



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN INGENIERÍA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE
POLIETILENOS ENTRECruzADOS SOMETIDOS A
DESGASTE ABRASIVO**

STEPHANIA NEREA FERNANDEZ TEREZI

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2024

Prefacio

La versión final digital de tesis presentada se entrega como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Ingeniería, 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 07/08/2018 y el 13/10/2024 bajo la dirección de Dr. Ing. Walter R. Tuckart y del Dr. Ing. Marcelo D. Failla.



Ing. Qca Stephania Nerea Fernandez Terenzi


Certificamos que en la versión final digital de tesis presentada fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.



Dr. Walter R. Tuckart



Dr. Marcelo D. Failla

	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR Secretaría General de Posgrado y Educación Continua</p> <p>La presente tesis ha sido aprobada el...../..... /....., mereciendo la calificación de(.....)</p>
---	--

WE SHOULD ALL BE FEMINISTS

“Teach her that the idea of ‘gender roles’ is absolute nonsense.

Do not ever tell her that she should or should not do
something because she is a girl.

‘Because you are a girl’ is never reason for anything. Ever”

Chimamanda Ngozi Adichie

Agradecimientos

Se termina una etapa importante en mi vida, un proceso largo con una pandemia de por medio, y creo que es muy importante ser agradecida con todas esas personas que me acompañaron y apoyaron a lo largo de estos años, y que aportaron su granito de arena para que esta tesis pueda realizarse.

Comienzo agradeciéndole a mis directores, Walter Tuckart y Marcelo Failla, por guiarme y acompañarme en el proceso de formación doctoral. También le agradezco al Instituto de Física del Sur (IFISUR), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur por el apoyo financiero recibido durante estos años.

Gracias a Gustavo del Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales, y a Aníbal y Erica de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por la ayuda brindada a lo largo de estos años. También agradecerle a Flor por su ayuda y el tiempo compartido en el laboratorio, y espero que la experiencia haya sido tan valiosa para vos como lo fue para mí.

Ahora voy a escribir un pequeño párrafo en inglés para agradecerle a las personas que fueron parte de la estancia de investigación que realicé en Alemania: I would like to thank Dr. Géraldine Theiler, Dr. Thomas Grant, and Division 9.5-Tribology and Wear Protection at BAM in Berlin for having me and making such a wonderful contribution to my formation. It was a great experience working with all of you and I hope to do it again soon!

Quiero agradecerle a mi mamá, papá y hermanos, pilares fundamentales para mí, por el apoyo y cariño brindado siempre, gran parte de lo que soy hoy es gracias a ellos.

Otro pilar fundamental en estos últimos años es Fede, gracias por tu amor y compañía, por confiar en mí incluso en los momentos que ni yo misma confiaba y por acompañarme y apoyarme a lo largo de este proceso.

Gracias a mis amigas por el acompañamiento tanto en mi carrera de grado como de posgrado, las risas compartidas y el amor que me entregaron desde el día que nos conocimos; y en especial a Cami y Derek, por hacerme la tía-madrina más feliz del mundo y enseñarme una nueva forma de amar.

Durante estos años tuve el placer de trabajar al lado de gente increíble que hoy en día considero amigos. Ellos me hicieron notar que el trabajo puede ser mucho más divertido cuando estas rodeada de buenas personas. Gracias Nati, Ger, Ro y JP por la compañía, los mates, el apoyo y las risas, dentro y fuera del laboratorio. Quiero, además, hacer un agradecimiento

especial para JP, mi compa de oficina, el que me sacó de la 'cueva' y se convirtió en un gran amigo.

A todes:

¡MUCHAS GRACIAS!

Resumen

En el presente trabajo de tesis se aborda el estudio del efecto de entrecruzar molecularmente un polietileno de alta densidad con distintas concentraciones de un peróxido orgánico sobre su comportamiento tribológico en condiciones de desgaste abrasivo. El estudio también contempla estudiar la manera en que la incorporación de negro de humo como agente estabilizante ultravioleta y la exposición a la radiación ultravioleta de los materiales influyen sobre la respuesta tribológica de los mismos. Se realizó una caracterización de la estructura de los materiales mediante la técnica de extracción de soluto usando solvente para determinar la partición entre material soluble y gel, y también se determinaron parámetros como la cristalinidad, temperatura de fusión, densidad y microdureza Vickers. La resistencia al desgaste y el comportamiento en fricción se determinó empleando tres tipos de ensayos tribológicos: ensayos de bloque sobre rueda de acero usando arenas cuarcíticas con distintos tamaños de partículas como agentes abrasivos para evaluar el desgaste abrasivo por tres cuerpos; esfera de acero sobre placa de polímero en deslizamiento recíprocante para determinar la influencia de la temperatura y humedad ambiente en el comportamiento tribológico de los materiales; ensayos de rayado a carga variable con un indentador cónico de acero para establecer el efecto de la exposición a la radiación ultravioleta y el agregado de negro de humo, en la resistencia al desgaste de los polímeros.

Los resultados de caracterización indican que un incremento en la concentración de peróxido utilizada para modificar el polímero produce un aumento en las proporciones de gel, una disminución en la cristalinidad, densidad, temperatura de fusión y microdureza Vickers.

Fue posible establecer que los materiales entrecruzados presentan una mejor resistencia al desgaste que el polímero original en los ensayos de abrasión por tres cuerpos utilizando el barro abrasivo que contiene partículas de arena cuarcíticas de mayor tamaño. El polietileno presenta una mejor resistencia al desgaste que los materiales entrecruzados en los ensayos tribológicos bajo abrasión por tres cuerpos con partículas de arena de menor tamaño. La tasa de desgaste de los materiales ensayados con partículas grandes es entre 4 y 8 veces mayor que la correspondiente al mismo material evaluado con partículas chicas. El entrecruzamiento del polietileno produce una disminución en la resistencia al desgaste en situaciones de abrasión en movimiento recíprocante y de rayado.

Los resultados del estudio tribológico en movimiento recíprocante indican que la tasa de desgaste pasa un valor mínimo cuando la humedad ambiente es de 50%, mientras que un

incremento en la temperatura ambiente produce un incremento en las tasas de desgaste. La influencia de la temperatura y humedad ambiente sobre el coeficiente de fricción es función del tipo de material, siendo el polietileno más sensible a cambios en la humedad. La exposición a la radiación ultravioleta produce un aumento en la resistencia al desgaste de los polietilenos entrecruzados, pero no afecta la resistencia al desgaste del polietileno. La incorporación de negro de humo evita la ocurrencia del mecanismo abrasivo de corte en los materiales sometidos a largos periodos de exposición ultravioleta, pero hace aumentar la tasa de desgaste y coeficiente de fricción respecto a aquellos materiales que no fueron aditivados. Se observó, también, que el coeficiente de fricción de los materiales entrecruzados resulta mayor al del polímero base en situación de abrasión por rayado.

Abstract

This dissertation investigates the impact of molecular crosslinking on the tribological behavior of high-density polyethylene under abrasive wear conditions. Crosslinking of the polymer was achieved using an organic peroxide initiator. Additionally, the study examines the effect of incorporating carbon black as an ultraviolet protection agent for the materials under study. Changes in molecular structure and morphology were assessed through solute extraction techniques to determine gel content, as well as calorimetric and hardness tests to evaluate changes in crystallinity, melting temperature, and Vickers microhardness.

Wear resistance and friction behavior were evaluated using three types of tests: block-on-ring tests with fine and coarse quartz sand as abrasive agents to assess three-body abrasive wear; ball-on-plate tests with reciprocating motion to determine the influence of temperature and ambient humidity on the tribological behavior of the polymers; and scratch tests with variable load to establish the effects of ultraviolet exposure and carbon black addition on the wear resistance of the polymers.

The results indicate that increasing the peroxide concentration used to modify the polymer leads to higher gel content, and decreases in crystallinity, density, melting temperature, and Vickers microhardness. Crosslinked materials showed improved wear resistance compared to the original polymer in three-body abrasion tests with coarse quartz sand, while polyethylene exhibited greater wear resistance than crosslinked materials in three-body abrasion tests with fine quartz sand. The wear rate with coarse sand was found to be four to eight times higher than with fine sand. Crosslinking of polyethylene resulted in decreased wear resistance under two-body reciprocating motion and scratch conditions.

Results obtained for reciprocating motion tests show a minimum wear rate when humidity is 50%, while an increase in temperature produces an increment in wear rate. The effect of humidity and temperature on the friction coefficient depended on the material type, with polyethylene being more sensitive to humidity changes. Ultraviolet exposure increased the wear resistance of crosslinked polyethylene but did not affect the original polymer. The addition of carbon black prevented the occurrence of cutting mechanisms in materials subjected to long periods of ultraviolet exposure; however, materials with carbon black showed higher wear rates and friction coefficients. Finally, crosslinked materials exhibited higher friction coefficients compared to the base polymer.

Índice

Prefacio	iii
Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	ix
Índice	x
Índice de figuras	xiv
Índice de tablas	xx
Abreviaturas	xxi
1 Introducción y objetivos	2
1.1 Aspectos generales del tema	2
1.2 Objetivo general	8
1.2.1 Objetivos específicos	8
1.3 Estructura de la tesis	9
1.4 Referencias	10
2 Tribología de polímeros: Estado del arte	14
2.1 Polímeros	14
2.2 Polietileno	15
2.3 Conceptos de tribología	21
2.3.1 Parámetros tribológicos	23
2.3.2 Configuraciones de ensayos tribológicos	24
2.3.3 Medición del desgaste	26
2.3.4 Tipos y mecanismos de desgaste	26
2.4 Tribología de polímeros	30
2.4.1 Ensayos tribológicos para polímeros	31
2.4.2 Factores que afectan la respuesta tribológica de polímeros	39
2.5 Referencias	46
3 Materiales y métodos	54

3.1	Materiales	54
3.1.1	Polietileno de alta densidad	54
3.1.2	Agente protector contra la radiación ultravioleta	54
3.2	Método de entrecruzamiento químico	55
3.3	Procesamiento	56
3.4	Envejecimiento con radiación UV	58
3.5	Caracterización de los materiales	59
3.5.1	Contenido de gel	59
3.5.2	Determinación de propiedades térmicas por calorimetría	60
3.5.3	Densidad	61
3.5.4	Microdureza Vickers	62
3.5.5	Microscopía electrónica de barrido	63
3.6	Efecto de la radiación UV	64
3.6.1	SEM-EDS	64
3.7	Determinación de propiedades tribológicas	65
3.7.1	Ensayo de abrasión por tres cuerpos	65
3.7.2	Ensayos de tipo bolilla sobre placa de polímero	68
3.7.3	Ensayos de rayado	70
3.8	Resumen de ensayos tribológicos	72
3.9	Referencias	74
4	Caracterización de materiales	79
4.1	Contenido de gel	79
4.2	Propiedades térmicas	81
4.3	Densidad	85
4.4	Microdureza	86
4.5	Irradiación con luz Ultravioleta	89
4.5.1	Degradación por oxidación	90
4.5.2	Microdureza	92

4.6	Conclusiones parciales _____	94
4.7	Referencias _____	96
5	Abrasión por tres cuerpos _____	101
5.1	Introducción _____	101
5.2	Arena fina como agente abrasivo _____	101
5.2.1	Mecanismos de desgaste _____	105
5.3	Arena gruesa como agente abrasivo _____	109
5.3.1	Mecanismos de desgaste _____	112
5.4	Análisis comparativo _____	114
5.5	Conclusiones parciales _____	115
5.6	Referencias _____	117
6	Desgaste abrasivo de dos cuerpos en movimiento recíprocante _____	120
6.1	Introducción _____	120
6.2	Desgaste y comportamiento en fricción _____	120
6.2.1	Efecto de la humedad ambiente _____	120
6.2.2	Influencia de la temperatura _____	126
6.3	Conclusiones parciales _____	131
6.4	Referencias _____	133
7	Respuesta tribológica al rayado _____	136
7.1	Introducción _____	136
7.2	Resistencia al rayado _____	136
7.2.1	Análisis de superficie de la marca _____	144
7.3	Conclusiones parciales _____	162
7.4	Referencias _____	164
8	Conclusiones generales _____	169
	Caracterización de los materiales _____	169
	Comportamiento tribológico _____	169
	Abrasión por tres cuerpos _____	170

	Desgaste abrasivo de dos cuerpos en movimiento recíprocante _____	171
	Respuesta tribológica al rayado _____	172
8.1	Trabajos a futuro _____	172

Índice de figuras

Figura 1.1-Estructura molecular de A) polietileno lineal y B) un polietileno entrecruzado (Ahmad & Rodrigue, 2022).	3
Figura 1.2- Esquema del mecanismo de entrecruzamiento del PE con peróxidos. Adaptado de “Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene” (Marcilla et al., 2006).	4
Figura 1.3- Esquemas de los modos de deformación típicos del desgaste abrasivo. Adaptado de ‘Friction and wear’ (Jiménez & Bermúdez, 2011).	5
Figura 1.4- Esquema ensayo tipo ball-on-plate en movimiento recíprocante.	6
Figura 2.1- Etileno y polietileno (Fry, 1999).	15
Figura 2.2-Esquema del mecanismo de degradación del PE por acción de la radiación UV (Gardette et al., 2013).	19
Figura 2.3- Ilustración esquemática de un cuerpo sobre una superficie plana y las fuerzas involucradas.	22
Figura 2.4- Fenómeno de stick-slip en la fuerza de fricción en función del tiempo o distancia (Norris et al., 2008).	23
Figura 2.5-Geometrías empleadas en pruebas de desgaste por deslizamiento. (a) pin-sobre-disco; (b) bloque-sobre-anillo; (c) pin-sobre-placa en movimiento recíprocante; (d) dos discos; (e) anillo-sobre-anillo (Hutchings, 2017).	25
Figura 2.6-Geometrías de (a, b) contactos conforme y (c, d) contactos no conforme (Hutchings, 2017).	26
Figura 2.7- Mecanismos de desgaste según Budinski. Adaptado de “Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing. In Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing” (Budinski, 2007).	27
Figura 2.8- Modelo para la adhesión, transferencia de material y deformación plástica de desechos de desgaste (Davim, 2011).	27
Figura 2.9-Esquemas de (a) una superficie rugosa y dura o una superficie con granos abrasivos que se deslizan sobre una superficie más blanda, y (b) granos abrasivos libres atrapados entre las superficies con al menos una de las superficies más blanda que los granos abrasivos. Adaptado de “An introduction to tribology. In Journal of surgical orthopaedic advances ” (Norris et al., 2008).	29
Figura 2.10- Buje metálico de cortadora de pasto desgastado por abrasión de tres cuerpos.	30
Figura 2.11- Tipos de desgaste en polímeros. Adaptado de “Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing. In Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing.” (Budinski, 2007).	31

Figura 2.12- Configuraciones para ensayos tribológicos de polímeros. (a) bloque sobre disco, (b) pin sobre disco, (c) superficie plana sobre superficie plana, (e) bola sobre superficie plana, (f) abrasión, (g) cuatro bolas (h) discos gemelos rotando con y sin deslizamiento (Hailing, 1991).	32
Figura 2.13- Ilustración de un ensayo de rayado. Adaptado de “Wear of polymers and composites polymers” (Abdelbary, 2014).	33
Figura 2.14- Ensayo ASTM G65. Adaptado de “Wear of polymers and composites polymers” (Abdelbary, 2014).	34
Figura 2.15- Ensayo ASTM G105. Adaptado de “Wear of polymers and composites polymers” (Abdelbary, 2014).	35
Figura 2.16-Mecanismos que pueden ocurrir durante el desgaste abrasivo. Adaptado de “Abrasive, Erosive and Cavitation Wear. In Engineering Tribology” (Stachowiak & Batchelor, 2014).	36
Figura 2.17- Mapa de mecanismos de desgaste en ensayos de rayado para un polietileno de ultra alto peso molecular. Velocidad: 2.6×10^{-6} m/s. Adaptado de “Scratch Resistance and Localised Damage Characteristics of Polymer Surfaces - A Review” (Briscoe & Sinha, 2003).	37
Figura 2.18- Indentadores empleados en el trabajo realizado por Surampadi et al. Adaptado de “The determining role of scratch indenter radius on surface deformation of high density polyethylene and calcium carbonate-reinforced composite” (Surampadi et al., 2007).	38
Figura 2.19-Micrografías SEM de la región de deformación de rasguño del polietileno con un indentador de tipo Hoffman (Surampadi et al., 2007).	38
Figura 2.20- Correlación Ratner-Lancaster entre el desgaste y las propiedades mecánicas de distintos polímeros (Shipway & Ngao, 2003).	40
Figura 2.21- Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para A) polimetilmetacrilato, B) policloruro de vinilo, C) polietileno y D) politetrafluoroetileno, deslizando en contacto con acero (Shooter & Tabor, 1952).	41
Figura 2.22-Variación de la tasa específica de desgaste con la velocidad de deslizamiento para distintos polímeros en contacto con acero (Kahyaoglu & Unal, 2012).	42
Figura 2.23-Variación del coeficiente de fricción de un UHMWPE en función del tiempo para distintas temperaturas de ensayo (Baena & Peng, 2017).	44
Figura 2.24- Tasa de desgaste y porcentaje de variación de la tasa de desgaste de un UHMWPE en función de la temperatura (Baena & Peng, 2017).	44
Figura 2.25- Variación del coeficiente de fricción y el contenido de humedad a lo largo del tiempo de ensayo (Da Silva et al., 1999).	45
Figura 3.1- Partículas de PE.	54

Figura 3.2- Partículas de negro de humo utilizadas como carga obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. _____	55
Figura 3.3- Estructura química del Luperox 101® (National Center for Biotechnology Information, 2023). _____	56
Figura 3.4- Esquema del molde previo a ser colocado en la prensa hidráulica. _____	57
Figura 3.5- Esquema del proceso de preparación de los materiales entrecruzados. _____	58
Figura 3.6- Endoterma de fusión del PE obtenida mediante calorimetría. Exo en el sentido creciente del eje Y. _____	61
Figura 3.7- Esquema del tribómetro de bloque sobre rueda de acero. _____	65
Figura 3.8- Micrografías SEM de las partículas de a) AF y b) AG usadas. _____	66
Figura 3.9- Placa de PE2.5 luego de ser ensayada durante 30 minutos usando AG como agente abrasivo. _____	67
Figura 3.10- Partes del tribómetro de atmosfera controlada con ampliación de la zona del porta muestras y porta bolilla. _____	69
Figura 3.11- Tribómetro para ensayos de rayado. _____	71
Figura 4.1- Contenido de gel en función de la concentración de peróxido en polietilenos con CB (Círculo) y sin CB (Rombo). _____	79
Figura 4.2- Termogramas de fusión del PE y el PE2.5 con y sin CB. _____	81
Figura 4.3- Cristalinidad en función de la concentración de peróxido en muestras de polietileno con CB (Rombo) y sin CB (Círculo). _____	82
Figura 4.4- Temperatura de fusión en función de la concentración de peróxido en muestras de polietileno con CB (Rombo) y sin CB (Círculo). _____	83
Figura 4.5- Variación de la densidad con la concentración de peróxido para los materiales sin CB. _____	85
Figura 4.6- Variación de la microdureza Vickers con el agregado de peróxido en polietilenos con CB (Rombo) y sin CB (Círculo). _____	87
Figura 4.7- Variación de la microdureza Vickers con la cristalinidad de los polietilenos sin CB (A) y con CB (B). _____	88
Figura 4.8- Contenido de oxígeno en función de la concentración de peróxido para polietilenos con y sin exposición a la radiación UV. (A) Sin CB y (B) Con CB. _____	90
Figura 4.9- Microdureza Vickers en función de la concentración de peróxido para los materiales con y sin exposición a la radiación UV, sin CB (A) y con CB (B). _____	92
Figura 5.1- Tasa de desgaste en función de la concentración de peróxido. Agente abrasivo: Arena fina. _____	101

Figura 5.2- Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AF como agente abrasivo y 1 N.	103
Figura 5.3- Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AF como agente abrasivo y 3 N.	103
Figura 5.4- Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AF como agente abrasivo y 5 N.	104
Figura 5.5- Imagen digital de las marcas dejadas sobre la superficie luego de los ensayos realizados con cargas de 1 N y 5 N. Imagen a) y b) corresponde a PE, imagen c) y d) a PE2.5. Las dimensiones de cada marca se indican al lado de cada imagen.	106
Figura 5.6- Análisis EDS de la muestra de PE desgastada cuando la carga aplicada fue 1 N y al utilizar AF como agente abrasivo.	107
Figura 5.7- Micrografías SEM de las superficies desgastadas por AF con una carga aplicada de 1 N. a) PE y b) PE2.5. La flecha blanca indica la dirección de deslizamiento y las flechas negras señalan algunas de las partículas.	108
Figura 5.8- Tasa de desgaste en función de la concentración de peróxido cuando se usa AG como agente abrasivo con una carga de 1 N.	110
Figura 5.9- Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AG como agente abrasivo.	111
Figura 5.10- Imágenes digitales de las muestras de a) PE y b) PE2.5 luego de ser desgastadas usando AG como abrasivo.	112
Figura 5.11- Micrografías SEM de las superficies desgastadas usando AG como agente abrasivo. a) PE and b) PE2.5.	113
Figura 6.1- Tasa de desgaste (A) y coeficiente de fricción (B) para el PE y el PE2.5 en función del nivel de humedad del ambiente.	121
Figura 6.2- Marca de desgaste en las superficies del PE junto a su correspondiente contraparte (bolilla) y una imagen a mayor magnificación de la zona media de la marca. Ensayos realizados a 20°C en ambientes con humedad relativa indicada al lado de las fotos.	124
Figura 6.3- Marca de desgaste en las superficies del PE2.5 junto a su correspondiente contraparte (bolilla) y una imagen a mayor magnificación de la zona media de la marca. Ensayos realizados a 20°C en ambientes con humedad relativa indicada al lado de las fotos.	125
Figura 6.4- Tasa de desgaste (A) y CoF (B) en función del tipo de material y la temperatura de ensayo. Ensayos recíprocos de bolilla sobre placa de polímero.	127
Figura 6.5- Imágenes de las marcas dejadas sobre las superficies de los polímeros y su correspondiente contracara (bolilla). Temperatura de ensayo: 20°C y 60°C.	130

Figura 7.1- Imágenes obtenidas mediante microscopia laser confocal correspondientes al PE con CB. A) Marca de desgaste. B) Curva de nivel 2D empleada para la determinación de volumen desplazado. C) Imagen 3D de la superficie desgastada. El desplazamiento del indentador es de izquierda a derecha de las imágenes. _____	137
Figura 7.2- Volumen desplazado en función de la concentración de peróxido para los distintos materiales sin CB (A) y con CB (B), expuestos a radiación UV durante una (1 UV) y dos semanas (2 UV), y sin haber sido expuestos (0 UV). _____	138
Figura 7.3- Fuerza normal y tangencial en función de la distancia de ensayo para el PE. ____	142
Figura 7.4- CoF en función de la concentración del peróxido sin CB (A) y con CB (B) para muestras sin exposición UV y expuestas a radiación UV durante una (1 UV) y dos semanas (2 UV). _____	143
Figura 7.5- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV. _____	145
Figura 7.6- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE1 con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV. _____	146
Figura 7.7- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE1.5 con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV. _____	147
Figura 7.8- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE2.5 con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV. _____	148
Figura 7.9- Perfil para el LDPE obtenido por Brostow et al para una carga aplicada de 15 N (Brostow et al., 2008). _____	148
Figura 7.10- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV. _____	149
Figura 7.11- Esquema del mecanismo de formación de ondas: (a) deslizamiento, (b) deformación, (c) compresión del polímero y formación de la onda (Jiang et al., 2009). _____	150
Figura 7.12- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV. _____	151

Figura 7.13-Esquema del mecanismos de formación de grietas parabólicas: (a) adherencia, (b) formación de grietas, (c) deslizamiento (Jiang et al., 2009).	152
Figura 7.14-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1 luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.	153
Figura 7.15- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1 con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.	154
Figura 7.16- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1.5 luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.	155
Figura 7.17-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1.5 con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.	156
Figura 7.18-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE2.5 luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.	157
Figura 7.19- Fotografía del indentador luego del ensayo con partículas del PE2.5 sometido a dos semanas de radiación UV.	158
Figura 7.20-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE2.5 con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin (0 UV) y con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.	159

Índice de tablas

Tabla 3.1- Materiales empleados. _____	58
Tabla 3.2- Resumen de las condiciones del ensayo de abrasión por tres cuerpos. _____	67
Tabla 3.3- Materiales ensayados empleando ensayos de rayado. _____	72
Tabla 3.4- Resumen de los tipos y condiciones de ensayos tribológicos. _____	73
Tabla 7.1- Principales mecanismos de desgaste observados en los ensayos de rayado. ____	161

Abreviaturas

AF: Arena de cuarzo fina

AG: Arena de cuarzo gruesa

BCUP: Peróxido diterbutílico

CB: Negro de humo

CoF: Coeficiente de fricción

DBPH: 2,5-dimetil-2,5-diterbutilperoxihexano

DCP: Peróxido de dicumilo

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

EDS: Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

F_F: Fuerza de fricción

F_N: Fuerza normal

HR: Humedad relativa

Hv: Microdureza Vickers

LDPE: Polietileno de baja densidad

LLPDE: Polietileno de baja densidad lineal

MDPE: Polietileno de media densidad

PE: Polietileno de alta densidad

PE1: Polietileno entrecruzado usando 1% p/p de peróxido

PE1.5: Polietileno entrecruzado usando 1.5% p/p de peróxido

P2.5: Polietileno entrecruzado usando 2.5% p/p de peróxido

SEM: Microscopía electrónico de barrido

t_{1/2}: Tiempo de vida media

T_F: Temperatura de fusión

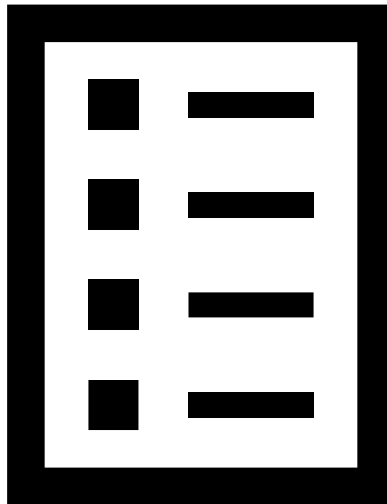
UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular

UV: Ultravioleta

XPE: Polietileno entrecruzado

Capítulo 1

Introducción y objetivos



1 Introducción y objetivos

En este capítulo se presenta una introducción general del tema junto con los objetivos de la tesis. Además, se describe la estructura que tendrá la misma.

1.1 Aspectos generales del tema

La utilización de polímeros en partes vitales de dispositivos sometidos a deslizamiento y en contacto con superficies en movimiento relativo, se ha extendido ampliamente en distintas ramas de la ingeniería. En la actualidad los polímeros han alcanzado una gran importancia en aplicaciones tribológicas debido a que, en ciertas funciones, como por ejemplo rodamientos, bujes y levas (Briscoe & Sinha, 2008; Campo, 2008), presentan algunas ventajas comparadas a otros materiales, como facilidad en la fabricación, reducida resistencia al movimiento o baja fricción y bajo peso, lo que produce una reducción en el consumo energético (Campo, 2008; Strobl, 1997). Una de las familias de polímeros que se distinguen por poseer estas características son los polietilenos y copolímeros de etileno (Myshkin et al., 2015).

Existen distintos grados de polietilenos en el mercado, sin embargo, uno de ellos se destaca por su resistencia al desgaste: el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Debido a sus propiedades tribológicas, este tipo de polietileno se utiliza principalmente en prótesis ortopédicas y en partes de maquinarias y dispositivos en la industria alimenticia y farmacéutica donde no es posible la utilización de lubricantes. El UHMWPE ha sido y es objeto de numerosos estudios que tratan temas asociados a la fricción, resistencia al deslizamiento y al desgaste. Una revisión de la literatura indica que en los últimos diez años se pueden contabilizar más de 1200 trabajos científicos y tecnológicos dedicados específicamente al estudio de sus propiedades tribológicas.

Por otro lado, los polietilenos comerciales estándares se usan en forma limitada en aplicaciones donde se requiere baja fricción y razonable resistencia al desgaste ya que estos no alcanzan a tener las propiedades tribológicas del UHMWPE (Lucas et al., 2011). Sin embargo, los polietilenos estándares tienen como ventaja respecto a los UHMWPE, la facilidad de ser transformados por métodos de procesamiento convencionales a costos relativamente más bajos. Esto hace que exista un interés en tratar de mejorar sus propiedades tribológicas, en particular la resistencia al desgaste. Se han estudiado distintas maneras de modificar a estos polietilenos con el fin de aumentar su resistencia al desgaste y lograr un comportamiento similar al del UHMWPE (Anbarasan et al., 2004; Cao et al., 2016; Khonakdar et al., 2003; Wu et al., 2021).

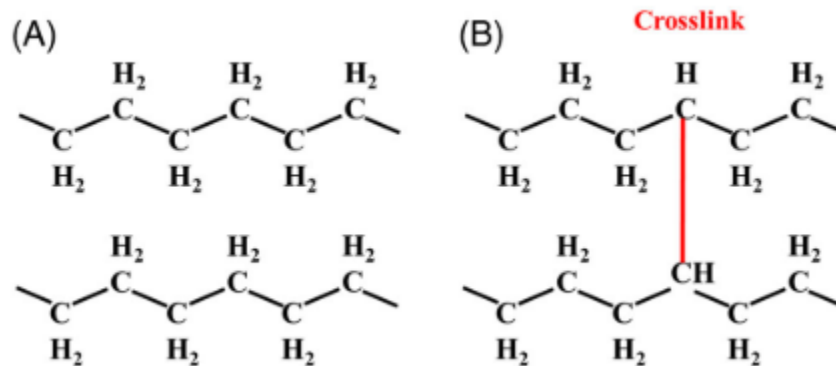


Figura 1.1-Estructura molecular de A) polietileno lineal y B) un polietileno entrecruzado (Ahmad & Rodrigue, 2022).

Como respuesta a la necesidad de mejorar el desempeño tribológico de los polietilenos, surgió como alternativa factible el entrecruzamiento en la estructura molecular del polímero. El entrecruzamiento es la unión química de las cadenas del polímero mediante enlaces covalentes y produce la formación de una estructura reticulada. En la Figura 1.1 se presenta un esquema de la estructura molecular de un polietileno lineal y de uno entrecruzado (XPE). Se han desarrollado distintos métodos para lograrlo, los cuales se aplican durante las etapas de procesamiento, luego de la síntesis del polímero. Los métodos de uso industrial más frecuentes son la irradiación con alta energía ionizante, el ataque químico con peróxidos orgánicos y el injerto de grupos silanos (Ahmad & Rodrigue, 2022; Lazár et al., 1990). Estos últimos dos tienen algunas ventajas respecto al de irradiación, entre las más importantes es que son relativamente simples de implementar en los equipos usados habitualmente para procesar al material, no requieren de instalaciones especiales, son de bajo costo relativo y reducen considerablemente las posibilidades que se produzca el fenómeno de envejecimiento químico. Este envejecimiento es básicamente un proceso de oxidación que produce una degradación de las propiedades del material en el largo plazo cuando el material es sometido a irradiación.

El método que utiliza el ataque químico con peróxidos orgánicos se realiza en la etapa final de procesamiento del polímero cuando se encuentra en estado fundido. Se basa en la descomposición térmica de un peróxido que produce radicales libres, los cuales atacan algunas de las cadenas moleculares formando macro radicales que preferentemente siguen reacciones de combinación formando una estructura molecular entrecruzada. En la Figura 1.2 se muestra esquemáticamente las reacciones que principalmente tienen lugar. Este proceso puede llevar a la formación de una red molecular insoluble, denominada gel, mientras que las moléculas individuales que no han sido incorporadas a esta red forman lo que se denomina material soluble.

Las propiedades físicas como mecánicas del polietileno entrecruzado quedan determinadas por el grado de modificación que sufre el material, por ejemplo, la proporción entre el gel y el material soluble (Gul, 2008; Gulmine & Akcelrud, 2004; Kampouris & Andreopoulos, 1989; Liu et al., 2014).

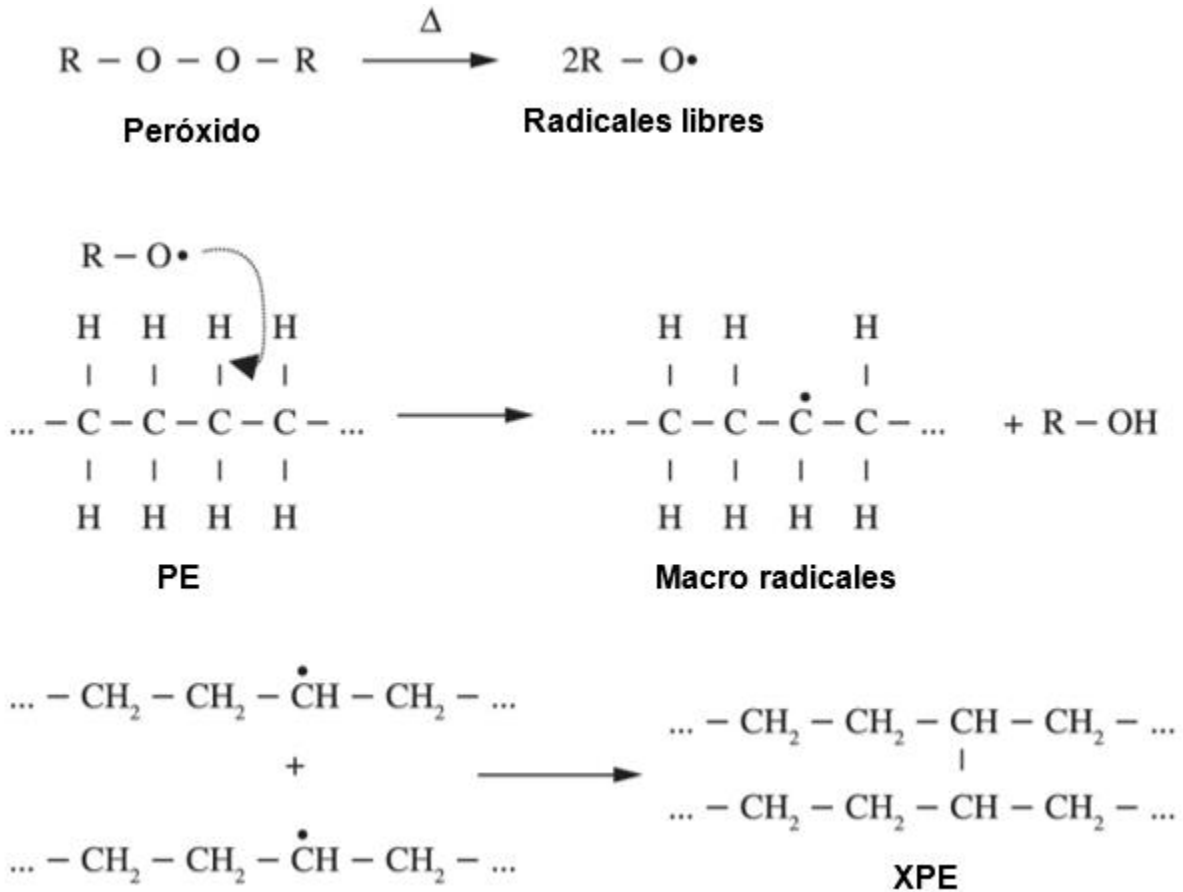


Figura 1.2- Esquema del mecanismo de entrecruzamiento del PE con peróxidos. Adaptado de "Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene" (Marcilla et al., 2006).

Gracias a los métodos de modificación de polímeros, el uso de los mismos en aplicaciones tribológicas industriales se ha extendido considerablemente. Estos avances han permitido obtener materiales con una mejor resistencia al desgaste cuando está en contacto con partículas pequeñas o sufre ataque químico superficial, combinado con costos relativos bajos de procesamiento y materiales con una menor densidad. Uno de los tipos de desgaste más problemáticos es el desgaste abrasivo ya que es una de las mayores causas de pérdida de material y disminución del desempeño mecánico de materiales usados en la industria, por lo que

cualquier reducción en el desgaste puede resultar muy importante desde el punto de vista económico (Stachowiak & Batchelor, 2014).

El desgaste por abrasión ocurre cuando una superficie rugosa dura, o una superficie blanda que contiene partículas duras, desliza sobre una superficie blanda y produce una serie de surcos en ella. Si la abrasión se desarrolla entre dos triboelementos, entonces el proceso se conoce como “abrasión de dos cuerpos”, mientras que sí entre las tribosuperficies aparecen partículas (“terceros cuerpos”), entonces se denomina “abrasión de tres cuerpos” (Sinha, 2018; Sinha & Briscoe, 2008).

La abrasión genera surcos, rayas y marcas sobre la superficie desgastada. Se reconocen dos modos distintos de deformación típicos que se pueden producir cuando una partícula abrasiva actúa sobre un material plástico: arado y corte. En el arado la aspereza al moverse sobre la superficie produce la deformación plástica del material y se genera un surco por el desplazamiento del material hacia los lados o hacia adelante. Esta condición no implica la remoción de material. Cuando ocurre el segundo modo llamado corte, porque es similar a un micro maquinado, el material desplazado por la protuberancia es removido de la superficie en forma de viruta. En la Figura 1.3 se presenta un esquema de los modos de desgaste típicos durante el desgaste abrasivo: arado y corte.

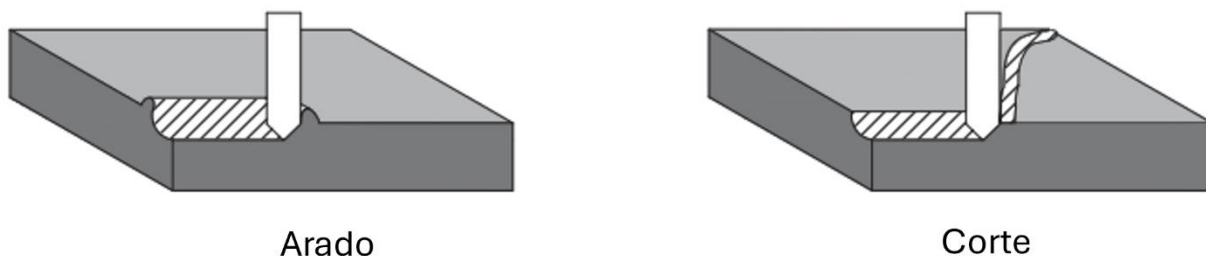


Figura 1.3- Esquemas de los modos de deformación típicos del desgaste abrasivo. Adaptado de 'Friction and wear' (Jiménez & Bermúdez, 2011).

Algunos ensayos de desgaste abrasivo se llevan a cabo empleando una bolilla deslizando sobre un bloque de polímero (Ball-on-Plate) bajo condiciones de movimiento recíprocante como se muestra en la Figura 1.4. En este caso, la dirección del movimiento relativo entre superficies deslizantes se invierte de forma periódica, de tal manera que el deslizamiento se produce de ida y vuelta y en línea recta (ASTM G133-05, 2010). Este tipo de ensayo permite estudiar el comportamiento de materiales sometidos a desgaste abrasivo combinado con fenómenos de

fatiga, como es el caso de los polímeros empleados para la fabricación de prótesis (Harsha et al., 2019; Kilgour & Elfick, 2009; Ruggiero et al., 2015; Sambasivan et al., 2004) o pastillas de frenos para automóviles (Poulios et al., 2014).

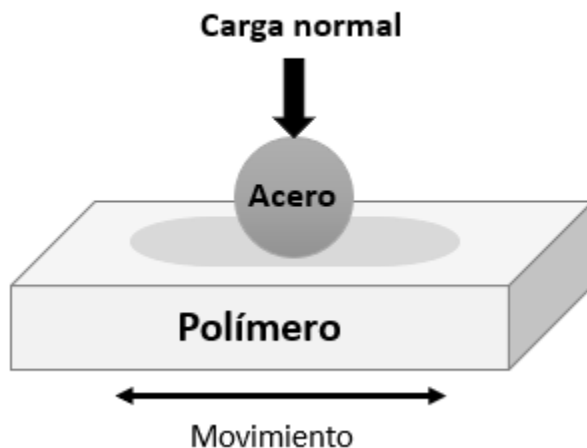


Figura 1.4- Esquema ensayo tipo ball-on-plate en movimiento recíprocante.

Un factor importante a tener en cuenta al usar polímeros en aplicaciones tribológicas es la posible degradación que puedan sufrir estos materiales cuando se encuentran en uso y el efecto de las condiciones ambientales, tales como la humedad y la temperatura. Un fenómeno de degradación muy importante es el inducido por radiación ultravioleta (UV) ya que es un mecanismo natural de degradación que sufren los polímeros cuando se utilizan expuestos a luz solar. Este proceso produce la oxidación del material en la superficie expuesta a radiación, que lleva a un deterioro importante de las propiedades superficiales, especialmente las mecánicas (Rosato et al., 2004). La combinación de oxidación superficial con desgaste abrasivo puede afectar significativamente la durabilidad del material. Por este motivo, es fundamental estudiar el efecto del envejecimiento en los polímeros sometidos a radiación UV sobre las propiedades tribológicas, como así también maneras de poder proteger al material de la radiación. Un área de estudio importante en tecnología de polímeros la constituye el uso de aditivos como agentes protectores de la radiación. Se ha encontrado que uno de los aditivos más eficaces en proteger a los polímeros de los efectos nocivos de la radiación UV es el negro de humo (CB, por sus siglas en inglés) (Ambrogi et al., 2017; Donnet, 1994; Rallini & Kenny, 2017; Ray & Cooney, 2012). El efecto protector del CB se debe a que actúa como un estabilizador de luz, absorbiendo la luz de toda la gama del espectro solar y protegiendo al material de la penetración de fotones de alta

energía. Es aceptado que el CB actúa como una pantalla física, absorbedor de UV, y un aniquilador de radicales libres, limitando la iniciación y propagación de reacciones que conducen a la oxidación del material (Allen et al., 1998; Javadi et al., 2014; Sahu et al., 2019). Existe una gran cantidad de estudios enfocados en investigar el efecto protector del negro de humo en materiales que se encuentran en ambientes abrasivos, como es el caso de cañerías de transporte de agua o aplicaciones en ingeniería civil, entre otras (Deveci et al., 2018; Howard & Gilroy, 1969; Javadi et al., 2014; Liu & Horrocks, 2002; Sahu et al., 2019; Tireau et al., 2009).

El comportamiento tribológico de polímeros es afectado por factores externos como la temperatura y el contenido de humedad ya que los cambios en las condiciones ambientales desempeñan un papel significativo al afectar la transferencia de películas poliméricas sobre el material empleado como contracara, que se encuentra en contacto con el polímero (Abdelbary, 2014). La influencia de estos factores en el comportamiento tribológico de polímeros en contacto con metales ha sido ampliamente estudiado, sin embargo, los resultados son controversiales (Czichos, 1983; Da Silva et al., 1999; Lancaster, 1990; McNicol et al., 1995). Czichos (Czichos, 1983) reportó que la tasa de desgaste del UHMWPE disminuye con el incremento en el contenido de humedad, mientras que McNicol et al (McNicol et al., 1995) hallaron que el aumento o disminución del contenido de humedad, en comparación a la humedad típica del ambiente, no favorecen la resistencia al desgaste de los polímeros ya que inhiben o dificultan la transferencia de láminas de polímero a la contracara metálica induciendo tasas de desgaste mayores. Respecto al coeficiente de fricción, se ha llegado a un acuerdo general donde se menciona que la presencia de agua permite lubricar las superficies de fricción y reduce el coeficiente de fricción (Abdelbary, 2014; Tanaka, 1980; Yamamoto & Hashimoto, 2002). Sin embargo, Da Silva et al (Da Silva et al., 1999) reportaron que el coeficiente de fricción de un polietileno aumenta con el aumento en el contenido de humedad cuando la carga aplicada es 0.5 N o 2 N, debido a que la tasa de eliminación de material es pequeña y permite que la humedad penetre en el polímero, manteniéndose una capa húmeda expuesta todo el tiempo. No obstante, los autores observaron que cuando la carga es 20 N, la tasa de eliminación de material es mayor que la de penetración de la humedad, generándose siempre un contacto con una superficie fresca de material y, por lo tanto, la humedad no afecta el coeficiente de fricción. Respecto al incremento en la temperatura ambiente, se ha reportado en la literatura que esto puede causar el ablandamiento de la superficie y deterioro de las propiedades mecánicas, dando lugar a un aumento en la tasa de desgaste y en el coeficiente de fricción (Harsha & Wasche, 2018; Lancaster, 1968).

En la actualidad no se encuentran trabajos en la literatura sobre la influencia combinada del entrecruzamiento molecular, las condiciones ambientales, la incorporación de negro de humo y la exposición a la radiación ultravioleta sobre la resistencia al desgaste de polietilenos. Esto hace que exista una falta de conocimiento sobre la manera que los factores en forma individual o combinada afectan la resistencia al desgaste de los polietilenos estándares. Esta situación es lo que motiva este trabajo de tesis y cuyos objetivos se presentan a continuación.

1.2 Objetivo general

El objetivo de esta tesis es aportar al conocimiento sobre la resistencia al desgaste abrasivo de polietilenos entrecruzados y la influencia de la exposición a la radiación ultravioleta en los materiales con y sin partículas de negro de humo, realizando un estudio sistemático orientado a establecer la relación entre la estructura y morfología de los materiales con las propiedades tribológicas de los compuestos.

1.2.1 Objetivos específicos

Los propósitos específicos de esta tesis son:

- Evaluar la resistencia al desgaste por abrasión de tres cuerpos que resulta del contacto directo superficial e interacciones superficiales de los polímeros con diferentes materiales abrasivos.
- Evaluar el desempeño tribológico de los materiales sometidos a desgaste abrasivo de dos cuerpos.
- Determinar el comportamiento tribológico de materiales con y sin negro de humo expuestos a radiación ultravioleta.
- Establecer una relación entre las condiciones ambientales y el comportamiento tribológico de los materiales.

Respecto al primer objetivo específico se estudiaron materiales con distintos niveles de entrecruzamiento mediante diversas técnicas de caracterización: Calorimetría diferencial de barrido, método de inmersión para la determinación de la densidad, técnica de extracción con solventes para determinar el contenido de gel, microscopía Raman y mediciones de dureza. Finalmente, se relacionaron las propiedades determinadas con el nivel de entrecruzamiento de los materiales.

En lo referente al segundo objetivo, se investigó el comportamiento en desgaste de los materiales entrecruzados empleando un ensayo de tipo rueda de acero sobre placa polimérica empleando arena de cuarzo fina y gruesa como agentes abrasivos. Se determinan los

mecanismos de desgaste y la influencia del tamaño y forma de partícula en la respuesta tribológica de los materiales empleando microscopía electrónica de barrido.

Por último, respecto al tercer y cuarto objetivo, se analizó la influencia de la exposición a la radiación ultravioleta en materiales aditivados con negro de humo y sin aditivar, en la respuesta tribológica de los materiales empleando ensayos de rayado y de deslizamiento recíprocante. Se describe la interacción entre el aditivo y los materiales, para el caso de los materiales sin exposición ultravioleta y sometidos a una y dos semanas de radiación UV.

1.3 Estructura de la tesis

La tesis está dividida en ocho capítulos. En el capítulo 2 se presenta el estado del arte relacionado a la tribología de polímeros, enfocado principalmente al polietileno de alta densidad. En el capítulo 3 se describen los materiales junto con los métodos empleados, se detalla el proceso de modificación de los materiales, las técnicas de caracterización y los ensayos tribológicos llevados a cabo. Luego, en el capítulo 4, se presentan los resultados de la caracterización de los distintos materiales empleados en esta tesis.

En el capítulo 5 se presentan y analizan los resultados correspondientes a los ensayos de abrasión por tres cuerpos usando dos tamaños de partícula de arena de cuarzo como agentes abrasivos, mientras que en el capítulo 6 se muestra y analiza el efecto de la temperatura y la humedad ambiente en el comportamiento tribológico de los materiales sometidos a ensayos en movimiento recíprocante de tipo placa sobre bolilla de acero. Posteriormente, en el capítulo 7, se presentan los resultados de los ensayos de rayado y se analiza el efecto del entrecruzamiento con peróxido en el desempeño tribológico de los polímeros, y la influencia de la exposición a la radiación ultravioleta en el comportamiento tribológico de los materiales, como así también la influencia de incorporar negro de humo como agente protector.

Finalmente, en el capítulo 8 se resumen las conclusiones obtenidas a partir de los resultados experimentales junto con recomendaciones para trabajos futuros.

1.4 Referencias

Abdelbary, A. (2014). Wear of polymers and composites polymers. In *Elsevier* (Issue 1). <https://doi.org/10.1533/9781782421788.1>

Ahmad, H., & Rodrigue, D. (2022). Crosslinked polyethylene: A review on the crosslinking techniques, manufacturing methods, applications, and recycling. *Polymer Engineering and Science*, 62(8), 2376–2401. <https://doi.org/10.1002/pen.26049>

Allen, N. S., Edge, O. M., Corrales, T., Childs, A., Liauw, C. M., Catalina, F., Peinado, C., Minihand, A., & Aldcroft, D. (1998). Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview. *Polymer Degradation and Stability*, 61, 183–199.

ASTM. (2010). G133-05-Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. *ASTM International, Reapproved*. <https://doi.org/10.1520/G0133-05R10.2>

Czichos, H. (1983). Influence of adhesive and abrasive mechanisms on the tribological behavior of thermoplastic polymers. *Wear*, 88, 27–43.

