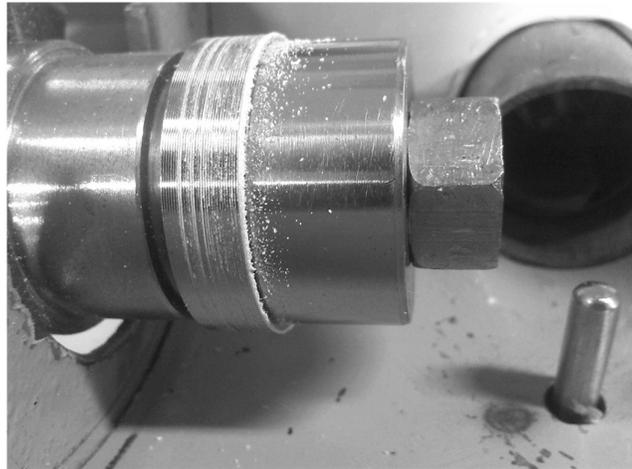
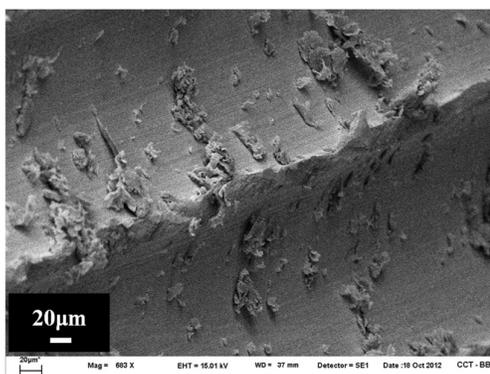
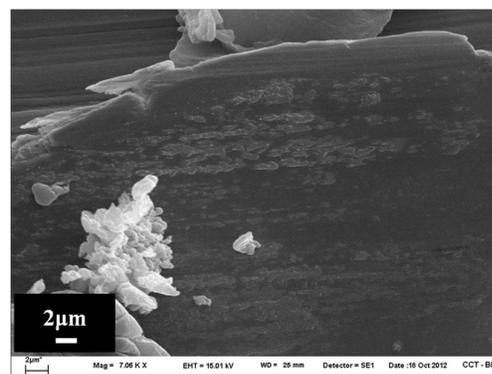


Figura 4.24 - Imagen del anillo metálico utilizado para ensayar el PE, transcurridos 60 min.

La Figura 4.25 muestra imágenes de microscopía electrónica de las superficies metálicas involucradas en la fricción contra el polietileno. En la Figura 4.25 a) puede observarse el material ocluido en los surcos y grietas, mientras que en la Figura 4.25 b), se destaca el material depositado de manera irregular en la superficie del acero con forma de pequeños cúmulos (área gris claro en la micrografía SEM). El material depositado sobre la superficie metálica puede proteger al PE de las asperezas filosas de la superficie del acero.



a)



b)

Figura 4.25 - Micrografías SEM de la superficie del acero luego de ensayar el PE tomadas a dos magnificaciones a) 800x y b) 7000x

En el caso de los polietilenos modificados no fue posible detectar depósitos de material sobre la superficie metálica, lo que indicaría que el fenómeno de transferencia no ocurre, o en caso de que ocurra, el material transferido no sería capaz de permanecer adherido a la superficie luego de deslizamientos reiterados sobre el mismo lugar. En la Figura 4.26 se muestra una fotografía del anillo utilizado para ensayar el PE008, observando que al finalizar el ensayo prácticamente no se encuentra material adherido a la superficie metálica. Por lo que en el caso de los polietilenos modificados con bajas dosis de peróxido, el entrecruzamiento molecular pareciera dificultar la transferencia de material, lo que justificaría su baja resistencia al desgaste relativa al PE.

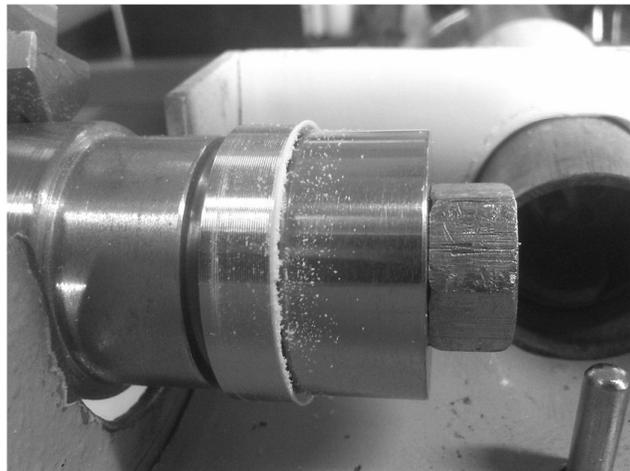
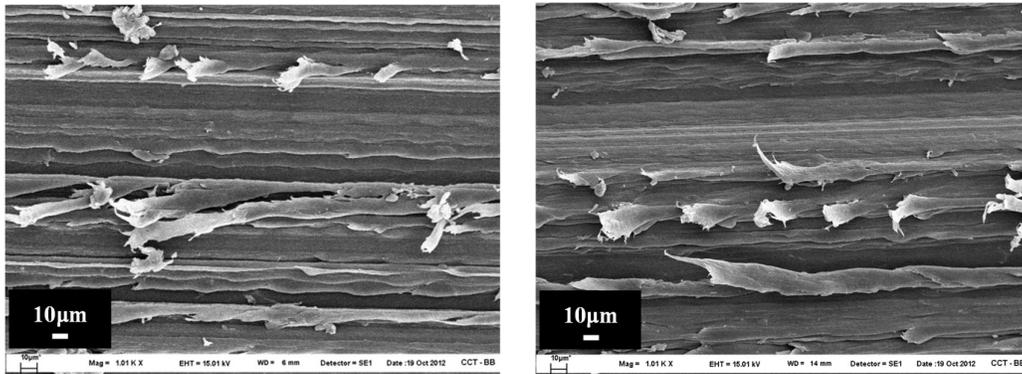


Figura 4.26 - Imagen del anillo metálico durante el ensayo de PE008, transcurridos 60 min.

Otro factor que ha sido considerado que juega un importante rol en determinar la respuesta tribológica de polietilenos es la orientación molecular que se produce en regiones de contacto superficiales del material. Diferentes estudios dan cuenta que en polietilenos lineales sometidos a condiciones de deslizamiento en una sola dirección se puede producir una importante orientación molecular según la dirección de deslizamiento, la cual puede ser responsable de la superior resistencia al desgaste de los polietilenos lineales respecto a la de los ramificados [Briscoe y Sinha, 2002]. En el caso de los polietilenos ramificados sus características moleculares limitarían la orientación molecular en las regiones interfaciales.

La Figura 4.27 muestra las superficies desgastadas de PE y PE008, donde es posible observar material deformado plásticamente en ambos materiales. Para el caso del PE se observa que los “flecós” son relativamente de mayor longitud y más angostos que los que se encuentran en el PE008, lo cual estaría indicando que el PE sufre un mayor estiramiento que puede originar una mayor orientación molecular.



a) PE

b) PE008

Figura 4.27 – Micrografías SEM a 1000x de las superficies de: a) PE y b) PE008. La dirección de deslizamiento es paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

Estudios previos han mostrado que cuando los polietilenos son modificados con concentraciones de peróxido menores a la requerida para la formación de gel, además de producirse un aumento del peso molecular y el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares, la fracción de moléculas que son efectivamente modificadas adquieren características de ser ramificadas. Estos cambios estructurales afectan el comportamiento mecánico del polímero, por ejemplo, la capacidad de estiramiento del mismo se reduce con el aumento de la concentración de peróxido [Pérez, *et al*, 2002; Pérez, *et al*, 2003].

Por lo expuesto arriba es posible que la modificación que sufre la estructura molecular lineal del polietileno original por la reacción química con el peróxido pueda limitar la transferencia de material a la superficie de acero y la orientación molecular en regiones superficiales del polímero. Esta combinación de factores podría explicar la mayor

resistencia al desgaste del PE respecto de la correspondiente a los materiales obtenidos modificándolo con bajas concentraciones de peróxido.

Retomando el análisis de los resultados presentados en la Figura 4.23, en la misma se puede observar que la velocidad de desgaste disminuye continuamente cuando la concentración de peróxido supera 0,08 %p/p. Como se indicó anteriormente, estos polímeros tienen una cantidad de gel que aumenta con la dosis de peróxido. Los materiales con mayor cantidad de gel, los que poseen concentraciones de peróxido mayores a 0,5 %p/p, se desgastan menos que el PE. La velocidad de desgaste no varía significativamente cuando se utilizan las mayores concentraciones de peróxido para modificar al PE. El material obtenido utilizando 2,5 %p/p de peróxido, PE250, es el material que muestra la mayor resistencia al desgaste, siendo aproximadamente diez veces mayor que la correspondiente al polietileno sin modificar. Pareciera que el alto nivel de entrecruzamiento logrado en esas muestras, supera la influencia de la transferencia de material y el efecto de la orientación molecular en el control del comportamiento al desgaste del PE.

Se realizó una comparación de la forma general de la curva descrita por los datos a partir del resultado obtenido para PE008 con lo reportado por Gul [Gul, 2008] y Muratoglu et al. [Muratoglu, *et al*, 1999]. Ellos estudiaron el comportamiento al desgaste de dos tipos de UHMWPE entrecruzados con peróxido orgánico, llevando a cabo experimentos del tipo pin-on-disk bidireccional. Los resultados obtenidos por Gul [Gul, 2008] de velocidad de desgaste en función a la concentración de peróxido se presentan en la Figura 4.28. Los ensayos se realizaron simulando las condiciones fisiológicas de una articulación de cadera, utilizando suero como medio lubricante y aplicando una curva de carga con un valor máximo de 267 N. La velocidad de desgaste del polímero entrecruzado siguió un comportamiento decreciente con la concentración de peróxido y aparenta haber alcanzado un límite a la mayor concentración de peróxido estudiada. La tendencia reportada del desgaste con la concentración de peróxido es análoga a la mostrada en la Figura 4.23.

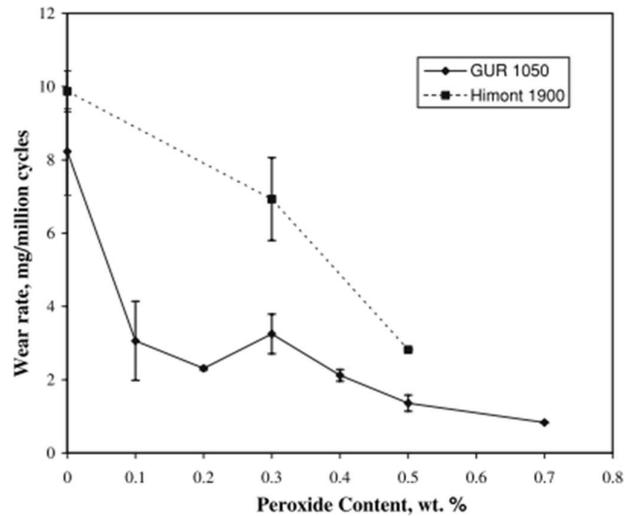


Figura 4.28 - Velocidad de desgaste en función de la concentración de peróxido. Resultados hallados por Gul [Gul, 2008].

Es interesante notar que la velocidad de desgaste del PE250, es comparable en magnitud con la reportada para varios UHMWPE obtenidos bajo condiciones de deslizamiento y fricción significativamente distintas. El valor de coeficiente de desgaste obtenido para el PE250 es de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

Con fines comparativos se realizaron ensayos de desgaste sobre un polietileno UHMWPE. La finalidad fue comparar su resistencia al desgaste con las de los polietilenos entrecruzados. Para esto, de una plancha comercial de un UHMWPE, se extrajeron tres probetas que fueron ensayadas bajo 10 N de carga normal y 345 rpm de velocidad de rotación del anillo metálico. En la Figura 4.29 se presentan los resultados de velocidad de desgaste del polímero. Como puede observarse el resultado promedio que se obtuvo de velocidad de desgaste bajo esas condiciones fue algo menor al obtenido para el PE250. Estos resultados señalan la posibilidad de poder generar materiales con resistencias al desgaste semejantes al UHMWPE, uno de los polímeros más destacados por su alta resistencia al desgaste, a partir de la modificación química de polietilenos de peso molecular estándar que pueden ser procesados por métodos convencionales.

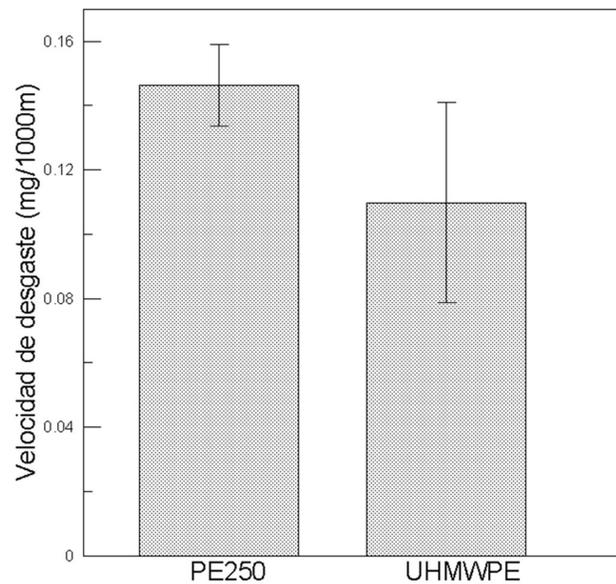


Figura 4.29 - Velocidad de desgaste de PE250 y UHMWPE (10 N 345 rpm)

Comparando el resultado del coeficiente de desgaste del PE250 con el de otros autores encontramos, por ejemplo, que Friedrich y Schlarb reportan un coeficiente de desgaste de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para un UHMWPE deslizando contra un disco de acero ($R_a = 1.34 \mu\text{m}$) [Friedrich y Schlarb, 2008]. Por su parte, Unal y colaboradores obtuvieron un coeficiente de alrededor de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, realizando ensayos pin-on-disc sin lubricante contra una superficie de acero utilizando presiones de contacto entre 0.35 y 1.05 MPa y velocidades de deslizamiento variables entre 0.5 y 2.0 m/s [Unal, *et al*, 2004]. Además, Yim y colaboradores hallaron un coeficiente de desgaste muy cercano al obtenido en esta tesis, de $0,93 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, realizando ensayos del tipo pin-on-disc constituido por un pin de una aleación Co-Cr y un disco de polímero giratorio [Yim, *et al*, 1999]. La rugosidad de ambas superficies se encontró por debajo de $0,05 \mu\text{m}$, y los ensayos fueron lubricados con suero bovino y aplicando una carga normal de 10 N.

Realizando una búsqueda en la literatura científica, surge que diversos estudios realizados sobre el comportamiento al desgaste abrasivo de polietilenos entrecruzados han encontrado que estos materiales tienen una menor resistencia que el polímero de partida. Por ejemplo Kampouris y Andreopoulos estudiaron la resistencia al desgaste de polietileno entrecruzado en contacto con papel abrasivo [Kampouris y Andreopoulos, 1989]. Estos autores informaron que el desgaste continuamente aumenta respecto a la del

PE inicial con la cantidad de gel producida. Los resultados obtenidos en esta tesis concuerdan en que la resistencia al desgaste de los polietilenos entrecruzados con un porcentaje de gel de hasta 70 % de la masa total, permanece por debajo de la correspondiente al polietileno sin modificar. Los autores mencionados estudiaron la resistencia al desgaste de polietilenos entrecruzados con una concentración de peróxido necesaria para generar como máximo 70 %p/p de gel.

Shen y Dumbleton estudiaron el comportamiento tribológico de un conjunto de UHMWPE entrecruzados con rayos gamma [Shen y Dumbleton, 1974]. Los polímeros se pusieron en contacto deslizante con acero. En el caso de aplicar cargas normales menores a un valor crítico, necesario para producir un aumento abrupto en el desgaste en estos materiales, las muestras irradiadas presentaron un mayor desgaste que el PE original. Sin embargo, si el valor de carga normal excede el valor crítico, el desgaste disminuye con la dosis de radiación o el contenido de gel. El mayor contenido de gel producido en las muestras fue del 97 %p/p. Los autores proponen que la transferencia de material y la dureza son dos factores que compiten entre sí para determinar el comportamiento al desgaste de estos materiales. Ellos consideran que la mayor velocidad de desgaste en los polietilenos irradiados se debe a la inhibición de la formación de la capa de material transferido a la contraparte. Esto es consistente con la observación realizada previamente con respecto a los resultados obtenidos en esta tesis, de que no se detectó material transferido a la superficie del metal para el caso de los polietilenos entrecruzados. Con respecto a la influencia de la dureza, Shen y Dumbleton consideran que el aumento en el valor de este parámetro con el grado de entrecruzamiento puede explicar la tendencia decreciente del desgaste con la dosis, en los polietilenos irradiados para cargas aplicadas mayores a la crítica.