Da Silva, C. H., Tanaka, D. K., & Sinatora, A. (1999). The effect of load and relative humidity on friction coefficient between high density polyethylene on galvanized steel - Preliminary results. *Wear*, 225–229(I), 339–342. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00365-2)

Deveci, S., Antony, N., & Eryigit, B. (2018). Effect of carbon black distribution on the properties of polyethylene pipes - Part 1: Degradation of post yield mechanical properties and fracture surface analyses. *Polymer Degradation and Stability*, 148(December 2017), 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.011>

Harsha, A. P., & Wasche, R. (2018). Influence of Temperature on Friction and Wear Characteristics of Polyaryletherketones and Their Composites Under Reciprocating Sliding Condition. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(October), 5438–5449. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3633-y>

Harsha, A. P., Wäsche, R., & Joyce, T. J. (2019). Wear of Biopolymers under Reciprocating Sliding Conditions against Different Counterfaces. *Polymer Engineering and Science*, 2356–2366. <https://doi.org/10.1002/pen.25239>

Howard, J. B., & Gilroy, H. M. (1969). Natural and Artificial Weathering of Polyethylene Plastics. *Polymer Engineering and Science*, 9(4), 1–9.

Javadi, Y., Hosseini, M. S., & Aghjeh, M. K. R. (2014). The effect of carbon black and HALS hybrid

systems on the UV stability of high-density polyethylene (HDPE). *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 23(10), 793–799. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0275-2>

Jiménez, A. E., & Bermúdez, M. D. (2011). Friction and wear. In *Tribology for Engineers: A practical guide* (pp. 33–63). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.2324/gomu.72.186>

Kilgour, A., & Elfick, A. (2009). Influence of crosslinked polyethylene structure on wear of joint replacements. *Tribology International*, 42(11–12), 1582–1594. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.11.011>

Lancaster, J. K. (1968). Relationships Between the Wear of Polymers and their Mechanical Properties. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Conference Proceedings*, 183(16), 98–106.

Lancaster, J. K. (1990). A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear. *Tribology International*, 23(6), 371–389.

Liu, M., & Horrocks, A. R. (2002). Effect of Carbon Black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 485–499.

Marcilla, A., Ruiz-Femenia, R., Hernández, J., & García-Quesada, J. C. (2006). Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1–2), 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.12.004>

McNicol, A., Dowson, D., & Davies, M. (1995). The effect of humidity and electrical fields upon the wear of high density polyethylene and polytetrafluoroethylene. *Wear*, 181–183(PART 2), 603–612. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)90176-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)90176-0)

Poulios, K., Drago, N., Klit, P., & De Chiffre, L. (2014). A reciprocating pin-on-plate test-rig for studying friction materials for holding brakes. *Wear*, 311(1–2), 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.023>

Ruggiero, A., D'Amato, R., & Gómez, E. (2015). Experimental analysis of tribological behavior of UHMWPE against AISI420C and against TiAl6V4 alloy under dry and lubricated conditions. *Tribology International*, 92, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.005>

Sahu, A. K., Sudhakar, K., & Sarviya, R. M. (2019). Influence of U.V light on the thermal properties of HDPE/Carbon black composites. *Case Studies in Thermal Engineering*, 15(June), 100534. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100534>

Sambasivan, S., Fischer, D. A., Shen, M. C., & Hsu, S. M. (2004). Molecular orientation of ultrahigh molecular weight polyethylene induced by various sliding motions. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 70(2), 278–285. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30043>

Sinha, S. K. (2018). *Handbook of polymer tribology*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Sinha, S. K., & Briscoe, B. J. (2008). Polymer tribology. In *Wear of Polymers and Composites polymers*. (Vol. C29, Issue 1, p. 282). Imperial College Press. <https://doi.org/10.1533/9781782421788.1>

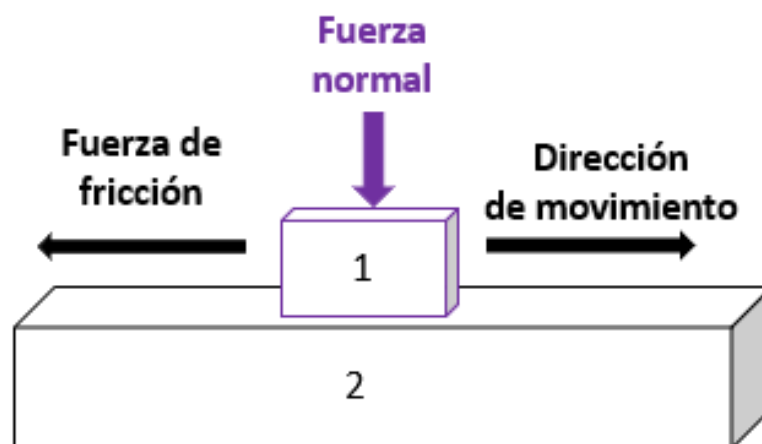
Tanaka, K. (1980). Friction and wear of semicrystalline polymers sliding against steel under water lubrication. *Journal of Tribology*, 102(4), 526–533. <https://doi.org/10.1115/1.3251590>

Tireau, J., Schoors, L. V. Van, Benzarti, K., & Colin, X. (2009). Environmental ageing of carbon black-filled polyethylene sheaths employed in civil engineering. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, 5, 94–100.

Yamamoto, Y., & Hashimoto, M. (2002). Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts. *Wear*, 253, 820–826. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.12.004>

Capítulo 2

Tribología de polímeros: Estado del arte



2 Tribología de polímeros: Estado del arte

En este capítulo se introducen conceptos relacionados a los materiales poliméricos y a la tribología, orientado principalmente al polietileno, con el fin de lograr una mejor comprensión de este trabajo de tesis.

2.1 Polímeros

La palabra polímero deriva de las palabras griegas poli que significa “muchos” y meros que significa “partes”, e identifica a una molécula de cadena larga o macromolécula formada por un gran número de unidades repetitivas de estructura idéntica que están unidas por enlaces covalentes. En general los polímeros orgánicos están conformados principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, pero pueden tener otros elementos químicos como oxígeno, nitrógeno y halógenos. En la actualidad, los materiales poliméricos se utilizan en casi todas las áreas de la vida cotidiana y su producción y fabricación son las principales industrias en todo el mundo (Fried, 2014). El tamaño del mercado global de polímeros alcanzó los USD 716.830 millones en 2022 y se espera que alcance alrededor de USD 1.207.110 millones a finales de 2032, creciendo a una tasa de crecimiento anual compuesta del 5,4% de 2023 a 2032, debido a la fuerte demanda de productos como componentes de automoción, dispositivos médicos, electrónica y embalaje (ProcedenceResearch, 2023).

Estos materiales se pueden dividir en dos grupos principales según su comportamiento térmico. Aquellos que se pueden ablandar térmicamente para obtener la forma deseada se denominan termoplásticos, mientras que, se denomina termoestables a los polímeros cuyas cadenas han sido unidas químicamente por enlaces covalentes durante la polimerización o por tratamiento químico o térmico posterior durante la fabricación, formando una red que los hace resistentes al ablandamiento por calor (Fried, 2014).

Por otro lado, cuando un polímero termoplástico se enfría desde altas temperaturas sus moléculas pueden ordenarse de diferente manera y eso genera polímeros con morfología amorfa o semicristalina. Si un polímero es amorfo implica que hay un desorden molecular en la estructura donde las cadenas se ubican de manera aleatoria sin seguir un patrón definido, en cambio, los polímeros semicristalinos se caracterizan por tener una combinación de regiones amorfas con arreglos tridimensionales cristalinos donde segmentos de cadenas moleculares se organizan siguiendo patrones ordenados específicos (Vasile, 2000).

La cristalinidad, proporción de fase cristalina en el sistema, tiene una influencia significativa en las propiedades del material tales como dureza, densidad, punto de fusión y

transparencia. Los materiales con mayor nivel de cristalinidad suelen ser más resistentes a solventes y estables térmicamente. Asimismo, tienen mayor rigidez y resistencia a la tensión, pero aumenta su tendencia a comportarse en forma frágil (Greek & War, 2018).

2.2 Polietileno

El polietileno es el polímero con la estructura química más simple ya que su cadena molecular se construye mediante la repetición de la unidad monomérica $-CH_2-$ (metileno). La estructura de este polímero junto con la del etileno, gas a partir del cual se produce, se presentan en la Figura 2.1, donde es posible observar la simplicidad de la cadena polimérica mencionada anteriormente.

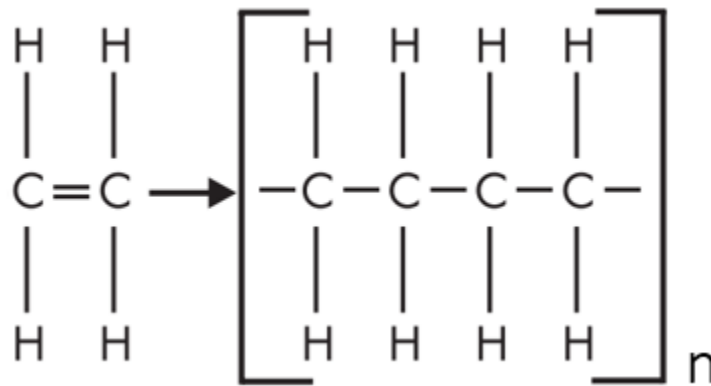


Figura 2.1- Etileno y polietileno (Fry, 1999).

Existen distintos tipos de polietilenos con distintas propiedades, las cuales surgen como resultado del proceso de fabricación y de la estructura final del mismo. Las propiedades finales quedan determinadas por dos características básicas: la densidad y el peso molecular.

A partir de las características de los polietilenos, principalmente de su densidad, se obtiene su clasificación y las posibles aplicaciones en la industria. Se pueden clasificar principalmente en cinco grupos (Malpass, 2010; Ronca, 2017; Rosato et al., 2004; Sinha & Briscoe, 2006):

- **Baja densidad (LDPE):** Estructura altamente ramificada lo que genera un contenido amorfo relativamente alto. Se caracteriza por ser claro, flexible y resistente, lo que resulta en un desempeño excepcional para la fabricación de películas para el envasado de alimentos.

- **Baja densidad lineal (LLDPE):** La cadena principal tiene ramas de cadena corta de grupos etilo, butilo o hexilo, lo que le concede mejores propiedades mecánicas comparado al LDPE, sin embargo, al tener un menor contenido amorfo, las películas producidas con este material para envasado de alimentos no son tan claras.
- **Media densidad (MDPE):** Su estructura es lineal y es similar a la del LLDPE, se diferencian debido a que el contenido de comonomero es menor. Se utiliza, principalmente, en aplicaciones de geomembrana y tuberías.
- **Alta densidad (PE):** Su estructura lineal permite obtener un polímero con altos niveles de cristalinidad. Posee un alto módulo elástico y mejores propiedades de tracción en relación con LLDPE y MDPE. Se emplea para la fabricación de cañerías para la distribución de agua potable y gas, y envases para productos químicos domésticos e industriales, como botellas para champú, detergente, entre otros.
- **Ultra alto peso molecular (UHMWPE):** Presenta una excelente resistencia al impacto y a la abrasión, sin embargo, es difícil de procesar en equipos estándar. En la actualidad se fabrican a partir de UHMWPE, las prótesis ortopédicas, los filamentos que se utilizan en chalecos antibalas y las películas de separador de baterías porosas.

La familia de polímeros ocupa más de un tercio de la cuota de mercado mundial de los termoplásticos básicos, con una producción anual de más de 100 millones de toneladas durante el 2023, y se espera que alcance los 118 millones de toneladas métricas en 2025. El éxito de estos materiales se debe a sus características que los hacen aptos para diversas aplicaciones. Los polietilenos se caracterizan por su bajo precio, excelentes propiedades de aislamiento eléctrico en una amplia gama de frecuencias, muy buena resistencia química, a altas y bajas temperaturas y buena procesabilidad. Además, poseen baja dureza pero son dúctiles y con excelente resistencia al impacto (Maldonado Álvarez, 2023; Ronca, 2017). Debido a estas propiedades, los polietilenos suelen emplearse para la fabricación de envases y de tuberías de drenaje, en dispositivos médicos o chalecos antibalas, y en agricultura para la fabricación de invernaderos, entre otras aplicaciones.

Las aplicaciones de los polietilenos en situaciones en las que el contacto y la fricción hace aumentar la temperatura, como es el caso de cintas transportadoras o ruedas, se ven limitadas debido a su baja temperatura de ablandamiento. Por este motivo, se han propuesto métodos

para superar esta deficiencia y aumentar la estabilidad térmica del material, siendo el entrecruzamiento molecular uno de los más estudiados. Entre los métodos de entrecruzamiento de uso industrial se encuentra la irradiación con alta energía ionizante, el ataque químico con peróxidos orgánicos, y el de injerto de grupos silanos (Ahmad & Rodrigue, 2022; Lazár et al., 1990).

El método que utiliza peróxidos orgánicos como iniciador del entrecruzamiento se realiza durante el conformado del material, no requiere de instalaciones especiales y es de muy bajo costo relativo. El principio de este proceso se basa en la descomposición térmica de un peróxido orgánico que produce radicales libres por escisión homolítica del enlace O-O, los cuales atacan a las cadenas moleculares formando macro radicales. Posteriormente, los macro radicales siguen preferentemente reacciones de combinación y son los responsables de la formación de una estructura molecular entrecruzada, lo que le da al material un conjunto único de propiedades similares a las de las gomas. Si se lo expone a un solvente, las moléculas de solvente penetran en el polímero causando un aumento de volumen sin que el polímero se pueda disolver completamente. Este comportamiento se debe a la formación de la red molecular, la cual se conoce como gel (Horkay & McKenna, 2007).

Las propiedades tanto físicas como mecánicas del polietileno entrecruzado, quedan determinadas por el grado de modificación que sufre el material, por ejemplo, la proporción de gel que tiene el material (Gul, 2008; Gulmine & Akcelrud, 2004; Kampouris & Andreopoulos, 1989; Liu et al., 2014).

Existen varios estudios en la literatura dedicados al efecto del entrecruzamiento en las propiedades de los polietilenos. Vasile y Pascu (Vasile & Pascu, 2005) indican que, el polietileno entrecruzado (XPE) posee una mejor estabilidad térmica, resistencia a la formación de grietas, resistencia al impacto, resistencia a la tracción y comportamiento de fluencia. Además, el XPE puede ser usado a altas temperaturas (hasta 93°C) y resiste el ataque químico, por lo que es un material excelente para aplicaciones donde el material está en contacto con agua caliente. Por ejemplo, Liu et al (Liu et al., 2014) estudiaron el efecto del contenido de peróxido de dicumilo (DCP) sobre las propiedades de un LDPE y encontraron que la adición de DCP produce un incremento en el grado de cristalinidad y elongación en la rotura, mientras que disminuye la resistencia a la tracción. Khonakdar et al (Khonakdar et al., 2003) también reportaron un incremento en la elongación a la rotura pero una disminución en la cristalinidad para el caso de un PE entrecruzado usando peróxido diterbutílico (BCUP). Estos resultados coinciden con los reportados por Molinari et al (Molinari et al., 2016), los que encontraron que el incremento en la

concentración de 2,5-dimetil-2,5-(diterbutilperoxi)-hexano (DBPH) usada en el proceso de entrecruzamiento provoca un incremento en el contenido de gel y una disminución en la cristalinidad y dureza de un PE.

Estudios más recientes realizados por Jia et al (Jia et al., 2022) y Ahmad et al (Ahmad et al., 2023) han reportado resultados similares. Jia y colaboradores analizaron un LDPE entrecruzado con DCP y determinaron que un aumento en el contenido de gel produce una disminución en la cristalinidad y densidad de los materiales. Ahmad et al modificaron un PE con DCP y encontraron que el contenido de gel aumenta con el incremento del contenido de peróxido ocasionando una reducción de la temperatura de fusión y aumento de la estabilidad térmica respecto al PE original.

Los polietilenos son ampliamente usados a la intemperie, o en ambientes agresivos como es la industria agrícola, y por este motivo, los mismos pueden degradarse durante su uso, disminuyendo su vida útil. La radiación solar, que ocurre en un rango de longitudes de onda entre 290 nm y 380 nm, junto con el oxígeno y la humedad son críticos en la iniciación de las reacciones de degradación de estos materiales poliméricos (Real, 2023; Searle et al., 2010). Este proceso de degradación denominado fotooxidación o fotodegradación resulta en la formación de macrorradicales, que pueden reaccionar dando lugar a escisión y/o entrecruzamiento molecular, o reaccionar con el oxígeno del ambiente. En la Figura 2.2 se presenta un esquema resumido del proceso de degradación por acción de la radiación ultravioleta (UV) para el caso del polietileno cuando hay oxígeno en el medio. En el esquema se representan las reacciones principales que producen la modificación en la estructura con la aparición de grupos funcionales que contienen oxígeno como: cetonas, ácidos carboxílicos, peróxidos, alcoholes, entre otros. Es importante destacar que el polietileno es un polímero que no contiene especies cromóforas que puedan absorber en el rango de la luz solar. Sin embargo, la presencia de impurezas o residuos que pueden haber sido incorporados durante el procesamiento o la formación de grupos químicos conteniendo oxígeno debido a la incipiente degradación que se puede producir en las etapas de procesamiento, pueden favorecer la absorción de la radiación e inducir el proceso de fotodegradación del material (Gardette et al., 2013).

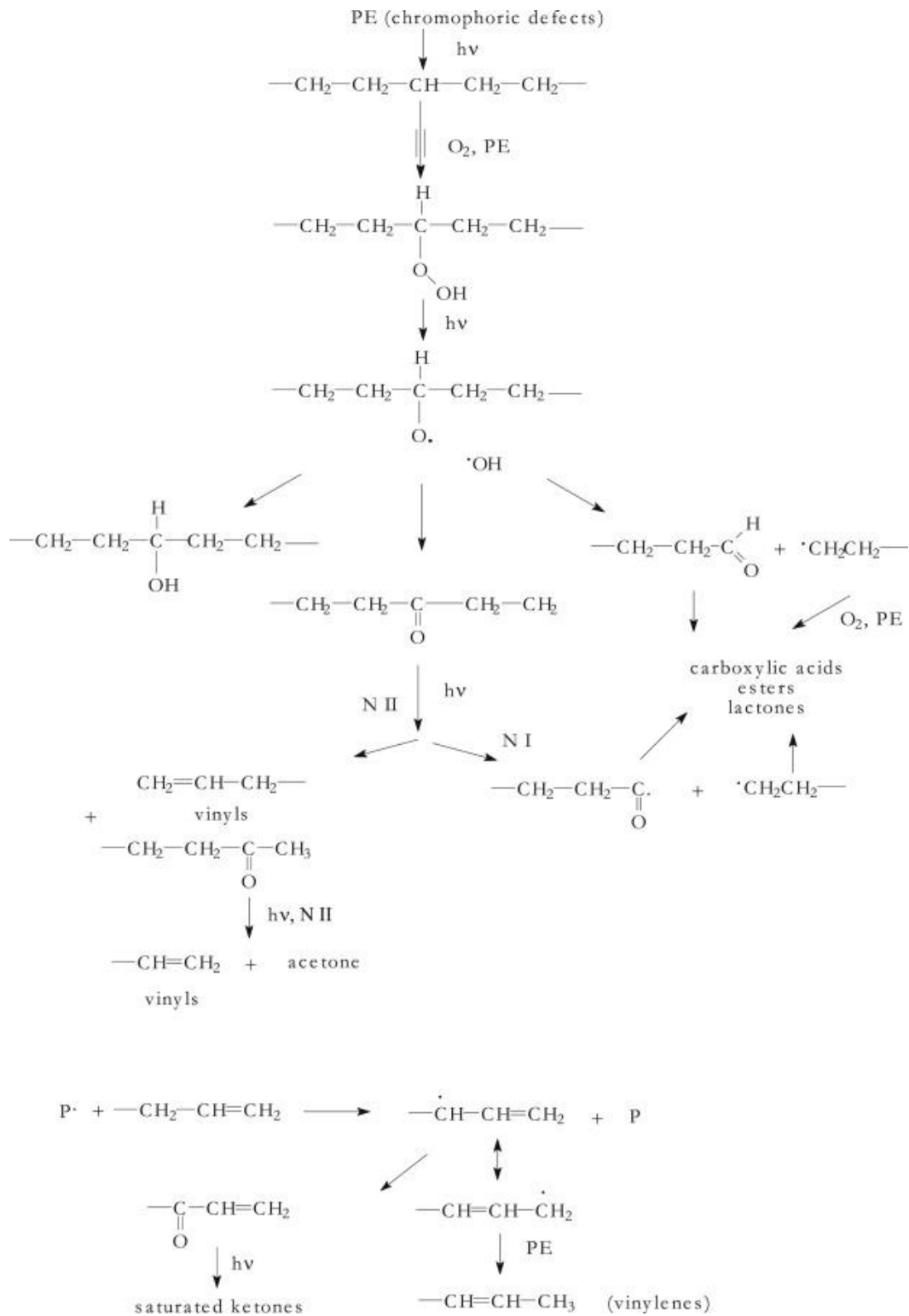


Figura 2.2-Esquema del mecanismo de degradación del PE por acción de la radiación UV (Gardette et al., 2013).

El proceso de degradación afecta tanto la respuesta mecánica, como las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos, produciendo cambios estructurales que conducen a fragilizar el material y aumentar la rugosidad superficial, además, se producen cambios en la estética debido a la aparición de grietas o micro fisuras (Hutchings & Shipway, 2017; Lungulescu & Zaharescu, 2016; Sinha, 2018). En lo relativo a los cambios en la cristalinidad, los resultados reportados en la literatura son contradictorios. Algunos autores reportaron que la cristalinidad de los polietilenos puede incrementarse por acción de la radiación UV (Becerra & D'Almeida, 2017; Nayak et al., 2021; Ovalı & Sancak, 2022), mientras que otros observan una disminución (Gong et al., 2021), o que la cristalinidad aumenta inicialmente y luego disminuye con el incremento en el tiempo de exposición a la radiación (Carrasco et al., 2001; Li et al., 2018; Ovalı & Sancak, 2022). La variación en la cristalinidad por efecto de la radiación UV puede ocurrir debido a que inicialmente ocurre una etapa de envejecimiento físico donde se produce el reacomodamiento de segmentos moleculares que generalmente conduce al incremento de la cristalinidad, y posteriormente sigue una etapa de envejecimiento químico, donde se produce la rotura de enlaces intramoleculares, generándose una drástica escisión de cadenas con formación de grupos químicos oxigenados y destrucción parcial de la fase cristalina (Li et al., 2018). En paralelo a estos cambios se ha reportado disminución de la elongación en la rotura y aumento de la tensión de fluencia y resistencia mecánica como consecuencia del proceso degradativo que sufrió el material (Fairbrother et al., 2019; Grigoriadou et al., 2011; Gulmine & Akcelrud, 2006).

El polietileno es usado en ambientes al aire libre expuestos a la luz solar durante períodos prolongados de tiempo, como por ejemplo en revestimientos para silos e invernaderos o cañerías. Por este motivo, se recomienda la adición de algún aditivo que ayude al polímero a resistir los efectos dañinos de la exposición a la radiación UV (Fry, 1999). El negro de humo (CB) es uno de los aditivos más efectivo y comúnmente empleado, debido a que se ha observado que retarda las fenómenos de oxidación inducidos por la radiación extendiendo la vida útil de las piezas (Ronca, 2017).

El efecto del CB en polietilenos ha sido ampliamente estudiado y analizado. Sahu et al (Sahu et al., 2019) investigaron el efecto de la radiación UV en un PE y encontraron que el CB se dispersa uniformemente en la masa del polímero limitando la degradación después de la exposición a radiación UV. Jassim et al (Jassim et al., 2017) estudiaron el efecto de la radiación UV en la resistencia a la tracción de un MDPE con y sin CB, y concluyeron que el CB actúa como un estabilizador de UV, porque no se observan cambios en el valor de la resistencia a la tracción a la rotura después de la exposición a la luz UV en el material con CB.

En esta sección se han mencionado diferentes aplicaciones industriales de los polietilenos como en dispositivos médicos o elementos de máquinas, donde el polímero puede estar en contacto con otros materiales como por ejemplo metales. Por este motivo resulta de gran interés estudiar las interacciones entre estos materiales, ya que al encontrarse en contacto y funcionar en movimiento relativo, la durabilidad del polietileno va a depender de las propiedades de fricción y desgaste (Abdelbary, 2014; Rymuza, 2007). Estas propiedades se denominan propiedades tribológicas y se introducirán los conceptos básicos fundamentales sobre tribología en las siguientes secciones, orientado específicamente a la tribología de polímeros debido al alcance de esta tesis.

2.3 Conceptos de tribología

La tribología se define como la rama de la ciencia y tecnología que estudia la interacción entre superficies en movimiento relativo e incluye el estudio de la fricción, el desgaste, la lubricación, y el diseño de rodamientos (Hutchings, 2017). La palabra tribología deriva del griego 'tribos' que significa frotamiento y desgaste, y su uso se remonta al año 1966, a pesar de que la fricción, la lubricación y el desgaste ya habían sido estudiados anteriormente. A partir de ese año, este tópico comenzó a ser estudiado en profundidad ya que se estimaba que al menos 1% del producto interior bruto del Reino Unido podría ahorrarse con una inversión mínima adicional en investigación, y que podría existir un potencial de ahorros aún mayores con más investigación (Hutchings, 2017).

La correcta aplicación de los principios tribológicos no sólo debe conducir a productos más duraderos, más eficientes desde el punto de vista energético y de los recursos, sino que también existen situaciones en las que su descuido puede dar lugar a prácticas inaceptables y, en casos extremos, fallos que provoquen lesiones o incluso la pérdida de vidas humanas. Por este motivo es de gran importancia estudiar en profundidad los fenómenos relacionados a la tribología.

Dentro de la tribología, la fricción desempeña un papel central ya que afecta el rendimiento de muchos sistemas mecánicos. La fricción puede definirse como la resistencia al movimiento, durante el deslizamiento o rodadura, que se experimenta cuando un cuerpo sólido se mueve tangencialmente sobre otro con el que está en contacto. En algunos casos, la baja fricción es deseable e incluso esencial, como es el caso de las juntas de caderas humanas o los soportes de puentes ya que en el caso contrario se produciría una pérdida de energía y se desgastarían las superficies móviles en contacto (Hutchings, 2017). Sin embargo, sin fricción sería imposible caminar, usar neumáticos de automóviles en la calzada o recoger objetos. Incluso

en algunas aplicaciones, como los frenos y embragues de vehículos y la transmisión de potencia por fricción, la fricción se maximiza (Norris et al., 2008).

Durante la fricción hay dos tipos de fuerzas involucradas, la tangencial o de fricción (F_F) que es en la dirección opuesta a la que causa el movimiento, y la fuerza que presiona dos cuerpos entre sí y que se ejerce perpendicularmente a las superficies en contacto (fuerza normal: F_N) como se muestra en el esquema de la Figura 2.3. La F_F es directamente proporcional a la carga normal, y esa proporcionalidad viene dada por una constante denominada coeficiente de fricción (CoF) que se simboliza con la letra μ . El CoF es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos de contacto, por lo tanto, dos cuerpos, independientemente de su tamaño, tienen el mismo coeficiente de fricción (Norris et al., 2008).

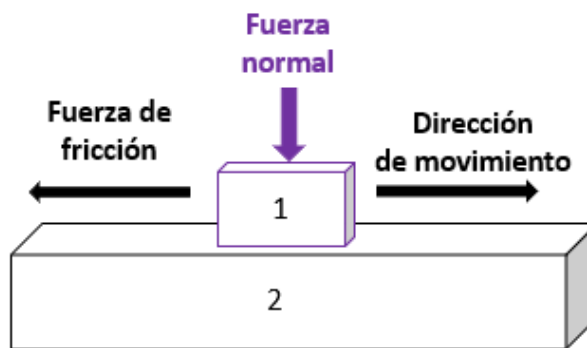


Figura 2.3- Ilustración esquemática de un cuerpo sobre una superficie plana y las fuerzas involucradas.

Hay dos tipos de CoF en función de la F_F . Si es estática, fuerza que se resiste al inicio del movimiento de un cuerpo, el CoF se denomina estático, mientras que, si es dinámica, el CoF es dinámico y tiene en cuenta la fuerza de fricción resistente una vez iniciado el movimiento.

El deslizamiento de un cuerpo sobre otro bajo una fuerza constante resulta a veces a una velocidad constante o casi constante, y en otras ocasiones a velocidades que fluctúan ampliamente. Si la fuerza de fricción o la velocidad de deslizamiento no se mantienen constantes en función de la distancia o el tiempo y producen una forma de oscilación, puede ser observado el fenómeno denominado 'stick-slip' (adhesión-deslizamiento). Este comportamiento se muestra en la Figura 2.4, donde se presenta la F_F en función del tiempo y se observa un patrón similar a dientes de sierra típicamente causado por el fenómeno de stick-slip. Los tribosistemas que muestran este fenómeno suelen producir vibración o ruido, y es frecuentemente reportado en materiales considerablemente elásticos.

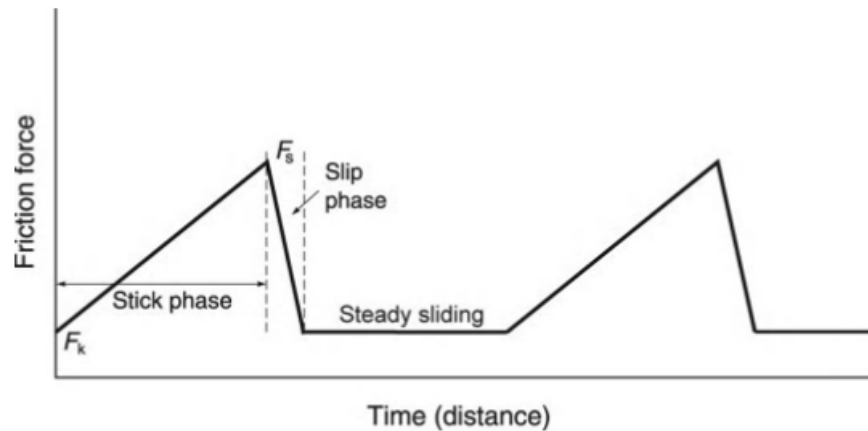


Figura 2.4- Fenómeno de stick-slip en la fuerza de fricción en función del tiempo o distancia (Norris et al., 2008).

Otro de los pilares fundamentales de la tribología es el desgaste y se define como el daño a una superficie sólida, generalmente involucrando pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre esa superficie y un material o sustancia en contacto (Davim, 2011). En general, el desgaste es perjudicial ya que puede causar mayores distancias entre los componentes móviles, libertad de movimiento no deseada y pérdida de precisión. También puede producir vibraciones no deseadas lo que puede llevar a un fallo por fatiga. La pérdida por desgaste de cantidades relativamente pequeñas de material puede ser suficiente para causar un fallo completo de máquinas grandes y complejas, y desafortunadamente hay casos en los que las causas fundamentales de los grandes desastres de ingeniería se pueden remontar al desgaste. Sin embargo, en ciertos procesos, como es el de molienda y pulido, se emplea como una herramienta para lograr la eliminación de material de manera controlada y, por lo tanto, altos niveles de desgaste son incluso deseables.

Tanto la fricción como el desgaste son una respuesta del sistema y no es una propiedad material, y pueden ser mejorados mediante la incorporación de lubricantes. Muchas veces, incluso cuando no se añade un lubricante artificial a un sistema, los componentes de la atmósfera desempeñan un papel similar y deben tenerse en cuenta en cualquier estudio de la interacción de las superficies.

2.3.1 Parámetros tribológicos

En la actualidad se emplean diversos ensayos de laboratorio para estudiar la fricción y el desgaste de los materiales. El diseño de estos queda determinado por tres grupos de parámetros tribológicos: estructurales, operacionales y de interacción.

Los parámetros estructurales están relacionados con los componentes involucrados en el proceso de fricción y desgaste como así también su integridad física, química y propiedades características. En segundo lugar, se deben considerar parámetros como el tipo de ensayo y de movimiento, la carga normal, la temperatura y la duración del ensayo, que son denominados parámetros operacionales. Finalmente, se definen los parámetros de interacción que incluyen el modo de contacto y de lubricación (Klaffke, 2000).

Estos sistemas quedan definidos por cuatro tribocomponentes: dos triboelementos (cuerpo 1 y 2), un elemento interfacial (acabado superficial, lubricante o partículas de polvo), y el medio ambiente.

2.3.2 Configuraciones de ensayos tribológicos

Los ensayos llevados a cabo en los laboratorios relacionados a la tribología suelen realizarse para determinar los mecanismos causantes del desgaste, o para simular el comportamiento de un material en aplicaciones prácticas y proporcionar datos de diseño útiles sobre las tasas de desgaste y los coeficientes de fricción.

Las configuraciones de prueba más comunes para ensayos de deslizamiento emplean un pin o bloque presionado contra un disco, ya sea en la cara plana, como se muestra en la Figura 2.5 (a), o en la curva (Figura 2.5 (b)), un pin cargado contra una muestra plana con movimiento alternativo o recíprocante como se observa en la Figura 2.5 (c), o discos giratorios (Figura 2.5 (d) y (e)). Es posible notar que, en la mayoría de las geometrías utilizadas, el contacto es asimétrico, es decir, las condiciones de contacto experimentadas por el cuerpo 1 no son iguales a las experimentadas por el cuerpo 2. Siendo la principal diferencia que un punto de una superficie está siempre en contacto con la otra, mientras que, para el otro cuerpo, un punto en la superficie está solo en contacto intermitente con el otro cuerpo. Esto lleva a que los materiales experimenten tasas de desgaste diferentes.

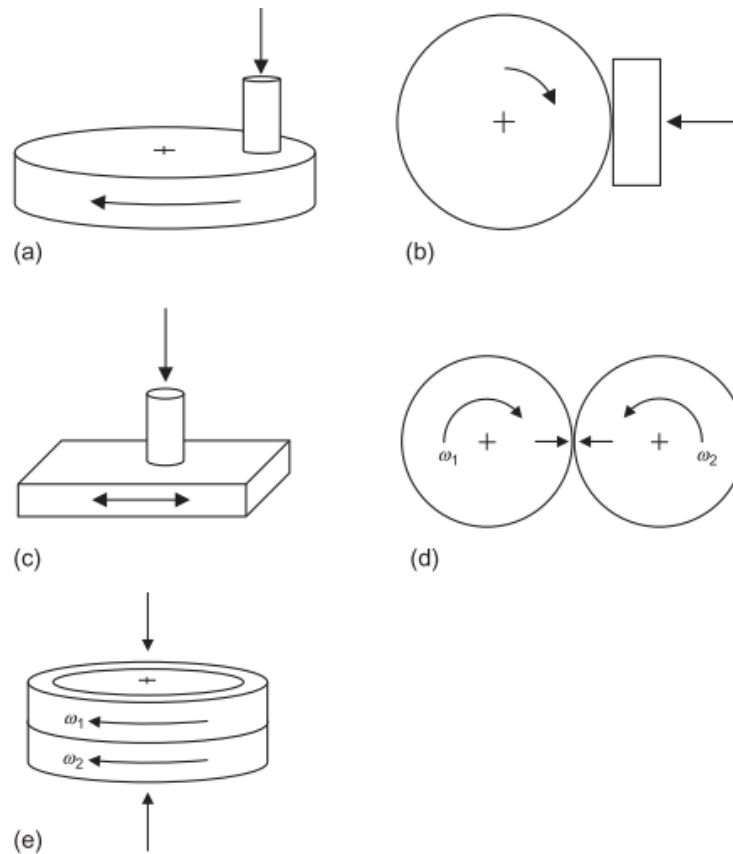


Figura 2.5-Geometrías empleadas en pruebas de desgaste por deslizamiento. (a) pin-sobre-disco; (b) bloque-sobre-anillo; (c) pin-sobre-placa en movimiento recíprocante; (d) dos discos; (e) anillo-sobre-anillo (Hutchings, 2017).

Las geometrías de la Figura 2.5 (e) y (d) con igual velocidad de rotación en ambos discos, no presentan este tipo de contacto, ya que, en el caso de anillo sobre anillo, todos los puntos en las superficies de ambos cuerpos permanecen en contacto durante todo el ensayo.

Por otro lado, se puede describir el tipo de contacto como conforme o no conforme. El contacto conforme se produce inicialmente sobre un área de contacto nominal extendida que se mantiene constante durante el ensayo, como es el caso de los ensayos empleando un pin sobre la cara plana de un disco, o un bloque sobre anillo conformante como se muestran en la Figura 2.6 (a) y (b) respectivamente. El contacto no conforme se origina inicialmente solo en un punto o línea, por ejemplo, en ensayos pin con terminación esférica sobre un disco o un bloque sobre la cara lateral de un anillo o disco como se observa en la Figura 2.6 (c) y (d), respectivamente (Hutchings & Shipway, 2017). En estos casos, el área de contacto entre los elementos va cambiando continuamente con el progreso del ensayo.

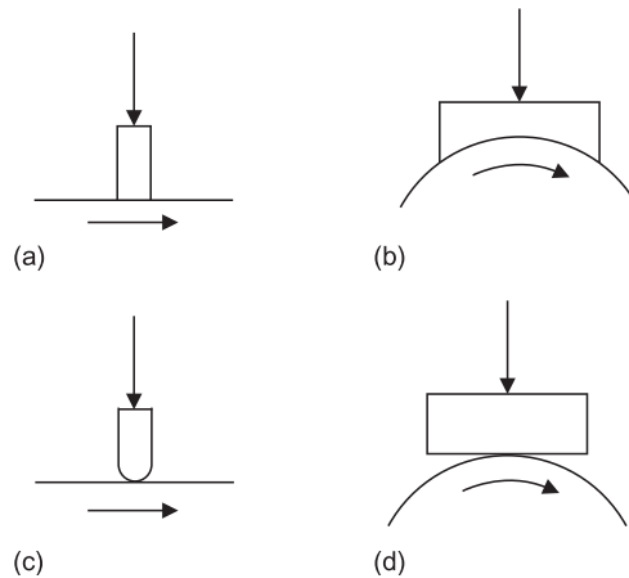


Figura 2.6-Geometrías de (a, b) contactos conforme y (c, d) contactos no conforme (Hutchings, 2017).

2.3.3 Medición del desgaste

El desgaste puede medirse de diferentes formas en función del tipo de ensayo y el nivel de desgaste producido. Generalmente el volumen perdido o desplazado es la medida fundamental, sin embargo, en muchos estudios, se reporta la pérdida de masa. En aplicaciones de ingeniería es más importante determinar los cambios de una dimensión debido a la pérdida de volumen o masa de material ya que esto a menudo resulta en, por ejemplo, un aumento en el juego entre dos piezas. Además de las medidas anteriores para el desgaste, hay una variedad de otras mediciones operativas que se pueden utilizar como nivel de vibración, nivel de ruido, vida útil y apariencia de la superficie (Abdelbary, 2014).

2.3.4 Tipos y mecanismos de desgaste

El desgaste de los materiales puede ocurrir mediante diversos mecanismos, los cuales dependen del tipo y condiciones de ensayo, como así también de las características y propiedades de los materiales empleados en la prueba tribológica.

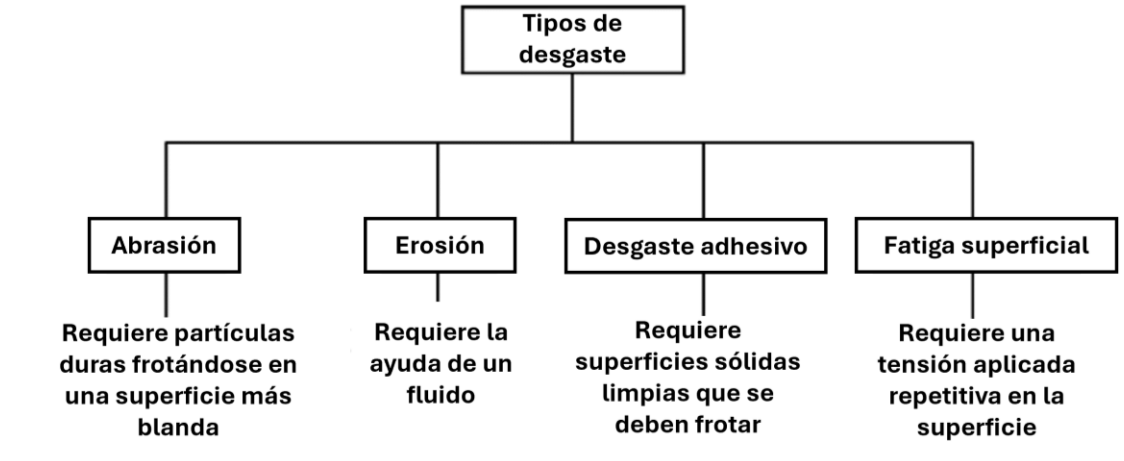


Figura 2.7- Mecanismos de desgaste según Budinski. Adaptado de "Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing. In Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing" (Budinski, 2007).

El desgaste incluye al menos cuatro fenómenos principales, bastante distintos entre sí pero que tienen una sola cosa en común: la eliminación de material sólido de las superficies de frotamiento (Norris et al., 2008). En la Figura 2.7 se presenta una clasificación de los tipos de desgaste. Es importante destacar que existen otras clasificaciones pero los modos de desgaste enumerados son los que la mayoría de los investigadores consideran que difieren realmente en el mecanismo (Budinski, 2007). A continuación, se presentarán de manera detallada los mecanismos mencionados:

El *desgaste adhesivo* se basa en la transferencia de material de una superficie a otra y es causada por la formación y ruptura de uniones adhesivas resultantes del contacto directo entre asperezas de las superficies siguiendo el proceso que se muestra en la Figura 2.8. Este tipo de desgaste se observa en los extremos de los rodillos y en las caras de guía de las bridas, así como en las interfaces entre los ejes y los anillos interiores del rodamiento y entre la carcasa y los anillos exteriores del rodamiento (Hailing, 1991; Jiménez & Bermúdez, 2011).

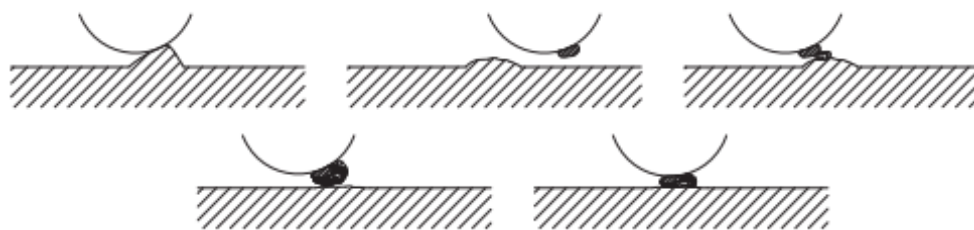


Figura 2.8- Modelo para la adhesión, transferencia de material y deformación plástica de desechos de desgaste (Davim, 2011).

El *desgaste por fatiga* ocurre debido a las variaciones cíclicas de las tensiones del contacto de deslizamiento o rodadura repetido, lo que resulta en fallas por fatiga en la región cercana a la superficie. Durante este tipo de desgaste los materiales están expuestos a ciclos de carga y descarga que pueden inducir la formación de grietas subsuperficiales y superficiales, que finalmente, luego de un determinado número de ciclos denominado crítico, se ocasiona la ruptura de la superficie liberando grandes fragmentos de material que dejan hoyos en la superficie (Norris et al., 2008). Los dientes de engranajes, herramientas de remachado y rodamientos, son algunos ejemplos de aplicaciones donde los materiales suelen sufrir desgaste por fatiga.

La *erosión o desgaste erosivo* es el daño que ocurre cuando el material, ya sea sólido, líquido o gas, incide en la superficie de una pieza y causa daños ya sea por extracción o flujo plástico de las capas superficiales. Generalmente ocurre cuando impactan en una superficie partículas sólidas duras y causan la pérdida de material (Hailing, 1991). La erosión se caracteriza por la deformación plástica de la superficie alrededor de los puntos de impacto en materiales dúctiles, mientras que, el impacto de partículas duras en materiales frágiles produce la propagación de grietas que conducen a la eliminación de material de la superficie. Este tipo de desgaste suele ocurrir en codos de tuberías, bombas, dispositivos ultrasónicos y en equipos usados en perforación de petróleo.

El *desgaste abrasivo* se divide en dos tipos: de dos cuerpos y de tres cuerpos. El primer tipo es causado por las protuberancias duras de una superficie en la otra y ocurre en operaciones mecánicas, como molienda, corte y mecanizado. El segundo tipo es provocado por la presencia de partículas duras que se deslizan entre dos superficies deslizantes. Las partículas pueden ser externas o generadas por otros mecanismos de desgaste y actúan como herramientas de micro corte causando arados que agravan el proceso de desgaste. Un esquema del desgaste abrasivo se presenta en la Figura 2.9, donde es posible notar que se puede producir por las asperezas de una superficie rugosa y dura o debido a partículas duras que se deslizan sobre una superficie más suave y dañan la interfaz por deformación plástica o fractura.

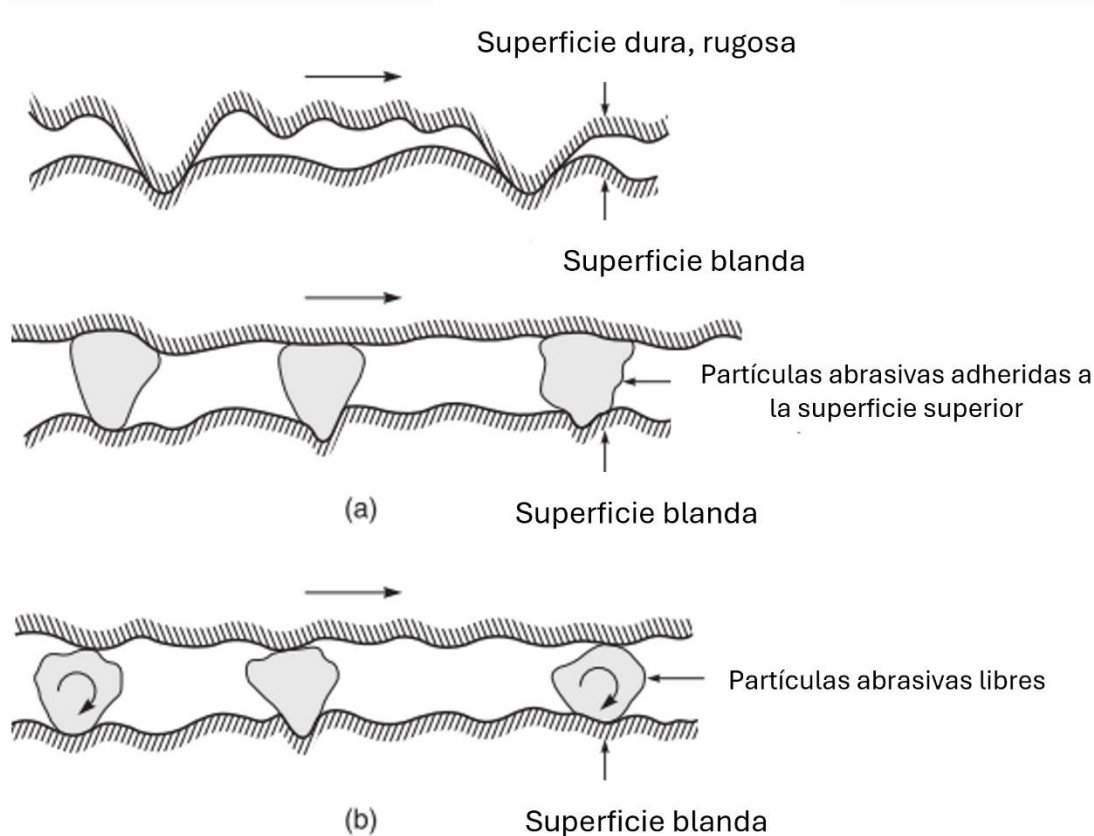


Figura 2.9-Esquemas de (a) una superficie rugosa y dura o una superficie con granos abrasivos que se deslizan sobre una superficie más blanda, y (b) granos abrasivos libres atrapados entre las superficies con al menos una de las superficies más blanda que los granos abrasivos. Adaptado de "An introduction to tribology. In Journal of surgical orthopaedic advances " (Norris et al., 2008).

La abrasión se caracteriza por la formación de ranuras y surcos irregulares visibles en la superficie siguiendo la dirección de deslizamiento (Hailing, 1991; Jiménez & Bermúdez, 2011; Norris et al., 2008). Este tipo de desgaste ocurre principalmente en maquinarias usadas en la agroindustria o la minería. Sin embargo, ha sido observada en partes de maquinarias usadas en el mantenimiento del hogar, como es el buje de una cortadora de pasto. A modo de ejemplo, en la Figura 2.10 se presenta un buje metálico de una cortadora de pasto que sufrió desgaste abrasivo por la acción de partículas. Se observan altos niveles de desgaste en la zona más fina de la pieza tanto en su vista de perfil como de frente. Este desgaste hace que la pieza deba ser cambiada con frecuencia para asegurar el correcto funcionamiento de la cortadora.



Figura 2.10- Buje metálico de cortadora de pasto desgastado por abrasión de tres cuerpos.

2.4 Tribología de polímeros

Los polímeros se utilizan ampliamente en aplicaciones tribológicas como es el caso de engranajes, una gama de rodamientos, jaulas de rodamientos, superficies de rodamientos de prótesis artificiales, materiales para aplicaciones espaciales, incluidos recubrimientos, neumáticos, suelas de zapatos, pastillas de freno para automóviles, sartenes antiadherentes, pavimentos y diversos tipos de superficies para propiedades táctiles (Briscoe & Sinha, 2013). Esto se debe a que combinan adecuadamente alta tolerancia a partículas abrasivas con bajo costo y fácil disponibilidad. Además, a diferencia de los metales, son generalmente insensibles a ambientes corrosivos. Otra de las ventajas es que los polímeros presentan coeficientes de fricción más bajos que los metales y cerámicos, con valores típicamente entre 0,1 y 0,5, ya sea en contacto con el mismo material o en condiciones de deslizamiento contra otros materiales (Hutchings & Shipway, 2017).

Los mecanismos de desgaste típicos de los polímeros se presentan en la Figura 2.11 siendo iguales a los mencionados en la sección 2.3.4. Cuando la contracara en contacto con el polímero es lisa, el polímero se desgasta debido a la adhesión entre las superficies, ya que transfiere material a la superficie de apareamiento más dura y se deforman sus capas superficiales. La tasa de desgaste puede ser pequeña y estable si la película transferida es estable. Para los casos de deslizamiento de polímeros contra superficies rugosas, el mecanismo

abrasivo puede ser dominante, produciéndose altos niveles de deformación plástica en el material. El mecanismo de fatiga es importante en polímeros duros, como muchos polímeros termoestables que se deslizan contra superficies lisas. Este tipo de deformación es principalmente elástica y el desgaste por fatiga resulta en la formación de grietas asociadas predominantemente con la deformación elástica, las cuales pueden propagarse y formar partículas de desgaste (Hutchings & Shipway, 2017; Norris et al., 2008).

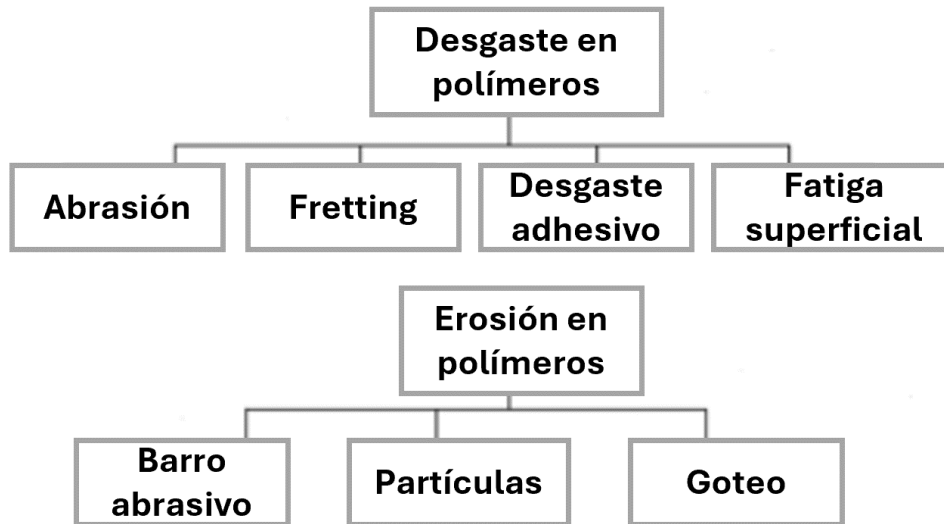


Figura 2.11- Tipos de desgaste en polímeros. Adaptado de “Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing. In Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing.” (Budinski, 2007).

2.4.1 Ensayos tribológicos para polímeros

Los ensayos tribológicos en polímeros se pueden llevar a cabo empleando diferentes configuraciones, algunas de ellas se presentan en la Figura 2.12. Los polímeros pueden ser estudiados en forma de pines empleando ensayos de tipo pin sobre disco o placa (Figura 2.12 a, b y d), también suelen usarse piezas rectangulares o placas y ensayos de tipo bloque sobre bola o disco (Figura 2.12 e y f). En menor medida, se pueden emplear probetas en forma de esferas o discos como se muestra en la Figura 2.12 c y h.

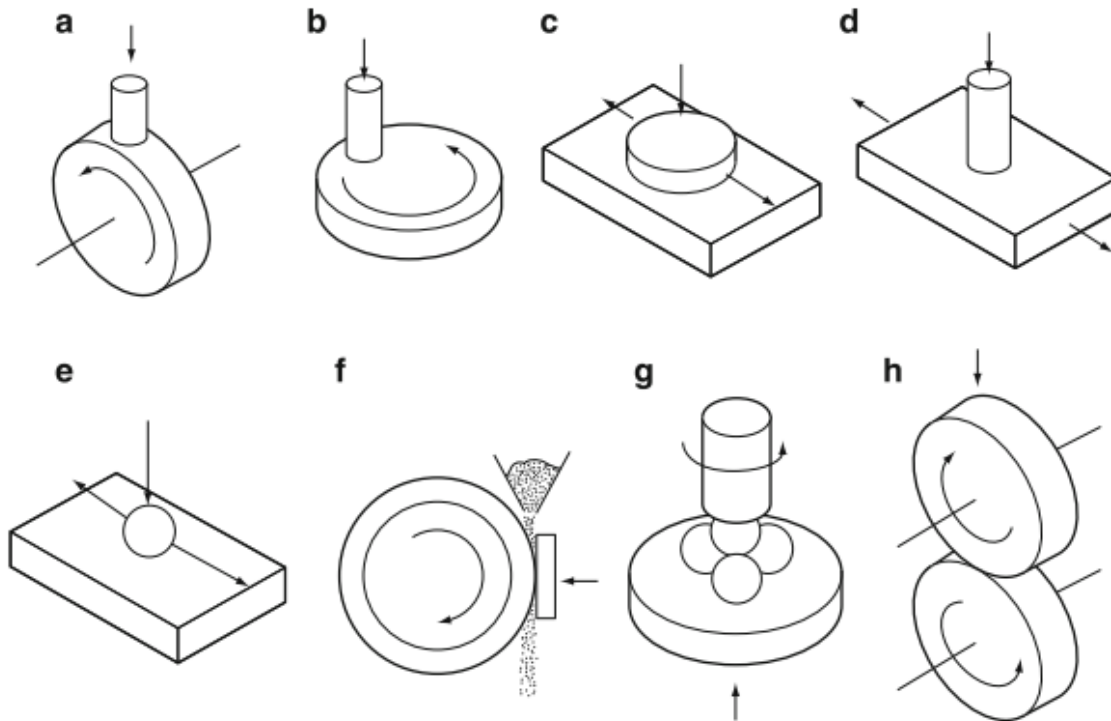


Figura 2.12- Configuraciones para ensayos tribológicos de polímeros. (a) bloque sobre disco, (b) pin sobre disco, (c) superficie plana sobre superficie plana, (e) bola sobre superficie plana, (f) abrasión, (g) cuatro bolas (h) discos gemelos rotando con y sin deslizamiento (Hailing, 1991).

Con el objetivo de investigar la abrasión por tres cuerpos se suelen emplear ensayos como el que se presenta en la Figura 2.12 f, que será explicado en detalle en la sección Abrasión por tres cuerpos en polímeros. Asimismo, ha cobrado especial importancia la evaluación de la resistencia de los polímeros a ser rayados debido al incremento en su uso como recubrimientos, interior de automóviles, o en envases de alimentos. En la Figura 2.13 se presenta una ilustración de un ensayo de rayado, donde es posible notar que el indentador penetra la superficie del polímero por acción de una carga normal aplicada y posteriormente se desplaza horizontalmente hasta obtenerse un rayón de la longitud deseada. En la sección Ensayos de rayado se explicará con más detalles este tipo de ensayo.

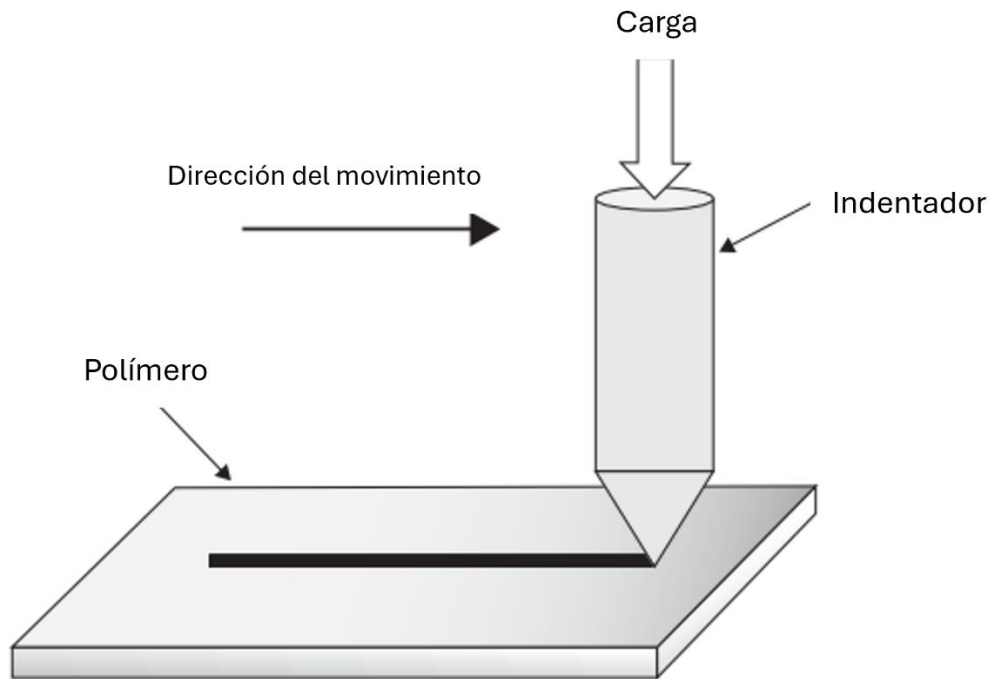


Figura 2.13- Ilustración de un ensayo de rayado. Adaptado de "Wear of polymers and composites polymers" (Abdelbary, 2014).

2.4.1.1 Abrasión por tres cuerpos en polímeros

Los ensayos de abrasión de tres cuerpos se desarrollaron para simular situaciones de desgaste en las que la abrasión causada por partículas es el modo primario de desgaste. En polímeros, se ha sugerido la prueba estandarizada ASTM G65, que propone emplear una rueda de caucho con arena seca, para investigar la influencia de distintos parámetros, como el tamaño y la forma de las partículas abrasivas, sobre este modo de desgaste (Pejakovi et al., 2015; Shipway & Ngao, 2003; Stevenson & Hutchings, 1996). La configuración del ensayo ASTM G65 se presenta en la Figura 2.14 donde es posible notar que las partículas abrasivas se introducen entre el polímero y la rueda de caucho que rota de forma continua a una velocidad fija. El espécimen de polímero se coloca en contacto con la rueda y se aplica la carga usando un brazo en forma de L.

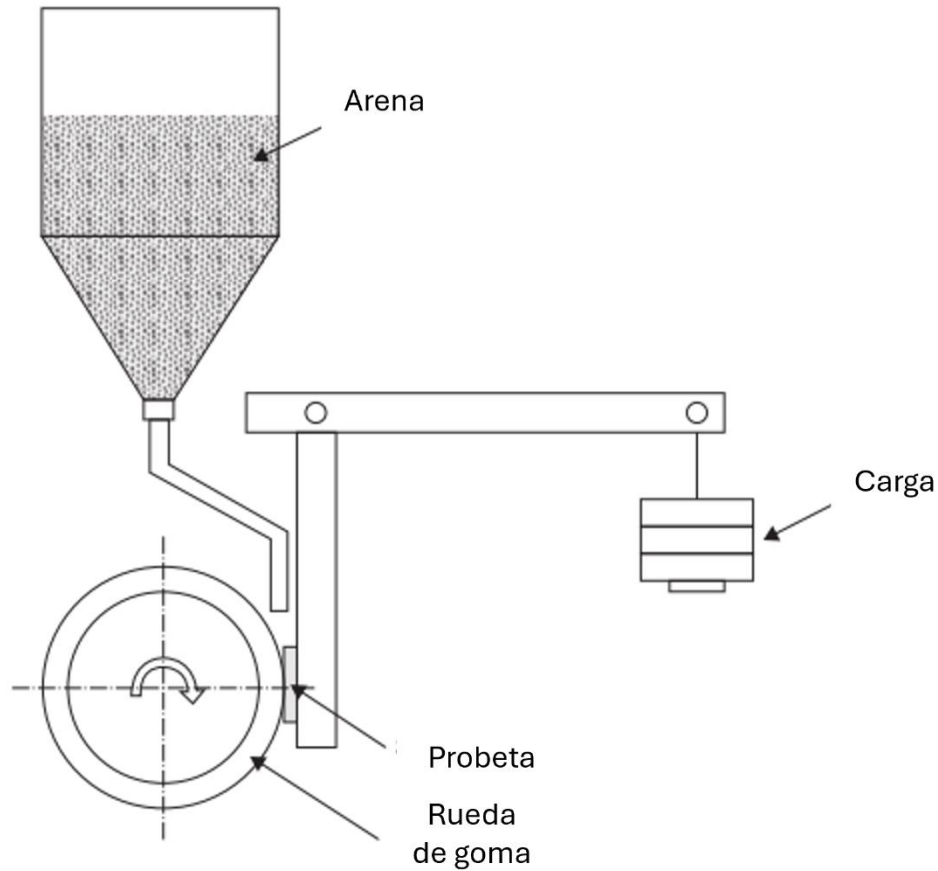


Figura 2.14- Ensayo ASTM G65. Adaptado de "Wear of polymers and composites polymers" (Abdelbary, 2014).

Por otro lado, cuando se desea estudiar el efecto de barras abrasivas, es decir mezclas de un líquido y partículas abrasivas, generalmente se emplea el ensayo ASTM G105 (B 611 con rueda de acero) que se muestra en la Figura 2.15. Este ensayo de abrasión húmeda es similar al mencionado para abrasión seca, pero en este caso se emplea una rueda de acero y una mezcla que contenga agua y partículas de arena de tamaño y composición controlados. El barro se coloca en un recipiente donde se introduce la rueda y el polímero.

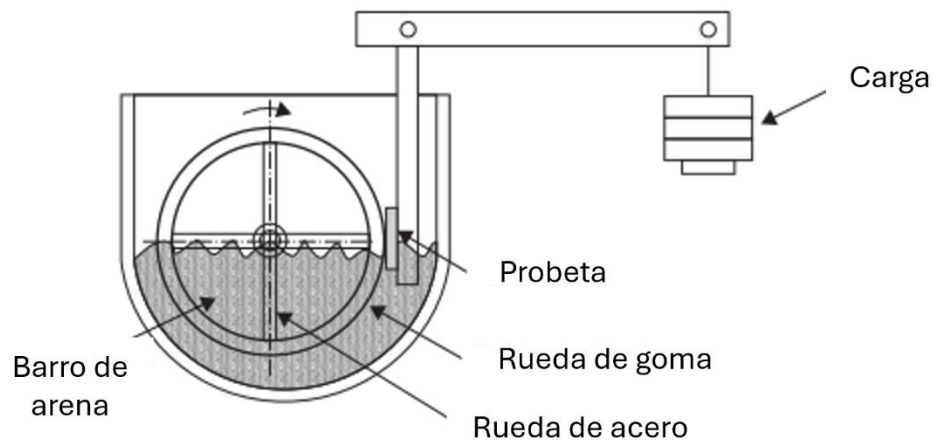


Figura 2.15- Ensayo ASTM G105. Adaptado de "Wear of polymers and composites polymers" (Abdelbary, 2014).

Estos ensayos han sido ampliamente usados para evaluar el comportamiento tribológico de materiales poliméricos sometidos a abrasión de tres cuerpos. Los principales mecanismos de desgaste observados en estos tipos de ensayos pueden variar según el tipo de partícula y el material analizado. En general, las partículas pueden causar la remoción del material por la acción de corte, fractura o fatiga causada por las deformaciones repetidas accionadas por las partículas.

El primer mecanismo ilustrado en la Figura 2.16 a) es el de corte y representa el modelo clásico donde una partícula de arena con bordes afilados o una aspereza dura corta la superficie más suave. El material cortado se elimina como residuo de desgaste. El mecanismo que se muestra en la Figura 2.16 b) es el de fractura y ocurre principalmente en materiales frágiles y, en este caso, los desechos de desgaste son el resultado de la convergencia de grietas. Por último, en materiales dúctiles, el material se deforma repetidamente debido a la acción de arado de las partículas y puede llevar a la fatiga del material (ver Figura 2.16 c).

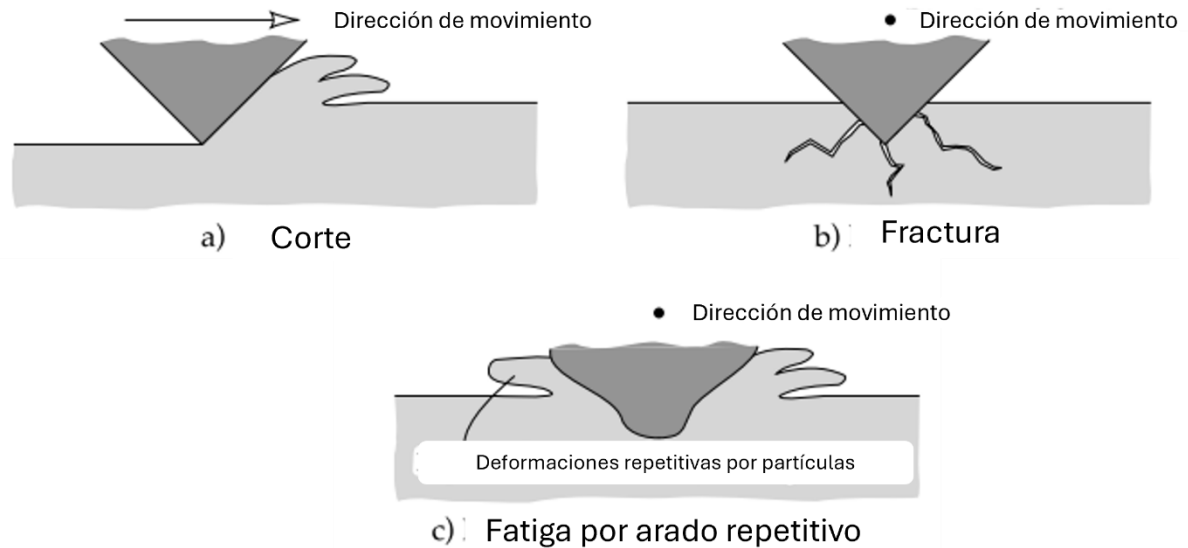


Figura 2.16-Mecanismos que pueden ocurrir durante el desgaste abrasivo. Adaptado de "Abrasive, Erosive and Cavitation Wear. In Engineering Tribology" (Stachowiak & Batchelor, 2014).

Este tipo de ensayo ha sido empleado para investigar la resistencia al desgaste abrasivo y determinar los mecanismos involucrados en el desgaste de distintos tipos de materiales (Budinski & Budinski, 2017; Kumar et al., 2022; Molnar et al., 2018; Nahvi et al., 2009; Pejakovi et al., 2015).

2.4.1.2 Ensayos de rayado en polímeros

La prueba de rayado (en inglés scratch) ASTM G171 (ASTM, 2009) se ha utilizado como método de evaluación de la resistencia al desgaste abrasivo de metales, cerámicos, polímeros y superficies recubiertas, debido a que los ensayos de rayado pueden ser pensados como una forma de abrasión. El principio básico de este ensayo consiste en producir un rasguño en una superficie sólida apoyando un indentador duro y afilado de geometría específica y haciéndolo deslizar a lo largo de una trayectoria específica de una superficie, bajo una fuerza normal constante o variable a velocidad constante (Abdelbary, 2014).

Los mecanismos de desgaste en ensayos de rayado han sido ampliamente estudiados. Briscoe y colaboradores (Briscoe, Evans, et al., 1996; Briscoe, Pelillo, et al., 1996) han creado mapas donde se muestran los tipos de desgaste en función de la carga normal aplicada y el ángulo del cono del indentador. El mapa para polietileno se presenta en la Figura 2.17, donde es posible notar que los mecanismos dominantes son el ironing o planchado, el arado con y sin formación de grietas, la formación de ondas y el corte de los materiales. Otros autores (Bermúdez

et al., 2005; Brostow et al., 2004, 2007; Browning et al., 2008) indican que las ondas que se observan en las superficies de las rayaduras coinciden con aquellas observadas por Schallamach (Schallamach, 1958) en elastómeros.

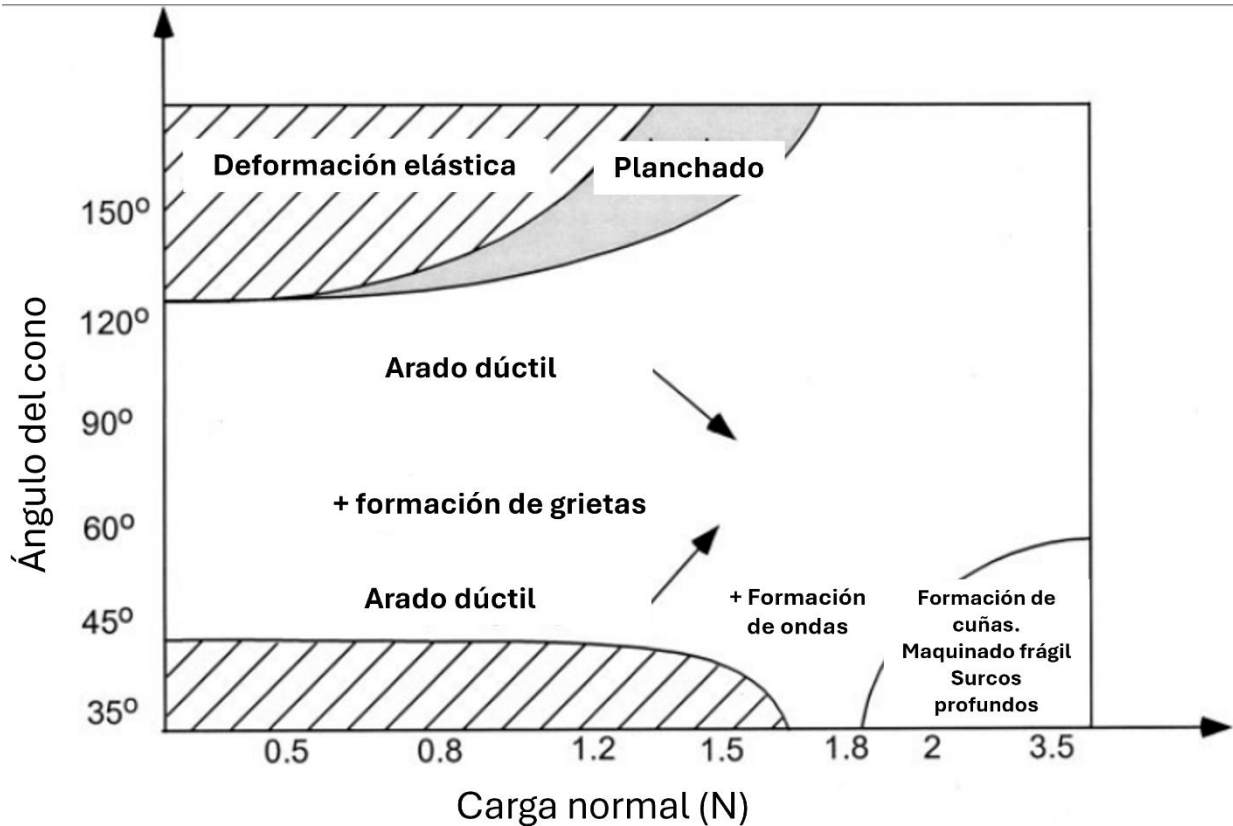


Figura 2.17- Mapa de mecanismos de desgaste en ensayos de rayado para un polietileno de ultra alto peso molecular. Velocidad: 2.6×10^{-6} m/s. Adaptado de "Scratch Resistance and Localised Damage Characteristics of Polymer Surfaces - A Review" (Briscoe & Sinha, 2003).

Los mecanismos mencionados anteriormente son consistentes con los reportados y observados por otros autores (Surampadi et al., 2007; Zhang, 2006). Por ejemplo, Surampadi et al (Surampadi et al., 2007) estudiaron la resistencia al rayado de un PE empleando tres tipos de indentadores, uno con forma de aguja, otro con forma semicircular y otro de tipo Hoffman, los cuales se presentan en la Figura 2.18 junto con sus radios. Los autores observaron la formación de ondas periódicas (ondas de Schallamach) y el ironing o planchado en todas las superficies de desgaste. Cuando se usó un indentador de tipo Hoffman, fue evidente la formación de grietas iniciadas en ambos bordes de la marca de desgaste y extendidas hacia el centro de las crestas, debido a la liberación de tensión del polímero. Los autores atribuyeron la creación de las ondas

parabólicas periódicas al proceso de stick-slip, mientras que las crestas o arrugas son una consecuencia de la relajación de la tensión del material. En la Figura 2.19 se presentan micrografías SEM de la superficie desgastada con el indentador de tipo Hoffman a modo de ejemplo, donde se muestran en detalle las ondas de la superficie, el ironing y las crestas.

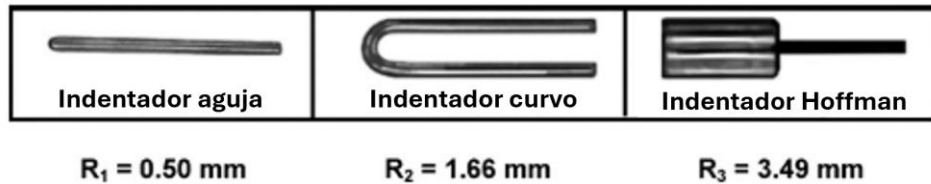


Figura 2.18- Indentadores empleados en el trabajo realizado por Surampadi et al. Adaptado de "The determining role of scratch indenter radius on surface deformation of high density polyethylene and calcium carbonate-reinforced composite" (Surampadi et al., 2007).

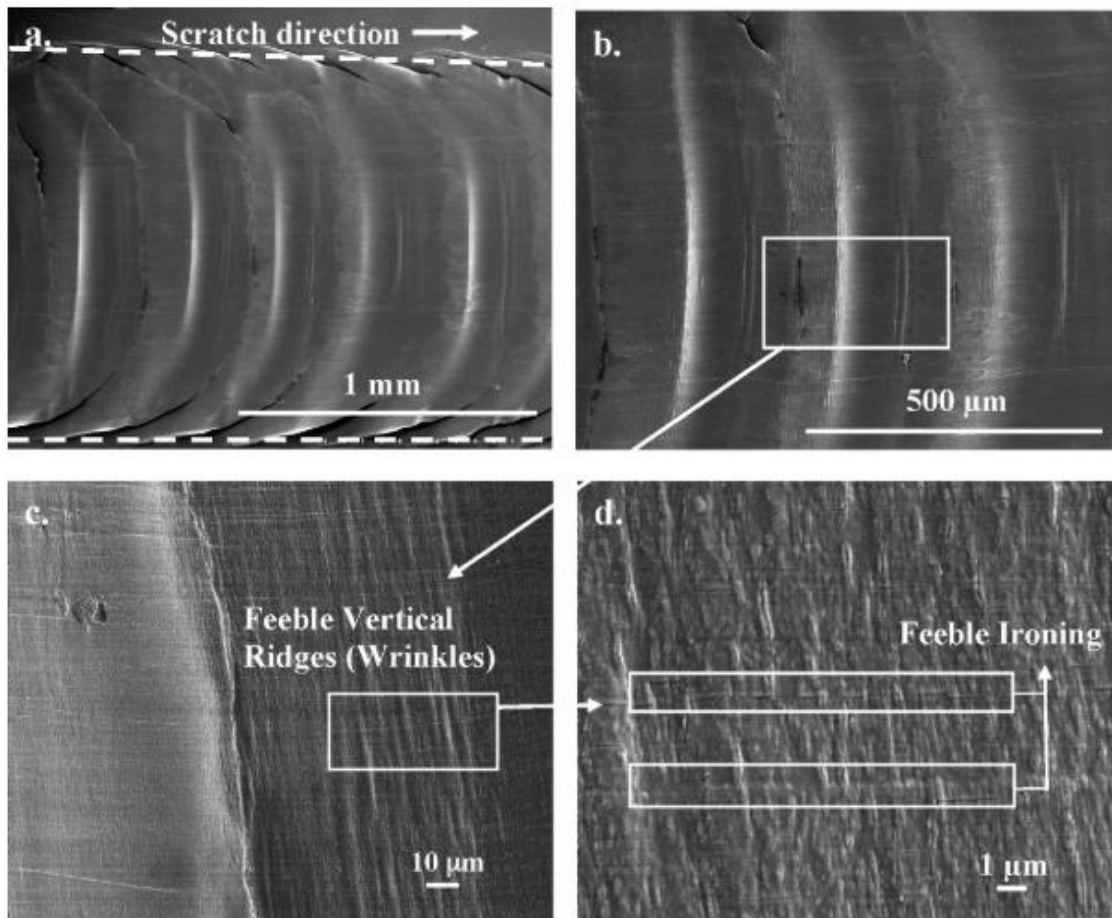


Figura 2.19-Micrografías SEM de la región de deformación de rasguño del polietileno con un indentador de tipo Hoffman (Surampadi et al., 2007).

2.4.2 Factores que afectan la respuesta tribológica de polímeros

La respuesta tribológica de los polímeros está muy influenciada por el entorno, las propiedades mecánicas del material, la temperatura, la velocidad relativa de las superficies que interactúan y la carga normal (Abdelbary, 2014). En esta sección se presentarán los factores relacionados con este trabajo de tesis: Las propiedades de los materiales, la carga o velocidad aplicada y las condiciones medio ambientales.

2.4.2.1 Efecto de las propiedades de los polímeros

Tanto el desgaste como la fricción de los polímeros se encuentra influenciada fuertemente por las propiedades mecánicas, físicas, químicas y térmicas del material. Las propiedades mecánicas, como el módulo elástico, la dureza y la resistencia mecánica influyen sobre las tasas de desgaste de los polímeros en contacto con una superficie metálica. Además, como las propiedades mecánicas dependen de la temperatura ambiente, este parámetro también afecta la resistencia al desgaste. Por ejemplo, un aumento en la temperatura produce una disminución en las propiedades mecánicas lo que resulta en disminución en la resistencia al desgaste.

Las propiedades fisicoquímicas de los polímeros tienen un efecto marcado en el desgaste y la fricción. Por ejemplo, el fenómeno de adhesión está dominado por la composición química y energía interfacial del tribosistema. En condiciones de deslizamiento, estos materiales pueden disminuir su resistencia y deformarse por un aumento de temperatura debido a su baja conductividad térmica. Las propiedades térmicas hacen a los polímeros más adecuados para aplicaciones donde la temperatura es baja o moderada.

Respecto a su relación con las propiedades mecánicas, en la literatura se ha reportado que el desgaste abrasivo de polímeros es inversamente proporcional al producto entre la tensión de rotura (σ_u) y la elongación a la rotura (ϵ_u), denominada correlación Ratner-Lancaster debido a sus autores (Lancaster, 1968). En la Figura 2.20 se presenta el coeficiente de desgaste en función de la relación $1/(\epsilon_u * \sigma_u)$ reportado por Shipway y Ngao (Shipway & Ngao, 2003), quienes comprobaron la validez de la correlación Ratner-Lancaster en distintos polímeros, y además, reportaron que existe una buena correlación entre la dureza y la tasa de desgaste de los polímeros. También se ha reportado que el desgaste abrasivo se puede correlacionar con la tensión de fluencia o la energía a la rotura del material (Giltrow & Lancaster, 1970).

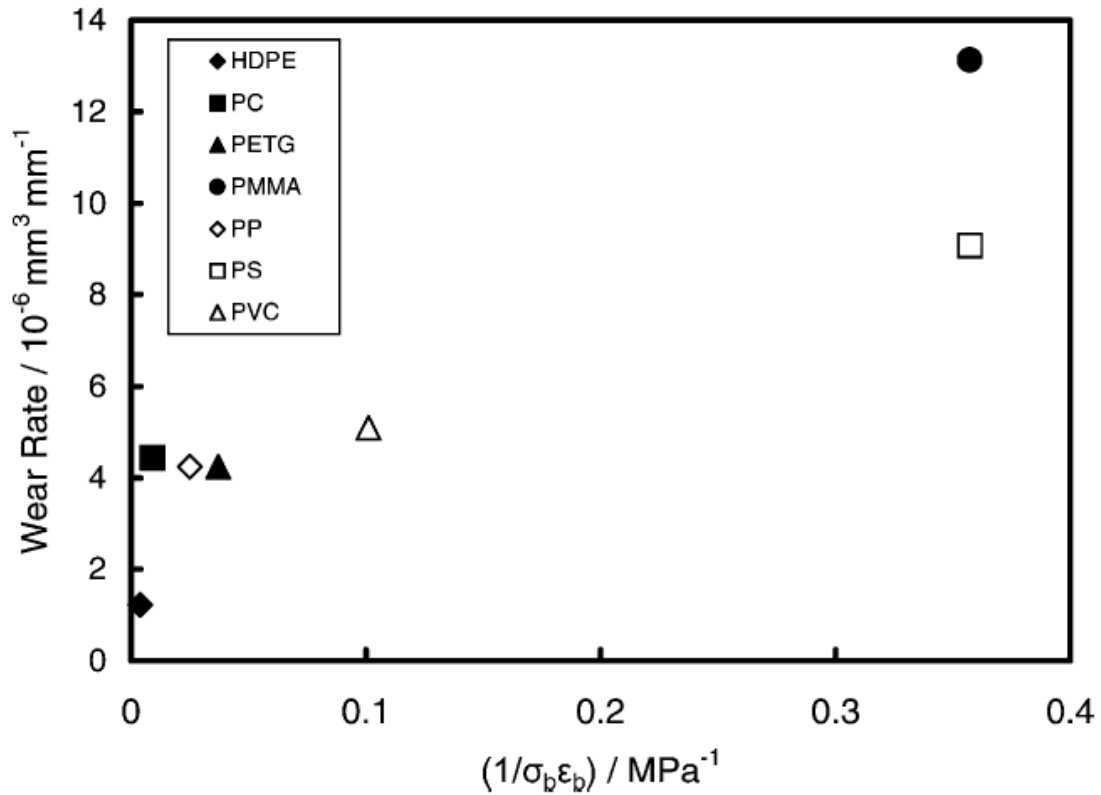


Figura 2.20- Correlación Ratner-Lancaster entre el desgaste y las propiedades mecánicas de distintos polímeros (Shipway & Ngao, 2003).

2.4.2.2 Influencia de la carga aplicada y la velocidad de ensayo

La carga aplicada influye en gran medida en la respuesta tribológica de los polímeros. En la literatura se ha reportado que el CoF (μ) del polietileno disminuye con el aumento de la carga debido a la deformación elástica de las asperezas superficiales cuando la carga aplicada está en el rango entre 0,02 N y 1 N; permanece prácticamente constante para cargas aplicadas en el rango de 2 N a 100 N, y aumenta a mayores valores de carga debido a la deformación plástica de las asperezas de la superficie (Sinha, 2018).

En la Figura 2.21 se presenta la evolución del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para distintos polímeros deslizando sobre acero, incluido un polietileno. Se observa en la figura el rango de carga donde existe una disminución del CoF seguido por un amesetamiento en el valor de esta propiedad (Shooter & Tabor, 1952).

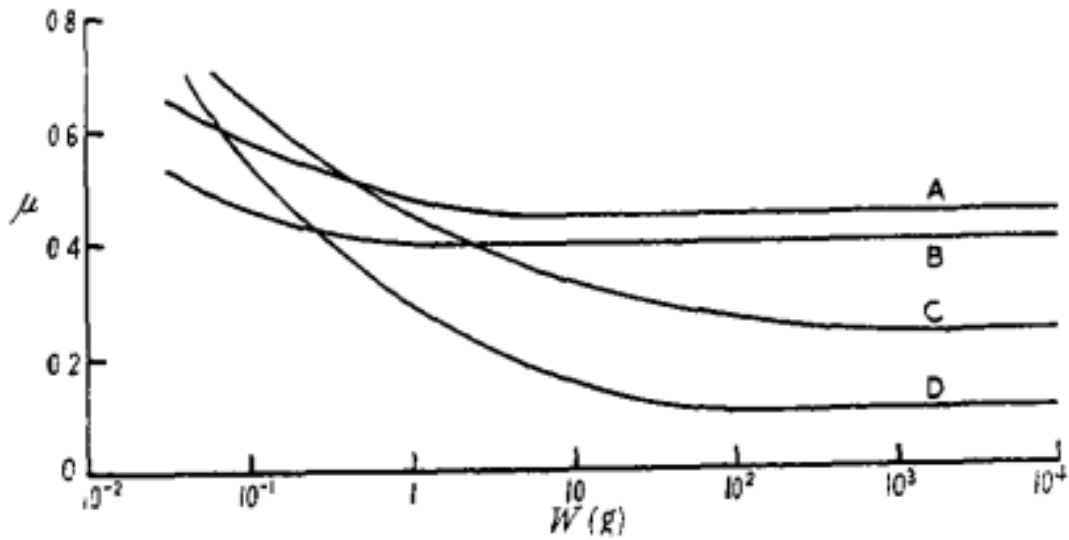


Figura 2.21- Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para A) polimetilmetacrilato, B) policloruro de vinilo, C) polietileno y D) politetrafluoroetileno, deslizando en contacto con acero (Shooter & Tabor, 1952).

En el caso de la resistencia al desgaste, el efecto de la velocidad se traduce generalmente en un aumento en el desgaste de los polímeros ya que se produce un aumento en la temperatura de la superficie, generada en los puntos de contacto de frotamiento. Para polímeros termoplásticos, hay una velocidad de deslizamiento crítica a partir de la cual la tasa de desgaste se reduce ligeramente, causado por la fusión y el ablandamiento térmico de la superficie (Abdelbary, 2014).

En la Figura 2.22 se presenta la tasa de desgaste de un UHMWPE en función de la velocidad de deslizamiento evaluado bajo diferentes cargas aplicadas y ambientes. Se observa que la tasa de desgaste se incrementa abruptamente con el aumento en la velocidad de deslizamiento en ambientes secos. Sin embargo, cuando se evalúa el material en condiciones de lubricación con agua, el agua disipa el calor generado, y produce tasas de desgaste independientes de la velocidad.

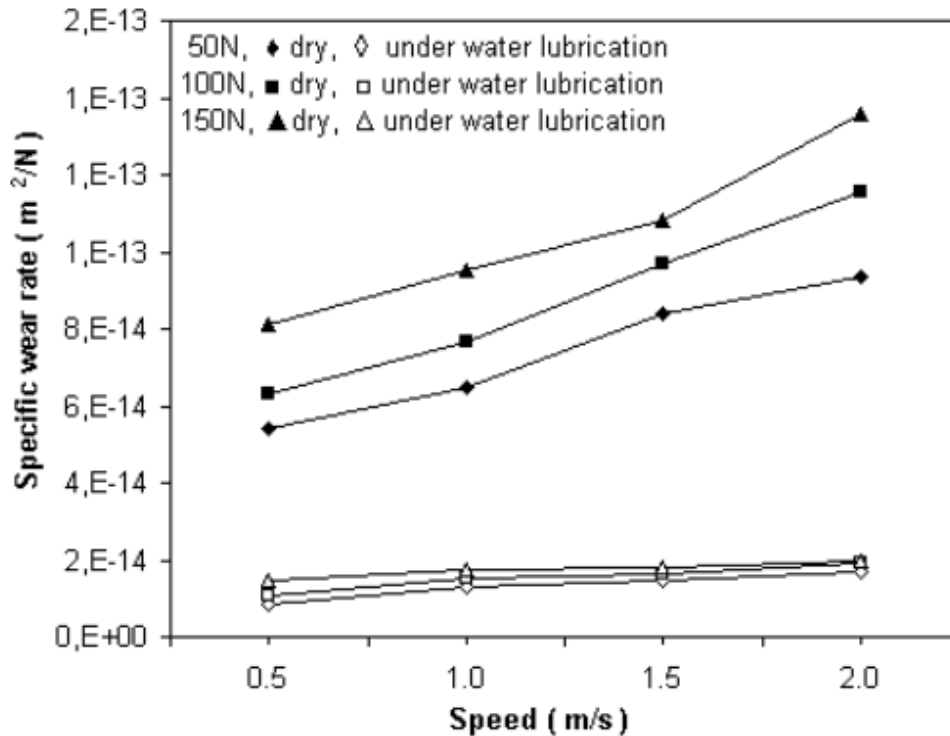


Figura 2.22-Variación de la tasa específica de desgaste con la velocidad de deslizamiento para distintos polímeros en contacto con acero (Kahyaoglu & Unal, 2012).

Debe tenerse en cuenta que tanto la carga, como la velocidad, son parámetros fundamentales al momento de entender el comportamiento tribológico de polímeros. Unal et al (Unal et al., 2004) estudiaron la influencia de ambos parámetros en el desempeño tribológico de un UHMWPE y concluyeron que el CoF se incrementa linealmente con la carga mientras que el desgaste no es afectado. Además, reportaron que la velocidad de deslizamiento produce un incremento en el CoF y la tasa de desgaste. Por otro lado, Da Silva y asociados (Da Silva et al., 1999) investigaron el efecto de variar la carga en ensayos de tipo pin sobre disco, usando pines de PE, y hallaron que el CoF varía de forma proporcional a la carga aplicada.

2.4.2.3 Efecto del medio ambiente

Las condiciones ambientales, como la exposición a la radiación UV, la temperatura o los niveles de humedad, a las cuales están sometidos los polietilenos afectan las propiedades fisicomecánicas y el desempeño tribológico de los mismos.

Gong et al (Gong et al., 2021) investigaron la degradación debido a la exposición solar de un PE y reportaron que la elongación a la rotura, la tensión de fluencia y el grado de cristalinidad disminuyen aproximadamente 7%, 13% y 6% respectivamente cuando el tiempo de exposición

es de 24 meses, mientras que, la concentración de carbonilos y el peso molecular aumentan un 100% y 9%, respectivamente. Resultados similares fueron reportados por otros autores. En el estudio de Koriem y colaboradores (Koriem et al., 2021) se mostró que la elongación a la rotura y la tenacidad de un PE disminuyen 99% mientras que el módulo elástico aumenta un 35% cuando el tiempo de radiación alcanza 900 horas. Respecto a la resistencia a la fluencia, reportaron que el material con envejecimiento falla en forma frágil sin alcanzar la fluencia plástica. Grigoriadou et al (Grigoriadou et al., 2018) también reportaron que la exposición a la radiación UV deteriora drásticamente películas de PE reduciendo severamente la capacidad de deformarse plásticamente, hecho atribuido a la escisión de cadenas macromoleculares y a la formación de grupos carboxilo e hidroxilo/hidroxiperoxido debido a la degradación oxidativa del material.

Varios autores han investigado el efecto de la temperatura en la fricción y desgaste de polímeros. King y Tabor (King & Tabor, 1953) estudiaron el coeficiente de fricción en función de la temperatura de ensayo y hallaron que, para el caso del polietileno, el CoF aumenta con el aumento en la temperatura, hecho que es atribuido al ablandamiento de la superficie. Por otro lado, Lancaster (Lancaster, 1968) observó que el desgaste de un polietileno se incrementa levemente con el aumento de la temperatura hasta que se alcanza la temperatura de ablandamiento del polietileno de alta densidad (88°C), donde la tasa de desgaste aumenta abruptamente. Baena y Peng (Baena & Peng, 2017) estudiaron el comportamiento tribológico de un UHMWPE evaluado a temperaturas entre 20°C y 50°C, y reportaron resultados similares. En la Figura 2.23 y Figura 2.24 se presentan los resultados del CoF y la tasa de desgaste, respectivamente, de un UHMWPE en función de las distintas temperaturas de ensayo obtenidos por Baena y Peng. Se observa que tanto el CoF, como la tasa de desgaste, aumentan con el incremento en la temperatura de ensayo, comportamiento atribuido a la disminución en la dureza de los materiales.

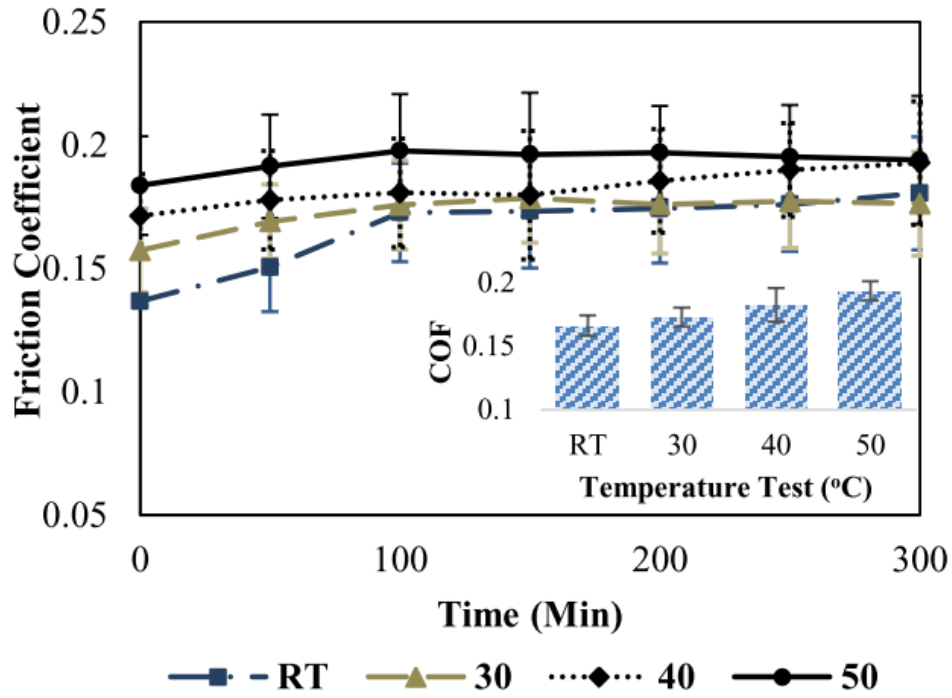


Figura 2.23-Variación del coeficiente de fricción de un UHMWPE en función del tiempo para distintas temperaturas de ensayo (Baena & Peng, 2017).

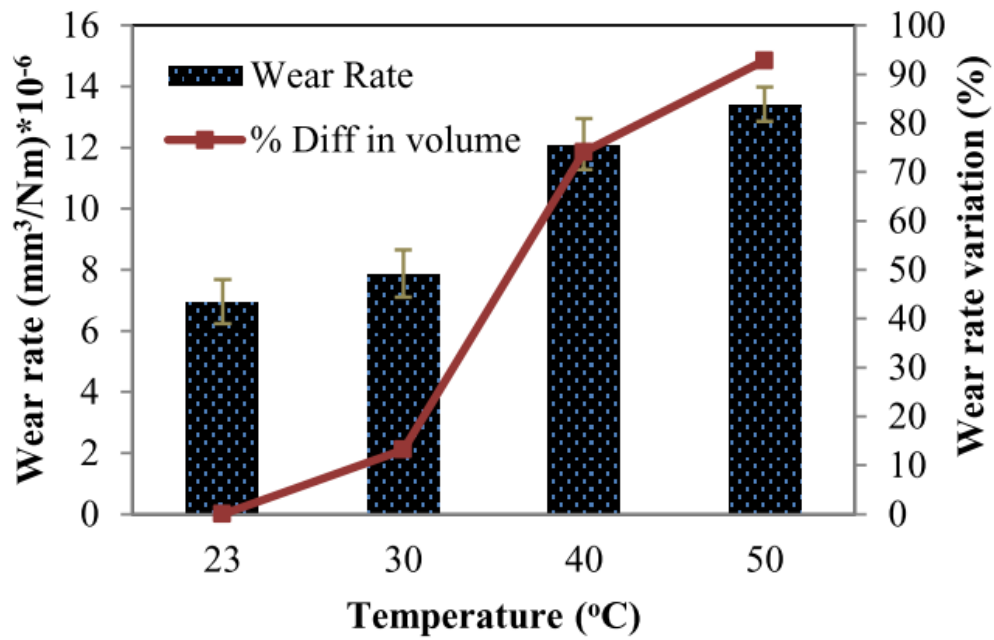


Figura 2.24- Tasa de desgaste y porcentaje de variación de la tasa de desgaste de un UHMWPE en función de la temperatura (Baena & Peng, 2017).

La respuesta tribológica de polímeros también puede ser afectada por el contenido de humedad del ambiente. En la Figura 2.25 se presenta la variación del coeficiente de fricción y la humedad durante el transcurso del ensayo reportado por Da Silva et al (Da Silva et al., 1999), se observa que el CoF resultante del contacto entre un PE y un acero varía siguiendo los cambios en los niveles de humedad.

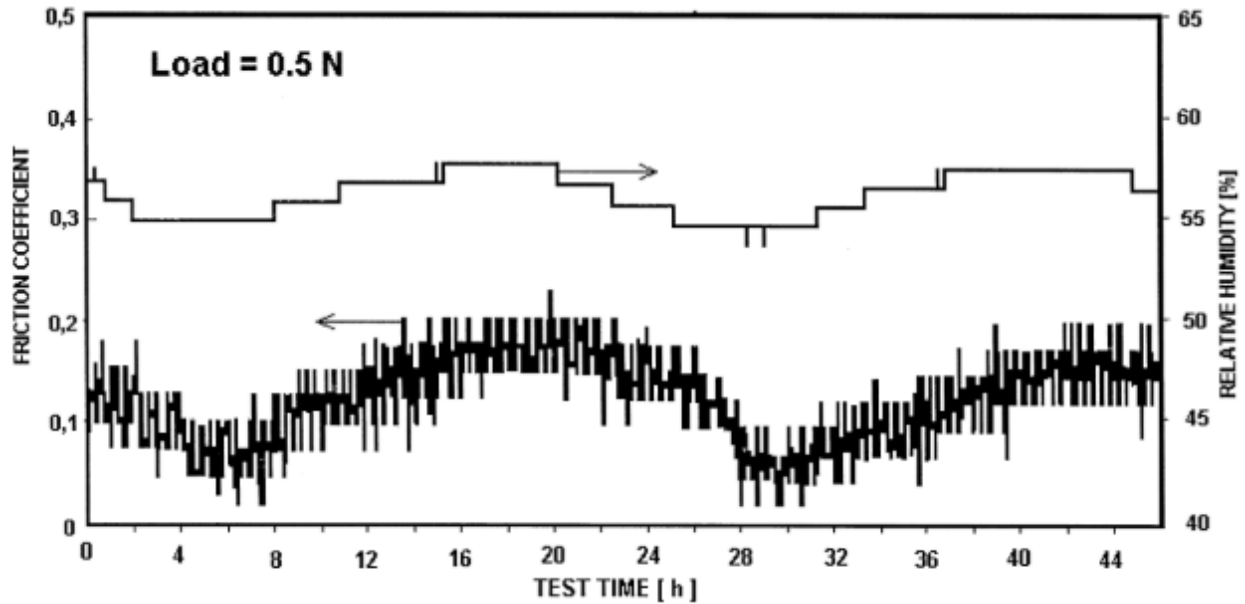


Figura 2.25- Variación del coeficiente de fricción y el contenido de humedad a lo largo del tiempo de ensayo (Da Silva et al., 1999).