Los resultados presentados en la Figura 4.6, claramente indican que la dureza disminuye con la concentración de peróxido, por lo que nuestros resultados contrastarían con lo observado por Shen y Dumbleton. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los valores de microdureza Vickers reportados en el presente trabajo, fueron medidos a temperatura ambiente, y que debido al efecto de la fricción, la temperatura de la superficie puede aumentar generando un material más blando. Del análisis de las superficies de desgaste se obtuvo evidencia de que se produce un aumento de temperatura de la superficie, por ejemplo en la Figura 4.30 dos micrografías obtenidas por SEM muestran partículas de

desgaste unidas entre sí en un caso y en la otra la superficie del polímero aparece ondulada lo cual probablemente se deba a que se ha alcanzado la temperatura de ablandamiento del PE. Entonces, resulta posible que la dureza del material sea menor que la reportada, y además, este parámetro resulta menos influenciado por la cristalinidad. Con esta base, se podría especular que el material entrecruzado cercano a la superficie puede adquirir durante el ensayo un comportamiento elastomérico, en cuyo caso se esperaría que su dureza aumente con el grado de entrecruzamiento. Con lo anterior, la tendencia observada de disminución del desgaste con la concentración de peróxido puede ser justificada.

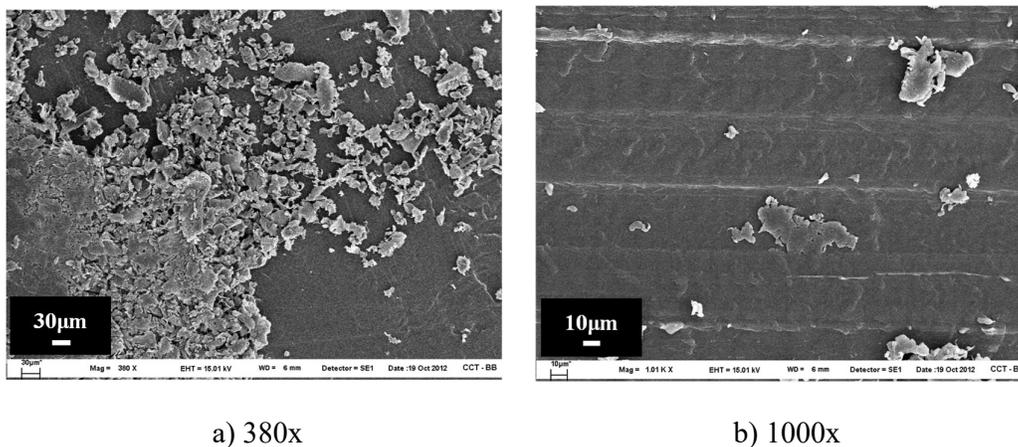


Figura 4.30 – Superficie desgastada y partículas de desgaste de PE. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

Para el caso de los materiales elastoméricos, el peso molecular promedio entre entrecruzamientos, M_c , es uno de los parámetros de la estructura molecular que determina sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, cuando M_c disminuye, el módulo elástico y la dureza aumentan, mientras que la elongación máxima decrece. Por lo tanto, se ha intentado relacionar el M_c con la velocidad de desgaste. En la Figura 4.31 se presenta la velocidad de desgaste en función al M_c .

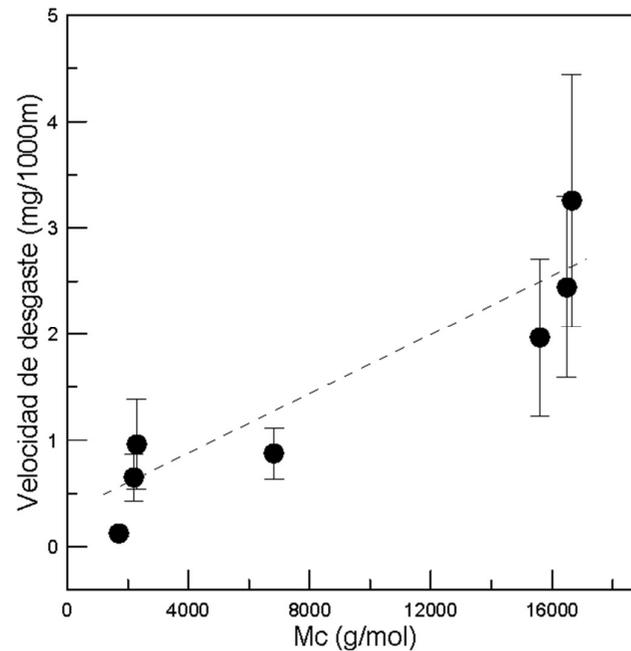


Figura 4.31 - Velocidad de desgaste en función al peso molecular promedio entre entrecruzamientos (Mc)

Muratoglu y sus coautores realizaron los ensayos de desgaste pin-on-disc de polietilenos entrecruzados contra superficies de una aleación de Co-Cr utilizando suero bovino como lubricante [Muratoglu, *et al*, 1999]. Encontraron que la velocidad de desgaste muestra una dependencia lineal con el peso molecular entre entrecruzamientos, Mc , como se muestra en la Figura 4.32. Similares resultados fueron encontrados por Gul [Gul, 2008], lo cual permite deducir, basándose en estos resultados, que el Mc juega un rol fundamental en controlar la resistencia al desgaste abrasivo de UHMWPE entrecruzado.

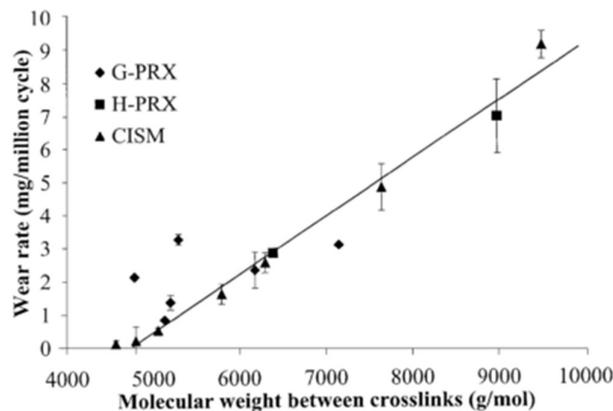


Figura 4.32 - Velocidad de desgaste en función al peso molecular promedio entre entrecruzamientos. Resultados obtenidos por Muratoglu y colaboradores [Muratoglu, *et al*, 1999].

A la luz de las observaciones anteriores, hemos intentado relacionar la velocidad de desgaste con el M_c mediante un ajuste lineal de los datos utilizando una regresión lineal, representado por la línea de rayas en la Figura 4.31. Puede observarse que los resultados no adhieren bien a la recta, de la misma manera encontrada por Muratoglu y colaboradores (Figura 4.32), aunque la tendencia de la velocidad de desgaste es creciente con el M_c . Debe tenerse en cuenta que la configuración de los ensayos de desgaste como se describió antes fue muy distinta a la usada en esta tesis; además, los valores de M_c (ver Figura 4.31) cubren un rango mucho más amplio que los presentados en Figura 4.32. Estos se extienden desde aproximadamente 5000 a 10000 g/mol. Sin embargo, los resultados presentados en este trabajo se asemejan a los encontrados por Gul y Muratoglu y colaboradores en cuanto a que una disminución de aproximadamente 28 % en el M_c causa una disminución del desgaste de aproximadamente un 74 %, mientras que en este trabajo considerando los datos en un equivalente rango de M_c , por ejemplo comparando los datos obtenidos para PE150 y PE250, una disminución en el M_c de alrededor del 25 % produce una disminución en la velocidad de desgaste del 86 %.

Por otro lado, también se intentó correlacionar la velocidad de desgaste con las propiedades mecánicas de tracción medidas, las cuales fueron presentadas en la Sección 4.5. Varios autores adhieren a la conocida relación sugerida por Lancaster y Ratner, en la cual se propone que la velocidad de desgaste abrasivo de varios polímeros depende en

forma proporcional de la inversa del producto entre el alargamiento a la rotura y la resistencia última a la tracción [Lancaster, 1968; Sole y Ball, 1996; Brunner y Tervoort, 2006; Briscoe, 1981].

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de la inversa del producto del alargamiento a la rotura y la resistencia última, junto con los valores obtenidos de velocidad de desgaste (W). Se consideró el cociente, tanto con la resistencia última ingenieril, como con la resistencia última aparente, obtenida dividiendo el valor de la fuerza última por el área de la probeta medida una vez finalizado el ensayo (A).

Tabla 4.2 - Resultados de propiedades mecánicas de tracción y desgaste

Material	$1/(R_{u_{ing}} \times A)$ [1/MPa%]	$1/(R_{u_{ap}} \times A)$ [1/MPa%]	W [mg/1000m]
PE	0,00002	0,00019	1,37
PE008	0,00002	0,00014	4,30
PE250	0,00017	0,00056	0,13

De los resultados se desprende que no es posible obtener una correlación entre los parámetros presentados. Además, el material con menor desgaste, PE250, presenta el mayor coeficiente de Ratner-Lancaster, lo que sería contrario a lo propuesto en la literatura, ya que se esperaría que presente el menor valor del cociente. Como se mencionó en el Capítulo 2, la relación presentada por Lancaster y Ratner [Lancaster, 1968] fue obtenida para condiciones de ensayo de una sola pasada, no de deslizamiento repetitivo como fueron los ensayos realizados en este trabajo. Los resultados encontrados en esta tesis parecen indicar que esta relación no es aplicable en los materiales estudiados. En este sentido hay coincidencia con algunas críticas respecto al uso de esta relación ya que resulta llamativo que la relación de Ratner-Lancaster se cumpla, debido a que no se tiene en cuenta que las condiciones de esfuerzo y la velocidad de deformación a la cual se somete el polímero en los ensayos de desgaste sean comparables a las condiciones en que son evaluadas las propiedades mecánicas. [Suh y Saka, 1978].

Con el objetivo de extender el estudio, el polietileno original y algunos de los materiales entrecruzados fueron ensayados utilizando cargas normales de 5, 15 y 20 N, con la intención de determinar la influencia de la carga sobre la resistencia al desgaste. La Figura

4.33 muestra la velocidad de desgaste específica en función de la carga normal para: PE; PE008, el material con una red molecular incipiente; PE050 y PE100, con un 80 y 97 %p/p de gel respectivamente; y para PE250 con alrededor de 100 %p/p de gel. Los resultados correspondientes a PE050, PE100 y PE250 para una carga de 5 N no se incluyen en la Figura 4.33, debido a que no se pudo determinar el desgaste porque perdieron una cantidad de masa que no pudo ser determinada con precisión con la balanza utilizada. En la Figura 4.33 se puede observar que para 5 N de carga normal aplicada, el desgaste del PE y PE008 es bajo, siendo el desgaste que sufre PE008 levemente menor al del PE.

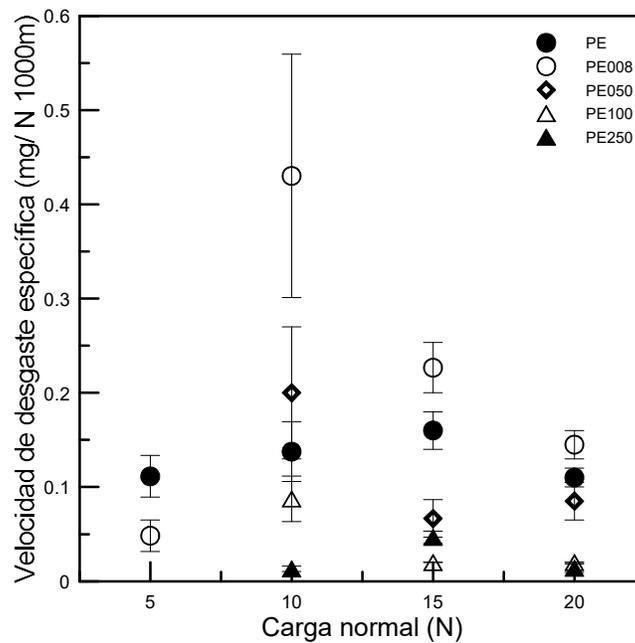


Figura 4.33 - Velocidad de desgaste en función de la carga normal para PE y algunos de los materiales entrecruzados

En el caso del PE, el desgaste aumenta de manera aproximadamente lineal hasta alcanzar 15 N de carga, para luego disminuir levemente a carga mayor, de 20 N. El aumento proporcional del desgaste con la carga es característica del desgaste abrasivo, según lo reportado por varios autores [Shen y Dumbleton, 1974; Matsubara y Watanabe, 1967; Briscoe, *et al*, 1974; Tuckart, *et al*, 2014; da Silva, *et al*, 1999]. La tendencia decreciente observada a la mayor carga se podría atribuir a que se produce un ablandamiento del

material por efecto del aumento de temperatura por fricción. Esto podría llevar a que las partículas que son arrancadas pueden ser desplazadas hacia un costado del surco y adherirse nuevamente, o a que en cada vuelta del disco, si permanecen adheridas a la superficie metálica, puedan pegarse nuevamente al polímero. Este fenómeno parece que se produce en forma apreciable para el caso de PE008 en cuyo caso se midió una velocidad de desgaste decreciente con la carga para aquellas mayores a 10 N. En la Figura 4.34 se presentan micrografías de las superficies de desgaste de PE008 ensayadas con cargas de 10 y 15 N. Se puede observar en la Figura 4.34 a) una gran cantidad de partículas depositadas sobre la superficie como producto de la acción abrasiva del metal sobre el polímero, mientras que en la Figura 4.34 b) se destaca que este tipo de partículas no están presentes, aunque sí se pueden distinguir las crestas del material polimérico, que parecen sobresalir de la superficie plana original, pudiendo ser resultado de la acumulación y el pegado de partículas arrancadas del material.

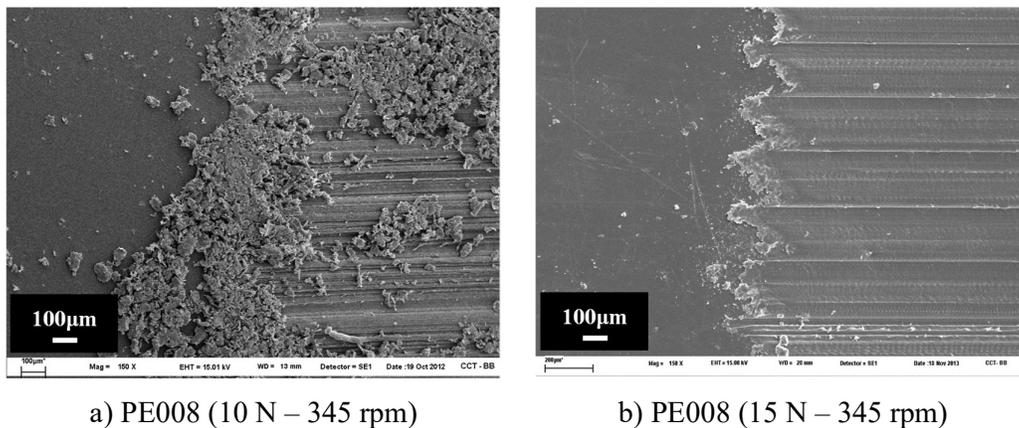


Figura 4.34 - Superficies desgastadas PE008. Magnificación 150x. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal

El comportamiento de PE100 y PE250 resulta similar en el rango de cargas estudiado, el aumento de la carga normal aplicada pareciera aumentar levemente su velocidad de desgaste.

Realizando un análisis a una carga en particular, se observa que la resistencia al desgaste de los materiales totalmente entrecruzados resulta siempre mayor que la del PE original.

La velocidad de deslizamiento es uno de los factores que resulta de interés conocer su influencia sobre la resistencia al desgaste de los materiales. Con este propósito se realizaron algunos ensayos de desgaste utilizando una velocidad de rotación del anillo metálico de 35 rpm (10 veces menor a la usada en casos presentados más arriba), y aplicando una carga normal de 10 N. Para esta parte se eligió estudiar el comportamiento del PE y de los materiales que tuvieron la menor y la mayor resistencia al desgaste aplicando una velocidad de 345 rpm, es decir el PE008 y PE250. En estos ensayos se eligió un tiempo de duración de manera de mantener constante la distancia de deslizamiento de 2276 m. Los resultados de desgaste encontrados se presentan en la Figura 4.35, donde también se incluyen los resultados obtenidos usando una velocidad 345 rpm para facilitar la comparación.

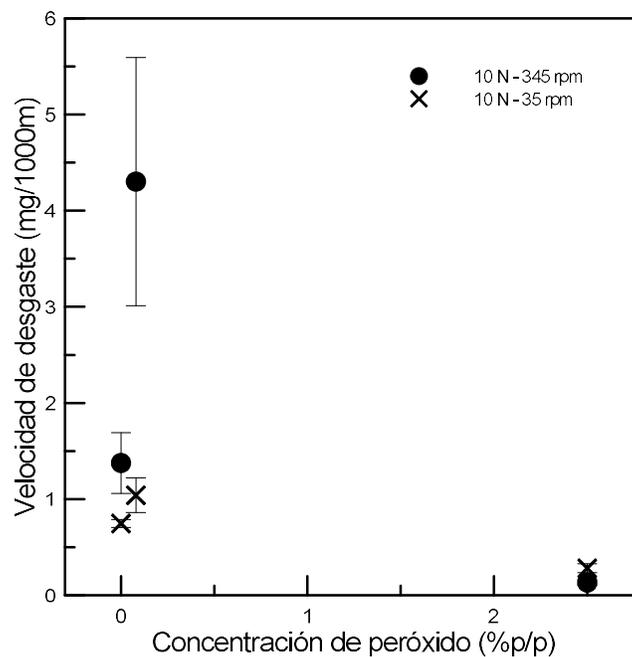


Figura 4.35 - Velocidad de desgaste en función a la concentración de peróxidos para dos velocidades de rotación del anillo metálico, 345 y 35 rpm

En la Figura 4.35, se puede observar que los valores de velocidad de desgaste para PE y PE008 disminuyen cuando la velocidad de rotación del anillo disminuye. También se puede apreciar que la reducción en la velocidad de desgaste del PE008 es bastante mayor a la que presenta el PE. Esto estaría de acuerdo a lo que se espera del efecto de la

velocidad, explicado en el Capítulo 2. Por otro lado, el cambio en la velocidad de rotación no parece afectar significativamente la resistencia al desgaste del material PE250.

El efecto de la velocidad de deslizamiento sobre el desgaste se encuentra muy relacionado con la variación que sufre la temperatura de la superficie de contacto a causa de la variación en la velocidad. A mayor velocidad de deslizamiento, mayor es el aumento de temperatura resultante, y cuando la temperatura alcanza el punto de ablandamiento del polímero, el componente adhesivo del desgaste aumenta generando mayor desgaste [Unal, *et al*, 2004]. Existen referencias en la literatura que han analizado la influencia de la velocidad de deslizamiento sobre el desgaste de varios polímeros, incluyendo PE y UHMWPE, encontrando que el desgaste aumenta cuando la velocidad de deslizamiento es mayor [Unal, *et al*, 2004; Wang y Li, 1999].

4.6.3 Mecanismos de desgaste

Las superficies desgastadas de probetas de PE, PE008 y PE250 para las diferentes condiciones de carga y velocidad estudiadas, fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido, con el objetivo de evaluar los mecanismos de desgaste involucrados. También fueron observadas algunas de las superficies de los anillos metálicos utilizados para ensayar los tres materiales con 10 N y 345 rpm.

La Figura 4.36 presenta las imágenes a una magnificación de 150x de las superficies ensayadas bajo 10 N y 345 rpm. Fotografías obtenidas con mayor magnificación ya fueron incluidas en las Figuras 4.27, 4.30 y 4.34 a) anteriormente presentadas.

En las fotografías de la Figura 4.36 se puede observar la existencia de surcos profundos ubicados en forma paralela, que se extienden a lo largo de la dirección de deslizamiento. Estos fueron generados por la acción abrasiva de las asperezas duras del acero sobre la superficie del polímero. Adyacente a los surcos, hay evidencia de material plásticamente deformado desplazado hacia los lados de forma más o menos alargada unidos a la superficie.

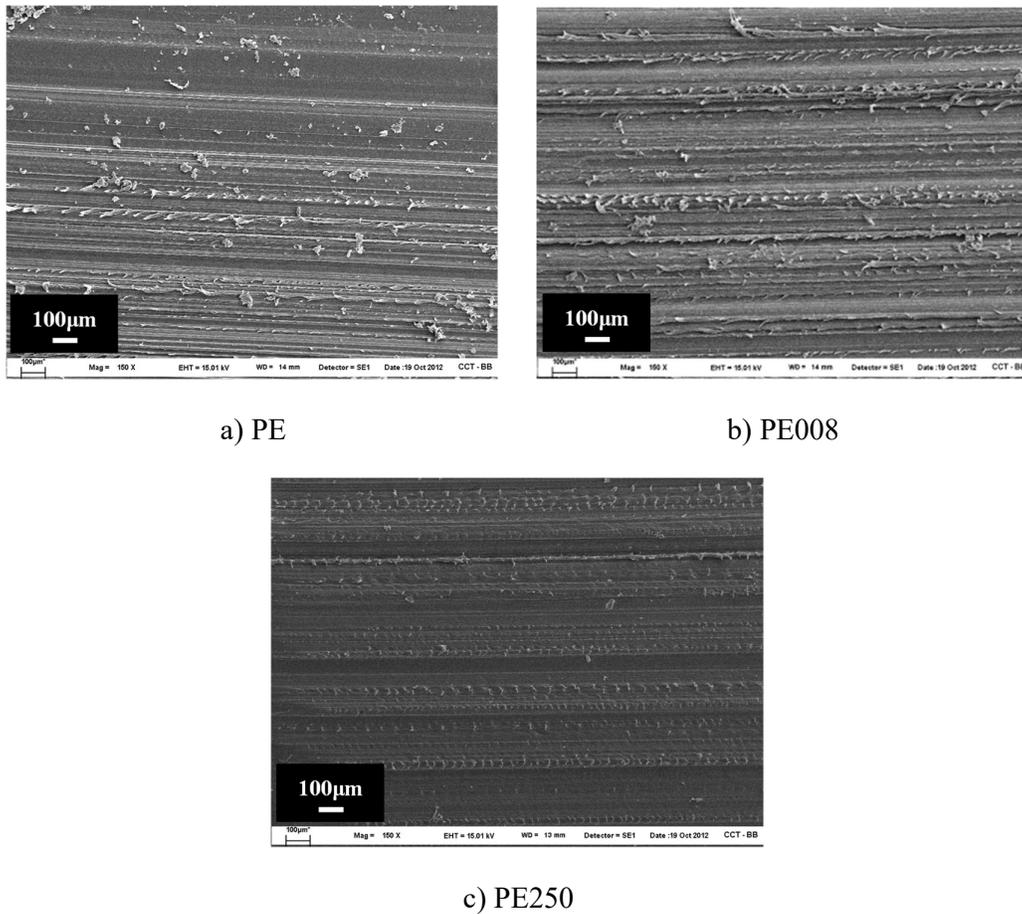


Figura 4.36 - Micrografías SEM de superficies desgastadas a 150x. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

De las micrografías se desprende que el PE pareciera tener pocas regiones donde es notable la deformación plástica respecto a los otros materiales, y en otros surcos se nota deformación de la superficie que adquiere el aspecto de ondulaciones. La Figura 4.37 muestra la superficie del PE captada a mayor magnificación en donde se notan las ondas y cómo se forma una grieta que se puede propagar hacia el interior para luego facilitar la separación el material de la superficie que se convertirá en un una partícula de desgaste. Lo anterior resulta una evidencia de desgaste por fatiga, un mecanismo de desgaste donde el daño generado es acumulativo y se desarrolla luego de un determinado número de ciclos debido a la propagación de fisuras y a la deformación repetitiva del material polimérico por la fricción [Hutchings, 1992].

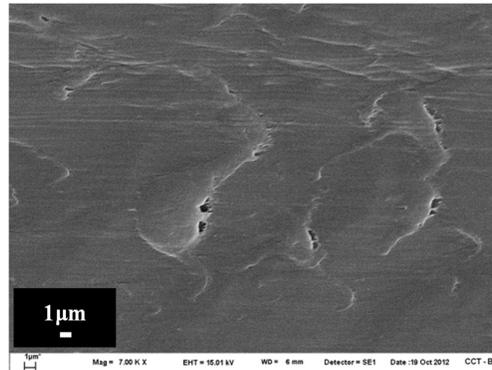
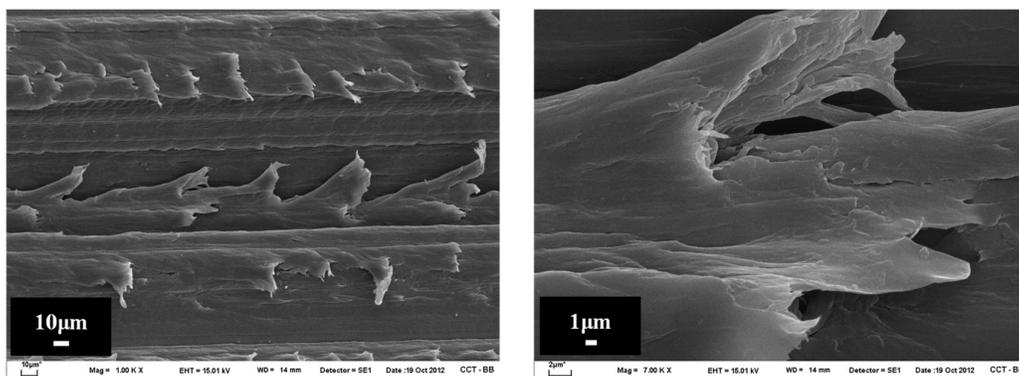


Figura 4.37 – Micrografía SEM de la superficie de PE a 7000x. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

En el caso del PE250, el daño de la superficie sigue un patrón más o menos periódico de flecos paralelos en la dirección del movimiento como puede observarse en la Figura 4.36 c), y con más detalle en la Figura 4.38 a). Este aspecto de la superficie desgastada es muy similar a la observada en elastómeros, que recibe el nombre de “ondas de Schallamach” [Schallamach, 1971; Briscoe, 2002]. Una posible explicación para la aparición de este fenómeno es que la fricción puede promover un aumento de la temperatura durante el ensayo, suavizando la superficie del polímero, y como resultado generando la formación de desgarros o flecos periódicos, posiblemente debidos a la fatiga superficial.

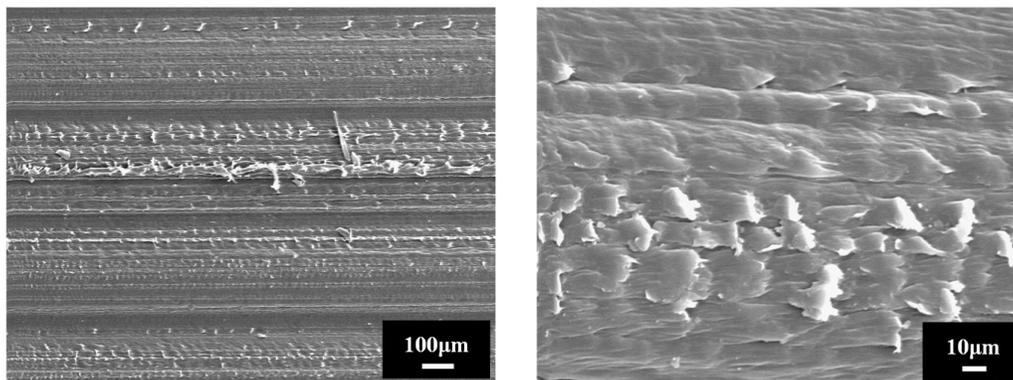


a) 1000x

b) 7000x

Figura 4.38 -Micrografías SEM de la superficie de PE250. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

En las micrografías de la Figura 4.39, se muestran las superficies del UHMWPE ensayado, que posee una resistencia al desgaste equivalente al PE250, cuando es ensayado con 10 N de carga normal y 345 rpm de velocidad de deslizamiento. Se observa que el daño superficial producto del desgaste abrasivo es similar al observado para el PE250, mostrando flecos de corta longitud espaciados según un cierto patrón, además de los surcos generados por las asperezas de la contraparte metálica.



a) 100x

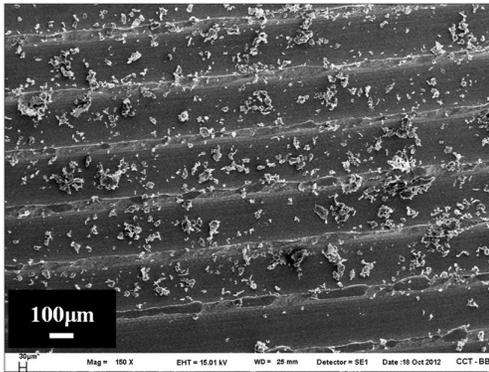
b) 780x

Figura 4.39 – Micrografías SEM de superficies desgastadas de UHMWPE.

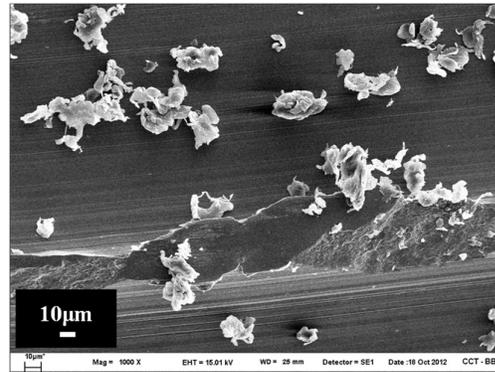
Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 345 rpm.

Las micrografías de la Figura 4.40 corresponden a las superficies de los anillos metálicos utilizados para ensayar PE, PE008 y PE250 empleando 10 N de carga normal y 345 rpm de velocidad de giro del anillo metálico.

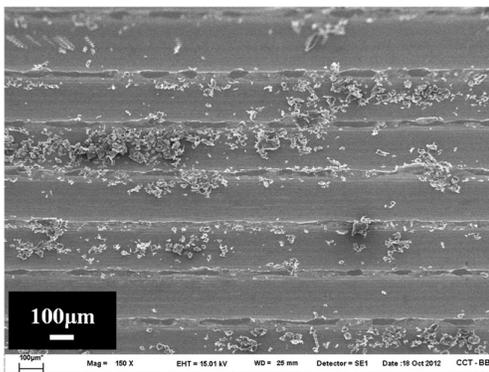
Las imágenes permiten distinguir las características de las partículas de desgaste, que tienen forma de láminas con espesores pequeños. Se observa que las partículas de PE250 son de menor tamaño que la de los otros materiales, lo que puede estar relacionado con la menor capacidad de deformación de este material. En las fotografías b), d) y f) de la Figura 4.40 se presenta un detalle de las mismas superficies donde se pueden apreciar mejor las características de las partículas de desgaste.



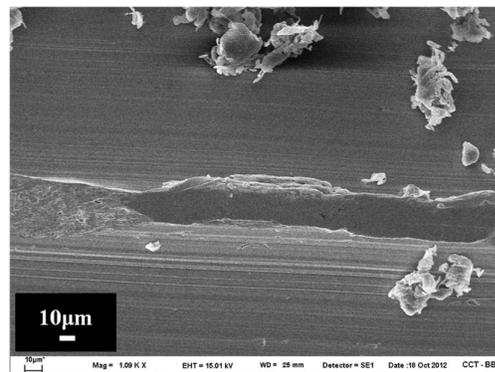
a) Disco PE 10 N 345 rpm (150x)



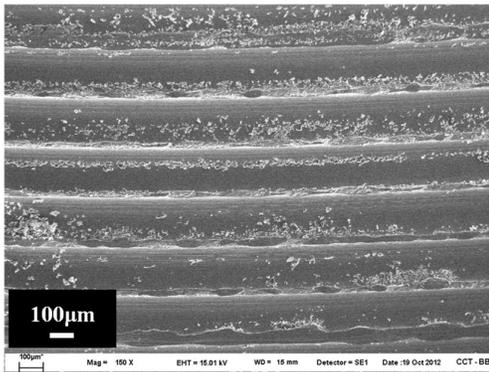
b) Disco PE 10 N 345 rpm (1000x)



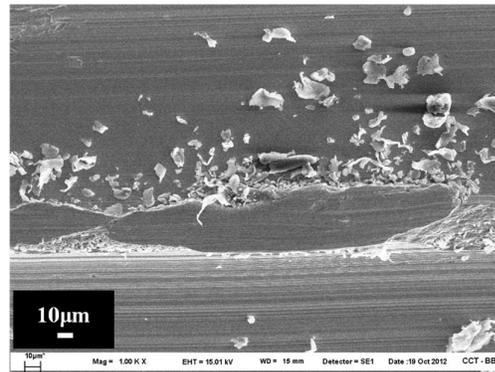
c) Disco PE008 10 N 345 rpm (150x)



d) Disco PE008 10 N 345 rpm (1000x)



e) Disco PE250 10 N 345 rpm (150x)



f) Disco PE250 10 N 345 rpm (1000x)

Figura 4.40 - Micrografías SEM de superficies del anillo metálico utilizado para ensayar diferentes materiales, bajo 10 N y 345 rpm.