McNicol et al (McNicol et al., 1995) encontraron que cuando el polietileno se evalúa en un ambiente con humedad media presenta una tasa de desgaste de $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{Nm})^{-1}$, sin embargo, un incremento en humedad hasta casi la saturación o una disminución, produce un aumento en la tasa de desgaste de 280% y 107%, respectivamente. Los autores reportan que la apariencia y la estructura de la película transferida por el polímero sobre el acero es alterada por la humedad ambiente. En los ensayos a baja humedad, el acero se cubre completamente con una película de polímero, mientras que, cuando la humedad es cercana a la saturación, se observan parches irregulares de polímero transferido extendidos en la dirección de deslizamiento.

2.5 Referencias

- Abdelbary, A. (2014). Wear of polymers and composites polymers. In *Elsevier* (Issue 1). <https://doi.org/10.1533/9781782421788.1>
- Ahmad, H., & Rodrigue, D. (2022). Crosslinked polyethylene: A review on the crosslinking techniques, manufacturing methods, applications, and recycling. *Polymer Engineering and Science*, 62(8), 2376–2401. <https://doi.org/10.1002/pen.26049>
- Ahmad, H., Rostami-Tapeh-Esmaeil, E., & Rodrigue, D. (2023). The effect of chemical crosslinking on the properties of Rotomolded high density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, June, 1–15. <https://doi.org/10.1002/app.54744>
- ASTM. (2009). ASTM G 171 - Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus 1. *Annual Book of ASTM Standards*, 03(Reapproved 2009), 1–7. <https://doi.org/10.1520/G0171-03R09E02.2>
- ASTM (2021). ASTM G65-91 - Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. *Annual Book of ASTM Standards 03.02*, 247–259.
- Baena, J. C., & Peng, Z. (2017). Mechanical and tribological performance of UHMWPE influenced by temperature change. *Polymer Testing*, 62, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.017>
- Becerra, A. F. C., & D'Almeida, J. R. M. (2017). UV effects on the tensile and creep behaviour of HDPE. *Polymers and Polymer Composites*, 25(5), 327–332. <https://doi.org/10.1177/096739111702500502>
- Bermúdez, M. D., Brostow, W., Carrión-Vilches, F. J., Cervantes, J. J., Damarla, G., & Perez, J. M. (2005). Scratch velocity and wear resistance. *E-Polymers*, 003, 1–10. <https://doi.org/10.1515/epoly.2005.5.1.22>
- Briscoe, B. J., Evans, P. D., Pelillo, E., & Sinha, S. K. (1996). Scratching maps for polymers. *Wear*, 200(1–2), 137–147. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07314-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07314-0)
- Briscoe, B. J., Pelillo, E., & Sinha, S. K. (1996). Scratch Hardness and Deformation Maps for Polycarbonate and Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 36(24), 2996–3005.
- Briscoe, B. J., & Sinha, S. K. (2003). Scratch Resistance and Localised Damage Characteristics of Polymer Surfaces - A Review. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 34(10–11), 989–1002. <https://doi.org/10.1002/mawe.200300687>

Briscoe, B. J., & Sinha, S. K. (2013). *Tribology of Polymeric Nanocomposites*. Elsevier B.V. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59455-6.00001-5>

Brostow, W., Chonkaew, W., Rapoport, L., Soifer, Y., Verdyan, A., & Soifer, Y. (2007). Grooves in scratch testing. *Journal of Materials Research*, 22(9), 2483–2487. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0307>

Brostow, W., Deborde, J.-L., Jaklewicz, M., & Olszynski, P. (2004). Tribology with emphasis on polymers: friction, scratch and wear resistance. *North*, 25(0), 119–132.

Browning, R. L., Jiang, H., & Sue, H. J. (2008). Scratch behavior of polymeric materials. In *Tribology and Interface Engineering Series* (Vol. 55). Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/S1572-3364\(08\)55015-4](https://doi.org/10.1016/S1572-3364(08)55015-4)

Budinski, K. G. (2007). Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing. In *Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing*. <https://doi.org/10.1520/mnl56-eb>

Budinski, K. G., & Budinski, S. T. (2017). On replacing three-body abrasion testing with two-body abrasion testing. *Wear*, 376–377, 1859–1865. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.001>

Carrasco, F., Pagès, P., Pascual, S., & Colom, X. (2001). Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation. *European Polymer Journal*, 37(7), 1457–1464. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00251-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00251-2)

Da Silva, C. H., Tanaka, D. K., & Sinatora, A. (1999). The effect of load and relative humidity on friction coefficient between high density polyethylene on galvanized steel - Preliminary results. *Wear*, 225–229(I), 339–342. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00365-2)

Davim, J. P. (2011). *Tribology for Engineers: A practical guide* (J. P. Davim (Ed.)). Woodhead Publishing Limited.

Fairbrother, A., Hsueh, H. C., Kim, J. H., Jacobs, D., Perry, L., Goodwin, D., White, C., Watson, S., & Sung, L. P. (2019). Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 165, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002>

Fried, J. R. (2014). Polymer Science & Technology. In *Prentice Hall*.

Fry, B. B. (1999). Working with Polyethylene. In *Speaking of Plastics Manufacturing*.

Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S.

(2013). Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2383–2390. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>

Giltrow, J. P., & Lancaster, J. K. (1970). The role of the counterface in the friction and wear of carbon fibre reinforced thermosetting resins. *Wear*, 16, 359–374.

Gong, Y., Wang, S. H., Zhang, Z. Y., Yang, X. L., Yang, Z. G., & Yang, H. G. (2021). Degradation of sunlight exposure on the high-density polyethylene (HDPE) pipes for transportation of natural gases. *Polymer Degradation and Stability*, 194, 109752. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109752>

Greek, A., & War, S. W. (2018). *Introduction to Plastics Engineering* (pp. 1–16). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00001-0>

Grigoriadou, I., Paraskevopoulos, K. M., Chrissafis, K., Pavlidou, E., Stamkopoulos, T. G., & Bikiaris, D. (2011). Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. *Polymer Degradation and Stability*, 96(1), 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.001>

Grigoriadou, I., Pavlidou, E., Paraskevopoulos, K. M., Terzopoulou, Z., & Bikiaris, D. N. (2018). Comparative study of the photochemical stability of HDPE/Ag composites. *Polymer Degradation and Stability*, 153, 23–36. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.016>

Gul, R. M. (2008). 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. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(6), 2427–2435. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3368-7>

Gulmine, J. V., & Akcelrud, L. (2004). Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(1), 222–230. <https://doi.org/10.1002/app.20863>

Gulmine, J. V., & Akcelrud, L. (2006). Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European Polymer Journal*, 42(3), 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.006>

Hailing, J. (1991). Encyclopedia of tribology. In *Wear* (Vol. 150, Issues 1–2). [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90333-p](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90333-p)

Horkay, F., & McKenna, G. B. (2007). Polymer Networks and Gels. *Physical Properties of*

Polymers Handbook, 497–523. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_29

Hutchings, I. (2017). Tribology: friction and wear of engineering materials. In *Materials & Design* (Vol. 13, Issue 2). [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90241-9](https://doi.org/10.1016/0261-3069(92)90241-9)

Hutchings, I., & Shipway, P. (2017). Sliding wear. In *Tribology* (2nd ed., pp. 107–164). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100910-9.00005-2>

Jassim, K. A., Jassim, W. H., & Mahdi, S. H. (2017). The effect of sunlight on medium density polyethylene Water pipes. *Energy Procedia*, 119, 650–655. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.091>

Jia, Y., Zhang, H., & Zhang, J. (2022). The effect of peroxide cross-linking on the thermal conductivity and crystallinity of low-density polyethylene. *Materials Today Communications*, 31(May), 103735. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103735>

Jiménez, A. E., & Bermúdez, M. D. (2011). Friction and wear. In *Tribology for Engineers: A practical guide* (pp. 33–63). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.2324/gomu.72.186>

Kahyaoglu, O. K., & Unal, H. (2012). Friction and wear behaviours of medical grade UHMWPE at dry and lubricated conditions. *International Journal of Physical Sciences*, 7(16), 2478–2485. <https://doi.org/10.5897/ijps12.010>

Kampouris, E. M., & Andreopoulos, A. G. (1989). The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties. *European Polymer Journal*, 25(3), 321–324. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(89\)90240-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(89)90240-1)

Khonakdar, H. A., Morshedean, J., Wagenknecht, U., & Jafari, S. H. (2003). An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, 44(15), 4301–4309. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00363-X)

King, R. F., & Tabor, D. (1953). The Effect of Temperature on the Mechanical Properties and the Friction of Plastics. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 66, 728–736.

Klaffke, D. (2000). Fundamentals of tribotesting. *TriboTest*, 6(4), 373–385. <https://doi.org/10.1002/tt.3020060406>

Koriem, A., Ollick, A. M., & Elhadary, M. (2021). The effect of artificial weathering and hardening on mechanical properties of HDPE with and without UV stabilizers. *Alexandria Engineering Journal*, 60(4), 4167–4175. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.03.024>

Kumar, S., Mahadevaswamy, L., Hemaraju, H. R., & Varadarajan, Y. S. (2022). Experimental investigation of three-body abrasive wear behavior of rice husk filled polylactic acid (PLA) composites. *Materials Today: Proceedings*, 52, 599–603. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.037>

Lancaster, J. K. (1968). Relationships Between the Wear of Polymers and their Mechanical Properties. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Conference Proceedings*, 183(16), 98–106.

Lazár, M., Rado, R., & Rychlý, J. (1990). Crosslinking of Polyolefins. *Advances in Polymer Science*, 95, 148–197. https://doi.org/10.1007/3-540-52159-3_8

Li, H., Li, J., Ma, Y., Yan, Q., & Ouyang, B. (2018). The role of thermo-oxidative aging at different temperatures on the crystal structure of crosslinked polyethylene. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(5), 3696–3703. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8301-8>

Liu, S. Q., Gong, W. G., & Zheng, B. C. (2014). The effect of peroxide cross-linking on the properties of low-density polyethylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 53(1), 67–77. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.789360>

Lungulescu, E. M., & Zaharescu, T. (2016). Stabilization of polymers against photodegradation. *Advanced Structured Materials*, 26, 165–192. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25196-7_6

Maldonado Álvarez, S. (2023). *Polietileno: un panorama sobre sus propiedades, aplicaciones y futuro*. Plastico.Com. <https://www.plastico.com/es/noticias/polietileno-un-panorama-sobre-sus-propiedades-aplicaciones-y-futuro>

Malpass, D. B. (2010). *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes*. Wiley.

McNicol, A., Dowson, D., & Davies, M. (1995). The effect of humidity and electrical fields upon the wear of high density polyethylene and polytetrafluoroethylene. *Wear*, 181–183(PART 2), 603–612. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)90176-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)90176-0)

Molinari, E. C., Failla, M. D., & Tuckart, W. R. (2016). The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear of High-Density Polyethylene. *Tribology Letters*, 64(2). <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0763-y>

Molnar, W., Nevosad, A., Rojacz, H., Adam, K., Henze, H. J., Ripoll, M. R., & Badisch, E. (2018). Two and three-body abrasion resistance of rubbers at elevated temperatures. *Wear*, 414–

415(August), 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.08.015>

Nahvi, S. M., Shipway, P. H., & McCartney, D. G. (2009). Particle motion and modes of wear in the dry sand-rubber wheel abrasion test. *Wear*, 267(11), 2083–2091. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.08.013>

Nayak, C., S., A., Kundu, B., Singh, S., Sivakumar, S., Balla, V. K., & Balani, K. (2021). Radiation-induced effects on micro-scratch of ultra high molecular weight polyethylene biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 2277–2293. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.040>

Norris, J. A., Stabile, K. J., & Jinnah, R. H. (2008). An introduction to tribology. In *Journal of surgical orthopaedic advances* (Vol. 17, Issue 1).

Ovali, S., & Sancak, E. (2022). Investigating the effect of the aging process on LDPE composites with UV protective additives. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(11), 1921–1939. <https://doi.org/10.1177/0892705720941908>

Pejakovi, V., Jisa, R., & Franek, F. (2015). Abrasion Resistance of Selected Commercially Available Polymer Materials. *Finnish Journal of Tribology*, 1(July), 21–27.

ProcedenceResearch. (2023). *Polymers Market-- Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023-2032*. <https://www.Precedenceresearch.com/>.

Real, L. E. P. (2023). Weathering of Polymers and Plastic Materials. In *Weathering of Polymers and Plastic Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-33285-2>

Ronca, S. (2017). Polyethylene. In *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition* (Issue 1930). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>

Rosato, D., Rosato, D., & Rosato, M. (2004). Plastic property. In *Plastic Product Material and Process Selection Handbook* (pp. 40–129).

Rymuza, Z. (2007). Tribology of polymers. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 7(4), 177–184. [https://doi.org/10.1016/S1644-9665\(12\)60235-0](https://doi.org/10.1016/S1644-9665(12)60235-0)

Sahu, A. K., Sudhakar, K., & Sarviya, R. M. (2019). Influence of U.V light on the thermal properties of HDPE/Carbon black composites. *Case Studies in Thermal Engineering*, 15(June), 100534. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100534>

Schallamach, A. (1958). Friction and abrasion of rubber. *Wear*, 1(5), 384–417.

[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(58\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(58)90113-3)

Searle, N. D., Matthew Mcgreer, & Zielnik, A. (2010). Weathering of polymeric materials. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (pp. 1–38).

Shipway, P. H., & Ngao, N. K. (2003). Microscale abrasive wear of polymeric materials. *Wear*, 255(1–6), 742–750. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00106-6)

Shooter, K. V., & Tabor, D. (1952). The Frictional Properties of Plastics. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 65(9), 661–671.

Sinha, S. K. (2018). *Handbook of polymer tribology*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Sinha, S. K., & Briscoe, B. J. (2006). Surface Mechanical Damage and Wear of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1–26. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst550>

Stachowiak, G. W., & Batchelor, A. W. (2014). Abrasive, Erosive and Cavitation Wear. In *Engineering Tribology (Fourth edition)* (pp. 525–576). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397047-3.00011-4>

Stevenson, A. N. J., & Hutchings, I. M. (1996). Development of the dry sand/rubber wheel abrasion test. *Wear*, 195(1–2), 232–240. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(96\)06965-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(96)06965-7)

Surampadi, N. L., Pesacreta, T. C., & Misra, R. D. K. (2007). The determining role of scratch indenter radius on surface deformation of high density polyethylene and calcium carbonate-reinforced composite. *Materials Science and Engineering A*, 456(1–2), 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.134>

Unal, H., Sen, U., & Mimaroglu, A. (2004). Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface. *Tribology International*, 37(9), 727–732. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.03.002>

Vasile, C. (2000). *Handbook of polyolefins* (Second edi). Marcel Dekker, Inc.

Vasile, C., & Pascu, M. (2005). *Practical Guide to Polyethylene*. Rapra Technology Limited.

Zhang, S. L. L. (2006). Friction, damage and stick-slip in the scratching of polymers. In *Scratching of materials and applications* (Vol. 51, pp. 56–84). Elsevier Masson SAS. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(06\)80039-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(06)80039-8)

Capítulo 3

Materiales y métodos



3 Materiales y métodos

En este capítulo se describe el material base empleado junto con el procedimiento de modificación química. Además, se presentan las técnicas de estudio y caracterización llevadas a cabo en los distintos materiales con el fin de conocer su estructura y comportamiento tribológico.

3.1 Materiales

3.1.1 Polietileno de alta densidad

En el presente trabajo se usó un polietileno de alta densidad (PE), tal como sale del reactor sin aditivos, provisto por la compañía Dow Chemical S.A., con un índice de fluencia de 0,38 g/10 min a 190°C/5,0 kg. El polímero fue utilizado como se obtiene del proceso de polimerización con forma de polvo de pequeñas partículas, como se puede observar en la Figura 3.1, y sin aditivos agregados.



Figura 3.1- Partículas de PE.

3.1.2 Agente protector contra la radiación ultravioleta

Algunas muestras de polímeros se las aditivó con negro de humo (CB) con el propósito de estudiar el efecto del aditivo en el desempeño tribológico de materiales expuestos a radiación ultravioleta (UV). El CB usado tiene el nombre comercial PRINTEX[®] 60 POWDER provisto por

Full Black S.R.L. La concentración de CB fue de 1% p/p. Las partículas de CB poseen tamaños inferiores a 50 nm. Esta determinación fue efectuada mediante microscopía electrónica de transmisión y una fotografía de estas partículas es presentada en la Figura 3.2.

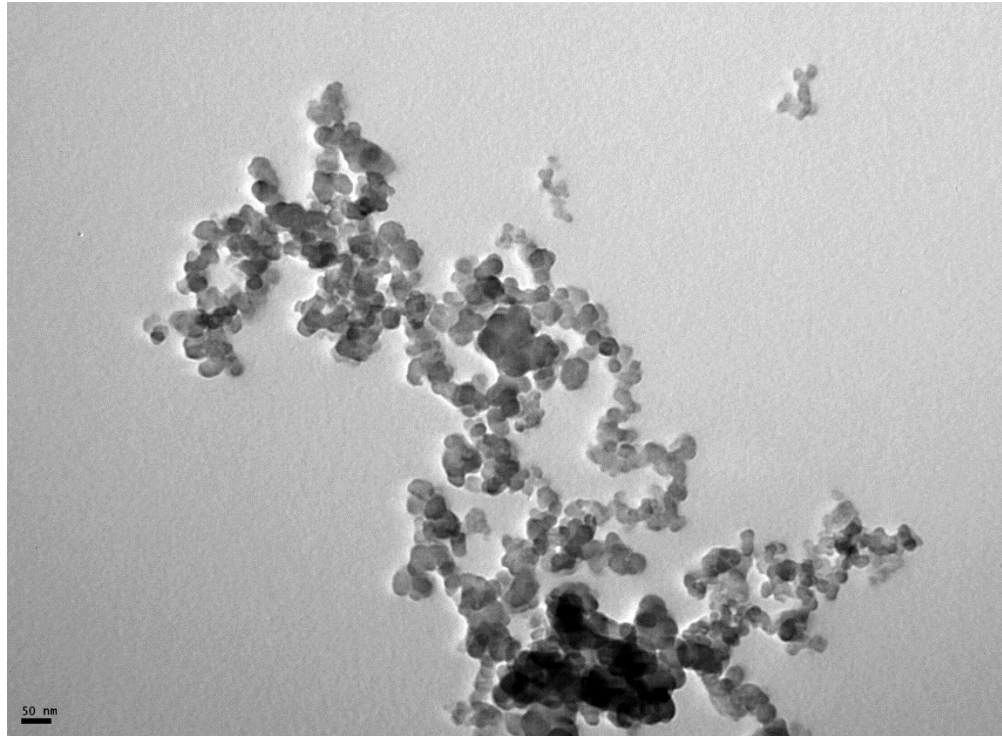


Figura 3.2- Partículas de negro de humo utilizadas como carga obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

3.2 Método de entrecruzamiento químico

El PE fue entrecruzado químicamente empleando diferentes concentraciones de Luperox 101[®] 2,5-dimetil-2,5-diterbutilperoxihexano (DBPH), provisto por Sigma Aldrich Argentina. En la Figura 3.3 se presenta la estructura química en 2D del Luperox 101[®]. Las concentraciones estudiadas fueron 1% p/p, 1,5% p/p y 2,5% p/p de peróxido con el fin de obtener materiales con distintos niveles de entrecruzamiento.

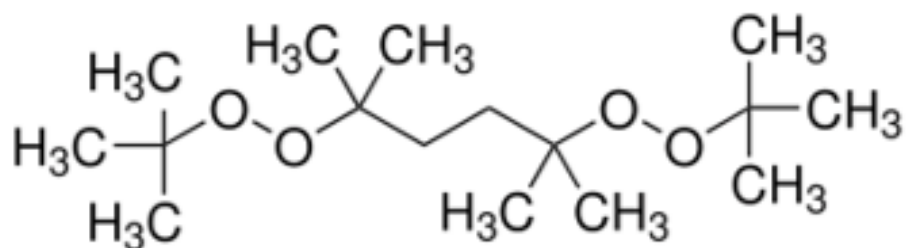


Figura 3.3- Estructura química del Luperox 101® (National Center for Biotechnology Information, 2023).

3.3 Procesamiento

Con el fin de lograr el entrecruzamiento, se colocaron 40 g de PE en polvo en un vaso de precipitado para ser impregnado con diferentes concentraciones de peróxido. En otro vaso de precipitado, y con el objetivo de mejorar la distribución del peróxido en las partículas de polímero, se mezcló un volumen del iniciador con 15 mL de acetona (grado técnico), previo a realizar la impregnación. Este método se empleó debido a que ya había sido utilizado anteriormente en el grupo de trabajo, donde se comprobó su eficacia (Molinari et al., 2016; Pérez et al., 2002). En este paso se agregó CB a la solución de peróxido en el caso de los materiales que tendrían protección ultravioleta (UV).

Posteriormente, se incorporó la solución de peróxido al vaso que contenía al polímero y se mezcló para lograr una distribución homogénea de reactivos. Debido a que la acetona debe evaporarse previo al proceso de entrecruzamiento para evitar la formación de burbujas, las muestras impregnadas fueron dejadas 24 horas bajo campana, mezclando de manera frecuente durante ese período de tiempo para facilitar el proceso de evaporación.

La mezcla reactiva se colocó dentro de un molde formado por dos placas de aluminio separadas por un marco metálico de 3 mm de espesor, 70 mm de ancho y 180 mm de largo como se muestra en la Figura 3.4. Entre las placas metálicas y el molde se colocó una lámina de polietilenterftalato para evitar que el polímero se adhiriera a las mismas. Este molde se colocó entre dos placas calefactoras de una prensa hidráulica, las cuales se encontraban a 170°C. Al conjunto del molde y las placas se le aplicó una presión de entre 10 kg/cm² y 20 kg/cm², y se mantuvo con esa presión y temperatura durante 25 minutos.

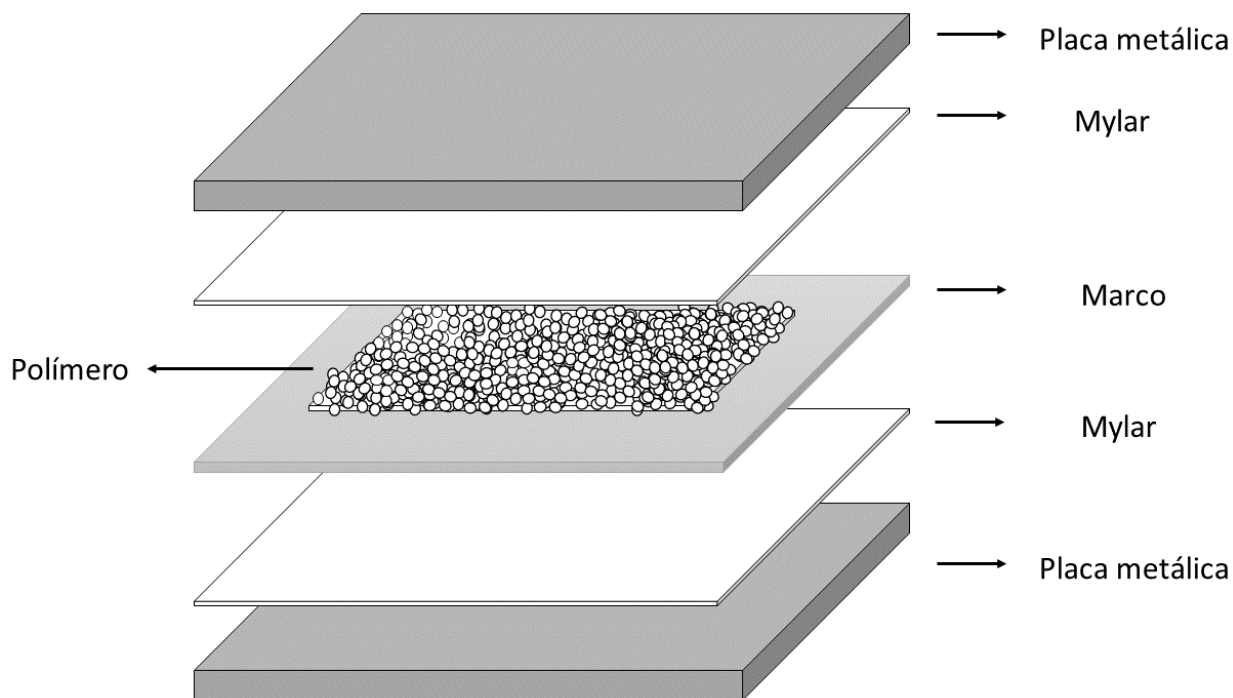


Figura 3.4- Esquema del molde previo a ser colocado en la prensa hidráulica.

El tiempo de procesamiento surge de establecer el tiempo necesario para garantizar la descomposición de todo el peróxido disponible a la temperatura de procesamiento. Para ello se debe considerar que este tiempo debe ser al menos cinco o seis veces el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del peróxido (Lazár et al., 1990), el $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la mitad de una cantidad dada de peróxido se descomponga a una temperatura dada. Para el caso de DBPH, el tiempo de vida media a 177°C es de aproximadamente 1,5 minutos, por lo que se decidió emplear 25 minutos con el fin de asegurar la fusión del polímero y la descomposición de la totalidad del peróxido agregado.

Después de transcurridos 25 minutos del proceso, se removió el molde de la prensa dejándolo enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se retiró la placa de polímero resultante con medidas de 180 mm x 70 mm x 3 mm. Un esquema del procedimiento paso a paso de preparación de los materiales se presenta en la Figura 3.5.

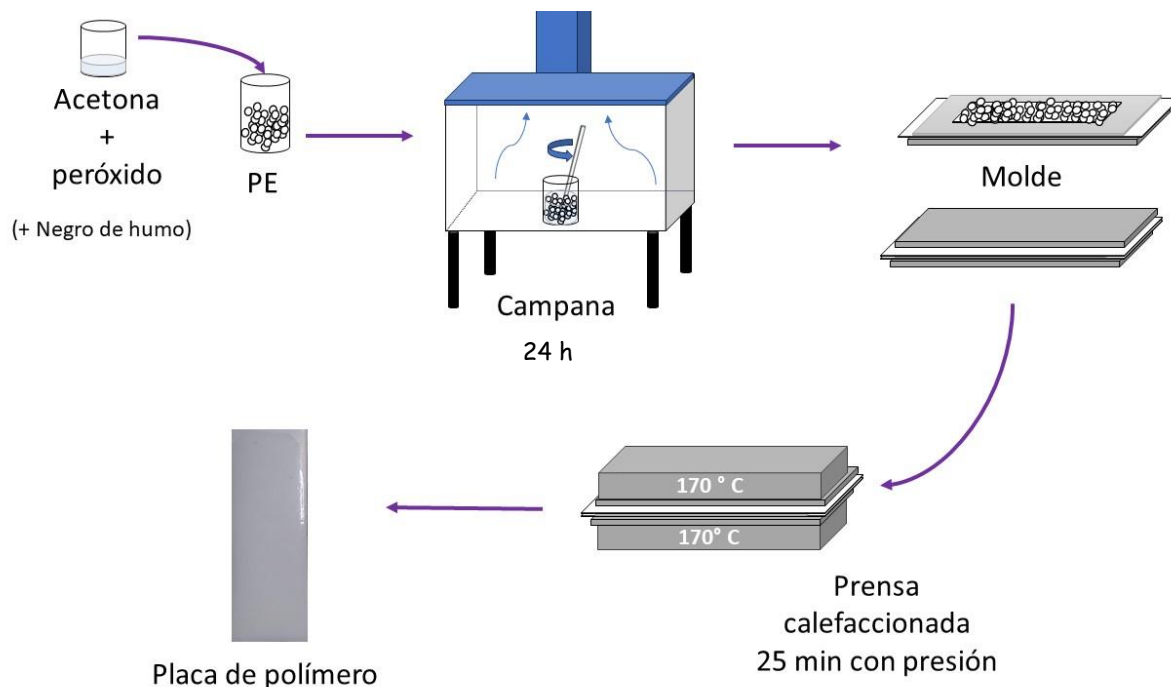


Figura 3.5- Esquema del proceso de preparación de los materiales entrecruzados.

Las muestras modificadas, junto con las placas del material sin entrecruzar, se usaron para extraer las muestras para la caracterización y los ensayos tribológicos de los materiales. Los diferentes materiales usados en este trabajo de tesis junto a la nomenclatura usada para identificarlos se exhiben en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1- Materiales empleados.

Denominación	Contenido de peróxido (%p/p)	Contenido de CB (% p/p)
PE	0	0
PE1	1	
PE1.5	1,5	
PE2.5	2,5	
PE_CB	0	1
PE1_CB	1	
PE1.5_CB	1,5	
PE2.5_CB	2,5	

3.4 Envejecimiento con radiación UV

La fotodegradación es el proceso de degradación de un material polimérico por efectos de la luz, en particular a la acción de la luz solar, la cual es considerada una de las principales fuentes de daño en polímeros sometidos a condiciones ambientales. Este tipo de degradación

se puede iniciar por radiación UV causando la rotura de enlaces, el entrecruzamiento de moléculas, la formación de radicales libres, y grupos químicos conteniendo oxígeno, entre otros cambios químicos y físicos (Becerra & D'Almeida, 2017; El-Hiti et al., 2022; Yousif & Haddad, 2013).

Con el objetivo de evaluar el efecto de la exposición a la radiación UV en el desempeño tribológico de los materiales, las muestras se irradiaron en una cámara de envejecimiento artificial marca QUV accelerated weathering tester equipada con lámparas de longitud de onda de 340 nm (UV-A). La irradiancia fue de 0,84 W/m². Las muestras de los materiales estuvieron expuestas a la radiación durante una o dos semanas a una temperatura de 50°C. Los materiales sometidos a radiación se identifican usando la nomenclatura presentada en la Tabla 3.1 a la que se le adicionó 1UV o 2UV, para indicar tiempos de exposición de una y dos semanas respectivamente. Por ejemplo, una muestra obtenida por modificación del PE con 1% p/p de peróxido, contiene CB y es sometida a 2 semanas de radiación se la identifica como PE1_CB_2UV.

3.5 Caracterización de los materiales

3.5.1 Contenido de gel

Cuando el entrecruzamiento molecular prevalece a ciertas concentraciones de peróxido se forma una red molecular denominada gel haciendo que una parte del material sea insoluble mientras que otra soluble en un solvente adecuado (Chodák, 1995; Peacock, 2001). A mayor entrecruzamiento, se incrementa el contenido de gel y por ende se reduce la cantidad de material que se puede solubilizar en ese solvente (Ahmad & Rodrigue, 2022; Molinari et al., 2016; Yu et al., 2014). Las proporciones de gel/material soluble determinan algunas propiedades físicas y mecánicas de los polietilenos entrecruzados como se discutió en capítulos anteriores.

En este trabajo el contenido de gel se determinó mediante la técnica de extracción de solubles con solvente. Para ello, una pequeña cantidad de polímero se pesó, aproximadamente 0,5 g, y luego se colocó dentro de una canasta fabricada con una malla metálica fina. La canasta con el polímero se insertó dentro de un tubo de vidrio conteniendo xileno (grado técnico).

Luego el tubo se ubicó dentro de un baño de aceite de silicona a 125°C, temperatura que fue seleccionada con el objetivo de prevenir la ebullición de xileno y evitar la pérdida de solvente durante la extracción, y se lo mantuvo en esas condiciones por 8 horas. Esta técnica fue empleada anteriormente en el grupo por Molinari et al (Molinari et al, 2016). Durante el proceso de extracción se burbujeó nitrógeno gas dentro del tubo para generar una atmósfera inerte y evitar la oxidación de las muestras. Luego del período de extracción, las muestras se retiraron

de las canastas y se expusieron a un flujo leve de aire dentro de una campana de extracción para permitir la evaporación del solvente. Una vez secado el material se pesó nuevamente. El proceso de extracción se repitió varias veces hasta que después de dos procesos consecutivos no se observaron cambios en la masa de las muestras por lo que se consideró que el material soluble fue extraído completamente. Finalmente, el contenido de gel se determinó a partir del cociente entre la masa final e inicial de la muestra, en valor porcentual.

3.5.2 Determinación de propiedades térmicas por calorimetría

La técnica de calorimetría diferencia de barrido (DSC) es ampliamente usada para caracterizar el comportamiento térmico de los materiales y en particular de los polímeros, ya que permite obtener información acerca del intercambio de energía que acompañan cambios físicos o químicos en un material y permite establecer en que rango de temperatura ocurren (Campbell et al., 2017; Piorkowska & Rutledge, 2013). Esta técnica permite, por ejemplo, obtener parámetros tales como la temperatura y la entalpía de fusión de un material. En el caso de los polietilenos, esta última propiedad está directamente relacionada con la cristalinidad de las muestras.

La cristalinidad es una medida de la proporción de fase cristalina en un material, región donde existe orden estructural tridimensional de largo alcance de moléculas y segmentos moleculares (C. B. Crawford & Quinn, 2017). La cristalinidad determina la dureza y resistencia mecánica de los polietilenos (Geschke, 1997). Por otro lado, la temperatura de fusión (T_F) junto con la temperatura de transición vítrea, son de fundamental importancia en el estudio y procesamiento de materiales poliméricos ya que definen el rango de aplicabilidad de los polímeros semicristalinos, como así también la temperatura de fabricación de estos (Spalding & Chatterjee, 2016). El punto de fusión se determina como la temperatura a la que un polímero transita del estado cristalino al estado de flujo viscoso (Askadskii, 2003). El fenómeno de fusión se observa en un rango de temperatura debido a la polidispersión de las cadenas poliméricas, su ramificación (Vega et al., 2022) e imperfección y tamaño de los cristales formados (Alsleben & Schick, 1994). En los cristales, las cadenas se mantienen unidas mediante enlaces de tipo Van der Waals por lo que cristales de mayor espesor necesitan más energía, y por ende se funden a una mayor temperatura (Weeks, 1963).

Con el objetivo de determinar la entalpía y temperatura de fusión de los materiales se empleó un calorímetro diferencial de barrido Discovery de TA instrument. El calorímetro se calibró usando indio y zinc como materiales de referencia (Spalding & Chatterjee, 2016). Para llevar a cabo el ensayo, se usó una masa de aproximadamente 8 mg de muestra que se colocó en una

capsula de aluminio. Luego, cada cápsula se selló y colocó en el calorímetro para ser calentadas desde 25°C hasta 170°C a velocidad de 10°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno, luego de haber borrado la historia térmica del material.

La T_F y la entalpía de fusión se determinaron analizando las endotermas de fusión. La T_F es la temperatura a la que se manifiesta el máximo de la endoterma y la entalpía de fusión es el área debajo de la endoterma, como puede observarse en la Figura 3.6. La cristalinidad de la muestra se obtuvo a partir de la relación entre el valor de la entalpía de fusión y la entalpía de fusión de una muestra teóricamente 100% cristalina de PE, la cual es 288 J/kg (Mirabella & Bafna, 2002; Wlochowicz & Eder, 1984). Al menos tres muestras de cada material se ensayaron y los valores de los parámetros que se reportan representan el promedio de sus resultados.

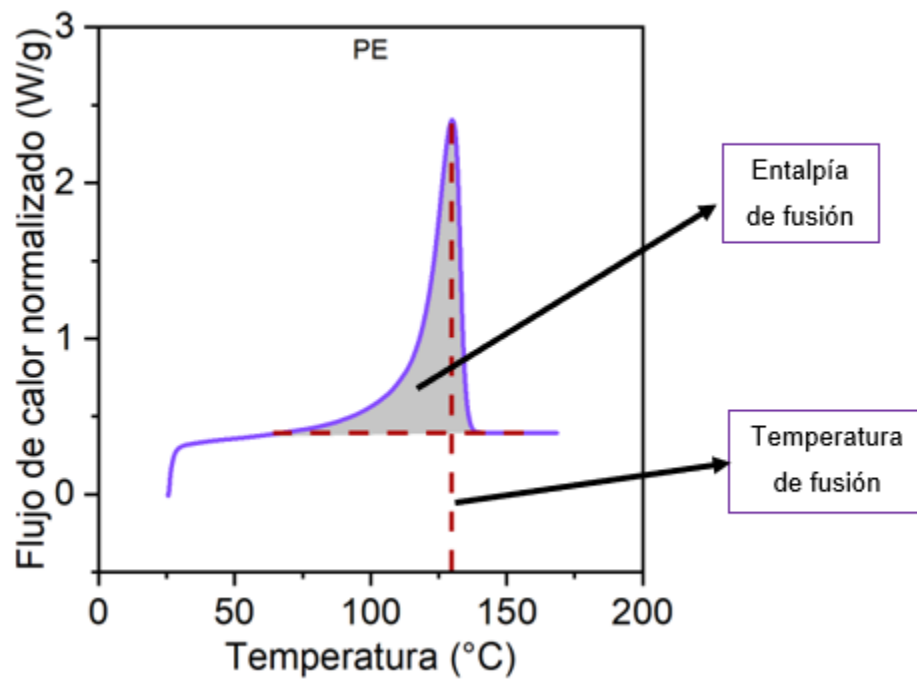


Figura 3.6- Endoterma de fusión del PE obtenida mediante calorimetría. Exo en el sentido creciente del eje Y.

3.5.3 Densidad

La densidad de los materiales se obtuvo mediante el método de inmersión basado en la norma ISO 1183-1 (International Organization for Standardization, 2004). Se pesó una porción de la muestra en aire usando un disco suspendido, y posteriormente se sumergió la muestra, todavía suspendida en el disco, en un líquido de inmersión contenido en un recipiente, y se volvió

a registrar el peso de la muestra. Finalmente, la densidad se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho_{polimero} = \frac{m_{polimero\ en\ aire} * \rho_{liquido}}{m_{polimero\ en\ aire} - m_{polimero\ en\ el\ liquido}}$$

Ecuación 3.1- Cálculo de la densidad del polímero mediante la norma ISO 1183-1.

donde m es la masa y ρ la densidad del polímero.

La medición se realizó al menos sobre tres muestras de cada material para obtener un valor promedio de la densidad y su correspondiente desvío estándar. Además, se estimó la densidad de los materiales a partir de la cristalinidad obtenida por DSC, empleando la regla de las mezclas (ver Ecuación 3.2), que permite relacionar el grado de cristalinidad de la muestra con su densidad.

$$Cristalinidad = \frac{\rho_{100\% \text{ cristalino}} * (\rho_{polimero} - \rho_{100\% \text{ amorfo}})}{\rho_{polimero} * (\rho_{100\% \text{ cristalino}} - \rho_{100\% \text{ amorfo}})}$$

Ecuación 3.2- Regla de las mezclas.

donde la densidad del polietileno teóricamente 100% cristalino es 0,997 g/cm³ y la del polietileno 100% amorfo es 0,85 g/cm³ (Wunderlich, 1973).

3.5.4 Microdureza Vickers

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada y es uno de los ensayos realizados para la caracterización de materiales debido a que es simple, de bajo costo, no destructivo y permite la estimación de otras propiedades mecánicas como es el caso de la resistencia mecánica (Briscoe & Sinha, 1999).

El método de obtención de dureza denominado Vickers consta de un penetrador piramidal de base cuadrada al cual se le aplica una carga durante un determinado tiempo, para luego retirar el indentador y medir la impronta resultante (Baltá Calleja & Fakirov, 2009a). Este tipo de medición se incluye dentro de los métodos de microindentación debido al tamaño del indentador y se usa ampliamente en polímeros ya que la microdureza refleja propiedades de deformación plástica y elástica.

La microdureza Vickers (Hv) de las muestras se determinó usando un microdurómetro Future-Tech FM-300. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente usando un indentador piramidal de diamante de 136°. Se aplicó una carga de 500 g durante el máximo tiempo que permitía el equipo, 99 segundos. El tiempo de aplicación y el valor de la carga aplicada se

determinaron usando otros trabajos de la literatura como referencia. Por ejemplo, Crawford (R. J. Crawford, 1982) estudió la influencia del tiempo de aplicación de la carga en la microdureza de distintos polímeros termoplásticos y reportó que tiempos muy bajos dificultan la obtención de resultados consistentes entre distintas mediciones, por lo que recomiendan mantener la carga durante aproximadamente 2 minutos. Además, los autores concluyeron que la aplicación de la carga durante un mayor periodo de tiempo disminuye la dependencia de la dureza con el valor de la carga. Resultados similares fueron reportados por Henderson y Wallace (Henderson & Wallace, 1989), quienes investigaron el efecto del tiempo y la carga en la dureza de un PE entrecruzado y determinaron que la carga no afecta la medición de la dureza para cargas mayores a 10 g. Además, observaron que la dureza decrece rápidamente durante los primeros 60 segundos, por lo que recomiendan que se aplique la carga durante tiempos mayores. Los autores atribuyeron este comportamiento a la variación de las propiedades de los polímeros con el tiempo. La medición de la dureza se puede asemejar al fenómeno de fluencia que ocurre en los polímeros sometidos a una carga constante, comportamiento que ha sido mencionado en otros trabajos acerca de la dureza de distintos polímeros, como el polietileno (Baltá Calleja & Fakirov, 2009b; Henderson & Wallace, 1989; Merino et al., 1991; Suwanprateeb, 1998). La impronta resultante fue medida para determinar la Hv, y el valor de dureza reportado corresponde al promedio de al menos diez mediciones.

3.5.5 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos disponibles para el examen y análisis de la morfología de un material y de su composición química (Girão et al., 2017; Zhou et al., 2007). Una de las ventajas es que al microscopio se le puede acoplar un detector por dispersión de rayos X (EDS) el cual permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición elemental de superficies.

El microscopio escanea con un haz de electrones la superficie de una muestra a ser examinada, estos electrones interactúan con el material produciendo un haz reflejado, que puede ser de electrones retrodifundidos, secundarios o rayos X, entre otros, los cuales son recogidos y mostrados en un tubo de rayos catódicos. La imagen resultante representa las características de la superficie de la muestra. La superficie debe ser eléctricamente conductiva por este motivo debe aplicarse una capa de un material metálico (generalmente oro) muy delgada a los materiales no conductores como es el caso de los polímeros. Esta técnica permite obtener magnificaciones que van desde 10X a más de 50000X (Campbell et al., 2017; Zhou et al., 2007).

Con el objetivo de determinar los mecanismos de desgaste en los distintos materiales se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Carl Zeiss EVO MA10 para analizar los detalles de las superficies que resultan de los ensayos de desgaste. Previo a la utilización de esta técnica, las muestras se recubrieron con una capa de 5 nm a 10 nm de oro para asegurar la obtención de imágenes. La metalización de las muestras se llevó a cabo usando el método de evaporación en vacío empleando un equipo marca Quorum Q150R ES plus.

3.6 Efecto de la radiación UV

El proceso de envejecimiento de los materiales produce la degradación de los mismos como se mencionó en el capítulo 2. El nivel de degradación producido por la exposición a la radiación UV puede ser cuantificado mediante la determinación del contenido de oxígeno y de los grupos carbonilos presentes en la muestra, como así también mediante la determinación de propiedades del material que puedan verse afectadas por la radiación, como la cristalinidad y la dureza. En este trabajo de tesis se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido con EDS para determinar el contenido de oxígeno. Además, se llevaron a cabo mediciones de la microdureza de los materiales luego de la exposición UV siguiendo el procedimiento mencionado en la sección de Microdureza Vickers.

3.6.1 SEM-EDS

La espectroscopia de rayos X de dispersión energética es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de un material. La muestra es excitada por una fuente de energía, como el haz de electrones de un microscopio electrónico, esto genera que disipe parte de la energía absorbida expulsando un electrón del núcleo. Luego, un electrón de la capa exterior del átomo, y con una energía superior, procede a llenar su lugar, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. A partir de los rayos X característicos y la resultante posición de los picos, es posible determinar la composición de la muestra, mientras que la intensidad de la señal provee información acerca de la concentración del elemento (Energy Dispersive Spectroscopy, 2023).

El contenido de oxígeno de los materiales pre- y post- irradiación UV se determinó usando un detector EDS marca Oxford x-act acoplado al microscopio de barrido electrónico mencionado en la sección 3.5.5. Esta medición se realizó al menos tres veces en cada material.

3.7 Determinación de propiedades tribológicas

Las propiedades tribológicas de los materiales se estudiaron usando diferentes configuraciones con el objetivo de evaluar el desempeño de polietilenos entrecruzados en ambientes abrasivos.

3.7.1 Ensayo de abrasión por tres cuerpos

El comportamiento frente a la abrasión por tres cuerpos se investigó usando un tribómetro de tipo bloque sobre rueda de acero, siguiendo la norma ASTM B611 (ASTM, 2001).

Un esquema del tribómetro se muestra en la Figura 3.7. El equipo está compuesto por un recipiente metálico, en el cual se coloca un barro abrasivo, formado por una relación (en peso) 1:4 de partículas arena y agua. Para lograr un barro homogéneo, la mezcla de arena/agua se mezcló por agitación durante cuatro minutos. Dentro del contenedor se encuentra una rueda de acero SAE 1020 con protuberancias en su superficie espaciadas cada ≈ 1 mm y con un diámetro de 169 mm. La rueda rota a 100 revoluciones por minuto. Para comenzar el ensayo, la superficie externa de la rueda se pone en contacto con una placa polimérica de 90 mm x 22 mm x 3 mm.

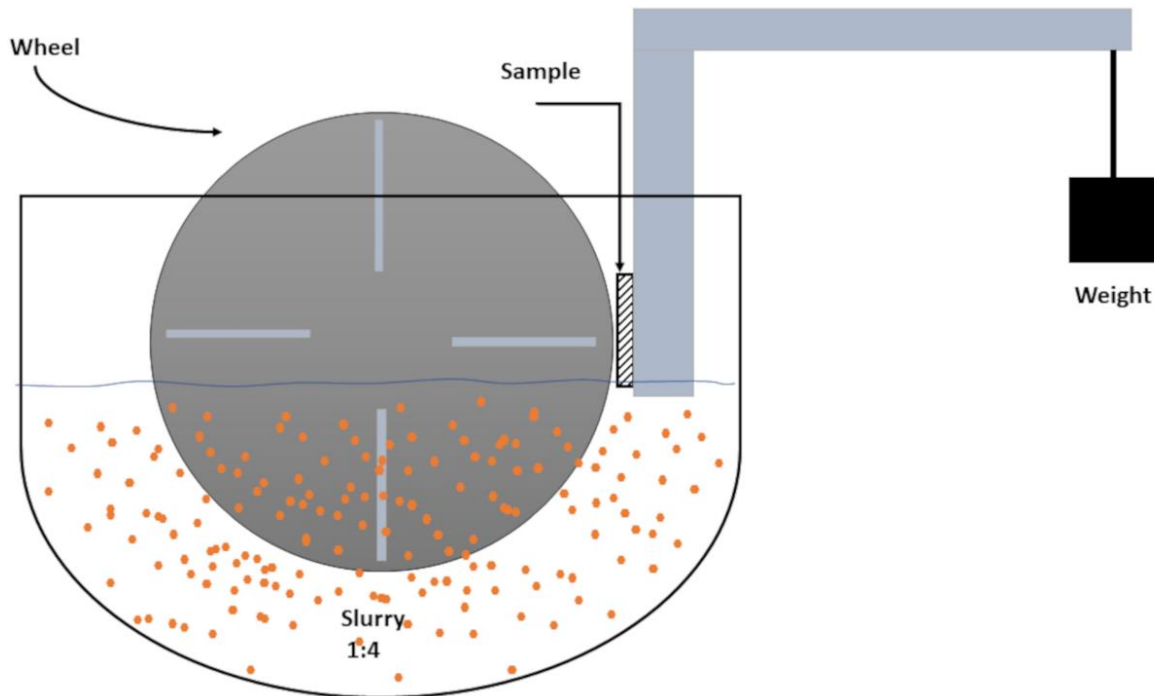


Figura 3.7- Esquema del tribómetro de bloque sobre rueda de acero.

Se conoce que la severidad del desgaste abrasivo depende del tamaño, forma y dureza de las partículas abrasivas como así también del nivel de carga aplicado y la frecuencia de contacto de las partículas. El agente agresivo seleccionado para los ensayos fue arena de cuarzo compuesta por oxígeno y silicio de granulometría controlada ya que este tipo de partículas se encuentran usualmente en ambientes abrasivos, en la agroindustria o minería (Hutchings et al., 2017). Se llevaron a cabo ensayos empleando dos tamaños de partículas, de las cuales se presentan micrografías SEM en la Figura 3.8. La Figura 3.8 a) presenta micrografías SEM de las partículas denominadas como arena de cuarzo fina (AF), que poseen una forma redondeada con tamaños entre 0,15 mm y 0,85 mm, mientras que en la Figura 3.8 b) se muestra una partícula de arena de cuarzo gruesa (AG) con un tamaño de partícula de entre 0,85 mm y 2 mm, y con una forma más angular y filosa.