En la Figura 4.41 se presentan las micrografías de las superficies desgastadas de PE, PE008 y PE250 ensayados bajo 15 N de carga normal y 345 rpm. Es posible observar

cuando la carga aumenta a 15 N un patrón de deformación del tipo ondas, presente en todos los materiales. Las fotografías b), d) y f) de la Figura 4.41 se corresponden a las superficies de PE, PE008 y PE250 respectivamente, donde puede observarse con mayor detalle la formación de ondas y flecos de menor longitud, siguiendo un patrón periódico en su formación. En el caso de PE y PE008 la topografía de la superficie observada en las fotografías a) y c) de la Figura 4.41 parece copiar muy bien las ondulaciones características de la superficie metálica.

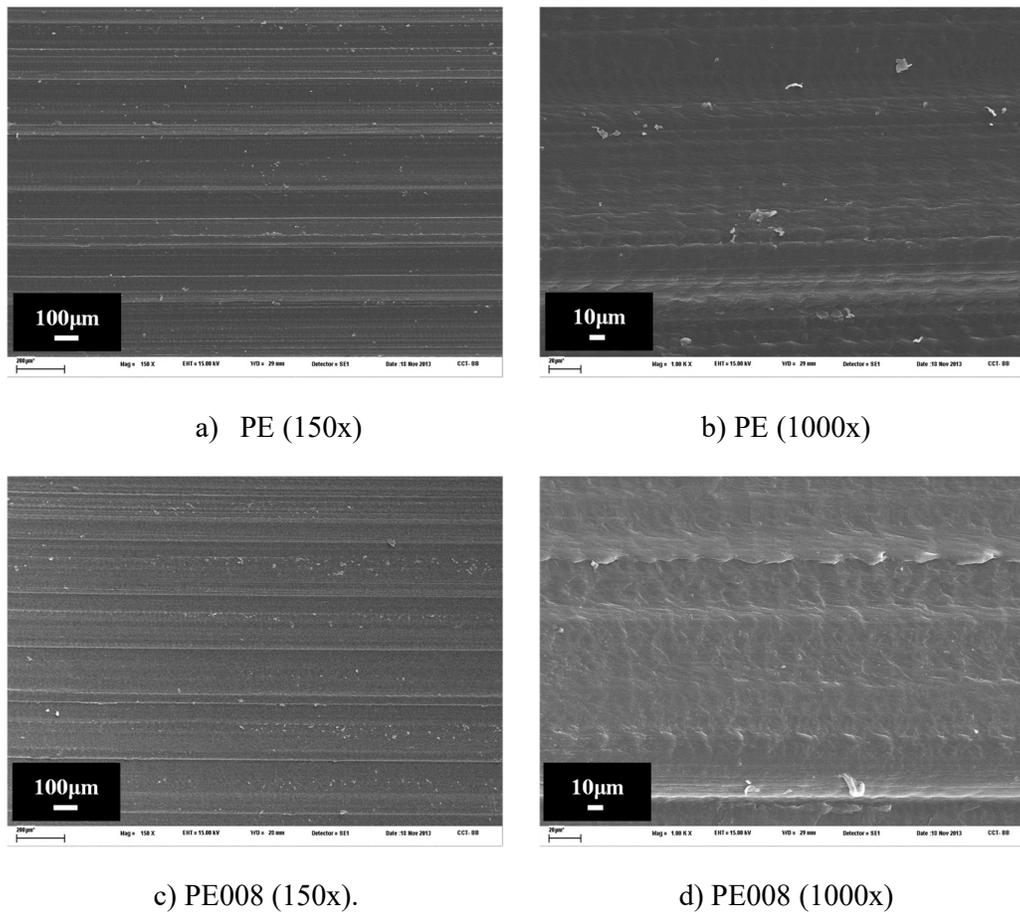
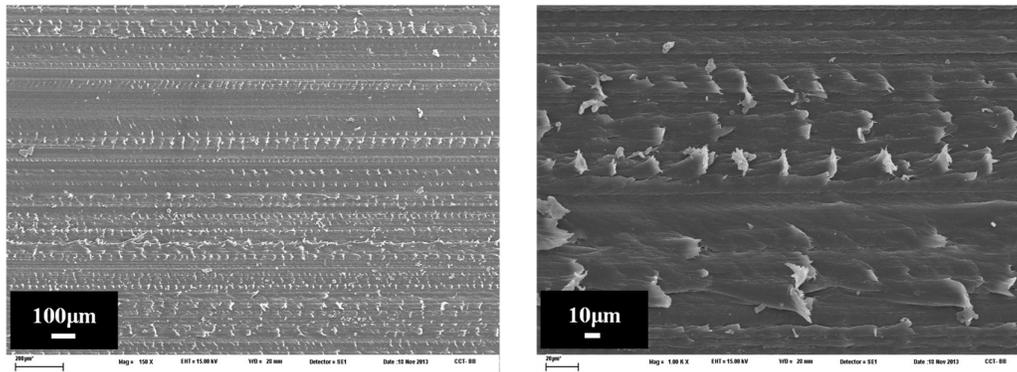


Figura 4.41 - Micrografías SEM de superficies de polímero desgastadas. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 15 N y 345 rpm.

Continúa en la siguiente hoja.



e) PE250 (150x).

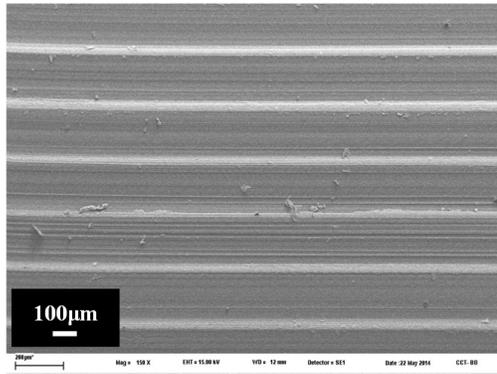
f) PE250 (1000x)

Figura 4.41 - Micrografías SEM de superficies de polímero desgastadas. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 15 N y 345 rpm.

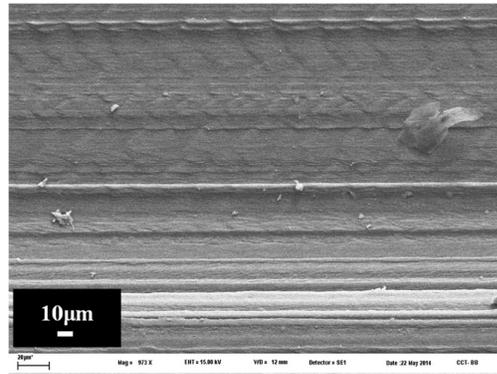
Dado que los ensayos de fricción en este estudio producen el desgaste de los materiales principalmente por abrasión, y teniendo en cuenta que el proceso de desgaste abrasivo es dominado, mayoritariamente por la resistencia al corte del polímero, así como también por el alargamiento a la rotura y la dureza [Briscoe y Sinha, 2002], es esperable que el desgaste tienda a disminuir con el grado de entrecruzamiento o con la reducción en el peso molecular entre entrecruzamientos como se mostró anteriormente.

Cabe esperar que la resistencia al corte aumente mediante el aumento de la densidad de entrecruzamiento en un material entrecruzado, mientras que los entrecruzamientos químicos limitan la flexibilidad y reducen la elongación a rotura al obstaculizar los movimientos de las moléculas.

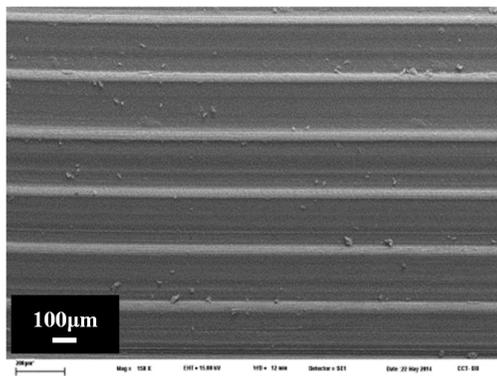
La Figura 4.42, presenta las superficies de los materiales ensayados a baja velocidad, donde prácticamente toda la superficie está cubierta por formación de ondas para el caso de PE y PE008, observándose los típicos flecos de corta longitud en PE250. En las tres micrografías pareciera observarse los surcos reflejo de la rugosidad del anillo de manera más pronunciada que en las superficies de los materiales ensayados a mayor velocidad (345 rpm), quizás debido a que la menor velocidad de deformación permite una mejor adaptación entre las superficies y los materiales disponen de mayor tiempo para responder a la deformación en cada ciclo.



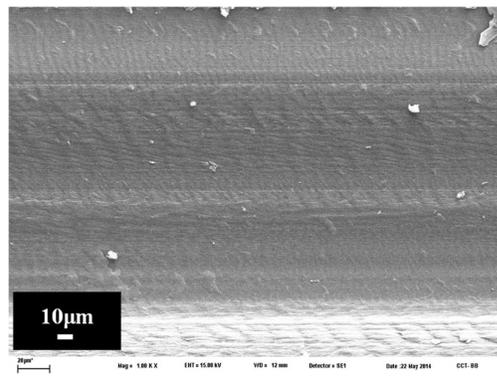
a) PE (150x)



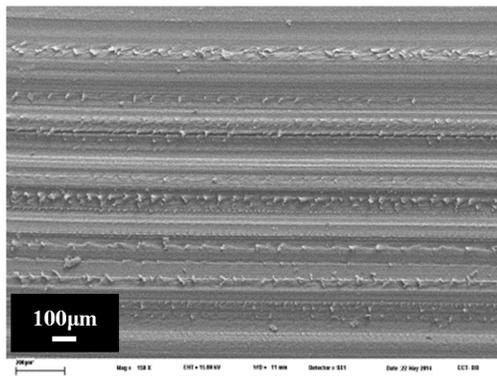
b) PE (1000x)



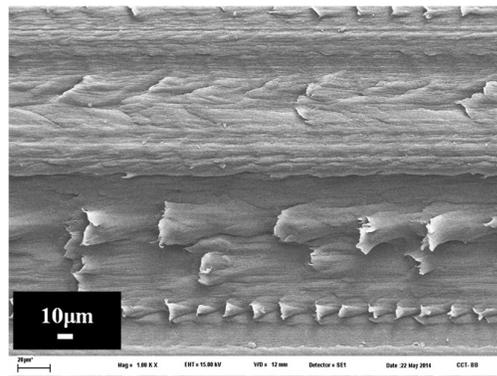
c) PE008 (150x)



d) PE008 (1000x)



e) PE250 (150x)



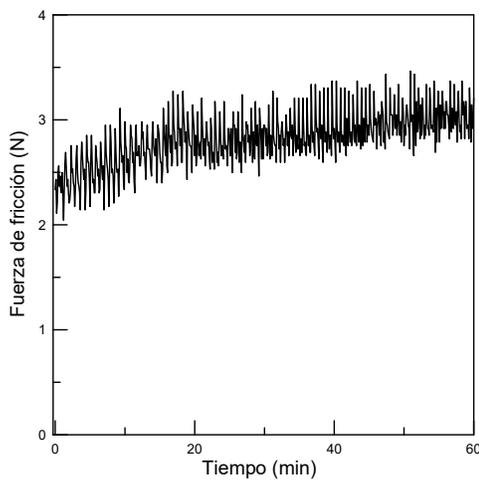
f) PE250 (1000x)

Figura 4.42 - Micrografías SEM de superficies de polímero desgastadas. Dirección de deslizamiento paralela a la horizontal. Condiciones de ensayo: 10 N y 35 rpm.

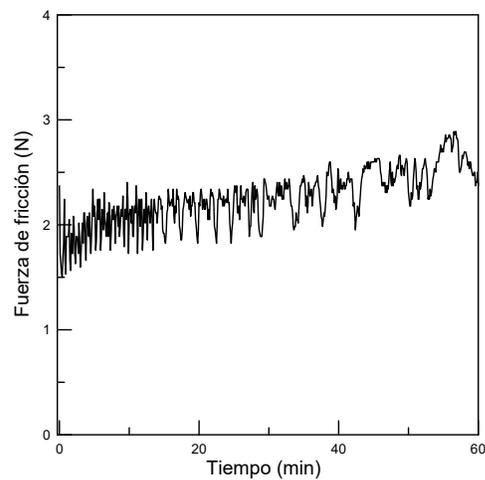
4.6.4 Coeficiente de fricción

En esta sección se presentan y analizan las curvas obtenidas de fuerza de fricción en función al tiempo de ensayo. A partir de las curvas se obtuvieron los coeficientes de fricción dinámicos para cada caso, según la norma ASTM G115.

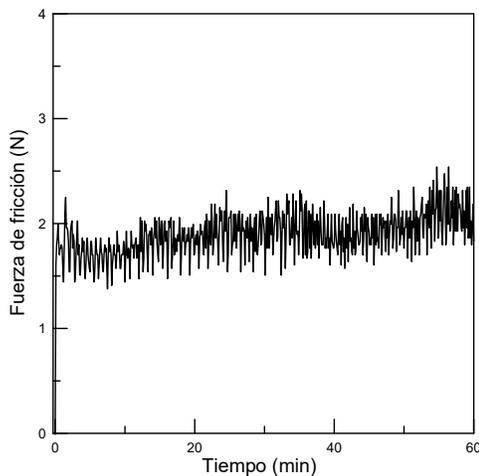
En la Figura 4.43 se muestra un gráfico de la evolución de la fuerza de fricción vs tiempo de ensayo para algunos de los materiales ensayados bajo las condiciones de 10 N de carga normal y 345 rpm.



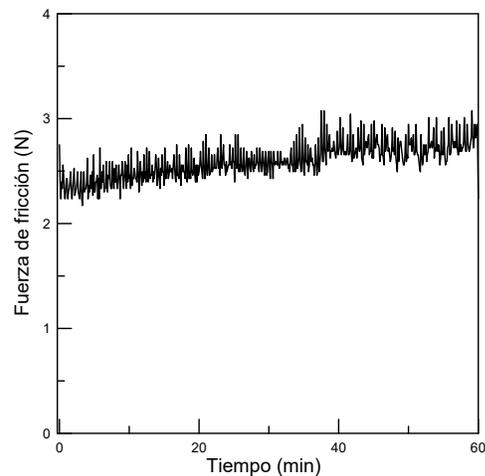
a) PE008



b) PE030



c) PE100



d) PE250

Figura 4.43 - Variación de la fuerza de fricción con el tiempo, para PE008, PE030, PE100 y PE250, ensayados a 10 N y 345 rpm

En las curvas de la Figura 4.43 puede observarse la oscilación de los valores de la fuerza de fricción en el tiempo, lo cual resulta característico del fenómeno de stick-slip, típico de la fricción de materiales altamente elásticos, que en este caso se genera por el comportamiento del tipo gomoso, que ocurre en los materiales por el aumento de temperatura en su superficie, al producirse el deslizamiento repetitivo.

Los valores del coeficiente de fricción (COF) se presentan en la Tabla 4.3. Como se explicó en el Capítulo 3, para determinar el valor del COF dinámico en cada caso, se procedió según la norma ASTM G115, relacionando el valor promedio de fuerza de fricción durante el deslizamiento con la fuerza normal aplicada.

Los valores de COF obtenidos muestran una variación de $\pm 0,03$. El coeficiente de fricción medido para el PE se encuentra dentro del rango de valores reportados para este parámetro, entre 0,13 y 0,25, para el par de fricción acero-polietileno [Tuckart, *et al*, 2014; Ludema y Tabor, 1966; da Silva, *et al*, 1999; Kuo y Jeng, 2010].