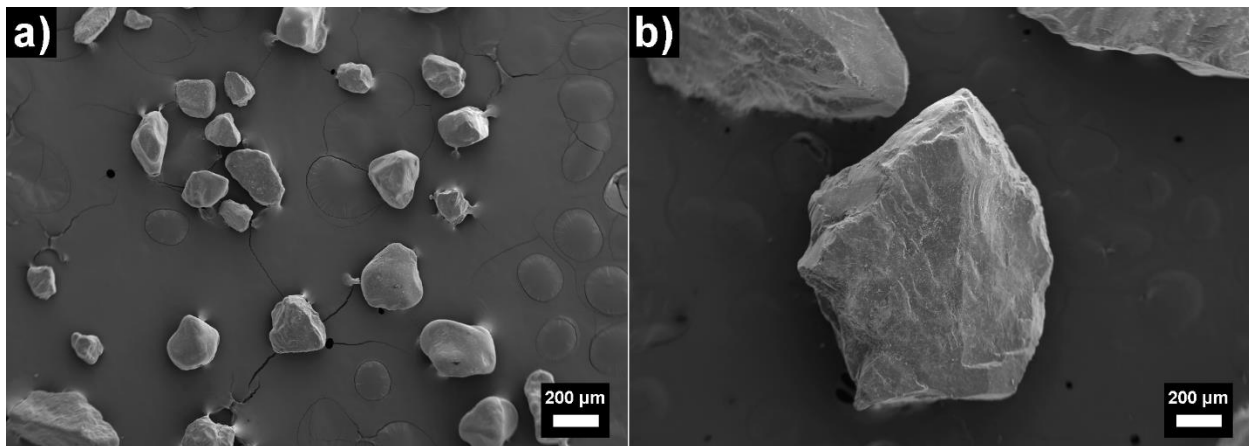


Figura 3.8- Micrografías SEM de las partículas de a) AF y b) AG usadas.

Para los ensayos realizados con AF se aplicaron cargas de 1 N, 3 N y 5 N, con una duración de 30 minutos mientras que, para el caso de AG, se aplicó una carga de 1 N durante 5 minutos. La decisión de reducir el tiempo de ensayo y la carga aplicada cuando se usa AG se debe a que cargas y/o tiempos mayores producen un daño severo en las muestras de manera que el desgaste no puede ser cuantificado. En la Figura 3.9 se puede observar una placa de PE2.5 luego de ser ensayada durante 30 minutos usando AG como agente abrasivo. Se observa, en la zona de contacto, que el desgaste debido a las partículas penetró completamente el espesor de la placa, incluso la superficie del porta muestra fue afectada.



Figura 3.9- Placa de PE2.5 luego de ser ensayada durante 30 minutos usando AG como agente abrasivo.

Las condiciones y las muestras evaluadas en este ensayo se presentan a modo de resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2- Resumen de las condiciones del ensayo de abrasión por tres cuerpos.

	Arena de cuarzo fina	Arena de cuarzo gruesa
Tamaño de partícula (mm)	0,15 - 0,85	0,85 - 2
Velocidad (rev/min)	100	
Carga aplicada (N)	1, 3 y 5	1
Tiempo de ensayo (min)	30	5

Al finalizar el ensayo, las muestras fueron sonicadas durante 15 minutos sumergidas en alcohol con el fin de remover las partículas adheridas en la superficie. Finalmente, la pérdida de

masa de las muestras se determinó usando una balanza analítica. La pérdida de masa se dividió por la distancia de deslizamiento para obtener la tasa de desgaste que se reporta. Los ensayos se repitieron al menos cinco veces para obtener el valor promedio y el error estándar. Luego de cada ensayo, el diámetro de la rueda fue chequeado para asegurarse que la misma podía ser reutilizada. Las superficies desgastadas se analizaron usando el microscopio SEM con EDS mencionado en la sección 3.5.5.

3.7.2 Ensayos de tipo bolilla sobre placa de polímero

Para evaluar el comportamiento tribológico de los materiales bajo condiciones de humedad y/o temperatura definidas, se utilizó un tribómetro de atmósfera controlada de tipo bolilla sobre placa de polímero en movimiento recíprocante.

La Figura 3.10 muestra el tribómetro, que consta de una cámara de plexiglás que permite mantener el equipo en un ambiente con humedad y/o temperatura controlada, dentro de la cual se encuentra una plataforma móvil que cuenta con un porta muestra donde se coloca la muestra a ensayar. El tribómetro consta de un brazo metálico con una celda de carga integrada en el cual se ubica, dentro del porta bolilla, una bolilla de $6 \text{ mm} \pm 13,7 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro de acero AISI 420 grado 28 templado, rectificado y pulido, con una dureza de 52-55 HRC. Previo al comienzo del ensayo, se coloca la bolilla en contacto con la placa polimérica y se le aplica una carga normal de 20 N. Los ensayos se llevaron a cabo bajo condiciones de temperatura y humedad del ambiente controladas.

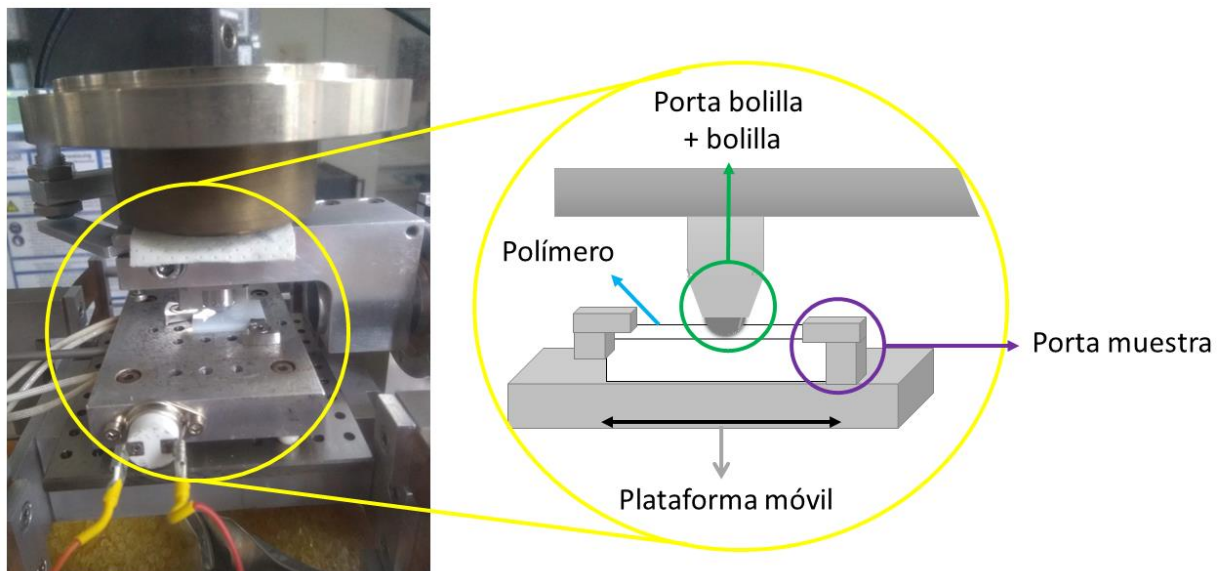


Figura 3.10- Partes del tribómetro de atmosfera controlada con ampliación de la zona del porta muestras y porta bolilla.

Se investigó el efecto de tres niveles de humedad relativa (HR) del ambiente en el comportamiento tribológico de los materiales. Con el fin de reducir la cantidad de ensayos a realizar se seleccionaron el polietileno de alta densidad y en el material con el mayor contenido de peróxido (PE2.5) para los ensayos tribológicos. Todos los ensayos se llevaron a cabo a

temperatura ambiente y se repitieron al menos tres veces, se informa el valor promedio de los parámetros y su error estándar.

Para lograr las condiciones de humedad requeridas se utilizaron los siguientes métodos:

- Para ~5% HR: Se usaron recipientes con gel de sílice seco colocados dentro de la cámara de plexiglás (ver Figura 3.10), ya que es un potente agente absorbente de la humedad.
- Para ~50 % HR: Cuando fue necesario, se empleó un recipiente con una pequeña cantidad de agua (en días secos) o con gel de sílice (en días húmedos) para adecuar la humedad del ambiente al valor requerido.
- Para ~95% de HR: Se incorporó un recipiente con agua a 80°C dentro de la cámara.

Además, se investigó el efecto del incremento en la temperatura de ensayo en el comportamiento tribológico tanto del PE como de los XPEs. Por este motivo se realizaron ensayos con un porcentaje de humedad definido, 50% HR, pero a distintas temperaturas. Se llevaron a cabo ensayos a dos temperaturas: 20°C y 60°C.

Todos los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de 10 mm/s, con una longitud de la marca de 8,5 mm (Δx) y durante 3000 ciclos, donde 1 ciclo equivale a 2 Δx . El volumen desplazado se midió mediante el uso de un microscopio laser confocal y se reporta la tasa de desgaste como el volumen desplazado dividido por la carga y la distancia recorrida durante el ensayo. El coeficiente de fricción se obtuvo como el cociente de la fuerza de fricción (F_F) y la fuerza normal (F_N). Finalmente, el análisis de las superficies involucradas en el contacto se realizó empleando un microscopio óptico Keyence VHX-500 con el objetivo de evaluar si ocurre la transferencia de material por parte del polímero a la bolilla y/o la formación de partículas de desgaste.

3.7.3 Ensayos de rayado

Uno de los ensayos más usado para entender los mecanismos involucrados en el desgaste abrasivo es la prueba de rayado. Teniendo en cuenta esto, se investigó la resistencia al rayado de todos los materiales. Los ensayos se realizaron bajo condiciones de carga progresiva, empleando cargas hasta 7,5 N y una longitud de 5 mm. Inicialmente se evaluó el efecto del entrecruzamiento con peróxido, y luego se investigó el efecto de la radiación UV y el agregado de CB en el comportamiento tribológico de los materiales.

Para ello se utilizó un tribómetro realizado en el Laboratorio de estudio y ensayo de materiales de la Universidad Nacional del Sur, el cual se muestra en la Figura 3.11. El tribómetro consta de una plataforma móvil donde se coloca la muestra a ensayar y un indentador cónico de acero con un ángulo de 168° al cual se aplica una carga que aumenta progresivamente mientras avanza rayando la superficie. Tanto la F_N como la F_F fueron medidas usando celdas de cargas. Antes de comenzar el ensayo, se acerca el indentador a la superficie del polímero hasta asegurarse el contacto entre ambas superficies mediante la medición de una fuerza aplicada equivalente a 0,05 Kg. Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de 2 mm/s en condiciones de humedad y temperatura ambiente ($22 \pm 5^\circ\text{C}$).

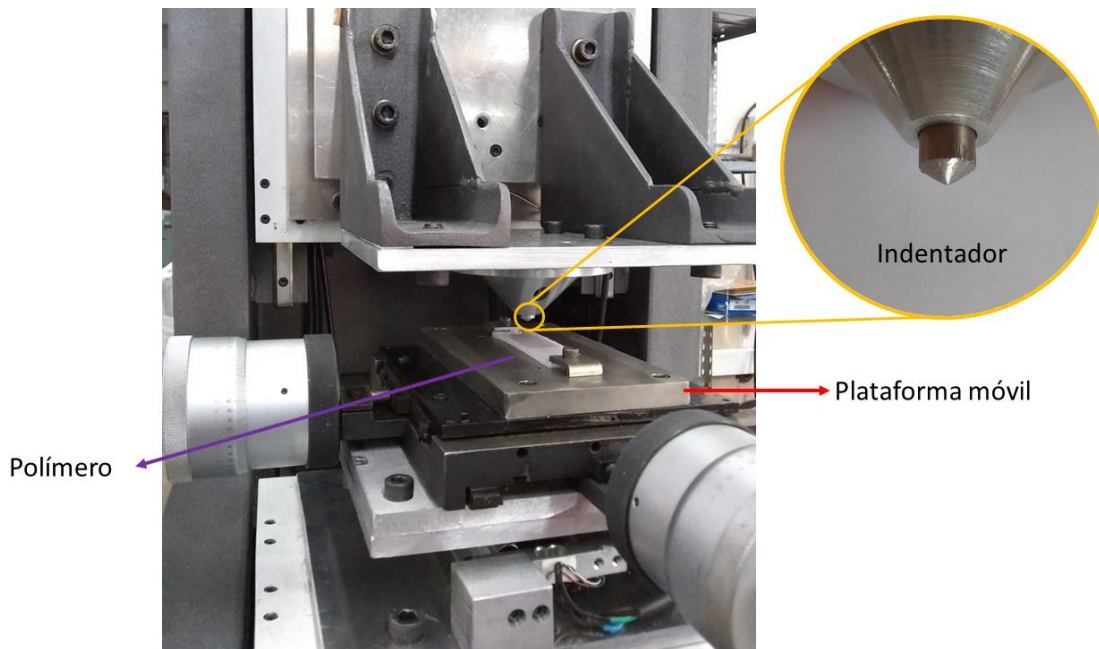


Figura 3.11- Tribómetro para ensayos de rayado.

Para llevar a cabo estos ensayos, se extrajeron placas de 22 mm de ancho, 90 mm de largo y 3 mm de espesor de las placas de polímero fabricadas. Estas placas se colocan en la base móvil del tribómetro y posteriormente se asegura el contacto entre el indentador y el polímero. Luego, la plataforma comienza a desplazarse a la velocidad mencionada anteriormente mientras se aplica la carga progresivamente, dejando una marca resultante de 5 mm de largo. Los ensayos se repitieron al menos cuatro veces y el coeficiente de fricción (CoF) se obtuvo como el cociente entre F_F y F_N .

En la Tabla 3.3 se presentan los materiales que se ensayaron bajo estas condiciones de ensayo.

Tabla 3.3- Materiales ensayados empleando ensayos de rayado.

Materiales		
Material base	Contenido de CB (% p/p)	Exposición UV (semanas)
PE PE1 PE1.5 PE2.5	0	0
		1
		2
	1	0
		1
		2

Las marcas de desgaste se examinaron y analizaron usando un microscopio laser confocal Carl Zeiss Smart proof 5 con una lente de 10x. El volumen desplazado se determinó a partir de la herramienta ‘tool valley depth’ del software ConfoMap Premium 7.4, y los mecanismos de desgaste se investigaron usando SEM.

3.8 Resumen de ensayos tribológicos

En la Tabla 3.4 se presenta un resumen de los ensayos tribológicos llevados a cabo en el presente trabajo y las condiciones a las cuales fueron realizados. Las muestras que se presentan como el ‘material + UV’ en la tabla incluyen a las muestras sometidas a radiación durante 1 y 2 semanas. Además, los materiales denominados de manera genérica como ‘XPEs’ incluyen al PE1, PE1.5 y PE2.5. Es importante destacar que los ensayos de rayado fueron los únicos que se realizaron en los 24 materiales lo que permite un análisis completo del efecto del entrecruzamiento, su interacción con el CB, y, además, con la radiación UV en el desempeño tribológico de los materiales.

Tabla 3.4- Resumen de los tipos y condiciones de ensayos tribológicos.

		Tipo de ensayo tribológico					
		Abrasión de tres cuerpos		Rayado	Bolilla de acero sobre placa de polímero		
		AF	AG	-	Humedad variable	Temperatura variable	
Parámetros	Materiales	PE	X		X	X	
		PE+CB	-		X	-	
		PE+UV	-		X	-	
		PE+CB+UV	-		X	-	
		XPEs	X		X	X	
		XPEs+CB	-		X	-	
		XPEs+ UV	-		X	-	
		XPEs+CB+UV	-		X	-	
	Contraparte	Rueda de acero ∅ 169 mm		Indentador cónico de acero - 168°	Bolilla AISI 420 ∅ 6 mm		
	Carga normal aplicada (N)	1, 3 y 5	1	Variable desde 0,5 a 7,5	20		
	Velocidad relativa (mm/s)	8,4		2	Máxima en el centro: 10		
	Duración del ensayo (s)	1800	30	2,5	3000		
	Medio	Agua		Seco	Seco		
Humedad relativa (%)	Ambiente		Ambiente	5, 50 y 95	50		
Temperatura (°C)	Ambiente		Ambiente	20	20	60	
Distancia total recorrida (mm)	15120	2520	5	51000			

3.9 Referencias

- Ahmad, H., & Rodrigue, D. (2022). Crosslinked polyethylene: A review on the crosslinking techniques, manufacturing methods, applications, and recycling. *Polymer Engineering and Science*, 62(8), 2376–2401. <https://doi.org/10.1002/pen.26049>
- Alsleben, M., & Schick, C. (1994). The melting of polymers - a three-phase approach. *Thermochimica Acta*, 238(C), 203–227. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(94\)85211-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(94)85211-1)
- Askadskii, A. A. (2003). Computational materials science of polymers. In *Cambridge International Science Publishing* (Vol. 1). [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(03\)00438-3](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(03)00438-3)
- ASTM. (2001). ASTM B 611 – 85- Standard Test Method for Abrasive Wear Resistance of Cemented Carbides. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.05(October 1987), 1–7.
- Baltá Calleja, F. J., & Fakirov, S. (2009a). Introduction. In *Microhardness of Polymers* (pp. 1–16).
- Baltá Calleja, F. J., & Fakirov, S. (2009b). Microhardness determination in polymeric materials. In *Microhardness of Polymers*. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511565021.003>
- Becerra, A. F. C., & D'Almeida, J. R. M. (2017). UV effects on the tensile and creep behaviour of HDPE. *Polymers and Polymer Composites*, 25(5), 327–332. <https://doi.org/10.1177/096739111702500502>
- Briscoe, B. J., & Sinha, S. K. (1999). Hardness and Normal Indentation of Polymers. In *Mechanical Properties and Testing of Polymers* (pp. 113–122). https://doi.org/10.1007/978-94-015-9231-4_25
- Campbell, D., Pethrick, R. A., & White, J. R. (2017). Polymer Characterization: Physical techniques: Second Edition. In *Polymer Characterization: Physical techniques: Second Edition*. <https://doi.org/10.1201/9781315274706>
- Chodák, I. (1995). Properties of crosslinked polyolefin-based materials. *Progress in Polymer Science*, 20(6), 1165–1199. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)98859-N](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)98859-N)
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). Physiochemical properties and degradation. In *Microplastic Pollutants* (pp. 57–100). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809406-8.00004-9>
- Crawford, R. J. (1982). Microhardness testing of plastics. *Polymer Testing*, 3, 37–54.
- El-Hiti, G. A., Ahmed, D. S., Yousif, E., Al-Khazrajy, O. S. A., Abdallah, M., & Alanazi, S. A. (2022). Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect

of accelerated and natural irradiation. *Polymers*, 14(1). <https://doi.org/10.3390/polym14010020>

Energy Dispersive Spectroscopy. (2023). Thermo Fischer Scientist. <https://doi.org/10.32388/4gy3r8>

Geschke, D. (1997). Physical Properties of Polymers Handbook. In *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Vol. 199, Issue Part_1). https://doi.org/10.1524/zpch.1997.199.part_1.128

Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75(November), 153–168. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>

Henderson, P. J., & Wallace, A. J. (1989). Hardness and creep of cross-linked polyethylene. *Polymer*, 30(12), 2209–2214. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90251-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90251-6)

Hutchings, I., Shipway, P., & Gahr, K. H. Z. (2017). Wear by hard particles. *Tribology International*, 31(10), 165–236. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100910-9.00006-4>

International Organization for Standardization. (2004). ISO-1183-1: Plastics- Methods for determining the density of non-cellular plastics. In *ISO* (pp. 1–9).

Lazár, M., Rado, R., & Rychlý, J. (1990). Crosslinking of Polyolefins. *Advances in Polymer Science*, 95, 148–197. https://doi.org/10.1007/3-540-52159-3_8

Merino, J. C., Martin, B., & Pastor, J. M. (1991). Mechanical indentation tester designed to control and measure in real time the microhardness process. *Measurement Science and Technology*, 2(8), 740–743. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/2/8/006>

Mirabella, F. M., & Bafna, A. (2002). Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: Relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(15), 1637–1643. <https://doi.org/10.1002/polb.10228>

Molinari, E. C., Failla, M. D., & Tuckart, W. R. (2016). The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear of High-Density Polyethylene. *Tribology Letters*, 64(2). <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0763-y>

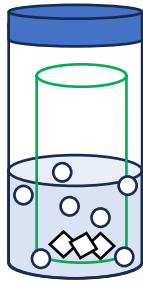
National Center for Biotechnology Information. (2023). 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane. Pubchem. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_5-Dimethyl-2_5-di-tert-butylperoxy_hexane

- Peacock, A. J. (2001). The chemistry of polyethylene. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 41(4), 285–323. <https://doi.org/10.1081/MC-100107860>
- Pérez, C. J., Cassano, G. A., Vallés, E. M., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2002). Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide. *Polymer*, 43(9), 2711–2720. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00076-9)
- Piorkowska, E., & Rutledge, G. C. (2013). Handbook of Polymer Crystallization. In *Handbook of Polymer Crystallization*. <https://doi.org/10.1002/9781118541838>
- Spalding, M. A., & Chatterjee, A. M. (2016). Handbook of Industrial Polyethylene Technology. In *Handbook of Industrial Polyethylene Technology*. <https://doi.org/10.1002/9781119159797>
- Suwanprateeb, J. (1998). A Comparison of Different Methods in Determining Load- And Time-Dependence of Vickers Hardness in Polymers. *Polymer Testing*, 17(7), 495–506. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(97\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(97)00040-8)
- Vega, J. F., Ramos, J., Souza-Egipsy, V., & Martínez-Salazar, J. (2022). On the melting behaviour of linear polyethylene single crystals in mixtures with homogeneous short chain branched polyolefins. *Polymer*, 256(August), 125256. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125256>
- 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. <https://doi.org/10.6028/jres.067a.046>
- Wunderlich, B. (1973). *Macromolecular Physics: Volume 1 Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, Chap. 4.
- Włochowicz, A., & Eder, M. (1984). Distribution of lamella thicknesses in isothermally crystallized polypropylene and polyethylene by differential scanning calorimetry. *Polymer*, 25(9), 1268–1270. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90374-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90374-4)
- Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *SpringerPlus*, 2(1), 1–32. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
- Yu, S., Park, C., Hong, S. M., & Koo, C. M. (2014). Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes. *Thermochimica Acta*, 583, 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.018>
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron

microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

Capítulo 4

Caracterización de materiales



4 Caracterización de materiales

En este capítulo se presenta la caracterización de los distintos materiales empleados en esta tesis. Diversas técnicas de caracterización fueron utilizadas con el objetivo de analizar el efecto del entrecruzamiento, del agregado de negro de humo (CB) y de la exposición a la radiación ultravioleta (UV) en distintas propiedades de materiales, tales como dureza y contenido de gel.

4.1 Contenido de gel

El contenido de gel se obtuvo mediante la técnica de extracción de solubles sumergiendo los materiales durante un tiempo total de 16 horas en xileno a 125°C.

En la Figura 4.1 se presenta el contenido de gel de los materiales en función de la concentración de 2,5-dimetil-2,5-diterbutilperoxihexano (DBPH) para los materiales con y sin CB.

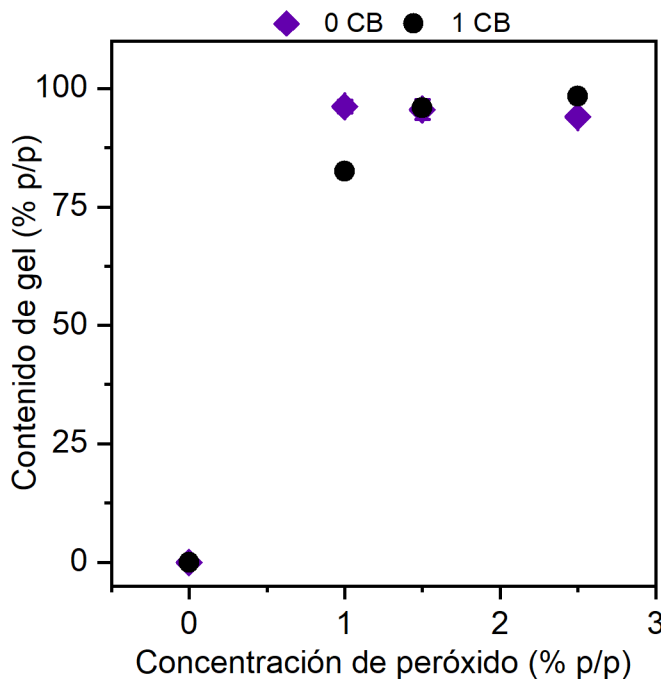


Figura 4.1- Contenido de gel en función de la concentración de peróxido en polietileno con CB (Círculo) y sin CB (Rombo).

Como era esperado, la modificación del polietileno con el peróxido genera una proporción de gel significativa debido a las reacciones de entrecruzamiento que ocurrieron durante el procesamiento. Se observaron altos niveles de gel para las concentraciones de peróxido

estudiadas, siendo la porción de gel aproximadamente 95% p/p de la masa total del material, por lo que la fracción soluble remanente es muy baja.

Estos resultados concuerdan con los encontrados en un estudio previo realizado por Molinari et al (Molinari et al., 2016), quienes estudiaron el efecto de incorporar diferentes concentraciones de DBPH en un polietileno de alta densidad (PE) y hallaron que el contenido de gel fue aproximadamente 100% para concentraciones de peróxido por encima de 1,5 % p/p. En tal sentido, Narkis et al (Narkis et al., 1987) estudiaron la influencia del entrecruzamiento en tres tipos de polietilenos distintos utilizando concentraciones de 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil-peroxi)-hexano-3 de hasta 1,2% p/p y reportaron que el contenido de gel de los materiales aumenta continuamente hasta alcanzar un valor de aproximadamente 100% para una concentración de 0,4% p/p, 0,8% p/p, y 1,2% p/p en el caso de un polietileno de ultra alto peso molecular, uno de alto peso molecular y uno de peso molecular normal, respectivamente. Por otro lado, Jia y asociados (Jia et al., 2022) determinaron que el contenido de gel de un polietileno de baja densidad (LDPE) aumenta en una relación logarítmica con el incremento de la concentración de peróxido de dicumilo (DCP), aumentando rápidamente con el incremento de la concentración de peróxido hasta alcanzarse un valor constante.

El agregado de 1% p/p de CB produce una disminución del 15% en el contenido de gel cuando la concentración de peróxido usada para modificar al PE fue de 1% p/p. Mientras que, para los materiales con mayor contenido de peróxido, el agregado de CB parece no afectar el proceso de entrecruzamiento en cuanto al contenido de gel.

En la literatura existen estudios en los que se ha evaluado el efecto del agregado de CB en el proceso de entrecruzamiento de polietilenos que tienen resultados contradictorios. En este sentido, Narkis et al (Narkis et al., 1980) encontraron que el agregado de CB a un PE no interfiere con el nivel de entrecruzamiento que se produce en el polímero. Resultados similares también fueron reportados por Narkis y Tobolsky (Narkis & Tobolsky, 1970) que investigaron la estabilidad de polietilenos entrecruzados usando DBPH con distintas concentraciones de CB y concluyeron que el contenido de gel es prácticamente independiente de la concentración de CB. De acuerdo a Dannenberg et al (Dannenberg et al., 1958) la adición de partículas de CB causa una disminución en la eficiencia del proceso de entrecruzamiento del polietileno con peróxido mencionando que el CB restringe el movimiento de macroradicales de polímero, y, además, puede llegar a combinarse con alguno de ellos. Conclusiones similares fueron alcanzadas por Du et al (Du et al., 2017) quienes investigaron el efecto del agregado de CB en el proceso de entrecruzamiento del PE y sugirieron que la presencia de CB limita el movimiento de las cadenas

poliméricas y la recombinación de macrorradicales libres reduciendo las posibilidades de reticulación. Los resultados encontrados indican que el CB parece afectar el proceso de entrecruzamiento cuando se utilizó la menor concentración de peróxido, comportamiento que puede ser atribuido a la restricción del movimiento de los macrorradicales mencionado anteriormente por diversos autores.

4.2 Propiedades térmicas

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se empleó con el fin de determinar el efecto del entrecruzamiento sobre la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad de los materiales modificados.

En la Figura 4.2 se muestran a modo de ejemplo los termogramas para el PE y el PE2.5 con y sin CB.

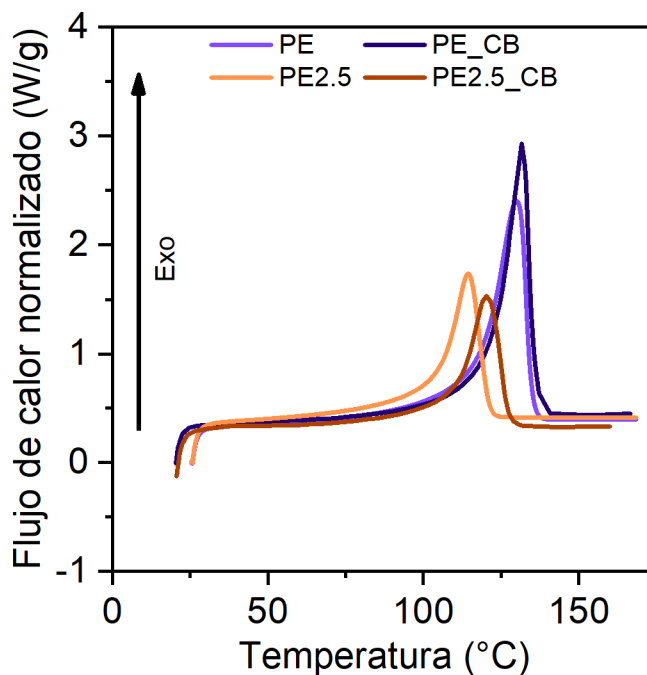


Figura 4.2- Termogramas de fusión del PE y el PE2.5 con y sin CB.

Los termogramas obtenidos para todos los materiales fueron caracterizados por una endoterma de fusión bien definida como se observa en la Figura 4.2. Los materiales modificados mostraron una clara disminución tanto en el calor de fusión como en la temperatura de fusión con el contenido de peróxido. Además, el agregado de CB no modificó sustancialmente las formas de las endotermas y el rango de temperatura donde se produce la fusión.

A partir del calor de fusión se calculó la cristalinidad de los distintos materiales, parámetro que se presenta en función del contenido de peróxido en la Figura 4.3.

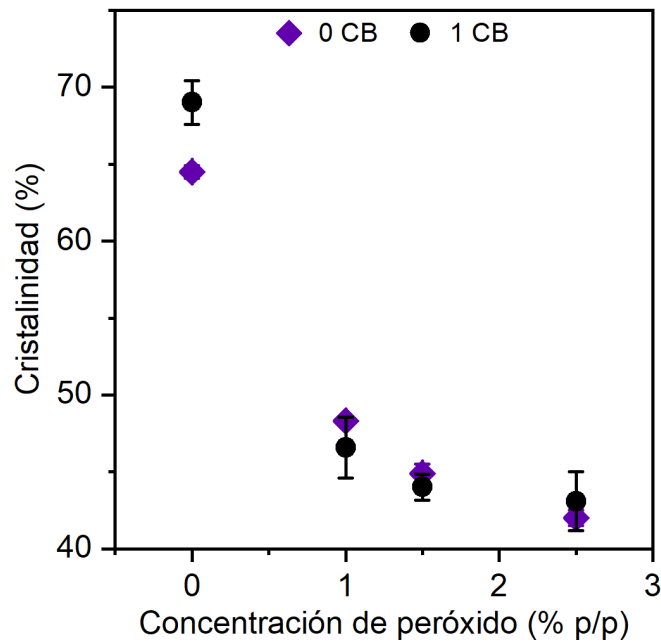


Figura 4.3- Cristalinidad en función de la concentración de peróxido en muestras de polietileno con CB (Rombo) y sin CB (Círculo).

Se observó que la cristalinidad de los materiales es fuertemente afectada por el entrecruzamiento, produciéndose una reducción significativa del 25% con el agregado de 2,5% p/p de DBPH, en comparación al material sin modificar.

También se analizó el efecto de la modificación sobre la temperatura de fusión (T_F). La Figura 4.4 presenta la T_F de los materiales con y sin CB en función de la concentración de peróxido.

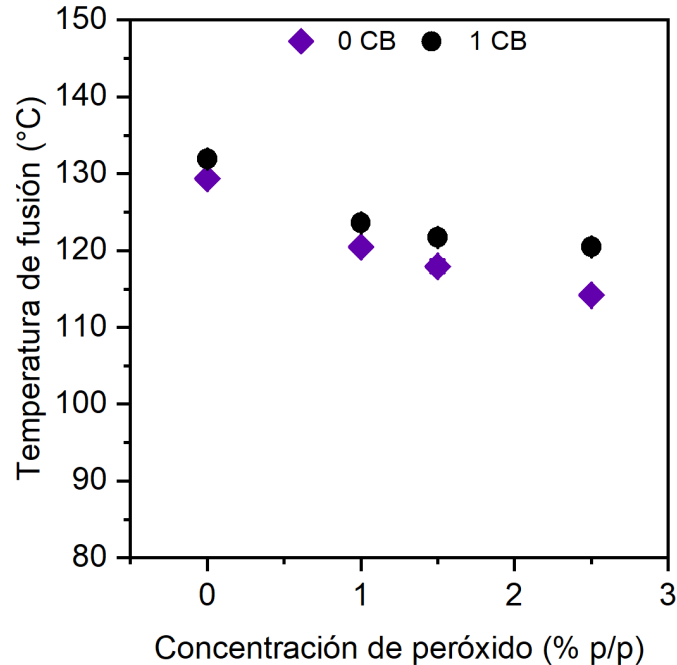


Figura 4.4-Temperatura de fusión en función de la concentración de peróxido en muestras de polietileno con CB (Rombo) y sin CB (Círculo).

La T_F disminuye aproximadamente 11% y 9% en los materiales entrecruzados sin y con CB, respectivamente, en comparación al material sin modificar. Estos resultados se pueden deber a que el entrecruzamiento reduce la longitud de los segmentos molecular que pueden incorporarse en la fase cristalina durante el proceso de cristalización, limitando el espesor de los cristales, obteniéndose cristales con más defectos y de menor tamaño. Se recuerda que un mayor tamaño de cristal implica una mayor T_F de los cristales del polietileno (Mandelkern, 2004).

Los resultados presentados son similares a los reportados en diversos estudios que analizan el efecto del entrecruzamiento en las propiedades térmicas de polietilenos. Kang y Ha (Kang & Ha, 2000) hallaron que la modificación de un PE con 1 phr de peróxido diterbutílico (BCUP) produce una reducción en la entalpía de fusión y se reduce la cristalinidad desde 69% a 48%, mientras que la T_F disminuye desde 132°C a 119°C, en comparación al material sin modificar. Asimismo, Khonakdar et al (Khonakdar et al., 2003) investigaron un PE y reportaron una disminución en la cristalinidad y la T_F con un aumento en la concentración de BCUP. La cristalinidad disminuye de 64,5% a 49,5% con el agregado de 3% p/p de peróxido. Los autores proponen que la incorporación de peróxido produce un incremento en la densidad de entrecruzamientos, lo que provoca una disminución en el tamaño de los cristales lamelares y en

la movilidad de las cadenas, haciendo que, la T_F y la cristalinidad disminuyan. Gul (Gul, 2008) reportó que usando una concentración de peróxido de 2% p/p para modificar un polietileno, se produce una reducción de 20% en la cristalinidad y de 13% en la T_F del material. Ahmad et al (Ahmad et al., 2023) entrecruzaron un PE con distintas concentraciones de DCP y reportaron que cuando el contenido de gel es 98,5%, la cristalinidad del material se reduce un 40% mientras que la temperatura de fusión disminuye un 2% en comparación al material sin modificar.

Los resultados de la literatura presentados anteriormente son consistentes con los reportados en esta tesis, ya que tanto la cristalinidad como la temperatura de fusión disminuyeron con el agregado de peróxido. Incluso la reducción del 20% en la cristalinidad con el agregado de un 2% p/p de peróxido reportada por Gul es similar al porcentaje de reducción en cristalinidad encontrado en PE2.5 (2,5% p/p de peróxido). La reducción de estos parámetros con la incorporación de peróxido se debe al aumento en la densidad de entrecruzamientos, los puntos de entrecruzamiento actúan como defectos y perturban la reorganización y plegamiento de las cadenas durante el proceso de cristalización. Estos defectos inducen una disminución en la T_F y la cristalinidad debido a la reducción en la cantidad y tamaño promedio de los cristales.

El efecto de incorporar CB al PE sobre la cristalinidad y temperatura de fusión se puede observar en la Figura 4.3 y Figura 4.4, respectivamente. La cristalinidad del PE se incrementa levemente con el agregado de CB en comparación al material sin CB, sin embargo, en el caso de los materiales entrecruzados, la cristalinidad parece que no es afectada por la presencia de CB. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para el contenido de gel ya que los materiales con alto contenido de peróxido no presentaron variaciones en el contenido de gel ni en la cristalinidad debido al agregado de las partículas de CB. Para el caso del PE1, la cristalinidad no varía apreciablemente con el agregado de CB a pesar de que se observó una disminución en el contenido de gel. La T_F de los materiales con CB es levemente mayor en comparación a los materiales sin CB. Es importante destacar que la tendencia a disminuir de la temperatura de fusión con el contenido de peróxido no es afectada por el agregado de CB.

Liu y Horrocks (M. Liu & Horrocks, 2002) analizaron la influencia del agregado de CB en un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En este estudio se concluyó que no hay diferencia en las temperaturas de fusión de los materiales que tienen CB con los que no tienen. Los autores observaron que los LLDPE con CB generalmente muestran valores más altos del calor de fusión y mayor cristalinidad, con respecto a los LLDPE sin CB. Por otro lado, Wang et al (Wang et al., 2013) investigaron el efecto de incorporar CB en las propiedades térmicas de un PE entrecruzado usando DBPH. En este trabajo, se concluyó que agregar hasta 2% en volumen de CB en el

material sin entrecruzar, aumenta la T_F desde 106°C a 112°C. Sin embargo, para los materiales entrecruzados, la T_F disminuye desde 100°C a 90°C con la incorporación de CB y se obtiene una endoterma más ancha, resultado que los autores adjudicaron al efecto del entrecruzamiento sobre el proceso de nucleación de los cristales durante el enfriamiento del material. Asimismo, Du et al (Du et al., 2017) investigaron el efecto del CB en el comportamiento térmico de un polietileno entrecruzado y reportaron que el agregado de CB produce una reducción en T_F comparado al material original.

Los resultados obtenidos se pueden explicar debido a que el entrecruzamiento del polímero limita la proporción de segmentos moleculares que pueden ser incorporados dentro de la estructura cristalina en el proceso de solidificación, produciendo una disminución en la cristalinidad (S. Q. Liu et al., 2014; Thomas et al., 2019). Respecto al agregado de CB, los resultados reportados en la literatura no presentaron coincidencias sobre el efecto de agregar CB en la temperatura de fusión de los polietilenos. Sin embargo, los resultados reportados en esta tesis se condicen con aquellos obtenidos por Wang para el caso del PE, ya que la adición de CB produce un leve aumento en la temperatura de fusión de los materiales.

4.3 Densidad

La densidad de los materiales se determinó mediante el método de inmersión como fue explicado en el capítulo 3.

En la Figura 4.5 se presenta la variación de la densidad con el contenido de peróxido.

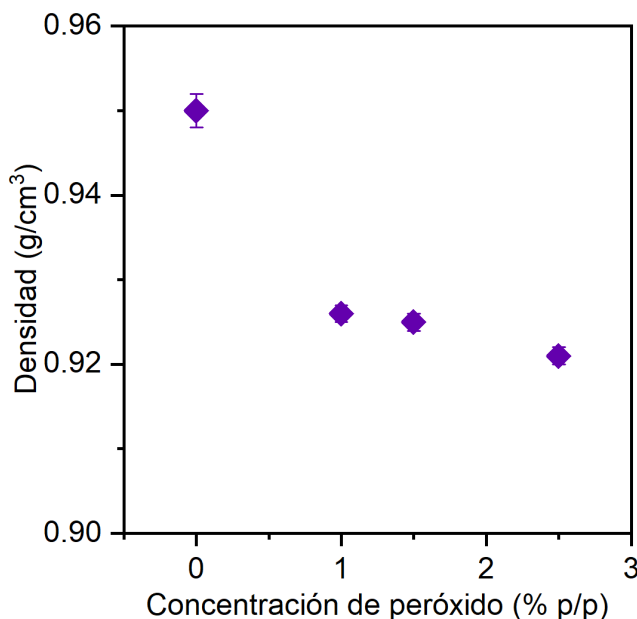


Figura 4.5- Variación de la densidad con la concentración de peróxido para los materiales sin CB.

La densidad disminuye desde $0,95 \text{ g/cm}^3$ para el PE, a $0,921 \text{ g/cm}^3$ para el PE2.5, PE modificado con 2,5% p/p. Esta disminución es del 2,4% debido al agregado de 1% p/p de peróxido, mientras que para la máxima concentración de peróxido estudiada la disminución es de 3%. Es importante destacar que la densidad está directamente relacionada con la cristalinidad de los materiales, por lo que el entrecruzamiento produce una disminución en la densidad de igual manera al efecto que este tiene sobre la cristalinidad como se discutió anteriormente. Por este motivo, se empleó la regla de mezclado para obtener una estimación de la cristalinidad de los materiales a partir de los datos de su densidad. Para el caso del PE, la cristalinidad estimada fue del 66%, mientras que, para los materiales entrecruzados fue de 47%, 46% y 43% para el PE1, PE1.5 y PE2.5, respectivamente. Estas estimaciones están de acuerdo con los valores obtenidos mediante calorimetría de 65%, 48%, 45% y 42% para el PE, PE1, PE1.5 y PE2,5, respectivamente.

El efecto del entrecruzamiento en la densidad de distintos tipos de polietilenos ha sido estudiado por varios investigadores. Kang y Ha (Kang & Ha, 2000) hallaron que la densidad del polietileno entrecruzado usando 1 phr de peróxido ($0,93 \text{ g/cm}^3$) es un 2% menor que la densidad del polímero original ($0,95 \text{ g/cm}^3$). Khonakdar et al (Khonakdar et al., 2003) reportaron que el entrecruzamiento produce una disminución en la densidad, reduciéndose su valor de $0,954 \text{ g/cm}^3$ a $0,94 \text{ g/cm}^3$ con el agregado de 3% de peróxido. Ambos autores atribuyeron este resultado a que la cristalinidad del sistema se reduce debido al entrecruzamiento. Los resultados presentados en la literatura son semejantes a los obtenidos en esta tesis, por lo que se observó el comportamiento esperado para la densidad con el aumento en el contenido de peróxido.

4.4 Microdureza

En esta sección se presentan los valores de microdureza Vickers (Hv) medida siguiendo la metodología presentada en el capítulo 3. En la Figura 4.6 se presentan los resultados de la dureza para los materiales con y sin CB.

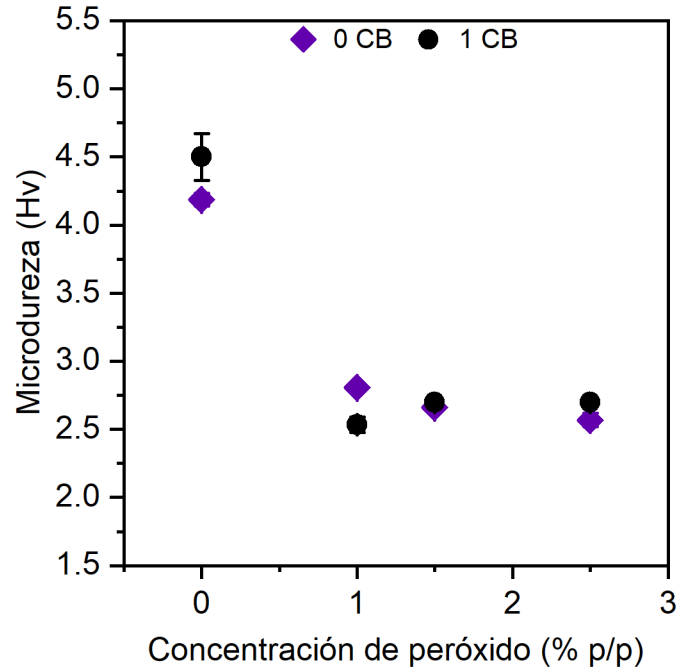


Figura 4.6-Variación de la microdureza Vickers con el agregado de peróxido en polietilenos con CB (Rombos) y sin CB (Círculo).

Es posible notar que la dureza de los materiales sin CB disminuye con el aumento en la concentración de peróxido, siendo un 50% menor para el PE2.5 comparado al PE. Como se puede observar en la Figura 4.6, la incorporación de CB al polietileno no afecta significativamente la dureza de los materiales entrecruzados. Estos resultados son similares a los obtenidos para la cristalinidad, lo cual es razonable ya que se ha reportado ampliamente en la literatura que existe una relación lineal entre estos dos parámetros (Jia et al., 2022; Molinari et al., 2016; Pelto et al., 2020).

La dureza en función de la cristalinidad se presenta en la Figura 4.7, donde la Figura 4.7 (A) corresponde a los materiales sin CB y la (B) a aquellos con CB.

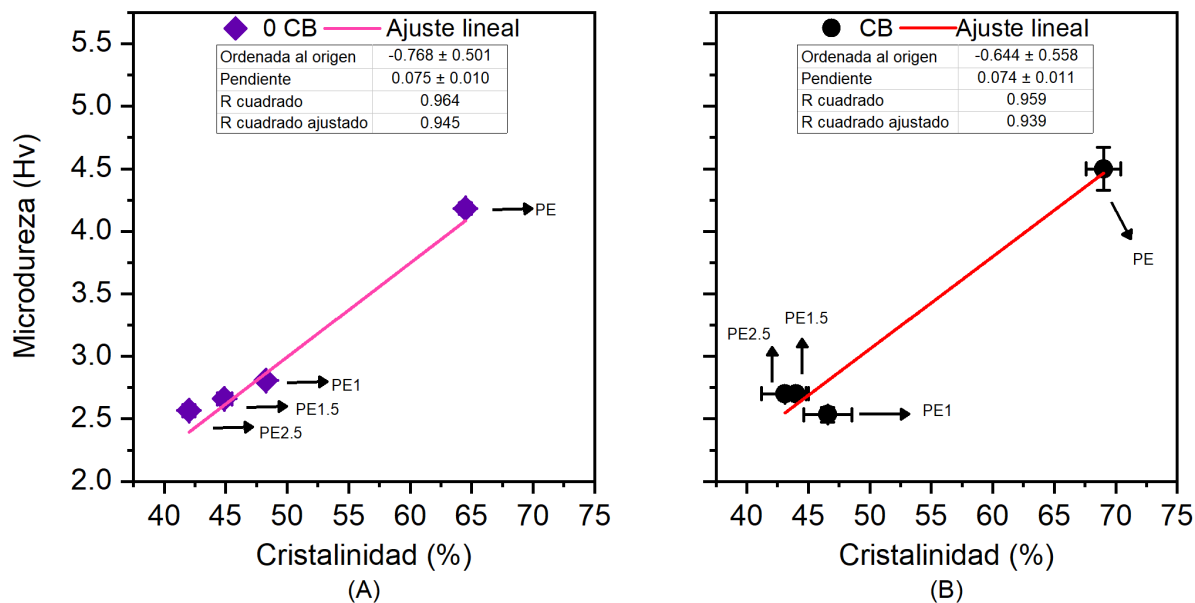


Figura 4.7-Variación de la microdureza Vickers con la cristalinidad de los polietilenos sin CB (A) y con CB (B).

En la Figura 4.7 (A) se observa que la dureza de los materiales posee una relación lineal con la cristalinidad, que puede ser ajustado con una recta con pendiente 0,07 y ordenada al origen -0,77. El ajuste posee un R^2 ajustado de 0,94, lo que implica que la recta ajusta razonablemente bien los datos. La dureza en función de la cristalinidad de los materiales con CB se presenta en la Figura 4.7 (B), donde se observa una tendencia lineal similar a la reportada para los materiales sin CB. Los datos pueden ser ajustados mediante un ajuste lineal con R^2 ajustado de 0,94 y con la misma pendiente que la de los materiales sin CB (0,07), pero con una leve variación en la ordenada al origen (-0,64).

El efecto del entrecruzamiento sobre la cristalinidad y dureza de polietilenos ha sido analizado en la literatura (Jia et al., 2022; Molinari et al., 2016; Pelto et al., 2020; Simis et al., 2006). Simis et al (Simis et al., 2006) concluyeron que el proceso de entrecruzamiento realizado a un UHMWPE disminuye 13,5% la dureza, asociado a una reducción del 9% en la cristalinidad. Molinari et al (Molinari et al., 2016) analizaron la relación entre la cristalinidad y la dureza de un PE con distintos niveles de entrecruzamiento, y concluyeron que la dureza aumenta un 75% con el aumento del nivel de cristalinidad desde 38% a 54%. Pelto et al (Pelto et al., 2020) estudiaron el efecto de agregar una pequeña concentración de DBPH en un PE y observaron que la dureza se reduce de 1,23 MPa a 0,93 MPa debido a la adición de peróxido. Los investigadores sugieren que este comportamiento está relacionado con la menor cristalinidad (56%) de la muestra

entrecruzada, comparado al PE con una cristalinidad del 71%. Jia et al (Jia et al., 2022) determinaron que el agregado de 5 phr de peróxido a un polietileno, produce una disminución de 27% en la cristalinidad del material entrecruzado, lo que genera una reducción de 12% en la dureza tipo Shore D, en comparación al material sin entrecruzar.