Tabla 4.3 - Coeficientes de fricción

Material	5 N 345 rpm	10 N 345 rpm	15 N 345 rpm	20 N 345 rpm	10 N 35 rpm
PE	0.22 \pm 0,03	0.18 \pm 0,03	0.22 \pm 0,03	0.17 \pm 0,03	0.16 \pm 0,03
PE004	-	0.20 \pm 0,03	-	-	-
PE008	0.24 \pm 0,03	0.25 \pm 0,03	0.24 \pm 0,03	0.20 \pm 0,03	0.24 \pm 0,03
PE015	-	0.16 \pm 0,03	-	-	-
PE030	-	0.20 \pm 0,03	-	-	-
PE050	-	0.27 \pm 0,03	-	-	-
PE100	-	0.19 \pm 0,03	-	-	-
PE150	-	0.22 \pm 0,03	-	-	-
PE250	0.25 \pm 0,03	0.22 \pm 0,03	0.25 \pm 0,03	-	0.18 \pm 0,03
PE350	-	0.23 \pm 0,03	-	-	-

En general, los resultados muestran que el COF del PE es levemente menor que el de los materiales entrecruzados comparados para la misma carga normal, mientras que no se observan diferencias significativas en el coeficiente de fricción de los polietilenos entrecruzados. Los menores valores del coeficiente de fricción del PE pueden ser atribuidos a la transferencia de material que ocurre sobre la superficie metálica durante el ensayo de fricción. La deposición de material fue casi nula en los polietilenos entrecruzados.

La variación en la carga y la velocidad pareciera no afectar notoriamente el coeficiente de fricción de los materiales ensayados. El comportamiento del COF con la carga normal se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura por otros autores [Unal, *et al*, 2004; Wang y Li, 1999] y con lo esperado según el rango de cargas utilizado en los ensayos [Sinha y Briscoe, 2009]. Con respecto a que la velocidad de deslizamiento no afecta significativamente al COF, esto coincide con lo informado por Tanaka para ensayos del tipo ball-on-plate realizados con varios polímeros (PMMA, LDPE y HDPE) en contacto con esferas de vidrio, para valores de carga entre 0 y 10 N y velocidades entre 1,2 y 60 m/min [Tanaka, 1984]. En el rango de altas velocidades, se considera que prevalece el comportamiento elástico en la zona de contacto, dando como resultado que la fuerza de fricción no sea muy sensible a la velocidad [Myshkin, *et al*, 2005].

En la Figura 4.44 se presenta la fuerza de fricción en función del tiempo para el PE y el UHMWPE, ensayados aplicando 10 N de carga normal y utilizando 345 rpm de velocidad de rotación del anillo metálico.

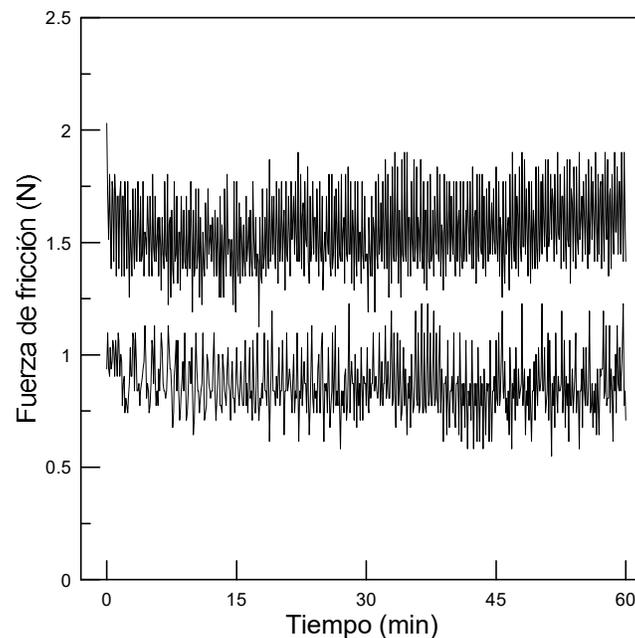


Figura 4.44 - Fuerza de fricción en función del tiempo de ensayo para PE (curva superior) y UHMWPE (curva inferior)

Se observa en la figura que la curva de fricción del UHMWPE se encuentra en todo momento por debajo de la curva del PE, presentando valores de fuerza de fricción algo menores que los valores obtenidos de los materiales estudiados en esta tesis. El COF dinámico estimado para el UHMWPE ensayado es de 0,09, valor que se encuentra de acuerdo con lo reportado por algunos autores para estos materiales en contacto con acero y sin la utilización de lubricantes [Kuo y Jeng, 2010; Wang y Li, 1999; Shen y Dumbleton, 1974].

4.7 Conclusiones parciales

Un conjunto de polietilenos entrecruzados fueron generados mediante entrecruzamiento de un PE lineal, con el objetivo de evaluar la influencia de la red molecular en la resistencia al desgaste del polietileno de alta densidad cuando se encuentra en contacto deslizando con una superficie rugosa de acero.

El entrecruzamiento se llevó a cabo mediante el ataque del PE con varias concentraciones de peróxido orgánico. Se midieron parámetros de la red molecular, como el contenido de gel y el peso molecular entre entrecruzamientos, mediante extracción con solventes y medidas de hinchamiento respectivamente. Además, se midieron la cristalinidad y la microdureza Vickers sobre todos los materiales; y las propiedades mecánicas en tracción sobre algunos materiales seleccionados por su comportamiento significativo al desgaste.

A partir de los resultados obtenidos es posible concluir que:

El entrecruzamiento molecular aumenta con la concentración de peróxido, lo cual puede evidenciarse por el incremento de la cantidad de gel y la reducción del peso molecular entre entrecruzamientos. Con las mayores concentraciones de peróxido se obtuvieron materiales totalmente entrecruzados, es decir, con aproximadamente 100 %p/p de gel. La cristalinidad y la microdureza Vickers presentan una tendencia a disminuir con la concentración de peróxido; existe un leve cambio de tendencia para el material preparado con la mayor concentración de peróxido, el PE350.

Asimismo, el nivel de desgaste y la fricción del PE sin entrecruzar son dominados por la deposición de material sobre la superficie de acero; mientras que los entrecruzamientos producidos en la estructura molecular dificultan la formación de material depositado para los polietilenos modificados.

Cuando la cantidad de gel alcanza un valor mayor al 80 % de la masa total, no se observa diferencias significativas en la resistencia al desgaste de los polietilenos. Sería necesario conseguir altos niveles de entrecruzamiento para obtener materiales con mayor resistencia al desgaste que el PE original. Para todas las cargas normales aplicadas, la velocidad de desgaste de los polietilenos entrecruzados resulta menor que la del PE original. Los valores de la velocidad de desgaste de los polietilenos con un contenido de gel de alrededor de 100 %p/p son comparables en magnitud con el reportado para el UHMWPE. Este resultado señala la posibilidad de obtener polietilenos con una resistencia al desgaste abrasivo similar a la del UHMWPE mediante un entrecruzamiento adecuado de un polietileno de peso molecular normal.

No fue posible establecer una correlación directa para el desgaste de los materiales entrecruzados con otros parámetros tales como la cristalinidad, contenido de gel, peso molecular promedio entre entrecruzamientos o propiedades mecánicas medidas bajo esfuerzos de tracción.

El mecanismo de desgaste más recurrente fue la abrasión, pudiendo observarse en las superficies desgastadas de los materiales, formación de surcos, flecos y deformación plástica con aspecto de ondas.

El entrecruzamiento del PE aumenta levemente el coeficiente de fricción de los materiales, pero este parámetro no se encuentra afectado por el grado de entrecruzamiento, debido a que los materiales entrecruzados presentan valores de coeficiente de fricción similares. La variación en la carga y la velocidad tampoco afectan notoriamente el coeficiente de fricción de los materiales ensayados.

4.8 Referencias bibliográficas

- Anderson J.C., High density and ultra-high molecular weight polyethenes: their wear properties and bearing applications, *Tribol. Int.* 15 (1982) 43–47. doi: 10.1016/0301-679X(82)90111-6.
- Bahadur S., Stiglich A.J., The wear of high density polyethylene sliding against steel surfaces, *Wear.* 68 (1981) 85–95. doi: 10.1016/0043-1648(81)90021-1.
- Baltá Calleja F.J., Fakirov S., *Microhardness of polymers*, Cambridge University Press, 2000.

- Böhm H., Betz S., Ball A., The wear resistance of polymers, *Tribol. Int.* 23 (1990) 399–406. doi: 10.1016/0301-679X(90)90055-T.
- Briscoe B.J., Pogosian A. K., Tabor D., The friction and wear of high density polythene: The action of lead oxide and copper oxide fillers, *Wear.* 27 (1974) 19–34. doi: 10.1016/0043-1648(74)90081-7.
- Briscoe B.J., Sinha S.K., Wear of polymers, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 216 (2002) 401–413. doi: 10.1243/135065002762355325.
- Briscoe, B.. *Wear of polymers: an essay on fundamental aspects.* Tribology International. (1981). 231–243.
- Brunner, L., Tervoort, T. (2006). Abrasive Wear of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 1–8).
- Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.* Reverte (1995) 1a. Ed. Barcelona.
- da Silva, C. H., Tanaka, D. K., Sinatora, A.. The effect of load and relative humidity on friction coefficient between high density polyethylene on galvanized steel—preliminary results. *Wear.* 225-229 (1999) 339–342. doi: 10.1016/S0043-1648(98)00365-2.
- Flores A., Ania F., Baltá-Calleja F.J., From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study, *Polymer.* 50 (2009) 729–746. doi: 10.1016/j.polymer.2008.11.037.
- Friedrich K., Schlarb A. K., *Tribology of Polymeric Nanocomposites,* Academic Press, Elsevier (2008).
- Gul R.M., The effects of peroxide content on the wear behavior, microstructure and mechanical properties of peroxide crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene used in total hip replacement, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19 (2008) 2427–2435. doi: 10.1007/s10856-008-3368-7.
- Hendra P.J., Peacock A.J., Willis H.A., The morphology of linear polyethylenes crosslinked in their melts. The structure of melt crystallized polymers in general, *Polymer* 28 (1987) 705–709. doi: 10.1016/0032-3861(87)90215-1.
- Hutchings I. M. *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials,* London 1992.

- Kampouris E.M., Andreopoulos A.G., The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties, *Eur. Polym. J.* 25 (1989) 321–324. doi: 10.1016/0014-3057(89)90240-1.
- Khonakdar, H. A., Morshedian, J., Wagenknecht, U., Jafari, S. H. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, 44 (2003) 4301–4309. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00363-X.
- Kunert K.A., Soszyfiska H., Pislewski N., Structural investigation of chemically crosslinked low density polyethylene, *Polymer* 22 (1981) 1355–1360. doi: 10.1016/0032-3861(81)90237-8.
- Kuo, H.-C., Jeng, M.-C. The influence of injection molding on tribological characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene under dry sliding. *Wear*, 268 (2010) 803–810. doi: 10.1016/j.wear.2009.12.012.
- Lancaster, J. K. (1968). Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties. *Proc Instn Mech Engrs*, 138, 98–106
- Lazar M., Rado R., Rychly J., Crosslinking of Polyolefins, *Adv. Polym. Sci.* 95 (1990) 149–197. doi: 10.1007/3-540-52159-3_8 P.J.
- Ludema, K C; Tabor, D. The friction and viscoelastic properties of polymeric solids. *Wear*, 9 (1966) 329–348.
- Mandelkern L., *Crystallization of polymer*, Cambridge University Press, 2002.
- Manley, T. R., Qayyum, M. M. The effects of varying peroxide concentration in crosslinked linear polyethylene. *Polymer* 12.3 (1971) 176-188. doi: 10.1016/0032-3861(71)90043-7.
- Matsubara M., Watanabe K., The wear properties of high density polyethylene irradiated by gamma rays, *Wear*. 10 (1967) 214–222. doi: 10.1016/0043-1648(67)90005-1.
- Muratoglu O.K., Bragdon C.R., O’Connor D.O., Jasty M., Harris W.H., Gul R., McGarry, F., Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE), *Biomaterials*. 20 (1999) 1463–1470. doi: 10.1016/S0142-9612(99)00039-3.
- Myshkin, N. K., Petrokovets, M. I., & Kovalev, A. V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribology International*, 38 (2005) 910–921. doi: 10.1016/j.triboint.2005.07.016.

- Narkis M., Raiter I., Shkolnik S., Eyerer P., Siegmantz A., Structure and tensile behavior of irradiation and peroxide-crosslinked polyethylenes, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 26 (1987) 37–58. doi: 10.1080/00222348708248057.
- Peacock, A.J., Computer aided calculation of crosslinking efficiency. *Polymer communications*, 25 (1984)169-171.
- Pérez C.J., Cassano G.A., Vallés E.M., Failla M.D., Quinzani L.M., Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide, *Polymer*, 43 (2002) 2711–2720. doi: 10.1016/S0032-3861(02)00076-9.
- Perez C.J., Cassano G.A., Vallés E.M., Quinzani L.M., Failla M.D., Tensile Mechanical Behavior of Linear High-Density Polyethylenes Modified With Organic Peroxide, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1624–1633. doi: 10.1002/pen.10136.
- Schallamach A., How does Rubber Slide?, *Wear*, Vol. 17, 1971, pp. 301-312.
- Shen C., Dumbleton J.H., The friction and wear behavior of irradiated very high molecular weight polyethylene, *Wear*. 30 (1974) 349–364. doi: 10.1016/0043-1648(74)90149-5.
- Simis K.S., Bistolfi A., Bellare A., Pruitt L.A., The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene, *Biomaterials*. 27 (2006) 1688–1694. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.09.033.
- Sinha S.K., Briscoe B.J., *Polymer Tribology*, Imperial College Press, London, 2009.
- Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B., The role of entanglements in network formation in unsaturated low density polyethylene, *Polymer*. 45 (2004) 4867–4875. doi: 10.1016/j.polymer.2004.05.005.
- Sole, M., Ball, A. On the abrasive wear behaviour of mineral filled polypropylene. *Tribology International*, 29 (1996) 457–465.
- Stachowiak G. W., Batchelor A. W., *Engineering Tribology* (2nd edn.), Butterworth Heinemann, Boston, 2001.
- Suh N. P., Saka N. *Fundamentals of Tribology*. (1978) MIT.
- Tanaka, K. Kinetic friction and dynamic elastic contact behaviour of polymers. *Wear*, 100 (1984) 243–262. doi: 10.1016/0043-1648(84)90015-2.

- Tervoort T.A., Visjager J., Smith P., On Abrasive Wear of Polyethylene, *Macromolecules*. 35 (2002) 8467–8471. doi: 10.1021/ma020579g.
- Tuckart W., Molinari E., Rossit D., Failla M., Friction and Wear Behavior of Irradiated Polyethylene Sliding Against a Rough Steel Surface, *Tribol. Lett.* 55 (2014) 165–176. doi: 10.1007/s11249-014-0344-x.
- Unal H., Sen U., Mimaroglu A., Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface, *Tribol. Int.* 37 (2004) 727–732. doi: 10.1016/j.triboint.2004.03.002.
- Wang Y.Q., Li J., Sliding wear behavior and mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene, *Mater. Sci. Eng. A.* 266 (1999) 155–160. doi: 10.1016/S0921-5093(99)00040-4.
- Wood-Adams P.M., Dealy J.M., DeGroot A.W., Redwine O.D., Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene, *Macromolecules*. 33 (2000) 7489–7499. doi: 10.1021/ma991533z.
- Wunderlich, B., Czornyj, G. A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene. *Macromolecules*, 10 (1977) 906–913. doi: 10.1021/ma60059a006.
- Yim C.I., Lee K.J., Jho J.Y., Choi K., Wear resistance of some modified ultra-high molecular weight polyethylenes and its correlation with tensile properties, *Polym. Bull.* 42 (1999) 433–440. doi: 10.1007/s002890050486.

**Respuesta tribológica de copolímeros
etileno-octeno entrecruzados**

5.1 Introducción

En este trabajo de tesis se estudió también el efecto del entrecruzamiento sobre el comportamiento tribológico de un copolímero etileno-octeno (CEO) con alto contenido de co-monómero. Este copolímero pertenece al grupo de materiales denominados plastómeros, que poseen un comportamiento mecánico de tipo elastomérico con alta flexibilidad conservando las características de la procesabilidad de un termoplástico. Estos copolímeros poseen punto de fusión, cristalinidad y densidad menores comparados con el homopolímero de etileno debido a la gran cantidad de ramificaciones que genera la incorporación del co-monómero a lo largo de secuencias lineales de etileno. Debido a la alta resistencia química, muy baja cristalinidad y densidad hacen propicio que estos copolímeros puedan reemplazar a los cauchos o copolímeros estireno-butadieno (SBR) en algunas de sus aplicaciones tradicionales [Svoboda, *et al.* 2011; Poongavalappil, *et al.* 2011].