La relación entre la dureza y la cristalinidad de distintos polietilenos ha sido estudiada por diversos autores. Flores et al (Flores et al., 2009) realizaron un análisis de la literatura y observaron que la variación de microdureza con la cristalinidad en polietilenos lineales queda delimitada por la región entre dos rectas con pendientes (dureza/% cristalinidad) de $\sim 0,62$ MPa/% y $\sim 1,1$ MPa/%. Molinari (Molinari, 2016) reportó que la dureza y la cristalinidad poseen una relación lineal con pendiente 0,09, lo que equivale a 0,9 MPa/%, siendo consistente con los resultados hallados por Flores et al. La pendiente de la recta que ajusta los resultados de dureza en función de la cristalinidad presentados en la Figura 4.7 (A) y (B) es equivalente a 0,75 MPa/%, lo que permite deducir que los resultados hallados son coherentes con los reportados por otros autores.

4.5 Irradiación con luz Ultravioleta

La radiación ultravioleta (UV) causa envejecimiento fotooxidativo en los polímeros, que resulta en la escisión de cadenas, producción de radicales libres y reducción del peso molecular, deteriorándose significativamente muchas propiedades del material. Se conoce que las principales reacciones involucradas en este proceso son las de oxidación, generándose productos de degradación que contienen grupos carbonilo, como ésteres, cetonas, aldehídos y ácido carboxílico, que conducen a la escisión de cadenas. Las reacciones de oxidación se producen inicialmente sobre la superficie expuesta a radiación y avanzan hacia el interior del material cuando se prolonga en el tiempo la exposición a la misma. Estas reacciones ocurren en primer lugar en la región no cristalina del polímero, ya que tiene un menor grado de empaquetamiento, la movilidad de segmentos moleculares favorece la difusión y solubilidad de oxígeno. La fase cristalina es impermeable al oxígeno debido al bajo volumen libre disponible para la difusión del gas. Una vez oxidada la región amorfa, la zona en la que la región cristalina se encuentra con la región amorfa (denominada región interfacial) se transforma en parte de la región amorfa, la cual se oxida y posteriormente la región cristalina pasa a la región interfacial. Así el proceso de oxidación se repite, provocando una disminución en la cristalinidad del material (Gong et al., 2021; Hamid, 2000; Lu et al., 2018).

Debido a que el proceso de degradación produce grupos químicos con oxígeno pudiendo afectar la cristalinidad, y por ende la dureza a nivel superficial de los materiales, se realizó un

estudio de caracterización para determinar la evolución del contenido de oxígeno y de medición de microdureza superficial para determinar el efecto de la irradiación UV sobre los materiales. En las subsecciones siguientes se presentan los resultados del estudio.

4.5.1 Degradación por oxidación

El contenido de oxígeno presente en los grupos químicos generados por la radiación UV se midió mediante análisis de micro composición química puntual, usando un microscopio electrónico de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

En la Figura 4.8 (A) y (B) se presenta el contenido de oxígeno, en función del contenido de peróxido de los materiales. Los valores reportados representan el promedio de tres mediciones realizadas sobre puntos distintos de la superficie de las placas poliméricas. En la Figura 4.8 (A) se presentan los resultados para materiales sin CB que no fueron irradiados (0 UV) y aquellos que fueron expuestos durante una semana (1 UV) y dos semanas (2 UV), mientras que en el gráfico de la Figura 4.8 (B) se muestran los resultados correspondientes a los materiales que contiene CB.

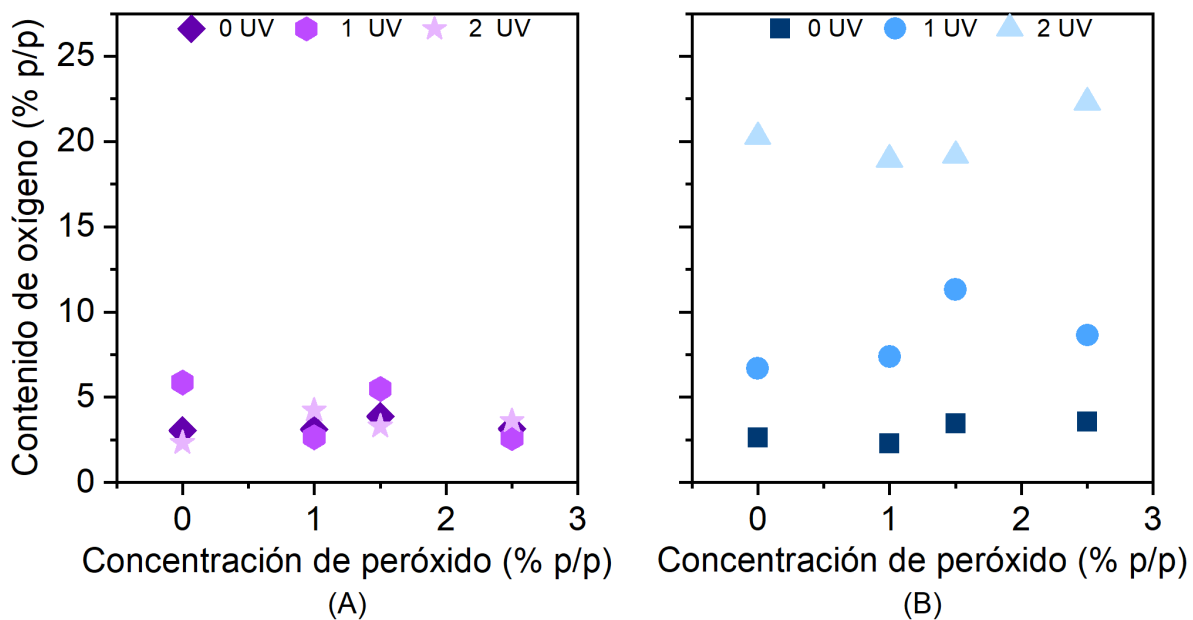


Figura 4.8- Contenido de oxígeno en función de la concentración de peróxido para polietilenos con y sin exposición a la radiación UV. (A) Sin CB y (B) Con CB.

Los materiales con y sin CB sin irradiar poseen un contenido similar de oxígeno, lo que indica que el procesamiento aplicado sobre estos materiales induce la formación de grupos químicos presumiblemente carbonilos y/o hidroperóxidos. En la Figura 4.8 (A) es posible notar que el contenido de oxígeno de los materiales sin CB prácticamente no varía cuando fueron expuestos a radiación UV. Sin embargo, como se observa en la Figura 4.8 (B), el agregado de CB produce un aumento notable en el contenido de oxígeno en todos los materiales irradiados. El contenido de oxígeno se incrementa entre un 153% y 226% en los materiales irradiados durante 1 semana, mientras que, para los materiales con 2 semanas de exposición el incremento oscila entre 452% y 723%.

La presencia de una baja cantidad de oxígeno en los materiales iniciales se puede deber a la formación de algunos grupos químicos oxigenados durante el procesamiento de termoformado del material a alta temperatura. Este fenómeno ha sido observado por varios autores. Por ejemplo, Javadi et al (Javadi et al., 2014) encontraron la formación de grupos carbonilos durante el procesamiento de termoformado por extrusión de un PE, que fue asociado a la degradación térmica y mecánica que se produce durante el procesamiento. También Bhagat et al (Bhagat et al., 2022) hallaron que durante el procesamiento de un PE se produce un material con 3,75% de oxígeno, y concluyeron que la presencia de oxígeno puede deberse a la degradación del polietileno durante su procesamiento o a la presencia de aditivos que suelen ser adicionados a los plásticos comerciales. Estos resultados permiten afirmar que la presencia de oxígeno en los materiales sin exposición a la radiación UV puede deberse a la absorción y adsorción de oxígeno durante el procesamiento de los materiales como se mencionó anteriormente, mientras que la irradiación no produce una degradación detectable en cuando a incorporación de oxígeno.

El aumento del nivel de oxígeno en los materiales con CB irradiadas podría explicarse por la posible modificación que sufre el CB durante el proceso. Por ejemplo, Cheng y Lehmann (Cheng & Lehmann, 2009) estudiaron el envejecimiento a 70°C del CB en un ambiente con oxígeno y hallaron que, luego de seis meses, el contenido de oxígeno en el CB aumenta un 44% debido a la formación de estructuras carboxílicas y fenólicas. Razdyakonova et al (Razdyakonova et al., 2015) estudiaron los mecanismos de oxidación del CB en presencia de ozono o aire y reportaron un aumento en el contenido de oxígeno del CB. Kiani et al (Kiani et al., 2022) reportaron que el contenido de oxígeno presente en un CB se incrementa de 2,2% p/p a 27 % p/p luego de estar expuesto a aire a 34°C. Estos resultados permiten inferir que el aumento en

el contenido de oxígeno en los materiales con CB durante la exposición a radiación UV puede deberse en gran parte a la oxidación del CB.

4.5.2 Microdureza

El efecto de la degradación por radiación UV sobre la dureza de los materiales se determinó mediante medidas de microdureza Vickers.

En la Figura 4.9 (A) se presenta la dureza de los materiales sin CB expuestos a radiación UV en función del contenido de peróxido, mientras que la Figura 4.9 (B) se presenta la dureza de los materiales a los que se le incorporó CB en función de la concentración de peróxido.

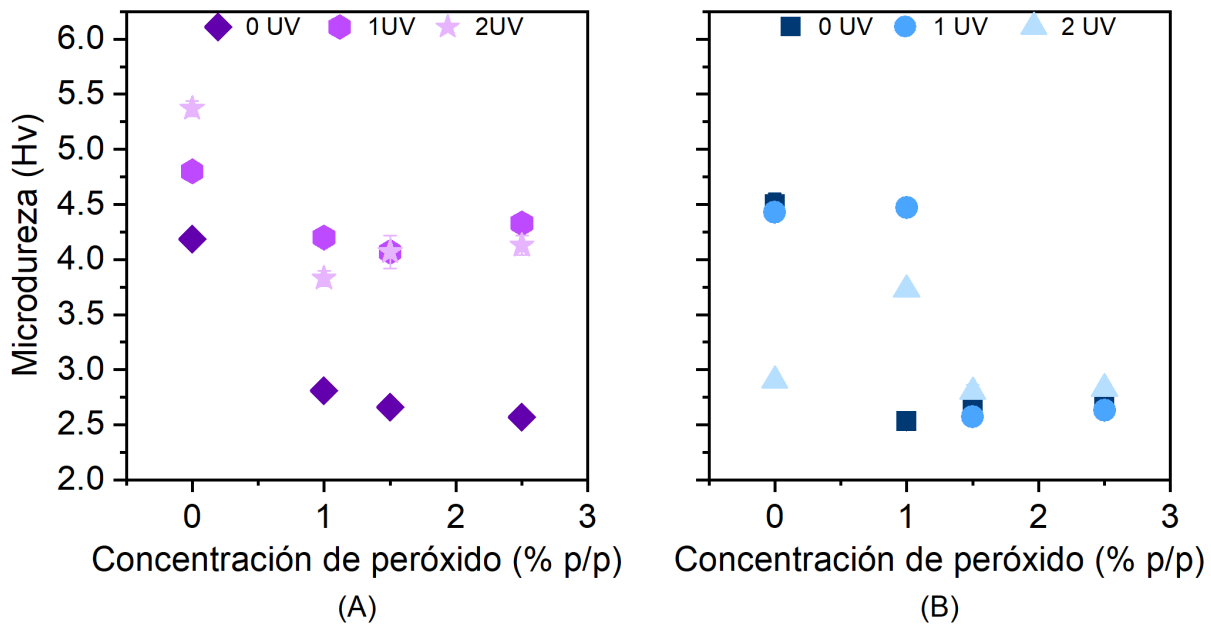


Figura 4.9-Microdureza Vickers en función de la concentración de peróxido para los materiales con y sin exposición a la radiación UV, sin CB (A) y con CB (B).

En la Figura 4.9 (A) se observa un incremento en la dureza por acción de la exposición UV. En particular, el PE presenta un incremento del 10% y 21% para una y dos semanas de exposición, respectivamente, mientras que, el PE1, PE1.5 y PE2.5 presentaron un aumento mayor en la dureza de aproximadamente 49%, 43% y 50%, respectivamente, luego de una semana de exposición. Un mayor tiempo de exposición no produce cambios significativos en la dureza en estos materiales.

En la Figura 4.9 (B) se observa después de una semana de radiación UV que la dureza del PE con CB no es afectada, ya que se obtiene el mismo valor que para el material sin irradiar. Sin embargo, para dos semanas de exposición se observa una disminución del 35% en este parámetro. En el PE1 con CB se observa un aumento del 76% y del 47% en la dureza luego de una y dos semanas de radiación UV, respectivamente, en comparación al material sin irradiar. La dureza de PE1.5 y PE2.5 no es afectada por la radiación UV, ya que se observan variaciones menores al 5% en este parámetro en comparación a los materiales sin estar expuestos a la radiación. Cabe destacar, que el PE1 presentó inicialmente un incremento abrupto en la dureza con una semana de radiación, seguido de disminución para la muestra expuesta durante dos semanas, siendo este valor mayor al reportado para el material sin envejecer.

La influencia de la exposición UV en las propiedades mecánicas de distintos polietilenos ha sido investigada por diversos autores. Nowicki et al (Nowicki et al., 2003) investigaron la influencia de la exposición UV en la dureza de distintos polímeros y concluyeron que la dureza aumenta con el tiempo de exposición. Los autores reportaron que el reordenamiento de moléculas y el aumento en la cristalinidad inducidos por la radiación UV son las principales razones de los cambios en propiedades mecánicas. Resultados similares fueron reportados por Verma et al (Verma et al., 2022), quienes estudiaron el efecto de la radiación UV en la dureza y cristalinidad de un UHMWPE y reportaron un aumento del 46% en la dureza luego de 15 horas de exposición UV en comparación al material sin irradiar. Los autores concluyeron que este incremento se debe al aumento en la cristalinidad del material causado por la transformación de la región no-cristalina en una región cristalina debido al fenómeno de cristalización secundaria (Fayolle et al., 2008).

El efecto de la incorporación de CB a polietilenos sobre la dureza ha sido estudiado por diversos autores. Flores et al (Flores et al., 2001) encontraron que la dureza aumenta linealmente con la concentración de CB. Resultados similares fueron reportados por Qahtani et al (Qahtani et al., 2021), quienes estudiaron el agregado de CB en un LDPE y concluyeron que la dureza aumenta casi linealmente con el aumento del contenido de CB. Los autores le atribuyen este comportamiento a la capacidad de las partículas de CB de actuar como puntos de concentración de tensiones. Sahu et al (Sahu et al., 2020) estudiaron el efecto combinado del agregado de CB y de la exposición a la radiación UV en la dureza de un PE; reportaron que la dureza de los materiales no varía con el agregado de CB. Asimismo, observaron que la exposición UV tampoco afecta la dureza.

Los resultados reportados permiten inferir que el incremento en la dureza, en el caso de los materiales sin CB, podría deberse a un aumento en la cristalinidad en las etapas iniciales del proceso de degradación. Los materiales sin CB han incorporado una cantidad semejante de oxígeno lo que indicaría que las propiedades de las fases, especialmente la no-cristalina, no sufren cambios importantes ante la exposición a radiación UV, en caso de que esto ocurriera se podría esperar cambios en la dureza de los materiales irradiados. Durante el desarrollo del trabajo se intentó determinar la cristalinidad de los materiales en las regiones superficiales mediante las técnicas de FTIR-ATR o espectroscopía Raman sin lograr resultados concluyentes.

Con relación al efecto de la irradiación sobre la dureza de los materiales que tienen incorporado CB no es posible ofrecer una explicación ya que se observan distintas tendencias dependiendo del material. En el caso de PE la irradiación produce una disminución de la dureza mientras que para PE1 el efecto es inverso, además, en el caso de los materiales modificados con mayor concentración de peróxido, la dureza no parece ser afectada por la exposición a la radiación UV. Para estos casos sería necesario realizar una caracterización más profunda de la estructura de los materiales que ayude a explicar los resultados que va más allá del propósito de este trabajo.

4.6 Conclusiones parciales

Un polietileno de alta densidad fue entrecruzado químicamente empleando distintas concentraciones de un peróxido orgánico con el objetivo de obtener tres polietilenos con distintos niveles de entrecruzamiento. Los materiales fueron caracterizados a partir de la determinación de la cristalinidad, temperatura de fusión, densidad, microdureza Vickers, y el contenido de gel.

Los resultados que se presentan en este capítulo indican que:

- Un aumento en la concentración de peróxido produce entrecruzamiento molecular en el polietileno obteniéndose materiales prácticamente insolubles con alto contenido de gel.
- La cristalinidad, temperatura de fusión y microdureza Vickers de los materiales entrecruzados disminuye con el aumento en la concentración de peróxido, debido al aumento en la densidad de entrecruzamientos que se produce.

Por otra parte fue estudiada la influencia del agregado de negro de humo al polietileno en las propiedades, tanto de los materiales modificados con peróxido, como en las correspondientes a los materiales expuestos a radiación ultravioleta. Se puede concluir que:

- La adición del negro de humo no afecta el nivel de entrecruzamiento para los materiales que fueron obtenidos usando un alto contenido de peróxido. Sin embargo, el contenido de gel disminuye levemente para el material entrecruzado con 1% p/p de peróxido.
- El agregado de negro de humo no afecta la tendencia de la temperatura de fusión a disminuir con el agregado de peróxido, no obstante, la temperatura de fusión de los materiales con negro de humo es algo mayor que la de los respectivos materiales que no tienen negro de humo. Además, la microdureza y cristalinidad de los materiales con y sin negro de humo resultaron semejantes.

También se investigó el efecto de la exposición a la radiación ultravioleta sobre las propiedades de los materiales, el análisis de los resultados indica que:

- La dureza se incrementa con el aumento del tiempo de exposición a la radiación ultravioleta, tanto para el polietileno de alta densidad, como para los polietilenos entrecruzados. No fue posible observar una tendencia definida en la dureza de los materiales con negro de humo incorporado con el aumento en el tiempo de irradiación. El agregado de negro de humo produce una disminución en la dureza del polietileno de alta densidad. Estos resultados son contrarios a los que se observa en el material modificado con 1% p/p de peróxido que muestran un aumento en la dureza con la irradiación ultravioleta, y esta permanece prácticamente sin modificación en el caso de los materiales obtenidos por modificación de PE con 1,5% p/p y 2,5% p/p de peróxido.

4.7 Referencias

- Ahmad, H., Rostami-Tapeh-Esmaeil, E., & Rodrigue, D. (2023). The effect of chemical crosslinking on the properties of Rotomolded high density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, June, 1–15. <https://doi.org/10.1002/app.54744>
- Bhagat, K., Barrios, A. C., Rajwade, K., Kumar, A., Oswald, J., Apul, O., & Perreault, F. (2022). Aging of microplastics increases their adsorption affinity towards organic contaminants. *Chemosphere*, 298(December 2021), 134238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134238>
- Cheng, C., & Lehmann, J. (2009). Ageing of black carbon along a temperature gradient. *Chemosphere*, 75(8), 1021–1027. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.045>
- Dannenbergh, E. M., Jordan, M. E., & Harvey, M. (1958). Peroxide Crosslinked Carbon Black Polyethylene Compositions. *Journal of Polymer Science*, XXXI, 127–153.
- Du, Y., Jiang, X., Lv, G., Jin, Y., Wang, F., Chi, Y., Yan, J., & Buekens, A. (2017). TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19(4), 1400–1404. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0530-z>
- Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X., & Verdu, J. (2008). Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, 43(22), 6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>
- Flores, A., Ania, F., & Baltá-Calleja, F. J. (2009). From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study. *Polymer*, 50(3), 729–746. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.037>
- Flores, A., Cagiao, M. E., Ezquerro, T. A., & Baltá Calleja, F. J. (2001). Influence of filler structure on microhardness of carbon black-polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(1), 90–95. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010103\)79:1<90::AID-APP110>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010103)79:1<90::AID-APP110>3.0.CO;2-F)
- Gong, Y., Wang, S. H., Zhang, Z. Y., Yang, X. L., Yang, Z. G., & Yang, H. G. (2021). Degradation of sunlight exposure on the high-density polyethylene (HDPE) pipes for transportation of natural gases. *Polymer Degradation and Stability*, 194, 109752. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109752>
- Gul, R. M. (2008). 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. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(6), 2427–2435. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3368-7>

Hamid, S. H. (2000). Handbook of Polymer Degradation. In *Handbook of Polymer Degradation*. <https://doi.org/10.1201/9781482270181>

Javadi, Y., Hosseini, M. S., & Aghjeh, M. K. R. (2014). The effect of carbon black and HALS hybrid systems on the UV stability of high-density polyethylene (HDPE). *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 23(10), 793–799. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0275-2>

Jia, Y., Zhang, H., & Zhang, J. (2022). The effect of peroxide cross-linking on the thermal conductivity and crystallinity of low-density polyethylene. *Materials Today Communications*, 31(May), 103735. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103735>

Kang, T. K., & Ha, C. S. (2000). Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxide. *Polymer Testing*, 19(7), 773–783. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00048-3)

Khonakdar, H. A., Morshedean, J., Wagenknecht, U., & Jafari, S. H. (2003). An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, 44(15), 4301–4309. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00363-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00363-X)

Kiani, A., Acocella, M. R., Granata, V., Mazzotta, E., Malitesta, C., & Guerra, G. (2022). Green Oxidation of Carbon Black by Dry Ball Milling. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(48), 16019–16026. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05638>

Liu, M., & Horrocks, A. R. (2002). Effect of Carbon Black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 485–499.

Liu, S. Q., Gong, W. G., & Zheng, B. C. (2014). The effect of peroxide cross-linking on the properties of low-density polyethylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 53(1), 67–77. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.789360>

Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y., & Kumosa, M. (2018). UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*, 154, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>

Mandelkern, L. (2004). *Crystallization of Polymers* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

Molinari, E. C. (2016). *Relación entre propiedades tribológicas y estructura de polietilenos*.

Universidad Nacional del Sur.

Molinari, E. C., Failla, M. D., & Tuckart, W. R. (2016). The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear of High-Density Polyethylene. *Tribology Letters*, 64(2). <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0763-y>

Narkis, M., Raiter, I., Siegmann, A., Shkolnik, S., & Eyerer, P. (1987). Structure and Tensile Behavior of Irradiation- and Peroxide-Crosslinked Polyethylenes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 26(1), 37–58. <https://doi.org/10.1080/00222348708248057>

Narkis, M., Ram, A., & Stein, Z. (1980). Effect of crosslinking on carbon black/polyethylene switching materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 25(7), 1515–1518. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250725>

Narkis, M., & Tobolsky, A. V. (1970). Heat stability of chemically crosslinked polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(1), 65–72. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140107>

Nowicki, M., Richter, A., Wolf, B., & Kaczmarek, H. (2003). Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV. *Polymer*, 44(21), 6599–6606. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00729-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00729-8)

Pelto, J., Heino, V., Karttunen, M., Rytöluoto, I., & Ronkainen, H. (2020). Tribological performance of high density polyethylene (HDPE) composites with low nanofiller loading. *Wear*, 460–461, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203451>

Qahtani, N. Al, Ejji, M. Al, Ouederni, M., Almaadeed, M. A., & Madi, N. (2021). Effect Of Carbon Black Loading On Linear Low-Density Polyethylene Properties. *International Journal of Science and Engineering Investigations*, 10(112), 1–22.

Razdyakonova, G. I., Kokhanovskaya, O. A., & Likholobov, V. A. (2015). Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates. *Procedia Engineering*, 113, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.287>

Sahu, A. K., Sudhakar, K., & Sarviya, R. M. (2020). U.V light effect on the mechanical behaviour of HDPE/Carbon black composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 788(1), 012054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/788/1/012054>

Simis, K. S., Bistolfi, A., Bellare, A., & Pruitt, L. A. (2006). The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. *Biomaterials*, 27(9), 1688–1694.

<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.09.033>

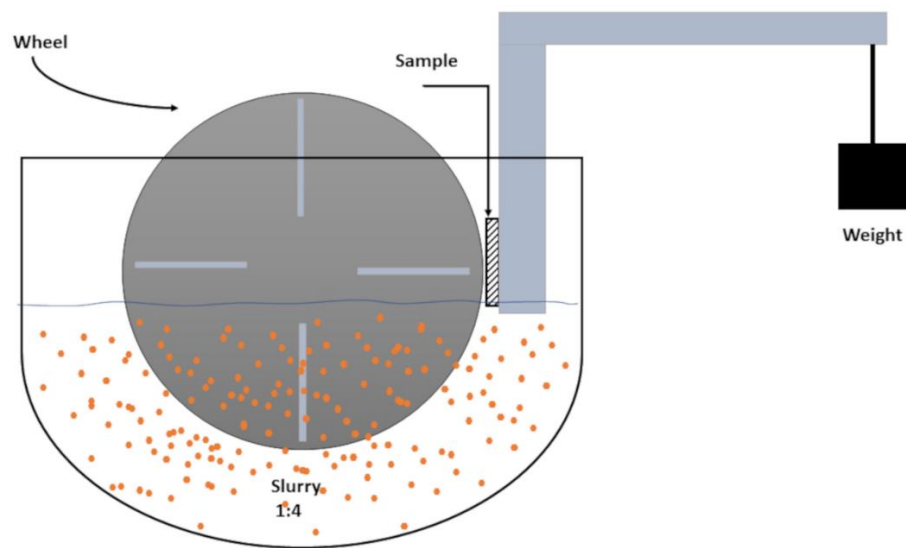
Thomas, J., Thomas, S., & Ahmad, Z. (2019). Crosslinkable Polyethylene Manufacture, Properties, Recycling, and Applications. In *Springer* (Vol. 8, Issue 2). <http://www.springer.com/series/16122>

Verma, N., Pathak, H., Keshri, A. K., Prasad, A., & Zafar, S. (2022). Influence of UV exposure on mechanical behavior and cellular compatibility of nano-hydroxyapatite reinforced ultra-high molecular weight polyethylene. *Materials Today Communications*, 31(December 2021), 103542. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103542>

Wang, X., Zhao, J., Chen, M., Ma, L., Zhao, X., Dang, Z. M., & Wang, Z. (2013). Improved self-healing of polyethylene/carbon black nanocomposites by their shape memory effect. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(5), 1467–1474. <https://doi.org/10.1021/jp3098796>

Capítulo 5

Abrasión por tres cuerpos



5 Abrasión por tres cuerpos

5.1 Introducción

En el presente capítulo se presenta la evaluación del desempeño tribológico del polietileno y de los distintos polietilenos entrecruzados sometidos a abrasión por tres cuerpos usando arena de cuarzo de tamaño fino (AF) y grueso (AG), como agentes abrasivos. Los métodos empleados en esta sección fueron previamente presentados en el capítulo 3.

Este capítulo se encuentra dividido en cuatro secciones en donde se presentan inicialmente los resultados y mecanismos de desgaste cuando se empleó AF, y luego los resultados y mecanismos de desgaste cuando se usó AG como agente abrasivo. Posteriormente se comparan los resultados obtenidos y finalmente se exponen las conclusiones parciales.

5.2 Arena fina como agente abrasivo

En esta sección se presentan los resultados del estudio del comportamiento frente al desgaste por tres cuerpos de los materiales. En la Figura 5.1 se presenta la tasa de desgaste en función del contenido de peróxido obtenida a partir de la pérdida de masa dividida por la distancia recorrida cuando se usó AF como agente abrasivo, aplicando distintas presiones de contacto generadas por cargas normales de 1 N, 3 N y 5 N.

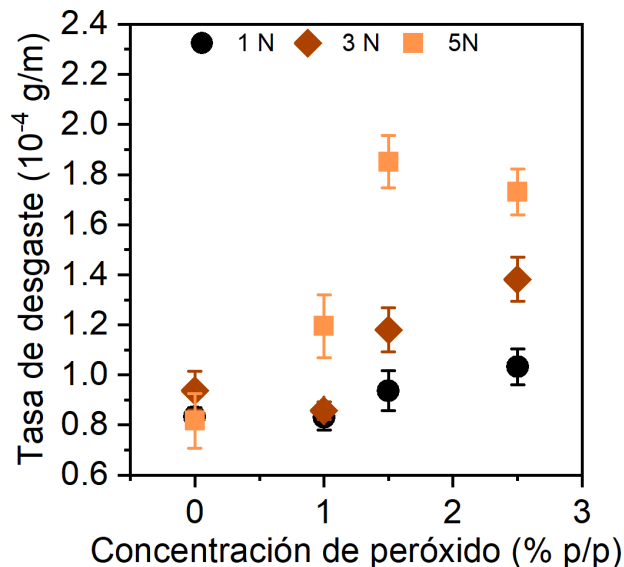


Figura 5.1- Tasa de desgaste en función de la concentración de peróxido. Agente abrasivo: Arena fina.

En la Figura 5.1 se puede notar que el material sin entrecruzar y el PE1 tienen una mejor resistencia al desgaste que el PE1.5 y PE2.5 si se comparan para una carga determinada. El aumento en la concentración de peróxido utilizada para modificar el polímero parece inducir una menor resistencia al desgaste abrasivo. Se puede observar en la figura que la resistencia al desgaste del PE no es afectada por un incremento en la carga aplicada. Sin embargo, para los materiales entrecruzados se observa que las tasas de desgaste aumentan entre 26% y 34% con el incremento en la carga de 1 N a 3 N, y de 43% y 97% cuando la carga se incrementa a 5 N, excepto en el caso de PE1, para el que se observa una tasa de desgaste semejante cuando se utilizaron cargas de 1 N y 3 N.

El efecto de la carga aplicada, o de la presión de contacto, en la respuesta tribológica a la abrasión de distintos polímeros ha sido estudiado por diversos autores (Chand & Fahrim, 2008; Kumar et al., 2022; Myshkin et al., 2015). Por ejemplo, Shipway y Ngao (Shipway & Ngao, 2003) estudiaron el desgaste abrasivo de diferentes polímeros sometidos a ensayos de abrasión por tres cuerpos usando una suspensión de agua y arena fina con tamaños de partícula entre 2 μm y 5 μm . Los autores concluyeron que polímeros como el PE presentan un aumento monótono en la tasa de desgaste de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}$ por cada 1 N de aumento de carga, para fuerzas entre 0,5 N y 4 N. Por otro lado, Harsha (Harsha, 2011) investigó el desgaste abrasivo de polímeros termoplásticos empleados comúnmente en ingeniería empleando arena como agente abrasivo. Se concluyó que un aumento en la carga aplicada produce un incremento en la tasa de desgaste. El incremento en la tasa de desgaste con la carga aplicada se encuentra en el rango entre $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}$ y $0,014 \text{ mm}^3/\text{g}$ por cada 1 N de aumento en la carga. Estos resultados concuerdan con los resultados encontrados en los materiales entrecruzados. Para el caso del PE1.5 y el PE2.5 la variación de la tasa de desgaste por cada 1 N aplicado es $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{mm}$ y $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{mm}$, respectivamente, siendo estos valores un orden de magnitud mayor que el reportado por Shipway y Ngao. La diferencia en el desgaste se puede deber al menor tamaño de partícula de arena empleada por los autores, que fue entre 0,002 mm y 0,005 mm. El escaso efecto de la carga en la resistencia al desgaste del PE se puede explicar por el mecanismo de desgaste que opera en las condiciones de ensayo utilizadas que se va a discutir en la sección correspondiente.

En la Figura 5.2, Figura 5.3, y Figura 5.4 se presenta la tasa de desgaste de los materiales, ensayados a 1 N, 3 N y 5 N, respectivamente, en función de la cristalinidad (A) y la dureza (B).

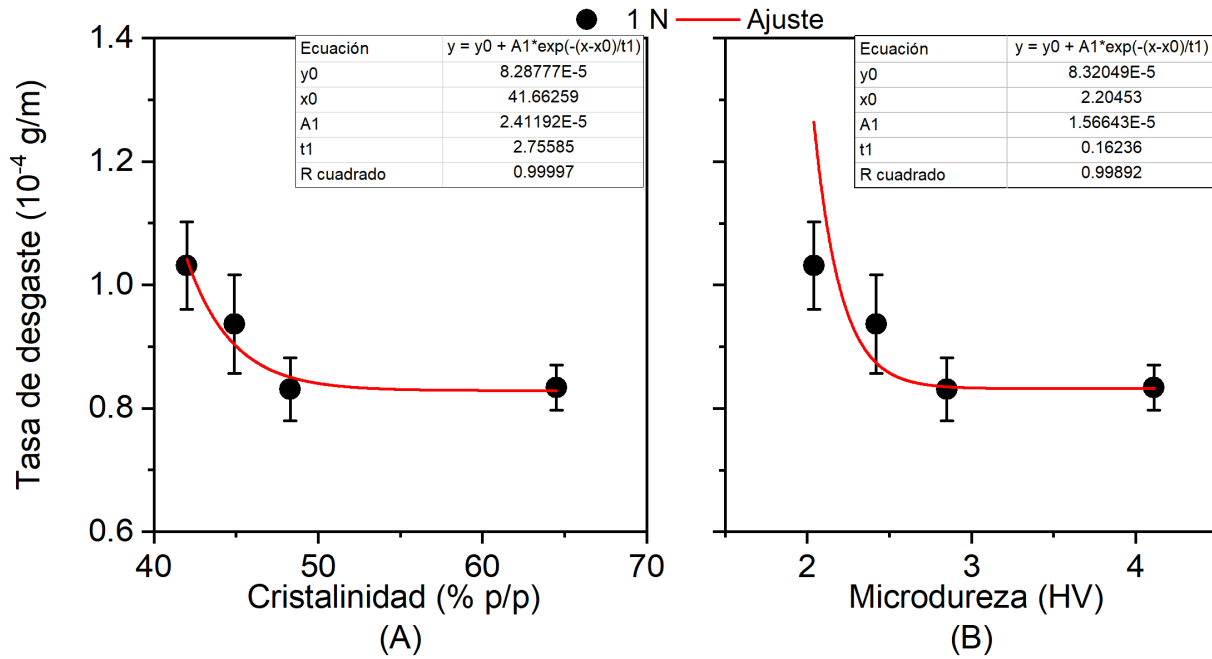


Figura 5.2- Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AF como agente abrasivo y 1 N.

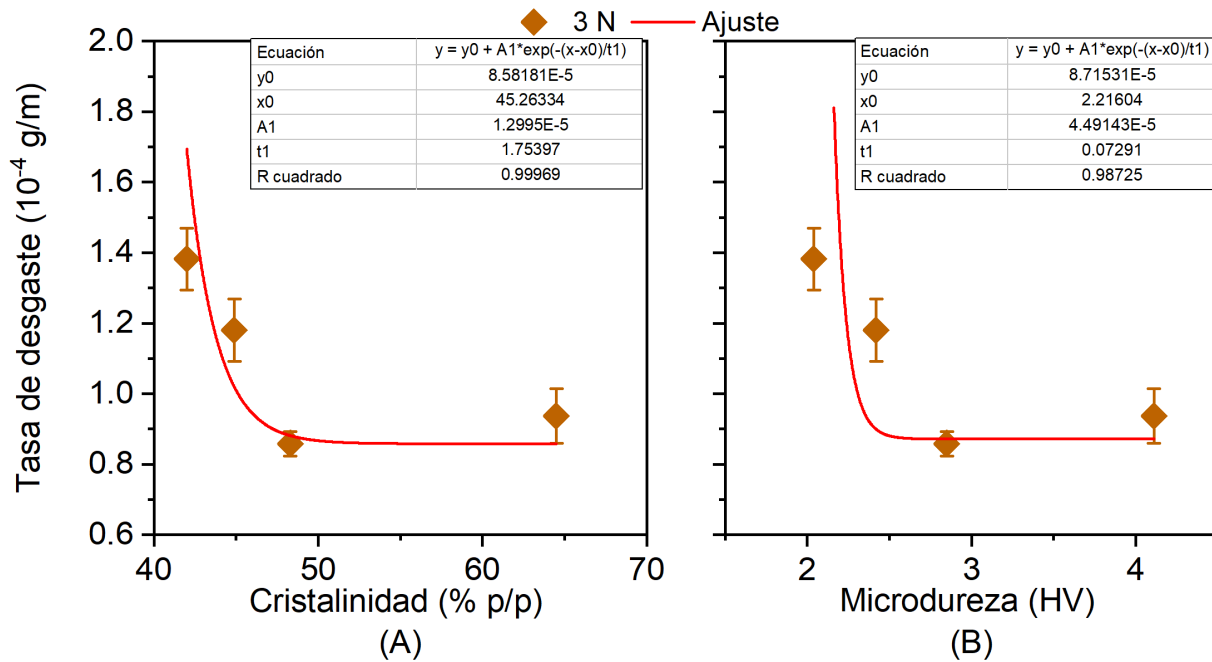


Figura 5.3- Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AF como agente abrasivo y 3 N.

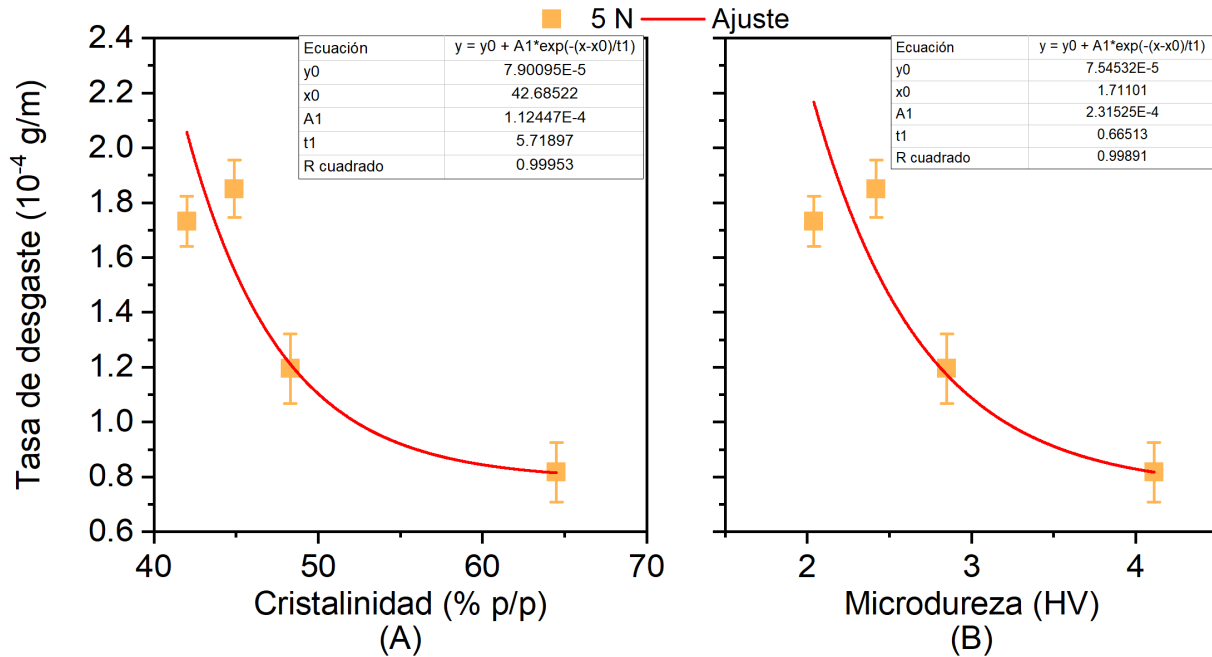


Figura 5.4-Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AF como agente abrasivo y 5 N.

Es posible notar que, para cada carga, la tasa de desgaste disminuye de manera no lineal tanto con la cristalinidad como con la dureza. La relación entre la tasa de desgaste y la cristalinidad o dureza se ajustó empleando una función exponencial negativa presentada en la Ecuación 5.1,

$$y = y_0 + A_1 * e^{-(x-x_0)/t_0}$$

Ecuación 5.1- Ecuación de ajuste de la tasa de desgaste.

donde y es la tasa de desgaste y x es la cristalinidad o la dureza, mientras que y_0 , A_1 , x_0 y t_0 , son constantes que dependen de cada conjunto de datos presentados en las tablas incluidas en los gráficos de las figuras. Los ajustes empleados poseen un R^2 de 0,99, lo que indica un buen ajuste de los datos. Estos resultados indican que la tasa de desgaste de estos materiales disminuye exponencialmente a medida que la cristalinidad y la dureza se incrementan. La curva en rojo en cada figura representa el ajuste de los datos con la Ecuación 5.1. Como es esperado, considerando la relación lineal hallada en el capítulo 4 entre la cristalinidad y la dureza, resultados similares se observan para la variación del desgaste con la dureza y la cristalinidad. Por ejemplo, un aumento de la cristalinidad de un 50% produce una disminución en el desgaste de 24%, 47% y 111% para cargas de 1 N, 3 N y 5 N, respectivamente.

Diversos autores estudiaron el efecto de la cristalinidad en la tasa de desgaste abrasivo de polietilenos. Por ejemplo Kanaga Karuppiah et al (Kanaga Karuppiah et al., 2007) analizaron el efecto de la cristalinidad en la resistencia al desgaste de un UHMWPE y concluyeron que al incrementarse un 30% la cristalinidad, el material no sufre niveles de desgaste apreciables. Wang et al (Wang et al., 2023) reportaron que en UHMWPE entrecruzados, los que poseen una mayor cristalinidad tienen menores tasas de desgaste que aquellos con menor cristalinidad. Estos autores antes mencionados observaron que la tasa de desgaste sigue una tendencia lineal decreciente, disminuyendo un 41% cuando la cristalinidad aumenta de 44,6% a 52,1%. Sin embargo, a un nivel de cristalinidad entre 52,1% y 55,9% se produce una caída abrupta en el desgaste, desviándose de la tendencia lineal, lo cual fue asociado a un efecto sinérgico producido por el entrecruzamiento y el alto nivel de cristalinidad de los materiales. Estos resultados concuerdan con los encontrados en este trabajo en que la tasa de desgaste disminuye con el aumento de la cristalinidad, aunque no hay coincidencia en la forma exponencial en que lo hace.

5.2.1 Mecanismos de desgaste

Los mecanismos de desgaste de los distintos materiales sometidos a abrasión por tres cuerpos fueron estudiados mediante inspección visual y microscopía electrónica de barrido con EDS. En primer lugar, se presenta el análisis realizado a partir de imágenes digitales de las superficies de las muestras luego de ser desgastadas.

En la Figura 5.5 a) y c) se presentan las imágenes de las marcas dejadas sobre la superficie de las placas de PE y PE2.5, respectivamente, luego de ser ensayadas con una carga de 1 N, mientras que b) y d) son las imágenes de las superficies desgastadas de PE y PE2.5, respectivamente, cuando fueron evaluadas con una carga de 5 N. Las medidas de ancho y largo de las marcas resultantes, expresadas en centímetros, se indican al lado de cada imagen.

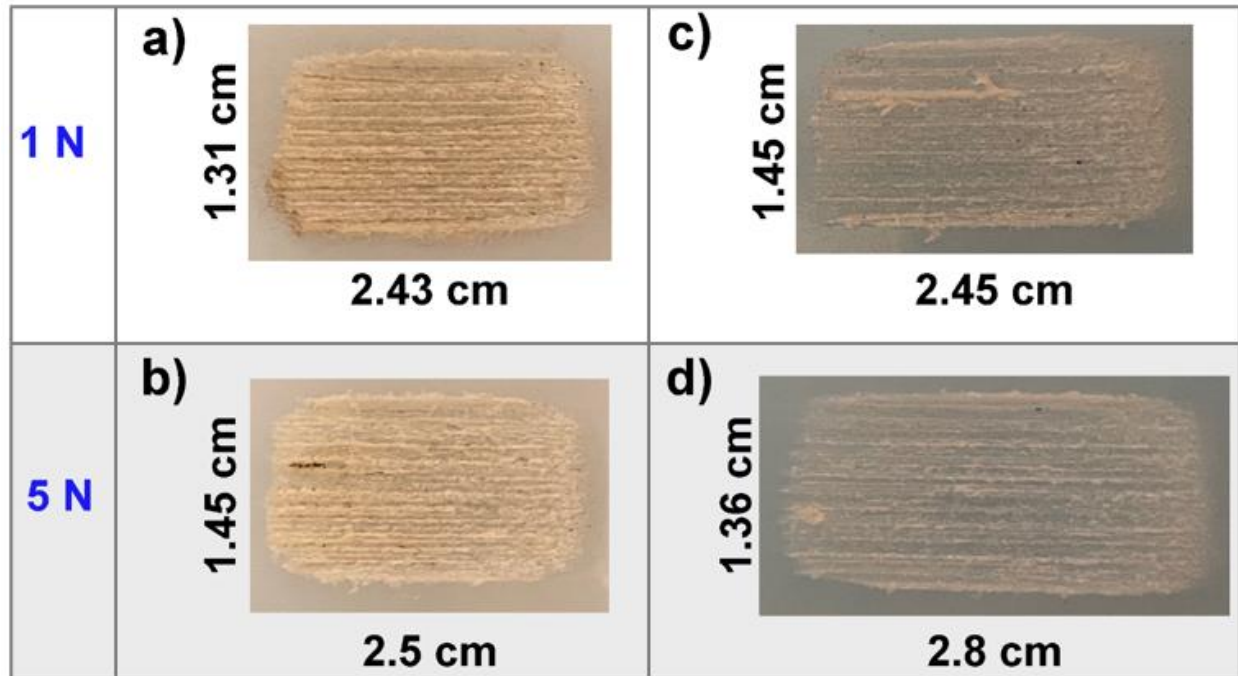


Figura 5.5- Imagen digital de las marcas dejadas sobre la superficie luego de los ensayos realizados con cargas de 1 N y 5 N. Imagen a) y b) corresponde a PE, imagen c) y d) a PE2.5. Las dimensiones de cada marca se indican al lado de cada imagen.

Tanto el PE como el PE2.5 presentaron en su superficie marcas con características similares a las ranuras presentes en la superficie de la rueda de acero usada como contracara. En la Figura 5.5 se puede observar que las marcas en las superficies del PE tienen dimensiones semejantes y son más pequeñas que las correspondientes a PE2.5. Esto está de acuerdo con las diferencias que existen en la tasa de desgaste medida para estos materiales. Además, las muestras de PE presentan en la zona de la marca una coloración marrón clara mientras que en el caso de PE2.5 se distingue una coloración crema tenue. Considerando que las partículas de AF poseen un color marrón claro se asume que la coloración podría deberse a la presencia de partículas que quedaron adheridas en la superficie de las marcas. Se podría suponer que en las marcas del PE existe una mayor cantidad de partículas, dada la diferencia de tono e intensidad de color observada entre las marcas.

Con el fin de corroborar la presencia de partículas en las superficies, se realizó una determinación de composición química puntual en una zona de la superficie del PE ensayado a 1 N. Las imágenes EDS se presentan en la Figura 5.6.

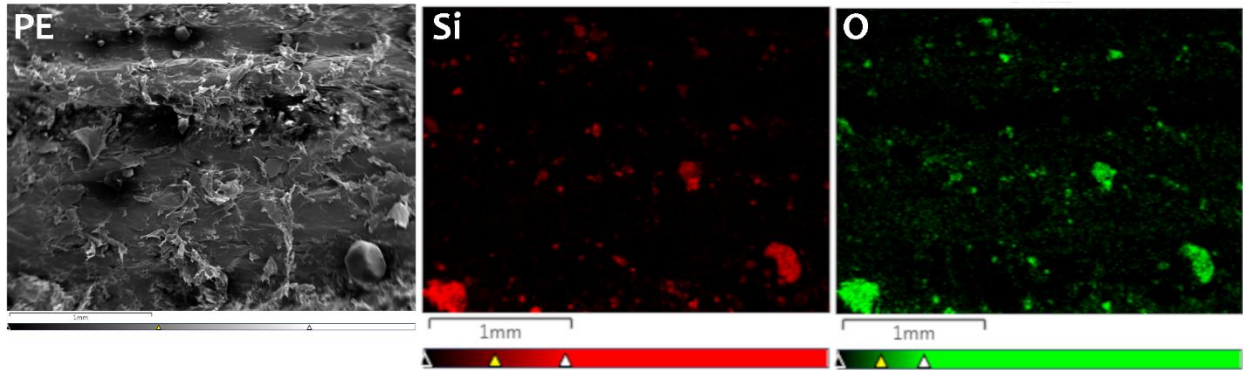


Figura 5.6- Análisis EDS de la muestra de PE desgastada cuando la carga aplicada fue 1 N y al utilizar AF como agente abrasivo.

La presencia de silicio, marcado en rojo, y oxígeno, marcado en verde, confirman la incrustación de partículas de AF en la superficie del polímero, como se observa en la Figura 5.6. La presencia de partículas implica que el proceso de sonicación realizado no resultó ser lo suficientemente eficaz como para removerlas de la superficie, lo que implica que se encuentran incrustadas y fuertemente adheridas al material.

Más evidencias de la presencia de partículas en la superficie de desgaste se obtuvieron analizando micrografías de la superficie obtenidas por SEM. En la Figura 5.7 se presentan micrografías de las superficies de desgaste del PE y PE2.5, respectivamente. Se observa una gran cantidad de partículas adheridas en la superficie del PE, las cuales fueron marcadas en las imágenes con flechas negras para favorecer su visualización, mientras que en la superficie del PE2.5 solo es posible observar muy pocas partículas a diferencia de la que existen en el caso del PE.