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura molecular de los copolímeros de etileno-octeno obtenidos por entrecruzamiento de un copolímero de nombre comercial Affinity EG8200 (AF) fabricado por Dow S.A. Según se encuentra reportado en la literatura el AF posee un contenido de comonómero de 7,3 mol%, densidad de 870 kg/m³ [Perraud,*et al.* 2003] y un peso molecular promedio en peso de alrededor de 200 kg/mol [Kim, *et al.*, 2011]. El método utilizado para realizar la modificación química de entrecruzamiento con el peróxido di terbutil di peroxi hexano (DBPH) junto a las técnicas de caracterización, los ensayos de evaluación de propiedades mecánicas y el método de evaluación del comportamiento en fricción deslizante fueron descritos en el Capítulo 3.

En las próximas secciones se presentan los resultados encontrados, comenzando por la caracterización de la estructura molecular y morfología de los polietilenos y la evaluación de algunas propiedades mecánicas de tracción; y posteriormente se presenta el comportamiento al desgaste que se analiza en términos de los cambios en estructura molecular, morfología y algunas condiciones de deslizamiento.

5.2 Caracterización de la estructura molecular y morfología

El copolímero AF fue modificado con concentraciones de DBPH de hasta 3.5 %p/p siguiendo el método de impregnación del polímero con el peróxido y la promoción de las reacciones químicas durante el conformado a altas temperaturas presentados en el Capítulo 3. Se considera que las reacciones químicas que se producen en este sistema son las propuestas en el mecanismo de entrecruzamiento de polietilenos con peróxidos orgánicos ya descrito en capítulos anteriores.

En la Tabla 5.1 se resumen los resultados de la cantidad de gel generada, determinada por extracción de solubles con solventes, y de cristalinidad obtenida por calorimetría. Se observó que para la concentración de peróxido de 0,08 p/p% el material es totalmente soluble, es decir, que no se detectó formación de gel. Sin embargo, se espera que el peso molecular de este polímero sea mayor que el correspondiente al copolímero original, debido a que se espera que se produzcan preferentemente reacciones de entrecruzamiento moleculares. De todas formas, debido a la presencia de carbonos terciarios asociados a las ramificaciones laterales es posible que también se generen escisiones moleculares, como ha sido observado cuando otros copolímeros de etileno fueron modificados con peróxido orgánico [Pérez, *et al*, 2005]. A concentraciones de peróxido mayores a 0,08 %p/p, la cantidad de gel aumenta rápidamente, hasta alcanzar un valor cercano al 100 % del total de la masa del material para el AF250, con una concentración de peróxido de 2,5 %p/p.

Tabla 5.1 – Contenido de gel y cristalinidad de los materiales

Código de Identificación Material	Concentración peróxido (% p/p)	Contenido de gel (%)	Cristalinidad (%)
AF	0	0	9,6
AF008	0,08	0	9,0
AF050	0,5	82	10,4
AF100	1	95	9,9
AF250	2,5	99	10,0
AF350	3,5	-	7,9

Los resultados presentados en la Tabla 5.1 concuerdan con resultados encontrados por otros autores que realizaron estudios de entrecruzamientos de copolímeros. Por ejemplo, Svoboda y colaboradores, entrecruzaron un CEO con un contenido de comonomero de 45 %p/p y densidad de $0,8595 \text{ g/cm}^3$, con distintas concentraciones de peróxido de dicumilo, entre 0,2 %p/p hasta 0,7 %p/p, observando que el contenido de gel aumenta con la concentración de peróxido, hasta alcanzar aproximadamente un 85 %p/p de gel para la mayor concentración de peróxido utilizada. [Svoboda,*et al.* 2011; Poongavalappil,*et al.* 2011]. Pérez y colaboradores [Pérez, *et al.*, 2005], entrecruzaron copolímeros de etileno-buteno con distintos pesos moleculares y de baja polidispersión con DBPH. Encontraron que la cantidad de gel generada depende del peso molecular inicial de los materiales, obteniendo para una dada concentración de peróxido, menor proporción de gel a menor peso molecular inicial. En el caso de un copolímero con peso molecular de 125 kg/mol, fue necesario agregar un 2 %p/p de DBPH para alcanzar una proporción de gel del 99 %p/p. Esta concentración resulta cercana a la que se necesitó para generar una proporción de gel equivalente en el CEO.

Continuando con la caracterización de la estructura de los materiales modificados, en la Figura 5.1 se presentan las endotermas de fusión obtenidas para los materiales en estudio. Se observa que la fusión se produce, para todos los casos, en un rango de temperatura a partir de aproximadamente $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $75 \text{ }^\circ\text{C}$, sin presentar diferencias significativas entre los distintos materiales.

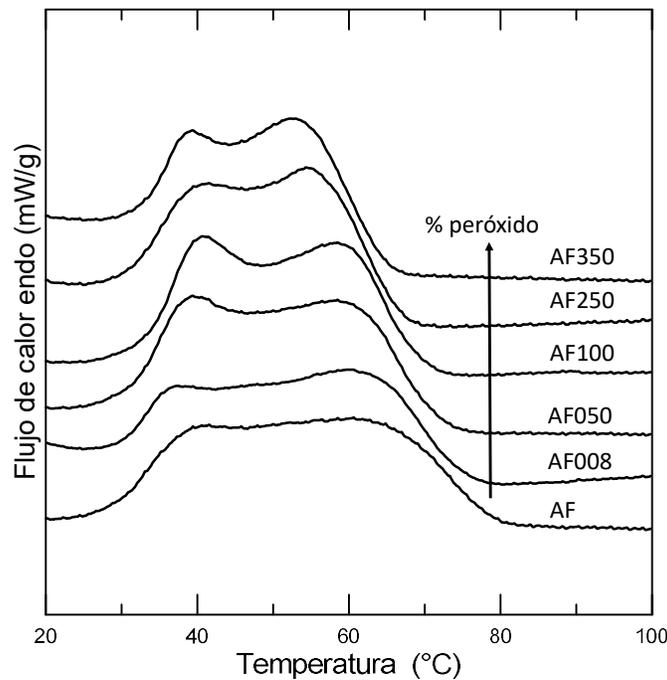


Figura 5.1 - Endotermas de fusión

Un comportamiento similar de las endotermas de fusión fue observado por Perraud y colaboradores [Perraud, *et al.* 2003], quienes entrecruzaron también un Affinity EG8200 aunque el método elegido fue mediante radiación con un haz de electrones, donde los entrecruzamientos ocurren en la parte amorfa del material. Obtuvieron materiales con un porcentaje de gel de hasta alrededor de un 90 %p/p. El rango de temperaturas de fusión reportado varía entre 40 y 70 °C, dando como resultado una cristalinidad menor al 10 %p/p a temperatura ambiente. Las endotermas presentan una forma muy similar a las curvas presentadas en la Figura 5.1.

Para obtener el porcentaje de cristalinidad de los materiales se obtuvo en primer lugar la entalpía de fusión, como el área bajo la endoterma de fusión, limitada por una línea de base recta que une los puntos extremos donde se inicia y finaliza la fusión. Luego se calculó la relación entre la entalpía de fusión y el valor 289 J/g, que corresponde a un polietileno 100 % cristalino, para estimar el grado de cristalinidad de cada material [Quinn y Mandelkern, 1958]. Como resultado, las mediciones calorimétricas realizadas a partir de las endotermas de la Figura 5.1 indican que la cristalinidad del polímero no pareciera ser afectada por la

modificación de la estructura molecular, permaneciendo para todos los casos alrededor del 10 %p/p (Ver Tabla 5.1). Lo anterior sugiere que a pesar de que en el procedimiento de modificación utilizado en esta tesis se realiza el entrecruzamiento en fundido, las nuevas uniones químicas no estarían afectando el proceso de cristalización del material.

5.3 Propiedades mecánicas de tracción

La Figura 5.2 muestra las curvas de tensión-deformación obtenidas para el AF y los materiales obtenidos de su modificación química.

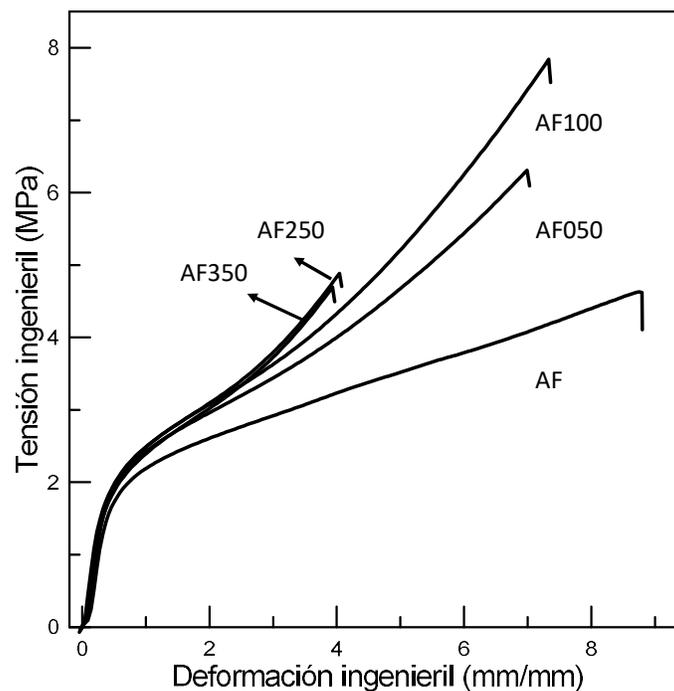


Figura 5.2 - Curvas de tensión-deformación

Se observa en la Figura 5.2 que las curvas no presentan una fluencia localizada donde la deformación es uniforme. Estas curvas de tensión-deformación son características de los plastómeros. La baja cristalinidad, y por lo tanto el pequeño tamaño de los cristales, además de la presencia de ramificaciones pueden explicar la ausencia de una región de fluencia localizada en estos materiales. Es posible apreciar que la tensión aumenta más con la

deformación para los materiales modificados, y además, que el esfuerzo último presenta un máximo correspondiente al AF100, material con 95 %p/p de gel en su estructura. La elongación máxima, en cambio, tiende a disminuir con el aumento del contenido de peróxido. De las curvas de la Figura 5.2 se obtuvieron la resistencia última a la tracción, la elongación máxima y el módulo elástico (E) para cada material. Los valores se presentan a continuación en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 - Resultados de propiedades mecánicas a la tracción

Material	Módulo elástico, E (MPa)	Resistencia última (MPa)	Elongación máxima (%)
AF	5,2 ± 0,1	4,4 ± 0,1	856 ±10
AF050	6,1 ± 0,2	6,5 ± 0,2	690 ±22
AF100	5,4 ± 0,5	7,8 ± 0,4	700 ±30
AF250	7,1 ± 0,3	4,6 ± 0,3	355 ±31
AF350	6,2 ± 0,1	4,5 ± 0,1	372 ±8

Se realizó una comparación de los parámetros obtenidos con los valores presentados en la ficha técnica dada por el fabricante del AF, estos son 20 MPa el módulo elástico (obtenido como módulo secante al 2 %), 7,6 MPa la resistencia última y la elongación máxima ≥ 1000 %. El módulo elástico obtenido como el módulo secante al 2 % de deformación para los datos obtenidos en esta tesis resulta 9,6 MPa. En general, se observa que todos los datos se encuentran por debajo de lo informado, siendo lo más alejado el valor del módulo. Cabe destacar, que en la ficha técnica no se informa las condiciones de ensayo (tipo de esfuerzo, velocidad, temperatura, etc).

Por otro lado, Kim y colaboradores [Kim, et al, 2011], realizaron un estudio de nanocompuestos utilizando como matriz el mismo CEO estudiado en este capítulo, el Affinity EG8200. Dentro de las propiedades estudiadas se encuentra el módulo elástico evaluado mediante ensayos de reología, dando como resultado $5,6 \pm 0,4$ MPa, que resulta semejante al medido en esta tesis.

En la Tabla 5.2 es posible observar que los módulos elásticos de los materiales entrecruzados son algo mayores que el módulo del material sin modificar, aunque no muestran una tendencia clara. El material PE250 presenta el mayor valor de módulo elástico. Por otro lado, la deformación disminuye continuamente con la concentración de peróxido, debido a que se produce mayor restricción a la extensión del material al aumentar el grado de entrecruzamiento molecular. La resistencia máxima aumenta inicialmente con la concentración de peróxido y luego disminuye al superar el 1 %p/p de concentración de peróxido.

Una evolución de las curvas de esfuerzo-deformación muy similar fue reportada por Perraud y colaboradores [Perraud, *et al*, 2003], quienes, como ya se mencionó anteriormente, entrecruzaron el AF mediante radiación con electrones. Los autores encontraron que la deformación fue homogénea sin presentar fluencia localizada, y que a partir de la dosis necesaria para la gelación la resistencia última aumenta, pasando por un máximo de 12 MPa para el material con aproximadamente 70 %p/p de gel. Además, la deformación máxima disminuye continuamente con la dosis de irradiación o el porcentaje de gel de los materiales. La variación en la elongación máxima reportada ocurre entre 900 % para el material con 40 %p/p de gel hasta alrededor de 250 % para el material con mayor dosis aplicada (90 %p/p de gel). En el trabajo mencionado no fueron obtenidas las propiedades de tracción para el material de partida, solo para los modificados. Contrastando los parámetros con los resultados informados en la Tabla 5.2, se observa que el máximo de la resistencia última ocurre para el material AF100, con 95 %p/p de gel en su estructura, y que la elongación máxima varía en un intervalo menor, de aproximadamente 850 % a 370 %, desde el material de partida hasta el AF350.

5.4 Comportamiento de desgaste

El coeficiente de desgaste en función de la concentración de peróxido se presenta en la Figura 5.3. En esta Figura se incluyen los resultados encontrados al utilizar dos cargas normales, de 3 y 5 N.

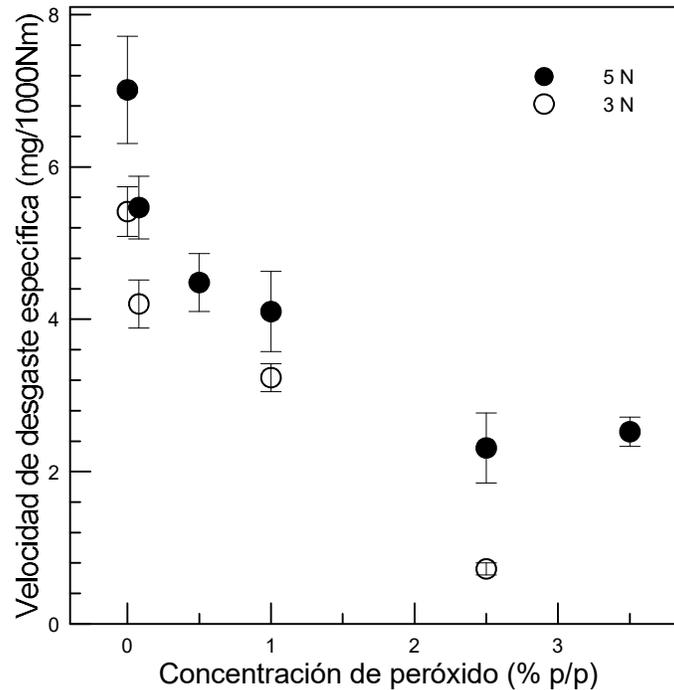


Figura 5.3 – Velocidad de desgaste específica en función del contenido de peróxido

En la Figura 5.3 se puede observar que el coeficiente de desgaste disminuye con la concentración de peróxido. La mayor resistencia al desgaste es observada en los materiales obtenidos de la modificación del AF con las mayores concentraciones de peróxido, los cuales a su vez, son los que presentan los menores valores de elongación máxima. Lo anterior fue observado con independencia del valor de carga normal aplicada, dando como resultado una disminución general en la curva al disminuir la misma de 5 N a 3 N.

No se encontraron en la literatura estudios en donde se informe la velocidad de desgaste para estos tipos de materiales, como para poder hacer una comparación de resultados. Sin embargo, es posible comparar en forma cualitativa el comportamiento tribológico con otros sistemas entrecruzados.

Por ejemplo, Tangudom y coautores [Tangudom, *et al*, 2014] estudiaron el desgaste abrasivo de caucho natural y elastómeros de estireno-butadieno. Estos autores sometieron a los polímeros a ensayos del tipo pin-on-plate con deslizamiento recíprocante sobre superficies

de distintos materiales (acero, hormigón y tela) lubricadas y sin lubricar. Las condiciones de ensayo fueron: velocidad de deslizamiento de 0,1 m/s, distancia de deslizamiento de 200 m, carga normal de 10 N, a temperatura ambiente. Para el caso de utilizar acero, la rugosidad Ra de la superficie fue de 5,2 μm . El valor mínimo de coeficiente de desgaste encontrado por los autores para estos materiales en contacto con acero y en condiciones sin lubricación, fue de $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Este valor de coeficiente resulta ser semejante al coeficiente de desgaste que se puede estimar para el AF250 ensayado bajo 5 N de carga normal, que es de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Este coeficiente se estimó considerando que la densidad del copolímero es de 870 kg/m^3 [Perraud, *et al.* 2003].