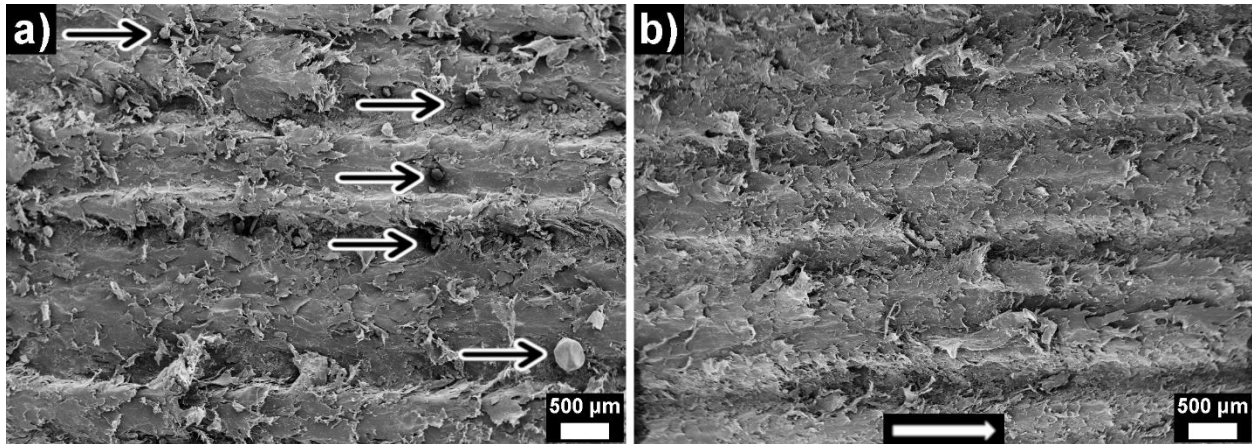


Figura 5.7- Micrografías SEM de las superficies desgastadas por AF con una carga aplicada de 1 N. a) PE y b) PE2.5. La flecha blanca indica la dirección de deslizamiento y las flechas negras señalan algunas de las partículas.

La incrustación de partículas en la superficie desgastada como consecuencia de la abrasión ha sido mencionada anteriormente por varios autores. Lancaster (Lancaster, 1969) investigó el desgaste abrasivo de polímeros comerciales encontrando que los polímeros tienen tendencia a retener una amplia cantidad de partículas en su superficie que le imparte coloración a las marcas de desgaste. El autor menciona que a medida que la dureza y la rigidez del material disminuye, las partículas penetran más fácilmente. Debido al bajo módulo elástico las tensiones residuales son bajas como para desplazar las partículas adheridas a las superficies durante la recuperación elástica que ocurre después de eliminar la carga. Böhm et al (Böhm et al., 1990) estudiaron el desgaste abrasivo de distintos polímeros y observaron que las partículas se incrustaron en algunos materiales, generando menores niveles de desgaste. Pejakovi et al (Pejakovi et al., 2015) reportaron que si las partículas de arena se incrustan en la superficie del polímero, estas protegen la superficie del material de sufrir mayores niveles de desgaste y aumentan la masa del material por los granos de arena incorporados, obteniéndose consecuentemente menores tasas de desgaste. Los autores atribuyeron este comportamiento a que las fuerzas elásticas en el material no son lo suficientemente altas como para expulsar las partículas de la superficie del material polimérico, por lo que las partículas de arena permanecen en el área de contacto. En un estudio reciente realizado por Sun et al (Sun et al., 2022) se estudió el comportamiento de desgaste abrasivo de un UHMWPE en contacto con un barro formado con agua y partículas de bentonita sódica. Los autores hallaron que las partículas se incrustan en la superficie previniendo al material de ser desgastado ya que estas partículas en la superficie del UHMWPE evitan el contacto del metal con el polímero.

Teniendo en cuenta los antecedentes de la literatura, las partículas incrustadas en la superficie desgastada pueden explicar la menor tasa de desgaste del PE en comparación a los materiales entrecruzados, en cuyas superficies de contacto no se distingue la presencia de partículas semejante al caso del PE. Asimismo, la obtención de una tasa de desgaste prácticamente independiente de la carga aplicada en el PE puede también deberse a que las partículas protegen al material limitando el desgaste. En los materiales entrecruzados, la poca presencia de partículas en la superficie puede deberse a que una gran parte de la deformación ocasionada por las partículas en la zona de contacto es elástica. Este tipo de deformación se puede recuperar rápidamente cuando las partículas dejan de ser presionadas por la rueda haciendo que queden débilmente adheridas a la superficie, y que se desprendan fácilmente de ella. De esta manera, la superficie del polímero quedo expuesta continuamente a la acción abrasiva de partículas durante el ensayo.

En las micrografías presentadas en la Figura 5.7 se puede observar evidencias de extensos niveles de deformación plástica y desgaste abrasivo en las superficies de desgaste, que se caracterizan por la presencia de hilos o plumas de gran longitud orientados en la dirección del deslizamiento. Estos hilos surgen de la acción de arranque de material inducida por las partículas al entrar en contacto con la superficie del polímero. Se puede notar que una gran parte del material fue arrancado de la superficie, generando surcos profundos que, además, para el caso del material entrecruzado, llevaron a la formación de ondas que en la literatura se conocen como “Fish scale pattern”.

Los mecanismos de desgaste y las características de las superficies de polímeros evaluados empleando arena como agente abrasivo son similares a los reportados por Harsha (Harsha, 2011). En este estudio se investigó la resistencia al desgaste abrasivo de algunos polímeros empleando un tribómetro de tipo rueda de goma y usando arena como agente abrasivo. Se observó la presencia de grandes niveles de deformación plástica por la acción del microarado de las partículas abrasivas, comportamiento que indica que ocurre el deslizamiento de las partículas sobre la superficie. Además, el autor mencionó que las ranuras típicas en las muestras son similares a las que se suelen observar para abrasión de dos cuerpos y que, independientemente de la ductilidad del polímero, las superficies desgastadas se caracterizan por presentar los típicos surcos paralelos.

5.3 Arena gruesa como agente abrasivo

En la Figura 5.8 se presenta el desgaste sufrido por los materiales cuando el barro abrasivo se formó usando AG y se aplicó una carga normal de 1 N. Es importante destacar que

la decisión de evaluar solamente los materiales bajo esta carga se debe a que la aplicación de cargas mayores produce un daño tan severo en las muestras que el desgaste no puede ser cuantificado.

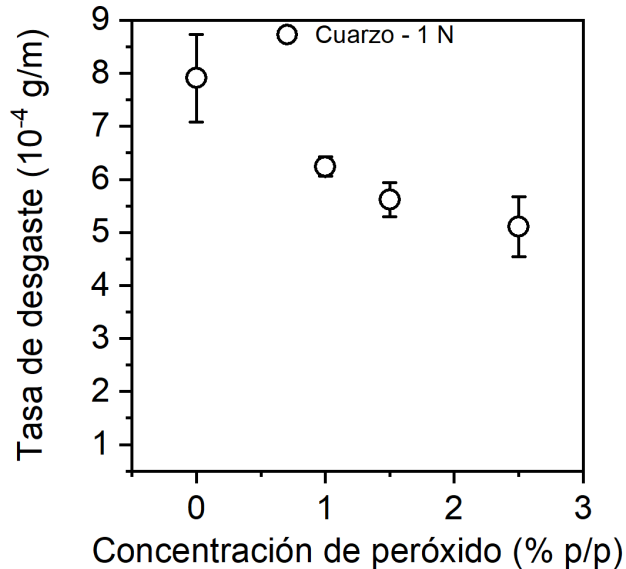


Figura 5.8- Tasa de desgaste en función de la concentración de peróxido cuando se usa AG como agente abrasivo con una carga de 1 N.

La tasa de desgaste de los materiales evaluados con AG es entre 4 y 8 veces más grande que la reportada para el caso de la AF. Si se analiza el efecto del entrecruzamiento en la tasa del desgaste se puede observar que este parámetro disminuye un 35% respecto al PE cuando la concentración de peróxido usada para modificar al polímero es 2,5% p/p. Este resultado se opone al que se encontró cuando se utiliza AF como agente abrasivo. Esto parece indicar que las muestras entrecruzadas poseen una mayor resistencia al desgaste, comparadas al PE, cuando se encuentran en ambiente con partículas de mayor tamaño y formas más irregulares. Es importante destacar que en la superficie de las marcas de desgaste dejadas sobre los materiales no se detectó la presencia de partículas de AG. Esto soporta las conclusiones alcanzadas en la sección anterior que dan cuenta del efecto protector a la abrasión que ejerce la AF en el caso del PE.

La disminución en la tasa de desgaste por acción del entrecruzamiento de polietilenos se ha reportado en la literatura. Gul y Khan (Gul & Khan, 2014) compararon el desgaste abrasivo de polietilenos entrecruzados en contacto con papeles abrasivos con tamaños de partícula medios de 14,5 μm . Los autores hallaron que cuando se genera una alta densidad de

entrecruzamientos, el desgaste que sufre el material es menor en comparación al material sin entrecruzar, comportamiento atribuido a que los entrecruzamientos en la estructura de la red conducen a un mejor comportamiento de desgaste.

En la Figura 5.9 se presenta la tasa de desgaste de los materiales, ensayados con AG, en función de la cristalinidad (A) y la dureza (B).

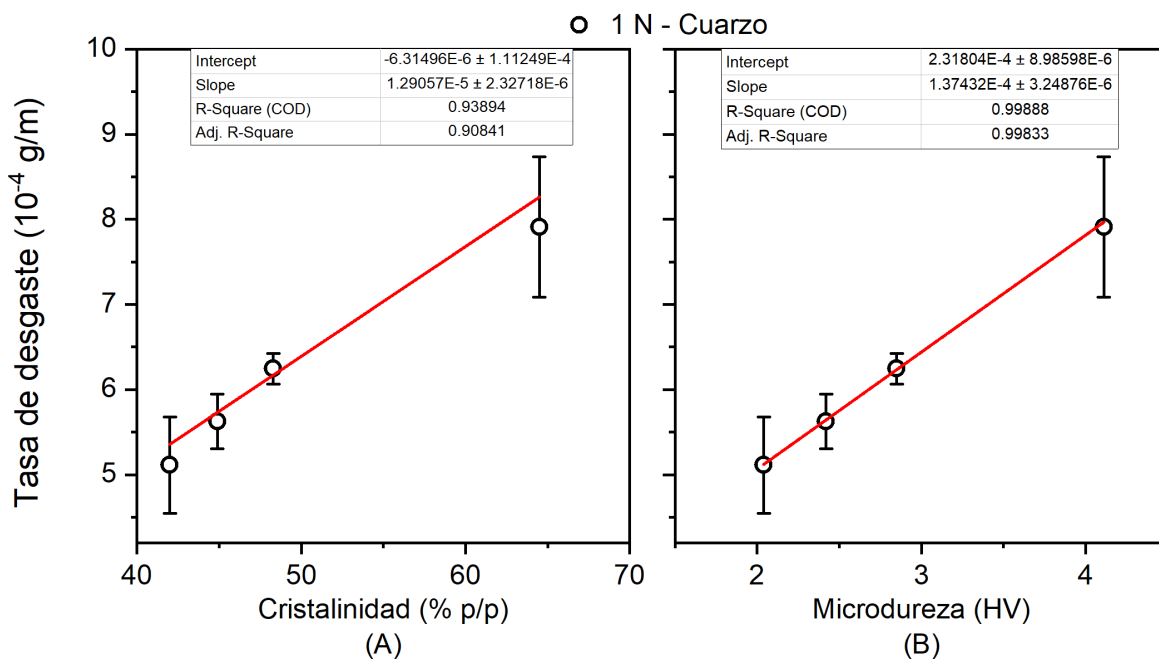


Figura 5.9-Tasa de desgaste en función de (A) cristalinidad y (B) dureza de los materiales. Ensayos realizados con AG como agente abrasivo.

A diferencia de los resultados obtenidos en los ensayos realizados con AF, la tasa de desgaste obtenida cuando se usó AG posee una relación lineal creciente con la cristalinidad y la dureza. En la Figura 5.9, se presentan las rectas de ajuste de la tasa de desgaste en función de la cristalinidad (A) y de la dureza (B). La ecuación que relaciona la tasa de desgaste con la cristalinidad es $y = 1,3 \cdot 10^{-4} x - 6,3 \cdot 10^{-6}$, donde x es la cristalinidad, y con un R^2 de 0,93, indicando un buen ajuste de los datos. Como se mencionó anteriormente es esperable obtener resultados similares para el caso de la dureza, donde se observa una tendencia similar con una recta de ajuste de $y = 1,4 \cdot 10^{-5} x + 2,3 \cdot 10^{-4}$, donde x es la dureza, y el R^2 es 0,99.

Tervoort et al (Tervoort et al., 2002) investigaron el desgaste de distintos polietilenos en contacto con un barro abrasivo formado con partículas de carburo de silicio (tamaño de $4 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$). Los autores hallaron que la tasa de desgaste de un polietileno con 80% de cristalinidad

es un 200% más grande que la correspondiente a un polietileno con 50% de cristalinidad, sin embargo, no encontraron una relación lineal entre la tasa de desgaste y la cristalinidad. Shipway y Ngao (Shipway & Ngao, 2003) estudiaron el desgaste abrasivo de diferentes polímeros en contacto con un barro abrasivo con partículas de carburo de silicio y hallaron que los materiales con mayor dureza poseen mayores tasas de desgaste.

Los resultados de la literatura coinciden con los obtenidos en este trabajo para los materiales ensayados con AG, ya que aquellos materiales con mayor cristalinidad y dureza presentan las mayores tasas de desgaste.

5.3.1 Mecanismos de desgaste

En primer lugar, se presenta el análisis de imágenes digitales de las superficies que se generan por la abrasión. En la Figura 5.10 a) y b) se muestran fotografías de las marcas dejadas sobre las placas de PE y PE2.5 luego de ser ensayadas con el barro de AG y agua.

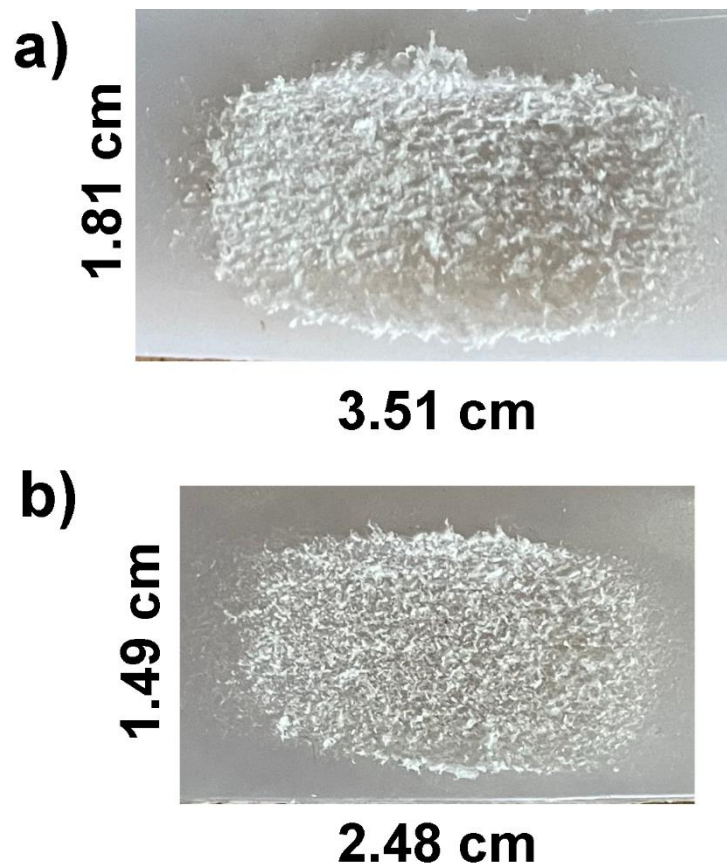


Figura 5.10- Imágenes digitales de las muestras de a) PE y b) PE2.5 luego de ser desgastadas usando AG como abrasivo.

En la Figura 5.10 a), correspondiente al PE, se observa que la marca resultante es significativamente mayor que la producida en PE2.5 (ver Figura 5.10 b). En ninguno de los dos casos se evidencia la formación de huellas o marcas similares a las ranuras presentes en la superficie de la rueda, como se observaron en el caso de abrasión con AF.

La marca del PE es aproximadamente 0,5 cm más ancha y 1 cm más larga que la obtenida para el mismo material cuando se ensayó usando AF, mientras que para el caso del PE2.5 el tamaño de la marca no varía apreciablemente en comparación a la marca del PE2.5 ensayado con AF. La obtención de un ancho de marca mayor en el PE puede deberse al tamaño de las partículas de AG (0,85-2 mm) en comparación al ancho de las ranuras de la rueda (1 mm). Durante el ensayo, algunas de las partículas se podrían ubicar en los bordes de la rueda, en la zona de contacto polímero/metal, y provocar que el desgaste también ocurra en una zona que se extienda un poco más allá del borde de la rueda generando una marca de mayor ancho de lo esperada.

Los mecanismos de desgaste bajo abrasión con partículas de AG se estudiaron analizando superficies de desgaste usando SEM. En la Figura 5.11 se presentan las micrografías de superficies desgastadas del a) PE y b) PE2.5.

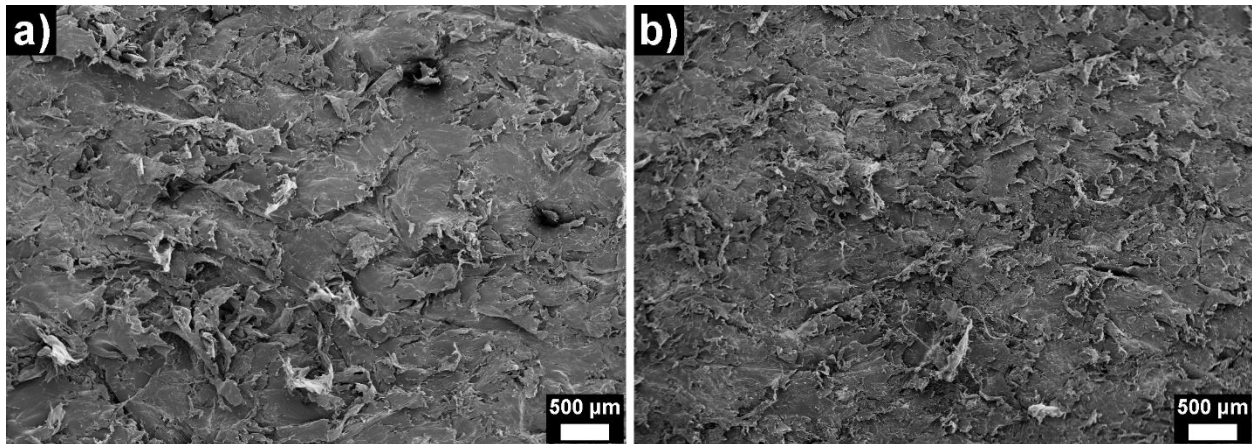


Figura 5.11-Micrografías SEM de las superficies desgastadas usando AG como agente abrasivo. a) PE and b) PE2.5.

En la Figura 5.11 se observa que ambos materiales sufren altos niveles de deformación plástica por desgaste abrasivo. Para el caso del PE2.5 no se evidencia la presencia del patrón de ondas como en el caso de usar AF, debido al gran poder abrasivo de las partículas de AG. En la superficie desgastada de PE se distinguen hilos más largos y anchos formados durante el

arranque de material de la superficie. No se observa la presencia de partículas en las superficies de desgaste de ninguno en los materiales.

Diversos autores han analizado la resistencia al desgaste abrasivo de distintos polímeros usando como agente abrasivo partículas de cuarzo de mayor tamaño. Jia y Ling (Jia & Ling, 2007) estudiaron el comportamiento de un PE frente al desgaste abrasivo usando un barro compuesto por un 94% de cuarzo (tamaño partícula entre 0,45 mm y 0,9 mm). Reportaron que el principal mecanismo de desgaste es el arado abrasivo, junto con la presencia de surcos severos e hilos largos adheridos a la superficie desgastada. Pejakovi et al (Pejakovi et al., 2015) investigaron la resistencia al desgaste abrasivo de un polietileno empleando un tribómetro con rueda de acero y arena de cuarzo (tamaño partícula entre 0,8-1,6 mm) como agente abrasivo. Se encontró que el polietileno sufre una gran pérdida de material en comparación con otros polímeros y que en su superficie no se observan ranuras debido a la abrasión de las partículas. Los autores sugieren mecanismos de desgaste similares a los observados en este trabajo.

5.4 Análisis comparativo

Los resultados obtenidos muestran que existen diferencias en la respuesta tribológica de los materiales si se usa AF o AG. Ante condiciones de ensayo semejantes, el uso de AG como abrasivo produce una tasa de desgaste mucho más grande en los materiales. Estos resultados pueden explicarse, en parte, por el efecto combinado del tamaño y forma de las partículas con la acumulación de partículas sobre la superficie de contacto entre polímero y acero como fue observado en el caso de utilizar AF como abrasivo. El efecto de esos factores sobre el desgaste ha sido observado por diversos autores. Por ejemplo, Shipway y Ngao (Shipway & Ngao, 2003) estudiaron el desgaste abrasivo de distintos polímeros realizando ensayos de abrasión por tres cuerpos utilizando una suspensión de agua y carburo de silicio fino (2-5 μm). Los autores reportaron que en los materiales donde se evidenció la acumulación de partículas, los niveles de desgaste fueron menores y este fenómeno protegió al material de sufrir mayores niveles de desgaste.

Por otro lado, otros autores han reportado resultados acerca del efecto del tamaño y angularidad en las partículas en el desgaste de polímeros (Hutchings, 2017; Hutchings et al., 2017). Unal et al (Unal et al., 2005) estudiaron el desgaste abrasivo de un UHMWPE y otros polímeros, y reportaron que la tasa de desgaste específico de estos materiales disminuye cuando disminuye el tamaño de partícula. Otros autores como Novakova y Brozek (Novakova & Brozek, 2014) analizaron el comportamiento tribológico de un grupo de plásticos, incluyendo un UHMWPE, frente a papeles de corindón (un tipo de óxido de aluminio) con diferentes tamaños

de grano medios, y reportaron que un aumento en el tamaño de partícula produce un aumento en el desgaste producido en todos los materiales ensayados.

Los mayores niveles de desgaste reportados para el caso de la AG se deben entonces al mayor tamaño y forma más angular de las partículas respecto a las partículas de AF, y a que no se observó la presencia de partículas en la superficie de desgaste que pudieran de alguna manera evitar el contacto reiterado entre polímero y partícula. En el caso de la utilización de AF como abrasivo la adhesión de las partículas sobre la superficie de contacto en cierta manera protege al material.

5.5 Conclusiones parciales

Se analizó el efecto del tamaño de partícula en la resistencia al desgaste abrasivo por tres cuerpos de un polietileno de alta densidad y tres polietilenos entrecruzados. A partir de los resultados presentados se resume que:

- Un mayor contenido de peróxido produce un aumento en la resistencia al desgaste por abrasión cuando se usan partículas de arena gruesa. Mientras que, cuando se usan partículas de arena fina como abrasivo se observa una menor resistencia a la abrasión de los materiales entrecruzados respecto al polietileno. Esto puede deberse a un efecto de protector de las partículas retenidas en la superficie de desgaste.
- Un incremento en la carga aplicada en ensayos de desgaste usando arena de partículas pequeñas afecta de manera negativa la resistencia a la abrasión de los polietilenos con mayor contenido de peróxido. Mientras que la presencia de una gran cantidad de partículas en la superficie de desgaste del polietileno mitiga el efecto del incremento en la carga aplicada.
- Se obtuvo una relación exponencial decreciente entre la tasa de desgaste y la dureza o la cristalinidad en los ensayos realizados empleando arena fina. Sin embargo, lo opuesto fue observado cuando se usa arena gruesa, la tasa de desgaste aumenta linealmente con el incremento de la cristalinidad o dureza.
- Para ambos tamaños de partículas, los mecanismos de desgaste son principalmente el desgaste por arado y corte del material, evidenciándose la presencia de surcos y flecos junto con altos niveles de deformación plástica.

Finalmente se concluye que el tamaño y forma de las partículas desempeña un rol fundamental en el desgaste por abrasión de tres cuerpos de los materiales estudiados, e influye en los mecanismos de desgaste observados. Mayores tamaños de partículas y con forma más angular producen mayores niveles de desgaste debido a que, estas partículas arrancan y cortan material de la superficie, generando surcos profundos. Sin embargo, partículas de menor tamaño y de forma redondea, como las de arena fina, producen una disminución en la profundidad de penetración de las partículas en el material, obteniéndose menores tasas de desgaste y observándose signos claros de arado con apilamientos de material en los laterales. Además, en la superficie del polietileno de alta densidad se observa que las partículas de arena fina quedan adheridas en la superficie del polímero, obteniéndose una subestimación de la tasa de desgaste, evitando que nuevas partículas puedan entrar a la zona de contacto y causar la remoción de material de la superficie del polímero. Asimismo, el efecto del tamaño de partícula afecta la relación entre la tasa de desgaste y las propiedades de los materiales, tales como la dureza y la cristalinidad.

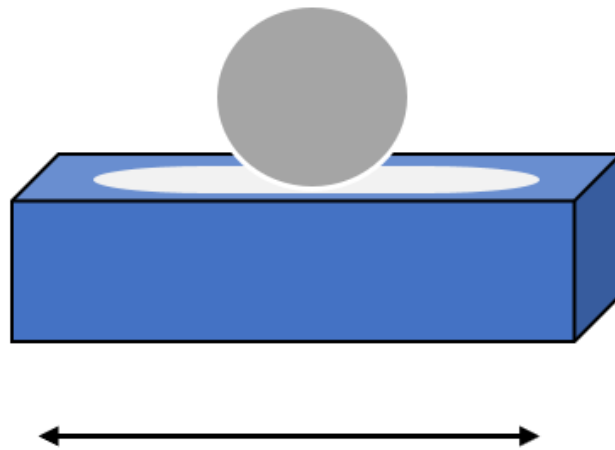
5.6 Referencias

- Böhm, H., Betz, S., & Ball, A. (1990). The wear resistance of polymers. *Tribology International*, 23(6), 399–406. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(90\)90055-T](https://doi.org/10.1016/0301-679X(90)90055-T)
- Chand, N., & Fahrim, M. (2008). Introduction to tribology of polymer composites. In *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites* (pp. 59–83). <https://doi.org/10.1533/9781845695057.59>
- Gul, R. M., & Khan, T. I. (2014). Effect of radiation cross-linking on the abrasive wear behaviour of polyethylenes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 60(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012005>
- Harsha, A. P. (2011). An investigation on low stress abrasive wear characteristics of high performance engineering thermoplastic polymers. *Wear*, 271(5–6), 942–951. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.03.019>
- Hutchings, I. (2017). Tribology: friction and wear of engineering materials. In *Materials & Design* (Vol. 13, Issue 2). [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90241-9](https://doi.org/10.1016/0261-3069(92)90241-9)
- Hutchings, I., Shipway, P., & Gahr, K. H. Z. (2017). Wear by hard particles. *Tribology International*, 31(10), 165–236. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100910-9.00006-4>
- Jia, X., & Ling, R. (2007). Two-body free-abrasive wear of polyethylene, nylon1010, epoxy and polyurethane coatings. *Tribology International*, 40(8), 1276–1283. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.02.013>
- Kanaga Karuppiyah, K. S., Bruck, A. L., Sundararajan, S., & Lin, Z. (2007). Effect of Crystallinity on the Friction Behavior of Ultra-high-molecular-weight- polyethylene. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 977.
- Kumar, S., Mahadevaswamy, L., Hemaraju, H. R., & Varadarajan, Y. S. (2022). Experimental investigation of three-body abrasive wear behavior of rice husk filled polylactic acid (PLA) composites. *Materials Today: Proceedings*, 52, 599–603. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.037>
- Lancaster, J. K. (1969). Abrasive wear of polymers. *Wear*, 14, 223–239. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(82\)90054-8](https://doi.org/10.1016/0301-679X(82)90054-8)
- Myshkin, N. K., Pesetskii, S. S., & Grigoriev, A. Y. (2015). Polymer tribology: Current state and applications. *Tribology in Industry*, 37(3), 284–290.

- Novakova, A., & Brozek, M. (2014). Selected plastics wear resistance. *Engineering for Rural Development*, 13(August), 187–193.
- Pejakovi, V., Jisa, R., & Franek, F. (2015). Abrasion Resistance of Selected Commercially Available Polymer Materials. *TRIBOLOGIA-Finnish Journal of Tribology*, 1(July), 21–27.
- Shipway, P. H., & Ngao, N. K. (2003). Microscale abrasive wear of polymeric materials. *Wear*, 255(1–6), 742–750. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00106-6)
- Sun, W., Zhou, Q., Zhang, K., Qin, K., Yuan, T., & Zhou, Z. (2022). Influence of rotation speed on abrasive wear behavior of the UHMWPE in lubrication environment. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(45), 1–15. <https://doi.org/10.1002/app.53114>
- Tervoort, T. A., Visjager, J., & Smith, P. (2002). On abrasive wear of polyethylene. *Macromolecules*, 35(22), 8467–8471. <https://doi.org/10.1021/ma020579g>
- Unal, H., Sen, U., & Mimaroglu, A. (2005). Abrasive wear behaviour of polymeric materials. *Materials and Design*, 26(8), 705–710. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.09.004>
- Wang, Z., Li, Q., Chen, X., Zhang, Q., & Wang, K. (2023). High crystallinity makes excellent wear resistance in crosslinked UHMWPE. *Polymer*, 280(April), 126059. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126059>

Capítulo 6

Desgaste abrasivo de dos cuerpos
en movimiento recíprocante



6 Desgaste abrasivo de dos cuerpos en movimiento recíprocante

6.1 Introducción

En este capítulo se presenta la evaluación del comportamiento tribológico del polietileno de alta densidad (PE) y los materiales entrecruzados sometidos a ensayos de desgaste abrasivo de dos cuerpos en medio ambientes con distintos niveles de humedad relativa (HR) y temperatura.

Se investigó el comportamiento tribológico de los materiales empleando un tribómetro de bolilla de acero AISI 420 contra una placa de polímero en movimiento relativo tipo recíprocante (Ball on plate) de la división 9.5 - Wear and Tribology del instituto Bundesanstalt Für Materialforschung (BAM) en Berlín, Alemania, en un ambiente con temperatura y humedad relativa controlada. Se evaluó el PE y el material el modificado con 2,5% p/p de peróxido en un ambiente con humedad baja (5% HR), media (50% HR) o alta (95% HR) a 20°C. También, se estudió la influencia de la temperatura en el comportamiento tribológico del PE y de los materiales entrecruzados con 1% p/p, 1,5% p/p y 2,5% p/p de peróxido. Este estudio se realizó a dos temperaturas, 20°C y 60°C, manteniendo un nivel de HR de 50%. Todos los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de 10 mm/s, con una carga aplicada de 20 N y una longitud de la marca de 8,5 mm (Δx) durante 3000 ciclos, donde 1 ciclo equivale a 2 Δx , obteniéndose una distancia total recorrida de 51 m. El desgaste producido y los mecanismos de desgaste en los distintos materiales se investigaron empleando microscopía óptica y laser.

6.2 Desgaste y comportamiento en fricción

6.2.1 Efecto de la humedad ambiente

La medición del desgaste se realizó a partir del análisis de los perfiles de desgaste de los materiales obtenidos usando microscopía laser, que permitieron obtener el volumen desplazado por la bolilla. Esto permitió obtener la tasa de desgaste como el volumen desplazado (en mm^3) dividido por el producto entre la carga aplicada (20 N) y la distancia total recorrida (51 m). En la Figura 6.1 (A) y (B) se presenta la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción (CoF), respectivamente, para el PE y PE2.5 evaluados en ambientes con distinta humedad a 20°C.

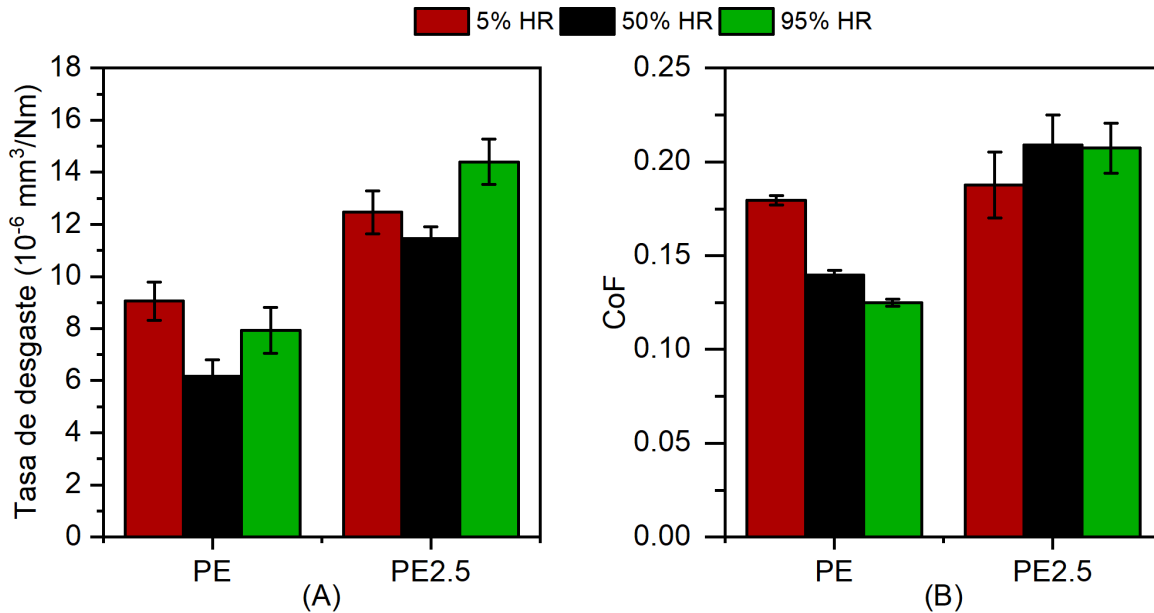


Figura 6.1- Tasa de desgaste (A) y coeficiente de fricción (B) para el PE y el PE2.5 en función del nivel de humedad del ambiente.

En la Figura 6.1 (A) se puede observar que la tasa de desgaste del PE es aproximadamente entre 40% y 90% menor a la del PE2.5 dependiendo de las condiciones de HR utilizadas, lo que implica un mejor desempeño tribológico por parte del material sin modificar. Asimismo, la tasa más baja de desgaste se observa en condiciones de 50% HR, con valores de $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ y $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para el PE y el PE2.5, respectivamente.

El efecto de variar la humedad del ambiente en el desgaste es más marcado para el caso del PE, haciendo una comparación de los resultados de desgaste obtenidos para cada material, se observa que, en el caso de PE, la tasa de desgaste a 5% HR y 95% HR es 47% y 28% respectivamente mayor a la medida a 50% HR. Para el caso del PE2.5, el aumento del desgaste respecto al medido a 50% HR es de 25% y 20% mayor en ambientes con 95% HR y 5% HR, respectivamente.

Se puede observar en la Figura 6.1 (B) que el CoF del PE disminuye con el incremento de la humedad ambiente, mientras que el CoF en el caso del PE2.5 presenta una leve tendencia a aumentar con la humedad relativa. Los valores de CoF medidos para PE2.5 son aproximadamente 4% más grande que el del PE comparando al mismo nivel de humedad. El CoF del PE2.5 parece ser más estable a los cambios de humedad que en el caso del PE ya que

se incrementa aproximadamente un 11% cuando el ensayo se llevó a cabo a 50% HR y 95% HR, en comparación al obtenido a 5% HR.

Los resultados presentados en esta sección indican que el entrecruzamiento del PE con peróxido produce un incremento en la tasa de desgaste y un mayor valor de CoF, a todos los niveles de humedad estudiados. La tasa de desgaste parece pasar por un valor mínimo a una humedad relativa de 50% en los dos materiales analizados, mientras un aumento en la humedad produce efectos distintos en el valor del CoF en cada material, el CoF disminuye en el caso del PE mientras que aumenta en el caso del PE2.5. Asimismo, el polímero sin modificar es afectado en mayor medida, que el material entrecruzado, por el contenido de humedad del ambiente.

Existen diversos estudios donde se reporta la influencia del contenido de humedad del ambiente en el desgaste de polietilenos y otros termoplásticos, como así también el efecto de usar agua como lubricante. McNicol y colaboradores (McNicol et al., 1995) estudiaron el efecto del contenido de humedad del ambiente en el desgaste de un PE en contacto con acero. Los autores observaron que la tasa de desgaste se incrementa respecto a la medida a 50% HR en 107% o 280% si la humedad ambiente se reduce a 10% HR o se incrementa a 95% HR, respectivamente. Los investigadores relacionaron este comportamiento con el fenómeno de adhesión, indicando que la menor tasa de desgaste ocurre cuando no se transfiere polímero a la superficie metálica y proponen que la absorción de agua por parte del material puede plastificar la superficie y reducir su resistencia al desgaste cuando el polímero se encuentra en ambientes con alta humedad, mientras que, a baja humedad, la formación de películas gruesas de material transferido genera una mayor tasa de desgaste debido a los altos niveles de desgaste adhesivo. En estos resultados se observa un comportamiento similar al reportado en este trabajo, donde la menor tasa de desgaste se obtiene en ambientes con 50% HR, y se observa que el desgaste pasa por un valor mínimo con la humedad relativa. Por otra parte, Zhu et al (Zhu et al., 2004) analizaron el comportamiento de un UHMWPE con y sin entrecruzamiento sometido a ensayos de tipo bolilla sobre placa en ambientes secos y con agua como lubricante. Los investigadores reportaron que el material entrecruzado presenta una mayor tasa de desgaste que el material sin modificar, independientemente del ambiente en el que es ensayado. Respecto a los mecanismos involucrados, concluyeron que el agua presente en el ambiente puede actuar como lubricante o refrigerante, o ser absorbido por la superficie. Si el agua actúa como lubricante o como refrigerante, la tasa de desgaste es baja, debido a la disipación del calor generado en el proceso de fricción. Por el contrario, si el material absorbe agua, se dificulta la transferencia de material por parte del polímero y la tasa de desgaste aumenta.

El efecto de la humedad del ambiente o la presencia de agua en el coeficiente de fricción de polietilenos ha sido investigado por diversos autores. Da Silva et al (Da Silva et al., 1999) estudiaron el efecto de la humedad ambiente en el comportamiento en fricción de un PE en contacto con un disco de acero galvanizado. Los autores concluyeron que el CoF del PE evaluado a cargas menores a 2 N aumenta con el incremento de la humedad del ambiente. Sin embargo, para cargas mayores, el CoF no depende del nivel de humedad. Tanaka (Tanaka, 1980) reportó que para PE y LDPE, el CoF se reduce con el agregado de agua. Tanaka concluye que la disminución del CoF de los polímeros semicristalinos en presencia de agua puede deberse a que pequeñas moléculas de agua podrían ser absorbidas en las regiones amorfas del polímero actuando como “lubricante”. Kahyaoglu y Unal (Kahyaoglu & Unal, 2012) estudiaron el comportamiento tribológico de un UHMWPE con y sin agua como medio lubricante. Los investigadores hallaron que la presencia de agua disminuye el coeficiente de fricción del polímero ya que reduce el calentamiento de la superficie inducido por la fricción afectando la adhesión metal/polímero.

Los resultados reportados por McNicol et al (1995) coinciden con los presentados en este trabajo, ya que se observaron los niveles mínimos de desgaste en los materiales ensayados a humedad ambiente. Además, la mayor tasa de desgaste reportada para el polietileno entrecruzado en comparación al PE coincide con lo reportado por Zhu et al (2004). Respecto al CoF, los resultados para el PE coinciden con los presentados por Tanaka (1980), donde el CoF disminuye con el incremento de la humedad ambiente, probablemente debido a una posible absorción de agua por parte del polímero y al efecto de enfriamiento producido por la humedad.

6.2.1.1 Análisis de las superficies de desgaste y mecanismos

Los mecanismos de desgaste se determinaron observando las superficies de desgaste de los polímeros y de las bolillas empleadas en los ensayos usando un microscopio láser y un microscopio óptico. Se obtuvieron imágenes de las marcas de desgaste de los polímeros y de las bolillas de acero AISI 420 empleadas para los ensayos con distintos niveles de humedad, las cuales se presentan en la Figura 6.2, para el PE y en la Figura 6.3 para el PE2.5.

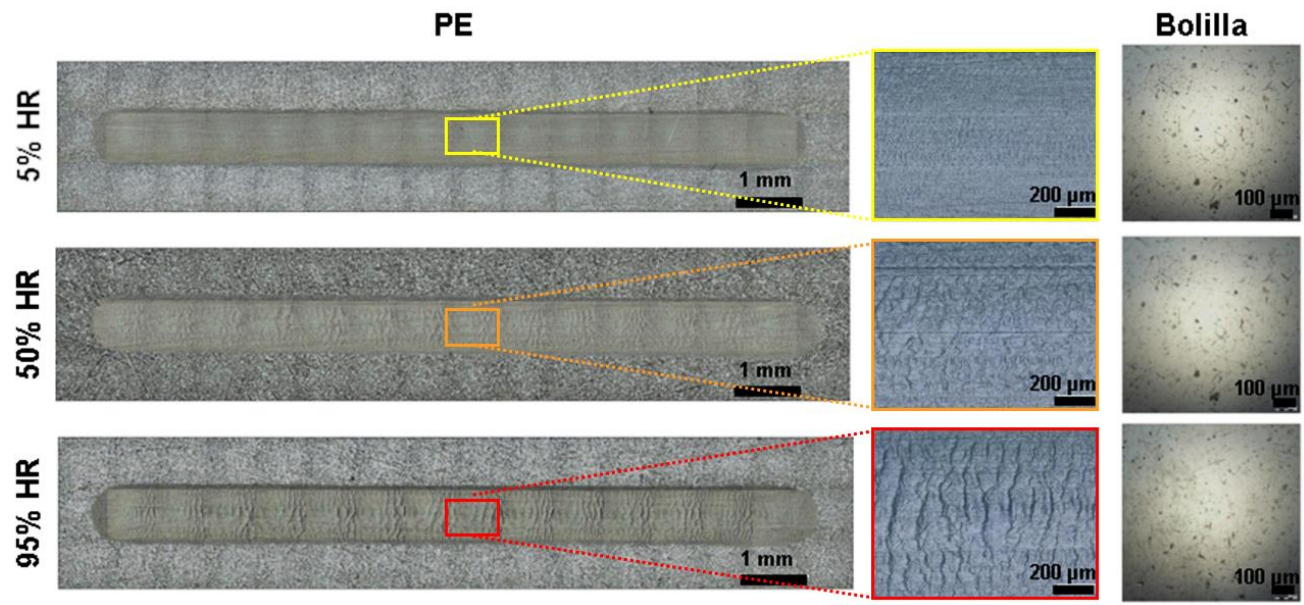


Figura 6.2- Marca de desgaste en las superficies del PE junto a su correspondiente contraparte (bolilla) y una imagen a mayor magnificación de la zona media de la marca. Ensayos realizados a 20°C en ambientes con humedad relativa indicada al lado de las fotos.

El PE presenta cambios en su superficie al ser evaluado en distintos niveles de humedad. En los ensayos con nivel de humedad de 5% HR, la superficie desgastada se caracteriza por ser mayormente lisa, aunque se observa la presencia de un patrón de ondas muy suaves. El incremento de la humedad produce un aumento en el desarrollo de los patrones de ondas, ya que, como puede verse en la imagen a mayor magnificación de la zona media de la marca, el ancho y largo de las ondas incrementan con el aumento en el contenido de humedad ambiente.

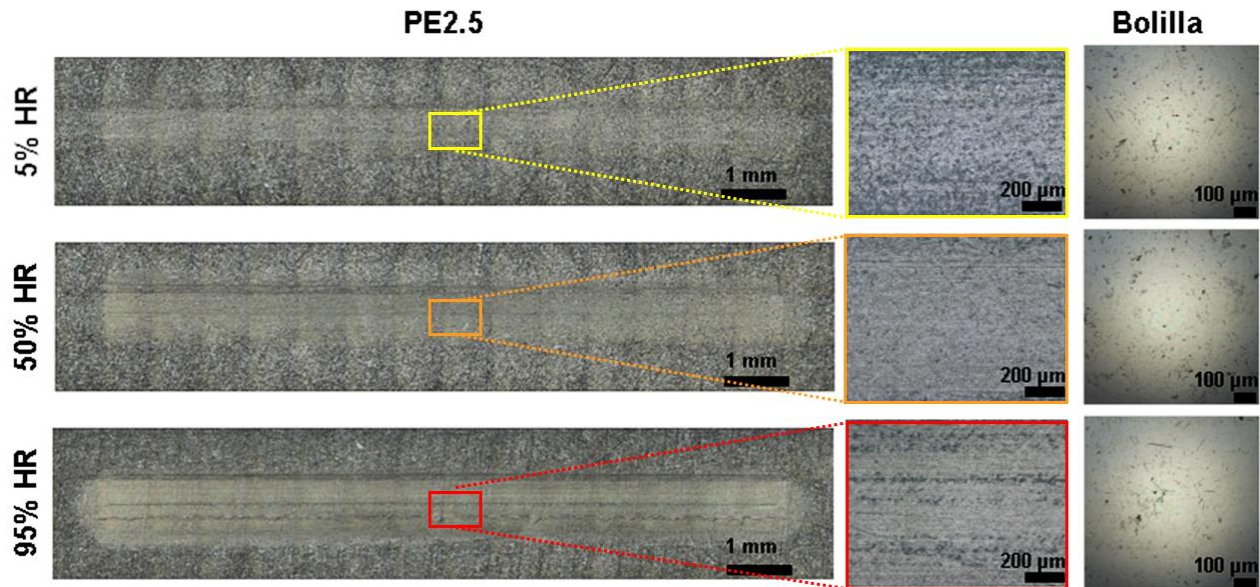


Figura 6.3- Marca de desgaste en las superficies del PE2.5 junto a su correspondiente contraparte (bolilla) y una imagen a mayor magnificación de la zona media de la marca. Ensayos realizados a 20°C en ambientes con humedad relativa indicada al lado de las fotos.

La Figura 6.3 muestra que las superficies de las marcas en el caso de PE2.5 tienen características semejantes en los distintos niveles de humedad. En el ensayo llevado a cabo de 95% HR se observa una marca más definida, evidenciada por la visualización de bordes nítidos de la marca. En todos los casos las imperfecciones topográficas de las bolillas usadas como contraparte dejaron marcas en la superficie del polímero, observándose líneas de un color más oscuro, como puede notarse principalmente para el caso del material ensayado con 95% de humedad.

En ninguno de los casos estudiados se observa una transferencia de material por parte del polímero hacia la bolilla como tampoco se evidencian marcas de desgaste en la superficie de la bolilla, sugiriendo que las mismas no sufrieron desgaste durante el ensayo.

La ausencia de partículas de desgaste y de material transferido, comportamientos típicos de desgaste por corte y adhesivo respectivamente, permitieron inferir que el mecanismo de desgaste característico de estos ensayos es el arado dúctil, realizado por la bolilla. En el caso del PE la formación de un patrón de ondas en las superficies desgastadas indica que prevalece un mecanismo de arado.

La presencia de patrones de ondas en las superficies de desgaste de distintos polietilenos ha sido observada por otros autores. Bragdon et al (Bragdon et al., 1996) observaron en la

superficie de un UHMWPE la formación de ondas o protuberancias perpendiculares a la dirección de movimiento y no hallaron evidencia que sugiera la formación de partículas de desgaste. Q. Wang et al (Q. Wang et al., 2016) también reportaron la formación de un patrón de ondas en la superficie de desgaste de un UHMWPE sometido a un ensayo tribológico en movimiento recíprocante. Se concluyó que este patrón se forma por el efecto combinado del arado y el desgaste adhesivo del polímero. Respecto a la bolilla en contacto con el polímero, los autores observaron que la superficie estaba limpia en la zona de contacto y no se observa la presencia de material transferido, solo encontraron sobre los bordes de la marca una película fina de polímero. Asimismo, Z. Wang et al (Z. Wang et al., 2023) observaron protuberancias en las superficies desgastadas de distintos UHMWPE entrecruzados mediante radiación, que atribuyen al efecto de tensiones superficiales que causa el flujo de plástico localizado del polímero. Li et al (Li et al., 2023) investigaron el comportamiento tribológico de un UHMWPE con y sin entrecruzamientos empleando ensayos de tipo bolilla sobre placa polimérica en movimiento recíprocante. Los autores no encontraron diferencias entre los mecanismos de desgaste que operan en cada caso, siendo el desgaste abrasivo el principal mecanismo que tiene lugar, con formación de partículas de desgaste y grietas por fatiga en la superficie de los materiales.

La formación de ondas en la superficie del PE resulta similar a las reportadas por Bragdon et al (1996), Q. Wang et al (2016) y Z. Wang et al (2023). Para el caso del PE2.5 no se observan ondulaciones en su superficie, posiblemente debido a la baja dureza del material, haciendo que sea más afectado por la rugosidad e imperfecciones de la bolilla la que deja una superficie rugosa con marcas en la dirección del movimiento.

6.2.2 Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura en el comportamiento tribológico de los materiales se evaluó realizando ensayos a 20°C y 60°C en ambientes con 50% HR. Los parámetros tribológicos medidos se presentan en la Figura 6.4. La Figura 6.4 (A) muestra la evolución de la tasa de desgaste, mientras que en la Figura 6.4 (B) se presentan los resultados del CoF. En ambas figuras los parámetros se graficaron en función del contenido de peróxido del material y la temperatura a la cual se realizó el ensayo.