Por otra parte Guo y colaboradores [Guo, *et al.* 2013], estudiaron el comportamiento tribológico de redes bimodales de elastómeros de nitrilo-butadieno (NBR) utilizando ensayos del tipo block-on-ring. Los materiales se pusieron en contacto con la superficie de un anillo de acero aplicando una carga normal de 20 kg utilizando una velocidad de rotación del anillo de 420 mm/s. Los autores encontraron que el coeficiente de desgaste es del orden de $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Estos valores del coeficiente resultan aproximadamente dos órdenes de magnitud menores que los que se pueden estimar de la velocidad de desgaste medidas en los AF entrecruzados.

La disminución de la velocidad de desgaste con la concentración de peróxido observada se puede explicar considerando los cambios que pueden ocurrir en la dureza de los materiales, ya que es conocido que la velocidad de desgaste abrasivo de materiales elastoméricos se puede relacionar directamente con esa propiedad [Stachowiak y Batchelor, 2001]. En tal sentido, generalmente se encuentra que el desgaste abrasivo disminuye conforme la dureza aumenta. La dureza y el módulo elástico de elastómeros se encuentran íntimamente relacionados con la densidad de entrecruzamiento de la red molecular. Cuanto mayor es la densidad de entrecruzamientos más alta es la dureza y mayor es el módulo elástico.

En la Tabla 5.2 se muestra que el módulo elástico se incrementa al aumentar la concentración de peróxido usada para modificar el AF. Es de esperar que la dureza cambie en la misma dirección, tal como ocurre en los materiales elastoméricos. Consecuentemente, una reducción en la velocidad de desgaste al aumentar la concentración de peróxido, puede asociarse al aumento en la densidad de entrecruzamiento que promueve un mayor valor de módulo

elástico y dureza en los materiales. El material modificado con 2,5 %p/p de peróxido tiene el valor más bajo de velocidad de desgaste y el mayor valor de módulo elástico. Como no se determinó la densidad de entrecruzamiento de estos materiales, se intentó su cuantificación a partir de los valores de módulo elástico. En el caso de elastómeros, es posible estimar la densidad de entrecruzamiento o el peso molecular promedio entre entrecruzamientos (M_c) utilizando la propuesta de la Teoría de Elasticidad de Gomas, que en condiciones de equilibrio considera la siguiente relación entre módulo elástico y M_c :

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c}$$

Ecuación 5.1 - Módulo elástico para elastómeros

Donde ρ es la densidad del polímero, R la constante universal de gases, T la temperatura y M_c el peso molecular promedio entre entrecruzamientos. La expresión anterior es ampliamente utilizada para representar el módulo elástico de redes moleculares elastoméricas [Charlesby, 1992]. Haciendo uso de la Ecuación 5.1 se estimó el M_c para los materiales utilizados empleando para ello el valor del módulo elástico medido. En la Figura 5.4 se presentan los resultados obtenidos de M_c en función a la concentración de peróxido.

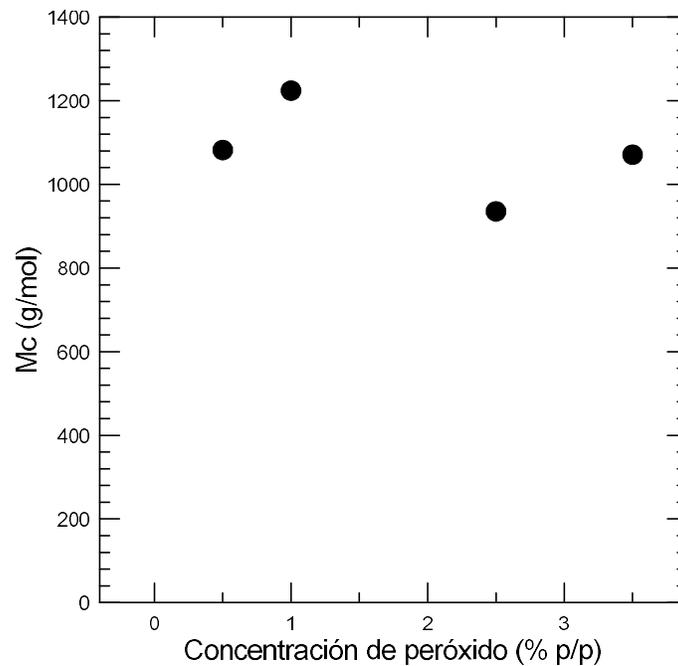


Figura 5.4 - Peso molecular promedio entre entrecruzamientos en función a la concentración de peróxido

Según se observa en la Figura 5.4 el Mc tiende a disminuir con la concentración de peróxido, presentándose el mínimo valor para el AF250, lo cual era esperable ya que es el mismo material que posee mayor módulo elástico. Los valores obtenidos de Mc son cercanos al valor de entrelazamientos moleculares físicos reportado para polietilenos lineales en la literatura, que es alrededor de 1250 a 1450 g/mol, dato que surge de un análisis de las propiedades viscoelásticas del polímero [Wood-Adams, *et al.*2000]. Lo anterior sugiere que la red molecular generada resulta de la combinación de entrecruzamientos químicos y entrelazamientos físicos. Cabe mencionar que el valor del Mc puede ser afectado por la presencia de regiones cristalinas en la estructura, que a pesar de estar en baja proporción, está presente en la estructura de los materiales estudiado.

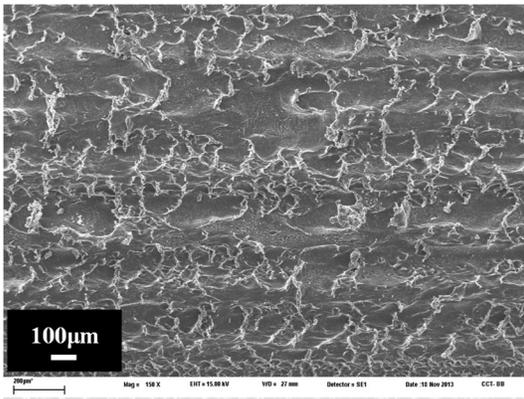
5.5 Caracterización de las superficies de desgaste

Las superficies desgastadas del polímero fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido, con el fin de poder establecer los posibles mecanismos de desgaste actuantes. Las micrografías a) y b) de la Figura 5.5 corresponden a la superficie del AF y AF250 ensayados con 3 N de carga normal, mientras que las micrografías c) y d) corresponden a los mismos materiales ensayados usando carga de 5 N.

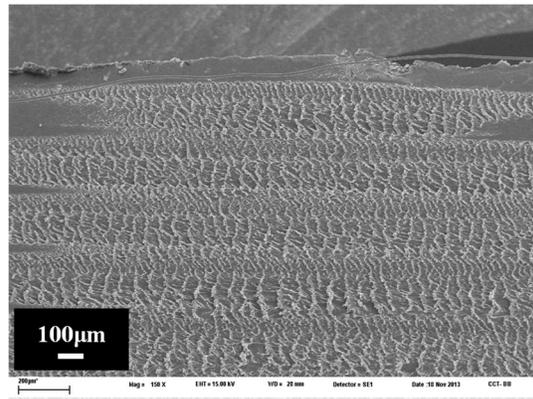
Como se puede observar en las micrografías, las superficies de los materiales ensayados bajo ambos niveles de cargas tienen características semejantes. Las superficies se caracterizan por ser rugosas con una serie de protuberancias, que se extienden perpendicularmente a la dirección de deslizamiento, formando un patrón repetitivo. La morfología de las superficies de desgaste es característica del desgaste abrasivo de elastómeros, que según algunos autores tiene su origen en las “ondas Schallamach” [Schallamach, 1971; Barquins, 1993; Barquins, 1985; Uchiyama e Ishino, 1992]. Las “ondas Schallamach” representan un mecanismo de deslizamiento descrito con mayor detalle en el Capítulo 2, el cual es provocado por el bajo módulo elástico de los elastómeros cuando se encuentran en contacto con una superficie de mayor dureza.

Como complemento, en la Figura 5.6 se incluye una fotografía de la superficie del AF captada a mayor magnificación. Es posible observar cómo se van desprendiendo partículas de las protuberancias, debido al contacto reiterado con la superficie de acero según el mecanismo de desgaste producido por fatiga del material.

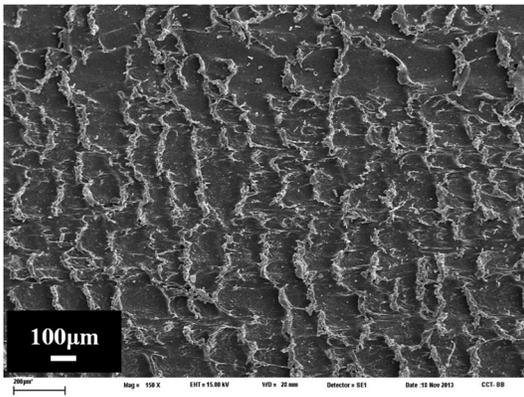
En las micrografías de la Figura 5.5 se indica la separación promedio, S , medida entre las protuberancias de la superficie. Se observa que la separación disminuye con el contenido de peróxido y aumenta con la carga aplicada.



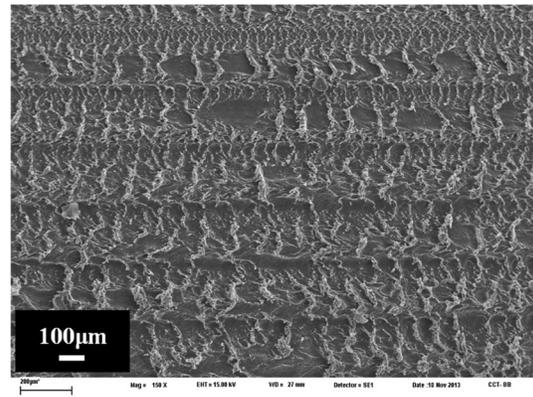
a) AF 3N - S = 100 μm



b) AF250 3N - S = 56 μm

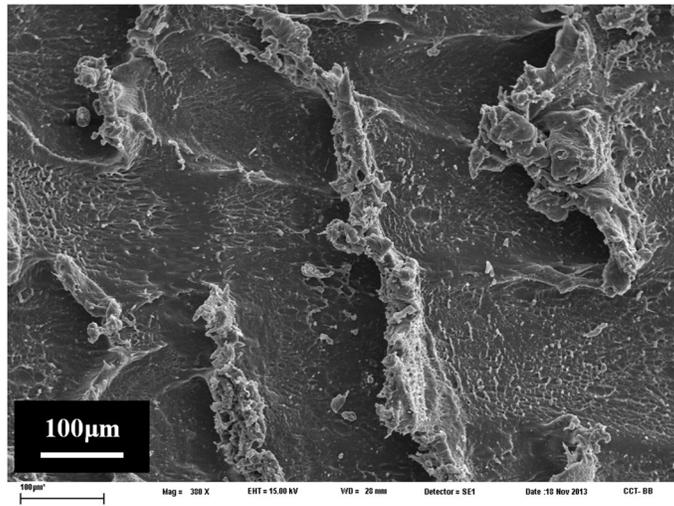


c) AF 5N - S = 133 μm



d) AF250 5N - S = 95 μm

Figura 5.5 - Micrografías SEM de las superficies de desgaste a 150x. La dirección de deslizamiento es paralela a la horizontal. S indica la separación promedio entre las protuberancias.



**Figura 5.6 - Superficie desgastada de AF, ensayada bajo 5 N de carga normal.
Magnificación 380x.**

Algunos autores han intentado relacionar la separación de las protuberancias con la velocidad de desgaste. Por ejemplo, Uchiyama e Ishino realizaron ensayos de desgaste de un elastómero de isopreno a temperatura ambiente sobre un cilindro metálico recubierto de papel de lija, utilizando una velocidad de deslizamiento de 1 cm/s y cargas normales desde 2 N hasta 20 N [Uchiyama e Ishino, 1992]. Los autores midieron la separación entre las protuberancias (S) generadas por la abrasión sobre las superficies desgastadas de elastómero y encontraron que la velocidad de desgaste resultó proporcional a $S^{1.4}$. Se intentó realizar un análisis similar con los datos obtenidos en esta tesis, dando como resultado un valor de exponente de 3, número que duplica al encontrado por Uchiyama e Ishino.

Resulta de relevancia mencionar que durante los ensayos estudiados en este capítulo se observó la formación de rodillos de polímero, que quedaban pegados a la superficie del metal y realizaban junto con el anillo el movimiento giratorio. En la Figura 5.7 se presenta una foto captada durante un ensayo, donde se señala el rodillo de polímero mencionado. En general se observaban de uno a dos rodillos que aumentaban su tamaño a medida que transcurría el ensayo. Este comportamiento también fue reportado para diferentes elastómeros y polímeros con alta capacidad de deformación en ensayos de fricción deslizante de polímeros contra acero [Aharoni, 1973]. Aharoni observó la formación de rodillos en varios polímeros, entre

ellos, polietileno lineal, nylon 6 y polibutadieno, en contacto con acero, realizando ensayos de contacto deslizante a una velocidad de 215 cm/s, y estableció que la presión normal a la cual ocurre este fenómeno depende de la capacidad de deformación del polímero, observando que a presiones menores que la presión a la cual se forman los rodillos, se generan partículas pequeñas en forma de astillas, y a presiones mayores se produce el corte de material orientado en la dirección de deformación.

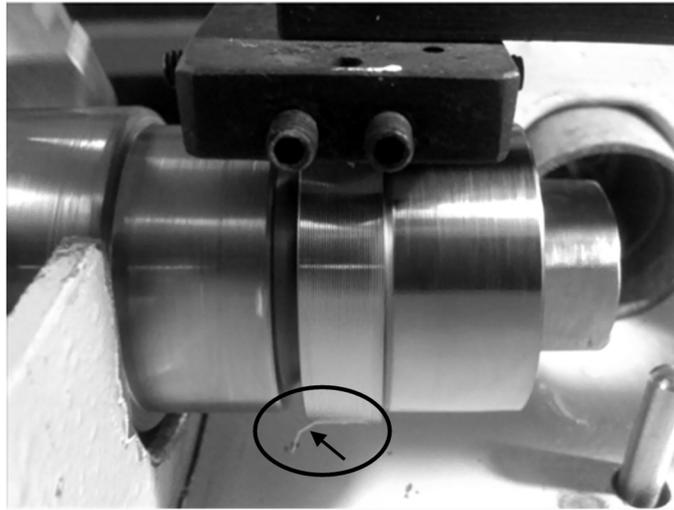


Figura 5.7 – Formación de rodillo de polímero durante los ensayos de desgaste.

5.6 Medidas de fuerza de fricción

Durante los ensayos de desgaste se midió la fuerza de fricción con la intención de determinar el coeficiente de fricción. La Figura 5.8 muestra la variación de la fuerza de fricción con el tiempo para algunos de los materiales ensayados bajo 5 N de carga normal. Es posible observar una gran variación de la fuerza de fricción durante el ensayo para todos los materiales, la cual varía en un rango desde aproximadamente 2 N hasta 12 N. Este comportamiento ha sido identificado como stick-slip. Zhang [Zhang, 2004] considera que la gran oscilación de la fuerza de fricción en función del tiempo que se observa en los gráficos de la Figura 5.8 es debida a que, bajo las condiciones de un punto de contacto ejercido por una fuerza tangencial, los segmentos moleculares del elastómero se estiran en el sentido de

la dirección de deslizamiento, y en consecuencia, la fuerza de fricción aumenta gradualmente. Este aumento en la fuerza de fricción continuará hasta llegar a un valor máximo en cual se llega a la rotura de las cadenas moleculares. A continuación, se produce la recuperación elástica del material, y la disminución consecuente de la fuerza de fricción, que llega a su valor mínimo. Luego, este proceso se lleva a cabo en un nuevo punto de contacto y se repite sucesivamente, dando como resultado la variación periódica de la fuerza de fricción con el tiempo.

Siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G115, debido a la gran variación en la fuerza de fricción no se considera adecuado informar un valor de COF. Sin embargo, es posible obtener de los gráficos que el valor promedio de la fuerza de fricción sería para todos los casos mayor a 5 N, dando un COF estimado mayor a 1,1, que es un valor típico informado para elastómeros [Payne y Bayer, 1991; Tangudom,*et al.* 2014; Uchiyama e Ishino, 1992]. No fue posible identificar una diferencia significativa de la fuerza de fricción en función del tiempo entre los materiales entrecruzados.

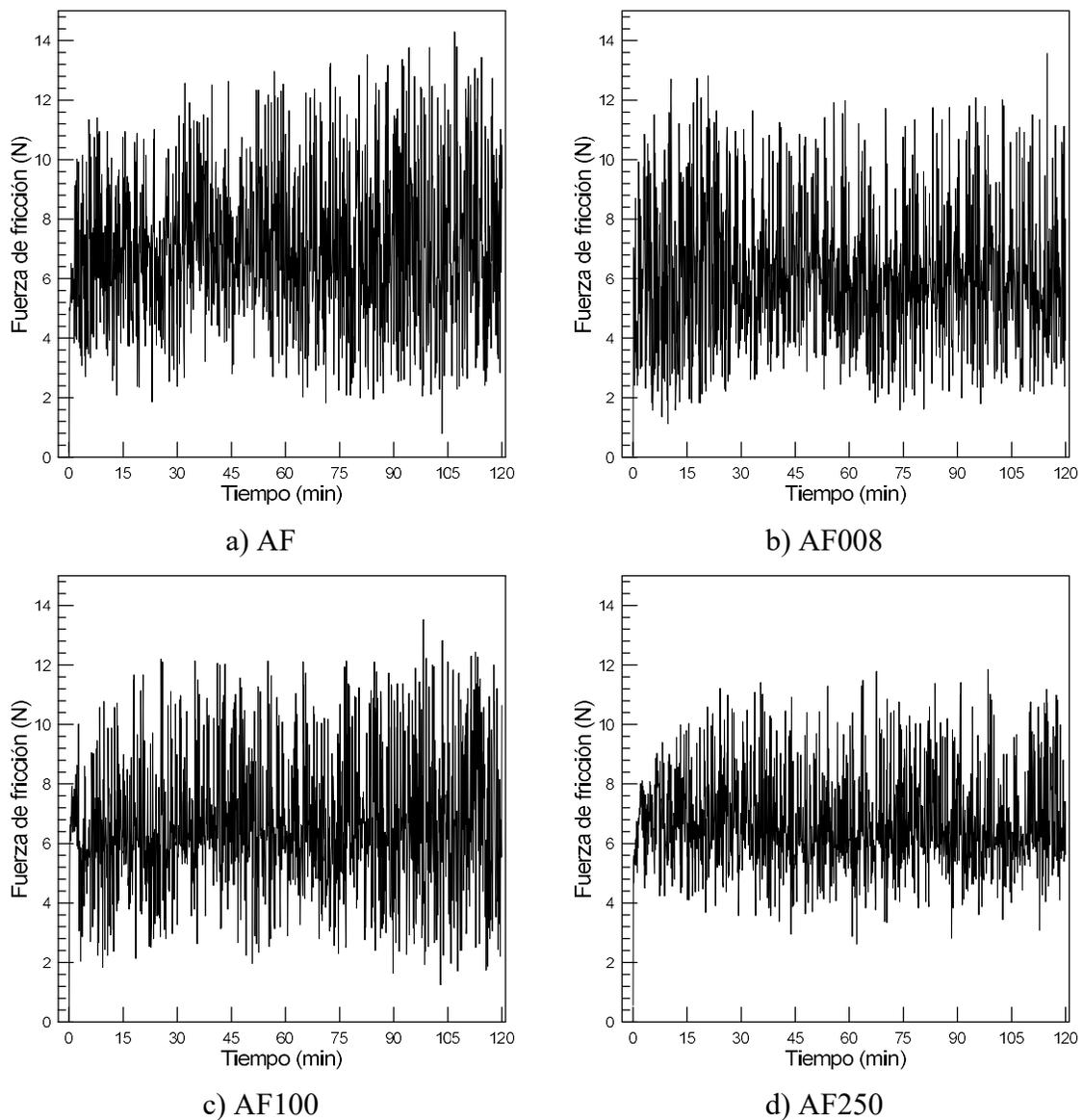


Figura 5.8 - Fuerza de fricción en función del tiempo, para ensayos a 5 N de carga normal

El comportamiento de la fuerza de fricción con el tiempo o la distancia de deslizamiento, al trabajar con una carga normal de 3 N, fue similar al descrito para la carga de 5 N, aunque la variación periódica en los valores de la fuerza se produjo en un rango de menor magnitud, de aproximadamente 0 a 6 N; dando un promedio mayor a 3 N, lo que indica también un COF mayor a la unidad.

5.7 Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió el comportamiento en desgaste abrasivo de un copolímero etileno-octeno y de los materiales que se obtuvieron por su entrecruzamiento con un peróxido orgánico. Los ensayos de desgaste se realizaron poniendo los materiales poliméricos en contacto con acero, usando una geometría del tipo block-on-ring. Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

La velocidad de desgaste disminuye en función de la cantidad de peróxido incorporada al polietileno para modificar su estructura molecular. Este resultado puede ser asociado al incremento en el nivel de entrecruzamiento (crece la proporción de gel) que produce un aumento en la dureza y módulo elástico del material. Por otro lado, para materiales con el mismo nivel de concentración de peróxido, la velocidad de desgaste disminuye al reducir la carga normal aplicada.

Las tribosuperficies evidenciaron que el mecanismo de desgaste actuante es característico de elastómeros, observándose un patrón de abrasión con protuberancias de frecuencia variable con la concentración de peróxido agregado y con la carga normal aplicada.

Finalmente, en todos los materiales la fuerza de fricción mostró una variación periódica durante el tiempo del ensayo, manteniendo siempre un promedio mayor al de la fuerza normal aplicada. No se encontró variación significativa entre los materiales modificados, y tampoco con la variación de la carga normal aplicada.

5.8 Referencias bibliográficas

- Aharoni, S. M. (1973). Wear of polymer by roll-formation. *Wear*, 25, 309–327.
- M. Barquins, *Wear* 160 (1993) 1.
- Barquins, M. (1985). Sliding Friction of Rubber and Schallamach waves - a review. *Materials Science and Engineering*, 73, 45–63.
- Charlesby, A. (1992). Elastic modulus formulae for a crosslinked network. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part*, 40(2), 117–120. doi:10.1016/1359-0197(92)90068-Q.

- Guo, Y., Wang, J., Li, K., & Ding, X. (2013). Tribological properties and morphology of bimodal elastomeric nitrile butadiene rubber networks. *Materials & Design*, 52, 861–869. doi: 10.1016/j.matdes.2013.06.017.
- Kim, H., Kobayashi, S., Abdurrahim, M. A., Zhang, M. J., Khusainova, A., Hillmyer, M. A., Abdala A. A., MacOsco, C. W. (2011). Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. *Polymer*, 52(8), 1837–1846. doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.017.
- Mishra, J. K., Chang, Y.-W., Lee, B. C., & Ryu, S. H. (2008). Mechanical properties and heat shrinkability of electron beam crosslinked polyethylene–octene copolymer. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(5), 675–679. doi:10.1016/j.radphyschem.2007.12.004
- Payne, N. G., & Bayer, R. G. (1991). Friction and wear tests for elastomers. *Wear*, 150(1-2), 67–77. doi:10.1016/0043-1648(91)90306-F.
- Pérez, C. J., Vallés, E. M., & Failla, M. D. (2005). Modification of model ethylene–butene copolymers using an organic peroxide. *Polymer*, 46(3), 725–732. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.085>
- Perraud, S., Vallat, M.-F., & Kuczynski, J. (2003). Radiation Crosslinking of Poly(ethylene-co-octene) with Electron Beam Radiation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(2), 117–123. <http://doi.org/10.1002/mame.200390004>
- Poongavalappil, S., Svoboda, P., Theravalappil, R., Svobodova, D., Vasek, V., Jantanasakulwong, K., & Ougizawa, T. (2011). Cross-linking kinetics study and high temperatura mechanical properties of ethylene–octene copolymer (EOC) /dicumylperoxide (DCP) system. *European Polymer Journal*, 47(10), 1949–1955. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.07.006.
- Quinn F.A., Mandelkern L., Thermodynamics of Crystallization in High Polymers: Poly-(ethylene), *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3178–3182. doi:10.1021/ja01546a003
- Schallamach, *Wear* 17 (1971) 301.
- G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, *Engineering Tribology* (2nd ed.). Boston: Butterworth Heinemann (2001).

- Svoboda, P., Poongavalappil, S., Theravalappil, R., Svobodova, D., Mokrejs, P., Kolomaznik, K., Inoue, T. (2011). Cross-Linking of Ethylene-Octene Copolymer (EOC) by Dicumyl Peroxide (DCP). *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 521–530. doi:10.1002/
- Tangudom, P., Thongsang, S., & Sombatsompop, N. (2014). Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers. *Materials & Design*, 53, 856–864. doi:10.1016/j.matdes.2013.07.024
- Uchiyama, Y; Ishino, Y. (1992). Pattern abrasion mechanism of rubber. *Wear*, 158, 141–155.
- P.M. Wood-Adams, J.M. Dealy, A.W. DeGroot, O.D. Redwine, Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene, *Macromolecules*. 33 (2000) 7489–7499. doi:10.1021/ma991533z.
- Zhang S., *Tribology of elastomers*, Elsevier (2004)

Capítulo 6

Conclusiones generales y trabajos futuros

6.1 Conclusiones generales

En este trabajo se modificó la estructura de dos polietilenos introduciendo entrecruzamientos moleculares que fueron generados por ataque químico con un peróxido orgánico. El objetivo fue evaluar la manera en que la modificación de las características moleculares de los polietilenos influye sobre el comportamiento tribológico cuando se encuentran en contacto deslizante con una superficie rugosa de acero.

La modificación se llevó a cabo haciendo reaccionar químicamente los polímeros con varias concentraciones de un peróxido orgánico para generar un conjunto de polietilenos con distintos grados de entrecruzamiento. La caracterización de la estructura se realizó determinando algunos parámetros de la red molecular, como el contenido de gel y el peso molecular entre entrecruzamientos, mediante extracción e hinchamiento con solvente, respectivamente. Además, se midieron la cristalinidad, la microdureza Vickers y las propiedades mecánicas en tracción de los materiales.

El estudio de las propiedades tribológicas se llevó a cabo realizando ensayos del tipo block-on-ring sin la utilización de lubricante. El bloque se conformó a partir de los distintos materiales poliméricos, y el anillo empleado fue de acero con una rugosidad determinada. Los resultados encontrados junto con su análisis se presentaron en el Capítulo 4 y 5. A continuación, se presentan las principales observaciones que se pueden derivar de este estudio:

- Se generó una efectiva modificación de la estructura molecular de los materiales de partida, tanto del PE como del AF, lo cual pudo ser comprobado principalmente por los resultados del contenido de gel y peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento. En los dos polietilenos, la cantidad de gel aumentó con el contenido de peróxido, y el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento disminuyó a medida que aumentó la cantidad de peróxido incorporada. Con las mayores concentraciones de peróxido se obtuvieron materiales altamente entrecruzados, es decir, con aproximadamente 100 %p/p de gel.
- Para el caso del PE, la cristalinidad y la microdureza Vickers mostraron una tendencia a disminuir con la concentración de peróxido, presentando un cambio de tendencia para el PE350, que puede ser asociado a que a ese nivel de

modificación se pueden producir algunas escisiones moleculares. Estos resultados están directamente relacionados con el efecto de la generación de entrecruzamientos en estado fundido que restringen la organización de segmentos moleculares en estructuras tridimensionales ordenadas. En cambio, el bajo nivel de cristalinidad presentado por el AF no fue alterado por el proceso de modificación. En este caso los entrecruzamientos no parecen cambiar significativamente la concentración de imperfecciones moleculares existentes en el AF, dadas por la incorporación del co-monómero, y tampoco cambian la movilidad de los segmentos moleculares con posibilidad de cristalizar.

- En iguales condiciones de ensayo tribológico, el PE presenta una mayor resistencia al desgaste que el AF, lo que puede ser asociado al mayor nivel de cristalinidad que presenta el PE.
- Para ambos polietilenos resultó necesario obtener una estructura molecular con alta proporción de gel para lograr disminuir en alrededor del 90 % la velocidad de desgaste respecto a lo que presentaron los polímeros originales.
- A bajas dosis de peróxido, o porcentajes de gel menores al 80 %p/p se observa una disminución de la resistencia al desgaste para el grupo de los PE entrecruzados respecto al PE original. Lo anterior coincide con algunos resultados encontrados en la literatura donde se da cuenta que bajo condiciones de desgaste abrasivo polietilenos lineales entrecruzados con hasta 70 %p/p de gel, presentan una resistencia al desgaste menor a la del polímero antes de sufrir la modificación de su estructura.
- Los valores de la velocidad de desgaste de los PE con un contenido de gel de alrededor de 100 %p/p son comparables en magnitud con lo reportado para polietilenos de ultra alto peso molecular en condiciones de contacto deslizante con acero sin lubricación, y utilizando diferentes cargas, velocidades y topografías superficiales. Este resultado señala la posibilidad de poder obtener polietilenos con una resistencia al desgaste abrasivo similar a la de un polietileno de ultra alto peso molecular, que está entre los polímeros más destacados por su alta resistencia al desgaste, mediante un entrecruzamiento adecuado de un polietileno con peso molecular normal que puede ser procesado de manera mucho más fácil con métodos tradicionales.

- No fue posible establecer una correlación directa entre la velocidad de desgaste de los materiales entrecruzados con parámetros estructurales, tales como la cristalinidad, contenido de gel, peso molecular promedio entre entrecruzamientos, ni con propiedades mecánicas como dureza o las que resultan de medidas bajo esfuerzos de tracción.
- El mecanismo de desgaste más recurrente en los materiales estudiados fue el abrasivo. En el caso de los materiales obtenidos por entrecruzamiento del PE, se observó en las superficies desgastadas la formación de surcos, flecos y deformación plástica con aspecto de ondas. Cabe destacar que en el caso del PE sin modificar se observó que el comportamiento tribológico se encontró dominado por la deposición de material sobre la superficie de acero, mientras que los entrecruzamientos producidos en la estructura molecular dificultaron la formación de material depositado.
- El análisis de las superficies de desgaste del grupo de los materiales obtenidos por entrecruzamiento del copolímero AF evidenciaron que el mecanismo abrasivo actuante es característico para polímeros con comportamiento elastomérico. Se observó un patrón de abrasión con protuberancias de frecuencia variable con la concentración de peróxido agregado y la carga normal aplicada.
- La evaluación de la fuerza de fricción y del coeficiente de fricción derivado, mostraron que los valores de COF de los polietilenos de partida se encuentran dentro de lo reportado por la literatura para el tribopar estudiado. El entrecruzamiento aumenta levemente el coeficiente de fricción de los materiales obtenidos a partir de modificar al PE, pero este parámetro no es afectado por el grado de entrecruzamiento. Para el caso del AF y los materiales derivados se observó que la fuerza de fricción mostró una variación periódica durante el tiempo de ensayo, manteniendo siempre un promedio mayor al de la fuerza normal aplicada. Las características de los comportamientos observados no dependieron de la carga normal aplicada ni de la velocidad de rotación del anillo.

6.2 Trabajos futuros

El análisis de los resultados encontrados en esta tesis permite plantear diversas líneas de trabajo para extender los estudios con el fin de lograr una mejor comprensión de los factores que influyen en la relación entre la estructura molecular de los polietilenos y sus propiedades tribológicas. A continuación se presentan algunos ejemplos:

- Se considera apropiado extender el estudio de los materiales modificados de PE realizando ensayos de desgaste empleando otras velocidades de deslizamiento, cargas normales, y diferente topografía de superficie de contacto.
- Sería interesante extender el rango de concentración de peróxido utilizado, para verificar si efectivamente se alcanzó una concentración máxima de peróxido que produce un material con la mayor resistencia al desgaste que es posible de lograr.
- Se propone realizar estudios tribológicos que abarquen distintos integrantes de la familia de los polietilenos con diferentes densidades iniciales y utilizando además de entrecruzamiento con peróxidos orgánicos, otras metodologías de modificación, como por ejemplo irradiación con energía ionizante.
- Teniendo en cuenta el comportamiento tribológico característico de elastómeros que presentaron los materiales obtenidos por entrecruzamiento del copolímero AF, se considera que sería interesante desarrollar materiales compuestos, microcompuestos o nanocompuestos, basados en carbono, por ejemplo, grafito, negro de humo o nanotubos, en donde los copolímeros entrecruzados constituyan la matriz. Esto sería con la intención de comparar su respuesta tribológica con la que presentan los cauchos o gomas cargadas que se han usado tradicionalmente en aplicaciones donde las propiedades tribológicas resultan importantes.