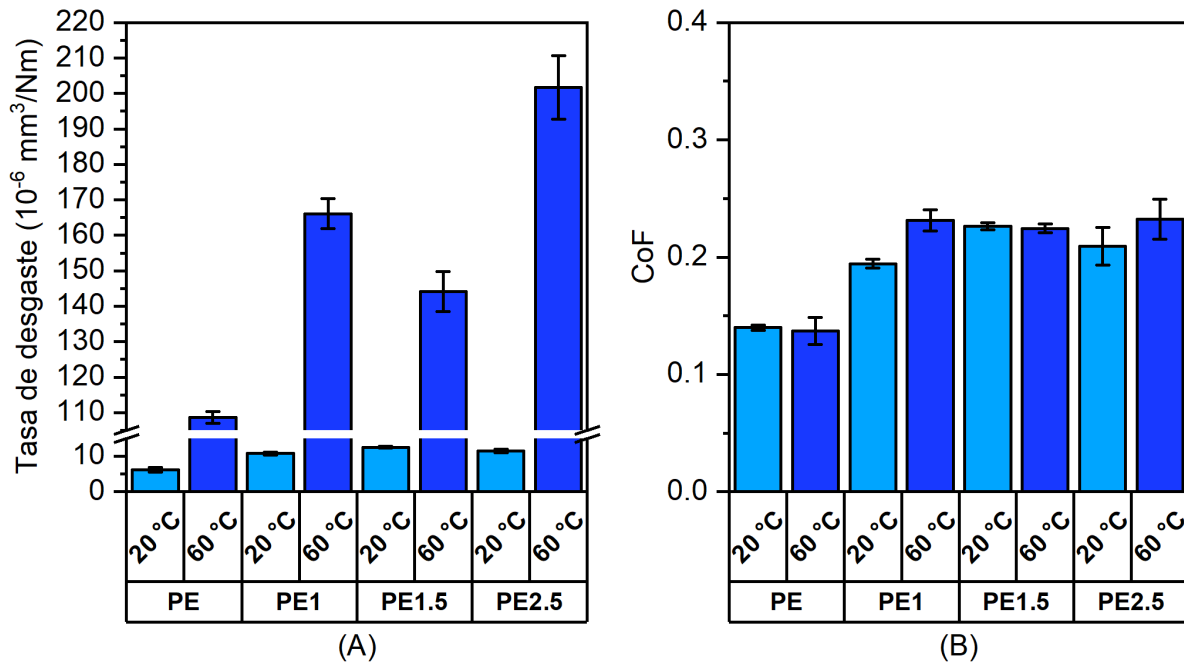


Figura 6.4- Tasa de desgaste (A) y CoF (B) en función del tipo de material y la temperatura de ensayo. Ensayos recíprocos de bolilla sobre placa de polímero.

En la Figura 6.4 (A) se evidencia que el incremento en el contenido de peróxido produce un aumento de entre 75% y un 100% en las tasas de desgaste de los materiales evaluados a 20°C. Se observa que la tasa de desgaste de los materiales entrecruzados evaluados a 60°C es entre un 30% y 85% mayor que la del PE. Además, las tasas de desgaste de todos los materiales evaluados a 60°C son notablemente mayores a las obtenidas en los ensayos a 20°C, obteniéndose incrementos importantes en las tasas de desgaste de entre un 1000% y 1600% con el aumento de la temperatura.

El efecto de la temperatura en el CoF de los materiales se muestra en la Figura 6.4 (B). Un incremento en el contenido de peróxido produce un aumento de entre el 40% y el 60% en el CoF respecto al material sin modificar. Sin embargo, este parámetro no se modifica apreciablemente con el incremento en la temperatura de ensayo para el PE y PE1.5, mientras que el CoF del PE1 y PE2.5 se incrementa un 19% y 16%, respectivamente, en comparación al mismo material ensayado a 20°C.

Los resultados presentados en esta sección pueden ser contrastados con los reportados por diversos autores en la literatura que han estudiado el efecto de la temperatura en el comportamiento tribológico de distintos polímeros. Lancaster (Lancaster, 1968) reportó que el

desgaste del PE aumenta de forma no lineal con un incremento en la temperatura de ensayo en coincidencia con una disminución en la dureza del material con la temperatura lo que justifica el aumento en la tasa de desgaste con la temperatura (Lancaster, 1971). Baena y Peng (Baena & Peng, 2017) determinaron el efecto de la temperatura en el comportamiento tribológico de un UHMWPE y concluyeron que un aumento en la temperatura de 20°C a 50°C produce un aumento en el desgaste del 95%, asociado a una reducción del 30% en la dureza. Los autores también reportaron que el CoF no es afectado por la temperatura de ensayo. Harsha y Wasche (Harsha & Wasche, 2018) investigaron el efecto de incrementar la temperatura de ensayo en el desempeño tribológico de distintos polímeros y concluyeron que un incremento en este parámetro produce un aumento en la tasa de desgaste y en el coeficiente de fricción debido al deterioro de las propiedades mecánicas. Kurdi et al (Kurdi et al., 2019) analizaron el efecto de la temperatura en el comportamiento tribológico de distintos polímeros y hallaron que la tasa de desgaste aumenta al incrementarse la temperatura. Los autores encontraron que el CoF aumenta con la temperatura cuando ocurre la transferencia de material causado por el ablandamiento del mismo, mientras que, en el caso que no haya transferencia, el CoF disminuye. Stead et al (Stead et al., 2019) hallaron que el CoF no varía con el cambio en la temperatura en caso que se evalúa el desempeño tribológico de un UHMWPE. Algo similar fue observado por Tanaka y colaboradores (Tanaka et al., 1992) que encontraron que el CoF de distintos polímeros en contacto con acero inoxidable es independiente de la temperatura en un amplio rango de temperatura.

Algunos de los resultados reportados en la literatura coinciden con los presentados en esta sección, ya que para los materiales estudiados se observa un incremento en la tasa de desgaste con el incremento en la temperatura de ensayo. La posible disminución en las propiedades mecánicas de los materiales con el incremento de la temperatura, junto a la disminución en la dureza provocada por el proceso de entrecruzamiento, podría justificar la baja resistencia al desgaste de los materiales modificados. Los resultados relacionados al coeficiente de fricción reportados en la literatura son contradictorios entre sí y solo aquellos reportados por Tanaka et al (1992), Baena y Peng (2017), y Stead et al (2019) coinciden con los presentados en este trabajo, debido a que el CoF no parece ser afectado apreciablemente por cambios en la temperatura.

6.2.2.1 Análisis de las superficies de desgaste y mecanismos

El análisis de las superficies de desgaste para determinar los mecanismos de desgaste que se producen se realizó de igual manera a lo presentado en la sección 6.2.1.1. En la Figura

6.5 se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopía laser de las marcas de desgaste de los distintos polímeros evaluados a 20°C y 60°C, junto a la imagen de la bolilla obtenida mediante microscopía óptica empleada como contracara en el ensayo.

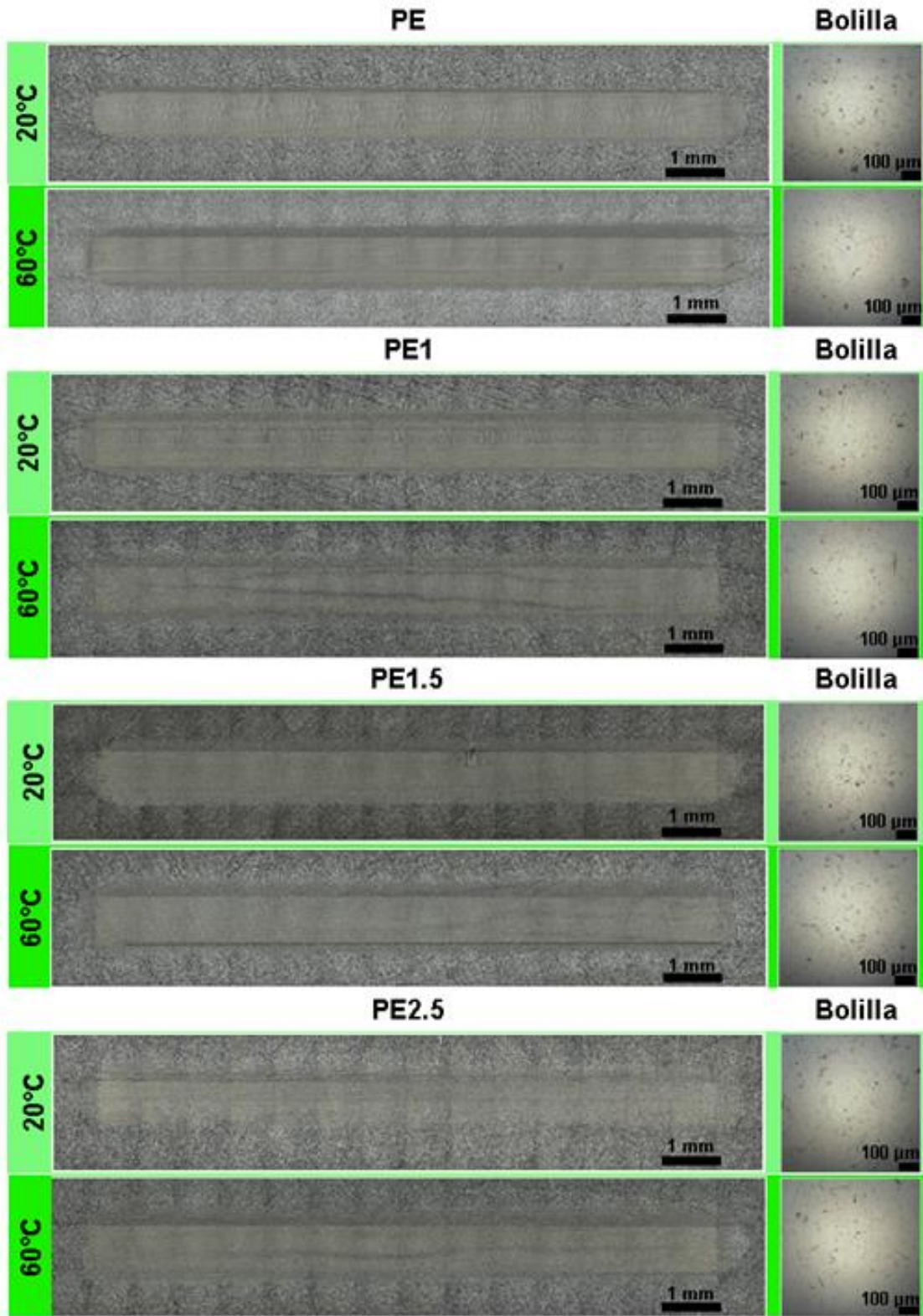


Figura 6.5- Imágenes de las marcas dejadas sobre las superficies de los polímeros y su correspondiente contracara (bolilla). Temperatura de ensayo: 20°C y 60°C.

Las superficies del PE y el PE1 ensayados a 20°C presentan la formación de patrones de ondas a lo largo de toda la marca de desgaste, mientras que para el caso del PE1.5 y PE2.5 no se evidencia la presencia de ondas, obteniéndose superficies lisas. Ninguno de los materiales ensayados a 60°C presenta una marca de desgaste donde se pueda distinguir un patrón de ondas. Las marcas de desgaste de los ensayos realizados son más anchas en comparación a las ensayadas a 20°C. La ausencia de partículas de desgaste y material transferido, indica que, el principal mecanismo de desgaste es el arado dúctil producido por la bolilla. Estos resultados son similares a los reportados en la sección 6.2.1.1 donde se presenta el efecto de la humedad en el comportamiento en desgaste de los materiales. En las imágenes de las superficies de las bolillas presentadas en la Figura 6.5 no se observa la transferencia de material o la formación de una película de polímero, independientemente de la temperatura del ensayo.

El efecto de la temperatura de ensayo sobre los mecanismos de desgaste que dominan el comportamiento tribológico de distintos polímeros ha sido estudiado por diversos autores. Baena y Peng (Baena & Peng, 2017) estudiaron el comportamiento tribológico de un UHMWPE a distintas temperaturas entre 20°C y 60°C. Los autores observaron signos de deformación plástica en el polímero y material transferido en la bolilla para todas las temperaturas estudiadas. Plumlee y Schwartz (Plumlee & Schwartz, 2019) observaron ondulaciones en la superficie de desgaste de un UHMWPE evaluado bajo distintas presiones de contacto, temperaturas y rugosidades de la contracara y encontraron que las características del patrón de ondas que se observa pueden estar más relacionadas con las propiedades intrínsecas del material que con los parámetros de deslizamiento.

Los resultados reportados por Baena y Peng (2017) no coinciden con los presentados en este trabajo ya que no se observa la formación de una película de polímero transferida en la superficie de la bolilla. Sin embargo, el mecanismo que se proponen para explicar el comportamiento es de deformación plástica debido al arado causado por la bolilla, que resulta semejante al que se observa en este trabajo. La suavización en la zona de contacto de los polímeros puede deberse al ablandamiento de la superficie del material debido al incremento en la temperatura de ensayo.

6.3 Conclusiones parciales

Se estudió el efecto de la humedad ambiente y la temperatura en la respuesta tribológica de un polietileno de alta densidad y del mismo polietileno entrecruzado con 2,5% p/p de peróxido empleando ensayos de tipo bolilla de acero sobre placa polimérica. El estudio tribológico sobre

los materiales obtenidos con concentración de peróxido de 1% p/p y 1,5% p/p fue limitado a analizar el efecto de la temperatura en un ambiente con 50% HR.

A partir del análisis de los resultados presentados se concluye que:

- El polietileno de alta densidad posee una mayor resistencia al desgaste por dos cuerpos y menor coeficiente de fricción que el polietileno entrecruzado.
- Se obtuvo un valor mínimo en el desgaste a 50% de humedad, ambientes con humedad mayor o menor afectaron negativamente el desempeño tribológico de los polímeros.
- El coeficiente de fricción del polietileno original disminuye con el incremento del contenido de humedad. Mientras que, para el caso del polímero entrecruzado, la humedad no parece afectar notablemente el comportamiento en fricción.
- El polietileno es más afectado por el contenido de humedad del ambiente que el polímero entrecruzado ya que se observan mayores variaciones en la tasa de desgaste y coeficiente de fricción con el contenido de humedad.
- Un incremento en la temperatura de ensayo produce un aumento en los niveles de desgaste de los materiales, mientras que el coeficiente de fricción no parece ser afectado por la temperatura.
- El polietileno de alta densidad presenta el mejor desempeño tribológico en comparación a los materiales entrecruzados, presentando la menor tasa de desgaste y más bajo coeficiente de fricción.
- Las bolillas no presentan marcas de desgaste y el mecanismo de desgaste de los polímeros es el arado, el cual no se modifica con el incremento en la temperatura de ensayo.

6.4 Referencias

Baena, J. C., & Peng, Z. (2017). Mechanical and tribological performance of UHMWPE influenced by temperature change. *Polymer Testing*, 62, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.017>

Bragdon, C. R., O'Connor, D. O., Lowenstein, J. D., & Syniuta, W. D. (1996). Importance of multidirectional motion for the wear of polyethylene in the hip. *Transactions of the Annual Meeting of the Society for Biomaterials in Conjunction with the International Biomaterials Symposium*, 1, 582.

Da Silva, C. H., Tanaka, D. K., & Sinatora, A. (1999). The effect of load and relative humidity on friction coefficient between high density polyethylene on galvanized steel - Preliminary results. *Wear*, 225–229(I), 339–342. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00365-2)

Harsha, A. P., & Wasche, R. (2018). Influence of Temperature on Friction and Wear Characteristics of Polyaryletherketones and Their Composites Under Reciprocating Sliding Condition. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(October), 5438–5449. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3633-y>

Kahyaoglu, O. K., & Unal, H. (2012). Friction and wear behaviours of medical grade UHMWPE at dry and lubricated conditions. *International Journal of Physical Sciences*, 7(16), 2478–2485. <https://doi.org/10.5897/ijps12.010>

Kurdi, A., Kan, W. H., & Chang, L. (2019). Tribological behaviour of high performance polymers and polymer composites at elevated temperature. *Tribology International*, 130(June 2018), 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.09.010>

Lancaster, J. K. (1968). Relationships Between the Wear of Polymers and their Mechanical Properties. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Conference Proceedings*, 183(16), 98–106.

Lancaster, J. K. (1971). Estimation of the limiting PV relationships for thermoplastic bearing materials. *Tribology*, 4(2), 82–86. [https://doi.org/10.1016/0041-2678\(71\)90136-9](https://doi.org/10.1016/0041-2678(71)90136-9)

Li, J., Wang, S., Fu, S., & Peng, Y. (2023). Study on wear debris characteristics of different polyethylene under reciprocating sliding and compound motion modes. *Wear*, 530–531(March), 205062. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205062>

McNicol, A., Dowson, D., & Davies, M. (1995). The effect of humidity and electrical fields upon

the wear of high density polyethylene and polytetrafluoroethylene. *Wear*, 181–183(PART 2), 603–612. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)90176-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)90176-0)

Plumlee, K. G., & Schwartz, C. J. (2019). Investigation of characteristic rippling topology produced during UHMWPE sliding. *Wear*, 426–427(September 2018), 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.049>

Stead, I. M. N., Eckold, D. G., Clarke, H., Fennell, D., Tsolakis, A., & Dearn, K. D. (2019). Towards a plastic engine: Low—temperature tribology of polymers in reciprocating sliding. *Wear*, 430–431(January), 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.04.008>

Tanaka, K. (1980). Friction and wear of semicrystalline polymers sliding against steel under water lubrication. *Journal of Tribology*, 102(4), 526–533. <https://doi.org/10.1115/1.3251590>

Tanaka, K., Yamada, Y., & Ueda, S. (1992). Effect of temperature on the friction and wear of heat-resistant polymer-based composites. *Journal of Synthetic Lubrication*, 8(4), 281–294. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000080404>

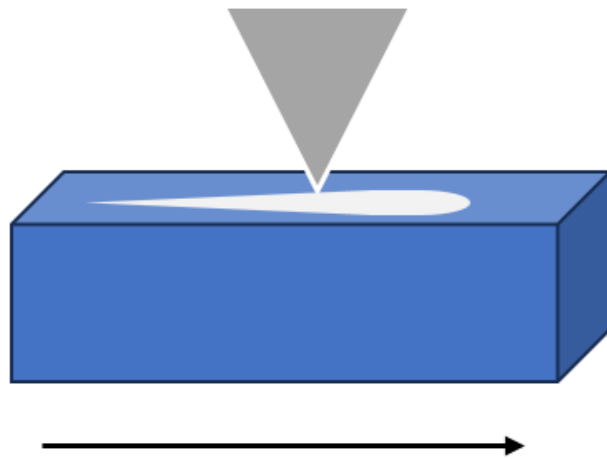
Wang, Q., Wang, Y., Wang, H., Fan, N., & Yan, F. (2016). Experimental investigation on tribological behavior of several polymer materials under reciprocating sliding and fretting wear conditions. *Tribology International*, 104, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.030>

Wang, Z., Li, Q., Chen, X., Zhang, Q., & Wang, K. (2023). High crystallinity makes excellent wear resistance in crosslinked UHMWPE. *Polymer*, 280(April), 126059. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126059>

Zhu, C., Jacobs, O., Jaskulka, R., Köller, W., & Wu, W. (2004). Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non-crosslinked ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Testing*, 23(6), 665–673. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.01.009>

Capítulo 7

Ensayos de rayado



7 Respuesta tribológica al rayado

7.1 Introducción

En este capítulo se presenta la evaluación del desempeño tribológico del polietileno y los materiales entrecruzados empleando ensayos de rayado.

Se estudia el efecto del entrecruzamiento en la resistencia al rayado de los polietilenos a partir de ensayos de rayado con un indentador de acero de punta cónica con aumento de fuerza normal en forma progresiva hasta una carga de 7,5 N. También se analiza el efecto del agregado de negro de humo (CB) y de la exposición a la radiación ultravioleta (UV) en la resistencia al rayado de los materiales. Los mecanismos de desgaste se estudiaron empleado microscopía laser confocal y microscopía electrónica de barrido (SEM).

7.2 Resistencia al rayado

La resistencia al desgaste se determinó a partir de la estimación del volumen desplazado por el indentador cónico analizando las marcas con la ayuda de un microscopio laser confocal. En la Figura 7.1 A) se presenta la imagen de una marca de desgaste para el PE con CB. La Figura 7.1 B) presenta la curva de nivel de la superficie usada para determinar el volumen desplazado empleado la herramienta 'Deep Valley' del software ConfoMap, con el cual, a partir de la determinación de cuatro puntos superficiales alrededor de la marca, se determina el volumen desplazado, el cual se encuentra marcado en rojo en la figura. La Figura 7.1 C) presenta el perfil en 3D de la marca de desgaste. En la Figura 7.1 A) se distingue una pequeña marca inicial que es dejada cuando el indentador se apoya sobre la superficie aplicando una carga leve de 0,05 kg para garantizar el contacto entre la muestra y la punta del indentador. En la Figura 7.1 se observa, además, que el ancho de la marca de desgaste aumenta de izquierda a derecha según la dirección en que se desplaza el indentador y la carga aplicada aumenta progresivamente.

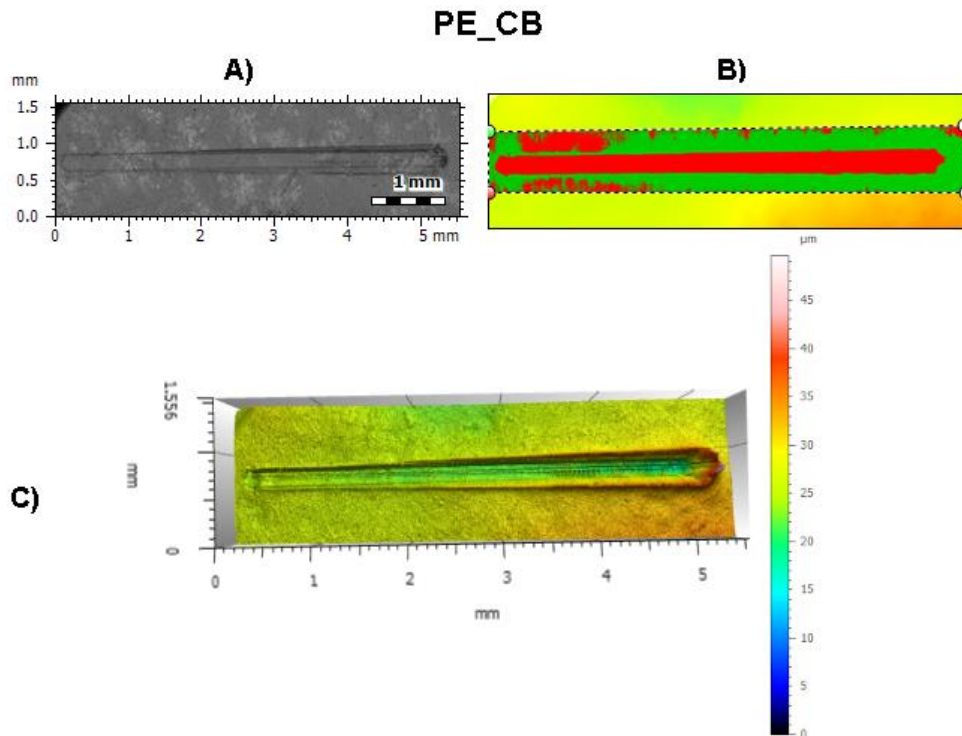


Figura 7.1- Imágenes obtenidas mediante microscopia laser confocal correspondientes al PE con CB. A) Marca de desgaste. B) Curva de nivel 2D empleada para la determinación de volumen desplazado. C) Imagen 3D de la superficie desgastada. El desplazamiento del indentador es de izquierda a derecha de las imágenes.

El volumen desplazado medido en función del contenido de peróxido se presenta en la Figura 7.2 para los materiales expuestos a distintas dosis de radiación UV. La Figura 7.2 A) y B) contienen los resultados para los materiales que no contienen CB y los que contienen CB, respectivamente. Los resultados correspondientes a los materiales que no fueron irradiados se identifican incorporando la leyenda 0 UV al lado del símbolo correspondiente, mientras que los resultados de los materiales expuestos a radiación UV por una o dos semanas se identifican añadiendo al símbolo correspondiente la leyenda 1 UV o 2 UV, respectivamente. Las barras en los símbolos representan la variabilidad de los datos.

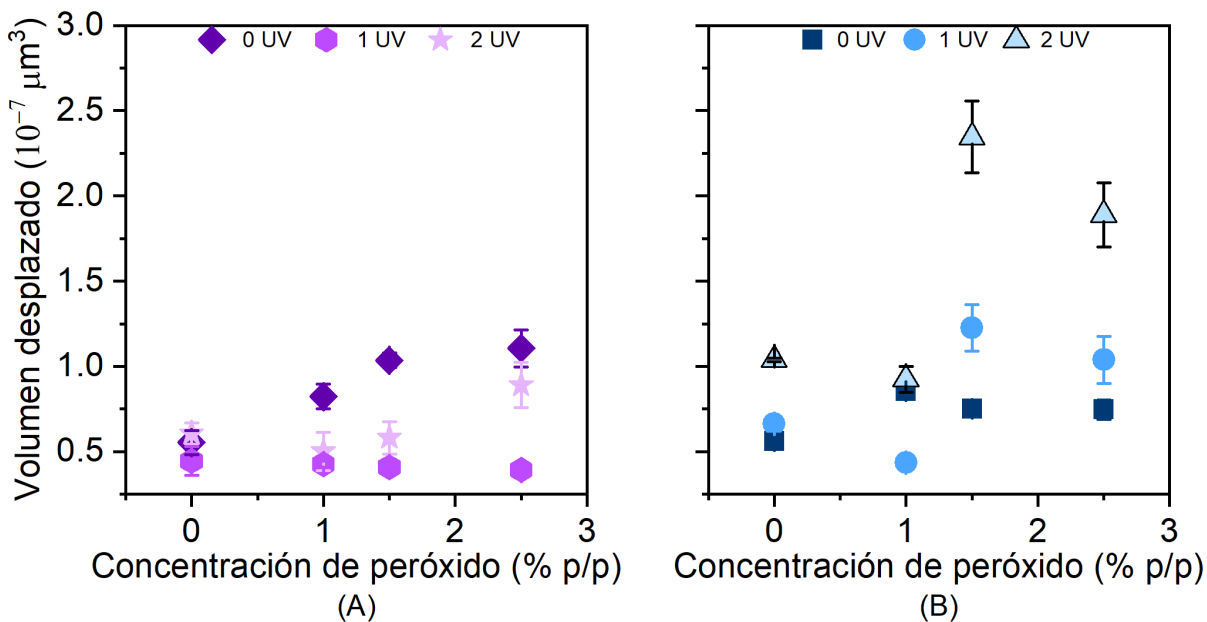


Figura 7.2- Volumen desplazado en función de la concentración de peróxido para los distintos materiales sin CB (A) y con CB (B), expuestos a radiación UV durante una (1 UV) y dos semanas (2 UV), y sin haber sido expuestos (0 UV).

En la Figura 7.2 (A) se observa que el aumento en la concentración de peróxido utilizada para modificar al PE produce una disminución en la resistencia al desgaste en el caso de los materiales sin irradiar. El desgaste para los materiales entrecruzados es entre un 48% y un 100% mayor que el correspondiente al PE. Se puede observar que la resistencia al desgaste del PE no es afectada en gran medida por la radiación UV, ya que, dentro del error experimental, el volumen desplazado se mantiene prácticamente constante alrededor de $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^3$. Sin embargo, las muestras entrecruzadas presentan una mejora en su resistencia al desgaste cuando son expuestas a la radiación UV, comportamiento que podría relacionarse con el aumento en la dureza de los materiales debido a la exposición UV como fue reportado en el capítulo 4. Es importante destacar que los materiales expuestos a una semana de radiación UV poseen los niveles de desgaste más bajos entre los materiales estudiados, siendo estos materiales los que poseen los niveles de dureza generalmente más altos.

En la Figura 7.2 (B) se presentan los resultados del volumen desplazado en función de la concentración de peróxido de los materiales con CB que fueron, o no expuestos a radiación UV. Es posible distinguir en estos casos que los materiales entrecruzados presentan una resistencia al desgaste algo menor que la del PE. Sin embargo, el desgaste es algo menor que el correspondiente a los mismos materiales sin CB, principalmente en el caso de PE1.5 y PE2.5.

En general, los materiales entrecruzados sometidos a radiación UV tienen mayores niveles de desgaste que los materiales sin irradiar, a excepción del PE1 irradiado durante una semana que tiene un desgaste menor al del material sin irradiar. En la mayoría de los casos, se observa un aumento en el desgaste con un incremento en el tiempo de exposición a la radiación UV. Este efecto es más pronunciado en las muestras entrecruzadas con mayor concentración de peróxido. Estos resultados indican que el agregado de CB empeora la resistencia al desgaste al rayado de los materiales sometidos a radiación UV.

En la literatura abierta existe una gran cantidad de trabajos relacionados a la resistencia al rayado de materiales poliméricos (Balobanov et al., 2021; Guermazi et al., 2008; Kim & An, 2019; Krupička et al., 2003; Randall, 2019). Sin embargo, no se hallaron trabajos donde se estudia el desempeño tribológico de polietilenos entrecruzados sometidos a ensayos de rayado. Por este motivo, a lo largo de este capítulo se discutirán los resultados comparándolos con el desempeño de otros polietilenos y polímeros termoplásticos.

La resistencia al rayado de distintos polímeros fue estudiada por Xiang et al (Xiang et al., 2001). Los autores concluyeron que un polietileno de alta densidad y otro de baja densidad presentaron la peor resistencia al rayado entre los polímeros estudiados, siendo el polietileno de alta densidad el que posee la mayor resistencia al desgaste, en comparación al polietileno de baja densidad. Los investigadores proponen que la resistencia al rayado se relaciona con la rigidez del material, donde polímeros más rígidos, es decir, con alto módulo elástico, tienen la mayor resistencia al rayado. Además, reportaron que, en ensayos a carga constante, la profundidad de penetración (P) del indentador en el material puede relacionarse con la dureza según la ecuación $P = A * (\text{dureza})^{-2,231}$, donde A es una constante, por lo que un aumento en la dureza produce un incremento en la resistencia al rayado. Kanaga Karuppiyah et al (Kanaga Karuppiyah et al., 2008) estudiaron la influencia de la cristalinidad en la resistencia al rayado de un UHMWPE y hallaron que un mayor grado de cristalinidad, resulta en un aumento en la resistencia al rayado. Los resultados reportados por Kanaga Karuppiyah et al (2008) coinciden con los observados en este trabajo de tesis, ya que los materiales con menor cristalinidad, es decir, los polímeros entrecruzados, presentaron una menor resistencia al desgaste.

Diversos autores han estudiado el efecto de la radiación UV en el comportamiento mecánico de polietilenos. Tavares y colaboradores (Tavares et al., 2003) estudiaron el efecto del envejecimiento UV sobre la dureza y el módulo elástico de un polietileno y reportaron que la dureza resulta tres veces mayor que la del material sin irradiar, mientras que el módulo elástico aumenta cinco veces debido al envejecimiento por la exposición UV. Al-Salem y colaboradores

(Al-Salem et al., 2015) investigaron el efecto de la radiación UV en el comportamiento mecánico de un polietileno de baja densidad lineal, concluyendo que el envejecimiento produce un incremento en el módulo elástico debido al efecto combinado del aumento en la cristalinidad y la generación de entrecruzamientos moleculares. Zhao et al (Zhao et al., 2018) estudiaron el envejecimiento de un PE y reportaron que el material sufre entrecruzamiento molecular al ser expuesto a radiación UV por 28 días, produciendo un aumento en la resistencia mecánica y elongación a la rotura. Sin embargo, tiempos de exposición mayores producen escisión de cadenas y una disminución en la elongación a la rotura con tendencia a la fragilidad. Rodriguez et al (Rodriguez et al., 2020) analizaron el efecto de la radiación UV en un polietileno de baja densidad. Encontraron que la irradiación produce distintos fenómenos en simultaneo en el polímero: entrecruzamiento, escisión de moléculas, y cristalización secundaria. Asimismo, reportaron que el envejecimiento UV resulta en una reducción constante en la elongación a la rotura y un aumento en la tensión de fluencia y el endurecimiento por deformación. La elongación a la rotura se reduce en más del 50% después de solo 24 h de exposición UV, comportamiento que asociaron con la escisión de cadena inducida por la irradiación. La cristalinidad de los materiales irradiados es mayor que la del material sin irradiar debido al fenómeno de cristalización secundaria. Nayak y colaboradores (Nayak et al., 2021) muestran que la tasa de desgaste de un UHMWPE irradiado es entre 1,5 y 2 veces menor a la del material sin irradiar.

A partir de la caracterización estructural realizada y considerando el alto contenido de gel de las muestras entrecruzadas, se puede especular que en los materiales entrecruzados probablemente ocurre escisión de cadenas moleculares, permitiendo un reacomodamiento de las mismas de manera que podría favorecer un aumento en la cristalinidad a nivel superficial debido al fenómeno de cristalización secundaria, induciendo un aumento en la dureza superficial y consecuentemente una mayor resistencia al desgaste.

Cabe destacar que, el efecto de la presencia de CB en materiales entrecruzados sometidos a radiación UV sobre la resistencia al rayado no ha sido abordado en la literatura. Sin embargo, existen algunos estudios dedicados a analizar el efecto de la incorporación de CB sobre la resistencia tribológica de polietileno. Viguera et al (Viguera-Santiago et al., 2010) investigaron la influencia de modificar un PE con distintas concentraciones de CB sobre la resistencia al rayado del material. Observaron que la resistencia al desgaste aumenta con la concentración de CB. La profundidad de las rayaduras disminuye aproximadamente un 10% con la incorporación de 7% de CB. Esto fue atribuido a la restricción en el deslizamiento molecular

que imponen las partículas de CB, que se manifiesta como una mayor resistencia a la penetración del indentador.

Los resultados de la literatura sobre el fenómeno de cristalización secundaria podrían justificar la mejora en la resistencia al desgaste de los materiales sin CB al ser sometidos a radiación, ya que el incremento en la cristalinidad del material debido a la exposición a la radiación UV, produce un incremento en la dureza, y consecuentemente una mayor resistencia al desgaste. El agregado de CB en los materiales sin irradiar produce una disminución en las tasas de desgaste lo que puede deberse a que las partículas de CB podrían restringir el deslizamiento de segmentos moleculares produciendo una mayor resistencia al penetrador. Sin embargo, con los resultados de la caracterización estructural realizada no es posible ofrecer una explicación sobre el efecto combinado del agregado de CB y la exposición en la radiación UV en la resistencia al desgaste de los materiales. La radiación UV de los materiales puede llevar a cambios en la estructura donde se combine escisión y entrecruzamientos moleculares que podrían explicar la menor resistencia en general observada en los materiales con CB irradiados. Es necesario realizar un estudio más profundo de la estructura a nivel superficie de estos materiales que ayude a explicar los resultados encontrados.

Comportamiento en fricción

El coeficiente de fricción (CoF) de los materiales se obtuvo a partir del registro de la fuerza normal (F_N) aplicada y de la fuerza tangencial o fuerza de fricción (F_F) durante el ensayo, considerando el cociente de las fuerzas registradas en los últimos 3 cm de marca. La evolución de la F_N y F_F en función de la distancia recorrida por el indentador se presenta en la Figura 7.3 para el caso del PE.

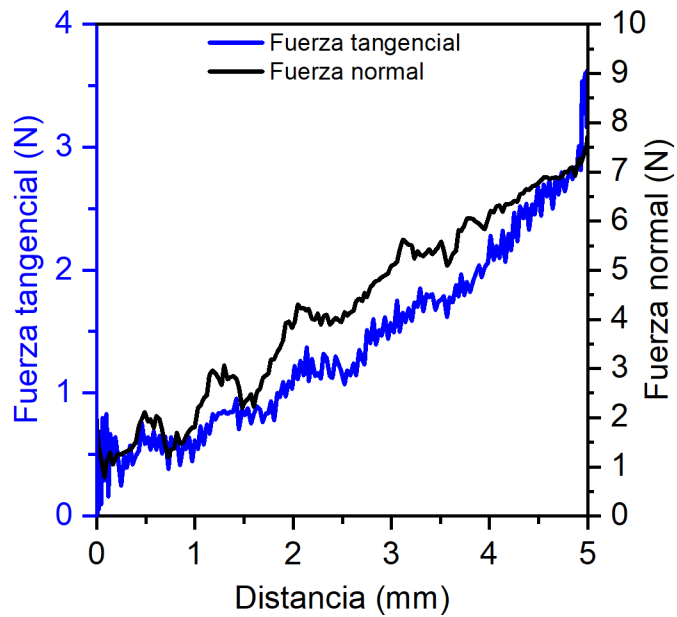


Figura 7.3-Fuerza normal y tangencial en función de la distancia de ensayo para el PE.

En la Figura 7.3 es posible notar que la F_N y la F_T siguen una tendencia similar a lo largo de la longitud de la marca, aunque el valor de la F_T es menor, alcanzando los 3,5 N en la zona final de la marca.

La Figura 7.4 presenta los valores promedio del CoF en función de la concentración de peróxido, para las muestras sin (A) y con CB (B). Las barras en los símbolos representan la variabilidad de los datos. En cada gráfico se presenta, además, el CoF de los materiales expuestos a radiación UV.

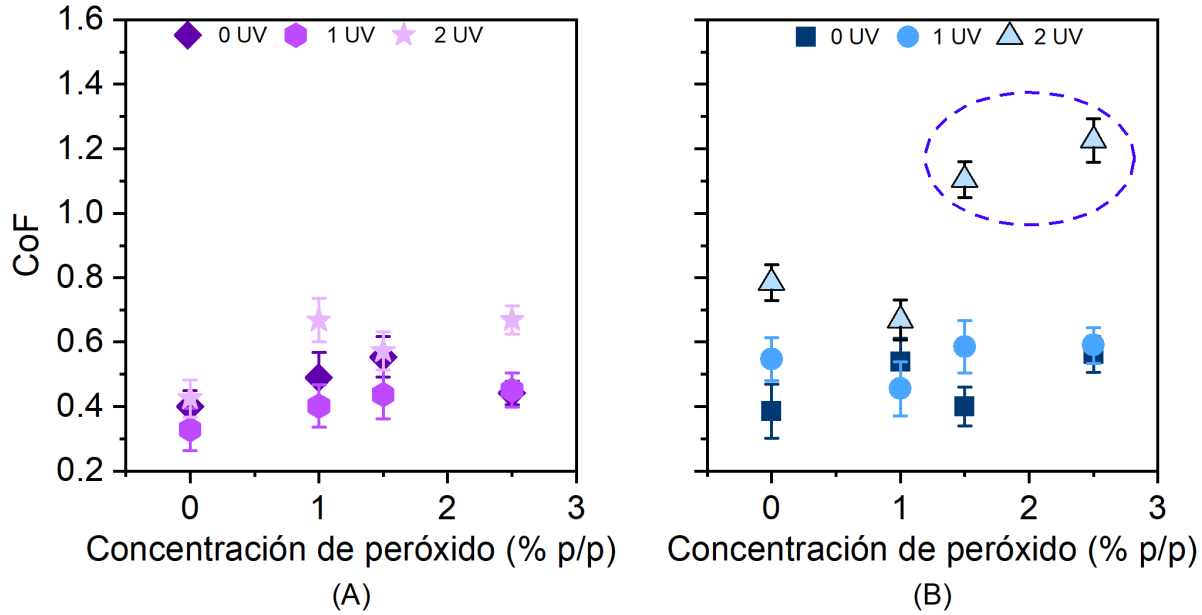


Figura 7.4- CoF en función de la concentración del peróxido sin CB (A) y con CB (B) para muestras sin exposición UV y expuestas a radiación UV durante una (1 UV) y dos semanas (2 UV).

En la Figura 7.4 (A) se observa que el CoF se incrementa con el aumento en la concentración de peróxido usada para obtener los materiales sin CB. El CoF del PE es 0,4, mientras que el del PE1,5 es 0,55, y luego este parámetro disminuye levemente para el PE2.5 hasta 0,44. El efecto de la exposición UV sobre el CoF se evidencia de forma más marcada para los materiales entrecruzados ya que el PE presenta un CoF prácticamente constante, de alrededor 0,4, tanto para el material irradiado como sin irradiar. Por otro lado, la exposición a una semana de radiación UV conduce a los valores más bajos de CoF entre los materiales que no tienen CB, mientras que un mayor tiempo de exposición a la radiación produce un incremento del CoF. Se hace notar que los materiales con menor CoF, es decir, aquellos expuestos a una semana de radiación, presentan los valores mínimos de desgaste, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Jiang et al., 2008; Stead et al., 2019; Vadivel et al., 2018).

Como se observa en la Figura 7.4 (B), la incorporación de CB a los materiales no parece afectar en gran medida al CoF en aquellos casos que no fueron expuestos a radiación, sin embargo, los materiales sometidos a radiación presentan, en general, un CoF mayor al correspondiente a los materiales sin irradiar, alcanzando el CoF valores por encima de 1 para el caso del PE1.5 y el PE2.5 sometidos a dos semanas de exposición UV, esto concuerda con que estos materiales presentaron los mayores niveles de desgaste. En la literatura se ha reportado

que algunos materiales como olefinas termoplásticas (Sato et al., 2020), o el caucho en contacto con otras superficies pueden producir CoFs de entre 1 y 2. Un valor por encima de 1 implica que la fuerza requerida para deslizar un objeto a lo largo de una superficie es mayor que la fuerza normal de la superficie sobre el objeto (Malyshev, 2014).

Los resultados del CoF de los materiales que no contienen CB y no fueron expuestos a radiación UV son similares a los resultados de CoF registrados en los ensayos de bolilla sobre placa de polímero presentados en el capítulo 6, donde se observó que el CoF aumenta de 0,147 a 0,23 con el agregado de hasta 1,5% p/p de peróxido, y luego disminuye a 0,21 para el PE2.5. Resultados similares fueron reportados por Molinari et al (Molinari et al., 2016), quienes estudiaron el comportamiento tribológico de polietilenos entrecruzados y encontraron que el CoF de polietilenos entrecruzados aumenta con la concentración de peróxido, hasta obtener un valor constante de 0,22 cuando se utilizaron concentraciones mayores a 1,5% p/p para modificar al polímero.

El efecto de la radiación UV y/o del agregado de CB en el CoF de distintos polietilenos ha sido investigado por otros autores. Viguera-Santiago y colaboradores (Viguera-Santiago et al., 2010) analizaron la resistencia al rayado de un PE con distintas concentraciones de CB. Los investigadores reportaron que la adición de CB produce una disminución en el CoF atribuido a una reducción del área de contacto entre el polímero y el indentador, y a que el CoF entre la superficie del indentador y CB es muy bajo. En este sentido, en este trabajo no se observaron efectos significativos en el CoF con la incorporación de CB en los materiales. Por otro lado, Nayak et al (Nayak et al., 2021) estudiaron el efecto de la radiación UV y del agregado de nanotubos de carbono en el desempeño tribológico de un UHMWPE y reportaron que el CoF se incrementa de 0,02 a 0,23 después de 12 horas de exposición a radiación UV. Los autores atribuyen este comportamiento a los cambios morfológicos que se evidenciaron por el aumento del 130% en la cristalinidad. Este aumento se debe principalmente a que la irradiación causa escisión molecular en la región amorfa del polímero que facilita que ocurra el fenómeno de cristalización secundaria que produce un aumento de la cristalinidad. Sin embargo, el agregado de nanotubos de carbono no produce una modificación en este comportamiento.

7.2.1 Análisis de superficie de la marca

En esta sección se analizan las superficies de las rayaduras a partir de las cuales se proponen los mecanismos de desgaste que operan en el proceso. El estudio se realizó combinando las técnicas de microscopía laser confocal y microscopía electrónica de barrido. En primer lugar, se presentan los perfiles de desgaste a 0,5 mm del final de la marca para todos los

materiales, y luego, las micrografías SEM obtenidas en tres zonas de la marca: inicio, medio y sobre el final.

En la Figura 7.5 se presentan los perfiles obtenidos usando microscopía laser confocal registrados para el PE con y sin CB, de los materiales sometidos a una y dos semanas de radiación junto con los materiales sin irradiar.

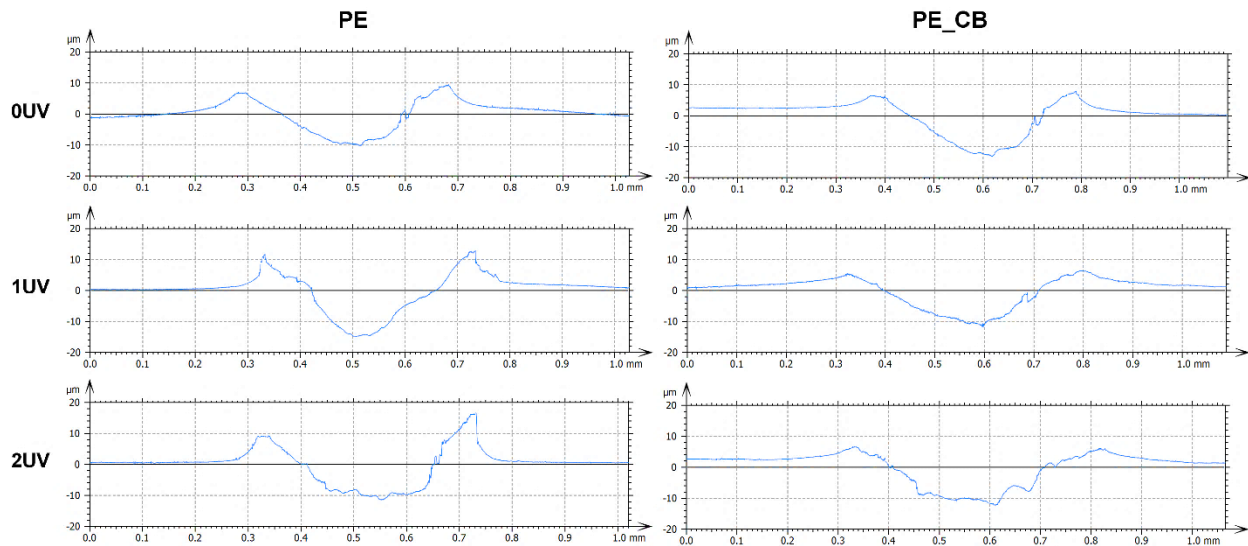


Figura 7.5- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En la Figura 7.5 se observa la formación de apilamientos de material en los laterales de las marcas, formación que se puede relacionar con un mecanismo de arado. Los materiales sin CB presentan apilamientos de mayor altura que aquellos con CB. Además, en los materiales irradiados dos semanas se observa una superficie más rugosa, y con una marca de menor profundidad con el perfil más plano, en comparación al material sin irradiar que copia mejor la forma cónica del indentador. Es posible que la irradiación UV pueda generar entrecruzamiento molecular en las regiones alejadas de la superficie, afectando la capacidad del material de deformarse plásticamente. Parte de la deformación que sufre esta parte del material al pasar el indentador se puede recuperar elásticamente haciendo que el perfil adquiera forma aplanada en el fondo de la marca.

La Figura 7.6 presenta perfiles obtenidos para el PE1 y PE1_CB para los materiales sometidos a una y dos semanas de radiación UV, junto al material sin haber sido expuesto a la radiación UV.

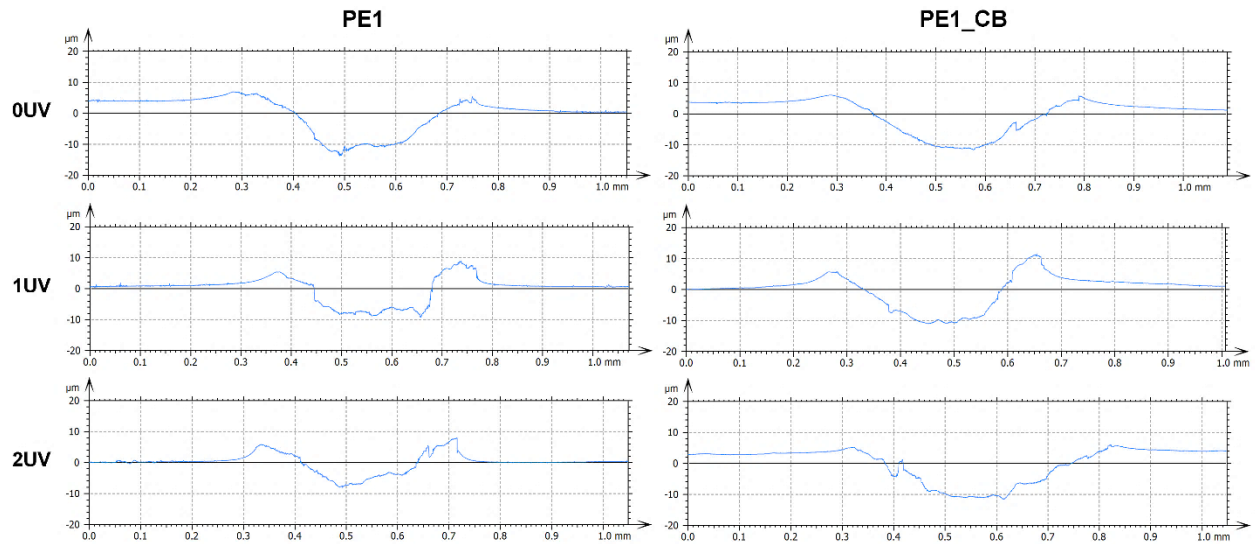


Figura 7.6- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE1 con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En los perfiles del PE1 y PE1_CB se evidencia nuevamente la formación de apilamientos de material en los laterales como en el caso del PE. El PE1 expuesto a una y dos semanas de radiación presenta una superficie más irregular, donde no se observa claramente la forma de la punta del indentador en la superficie desgastada, con un perfil aplanado en el fondo de la marca. Esto difiere marcadamente con lo que ocurre en el caso del PE, donde la marca tiene la forma cónica del indentador. Esto se puede explicar por la reducción del comportamiento plástico del material al introducir entrecruzamientos moleculares. El PE1 adquiere características más elásticas que permiten la recuperación de las deformaciones elásticas una vez que el material deja de ser deformado por el paso del indentador. Para el caso del PE1_CB se observa un incremento en el ancho de la marca, y, además, la forma de la marca parece indicar que en este caso se produce una mayor deformación plástica con menor recuperación del fondo de la marca. En los dos materiales la irradiación UV hace que las marcas adquieran formas más aplanadas en el fondo.

En la Figura 7.7 se presentan los perfiles para el PE1.5 con y sin CB, sin haber estado expuestos a radiación UV, y sometidos a una y dos semanas de radiación.

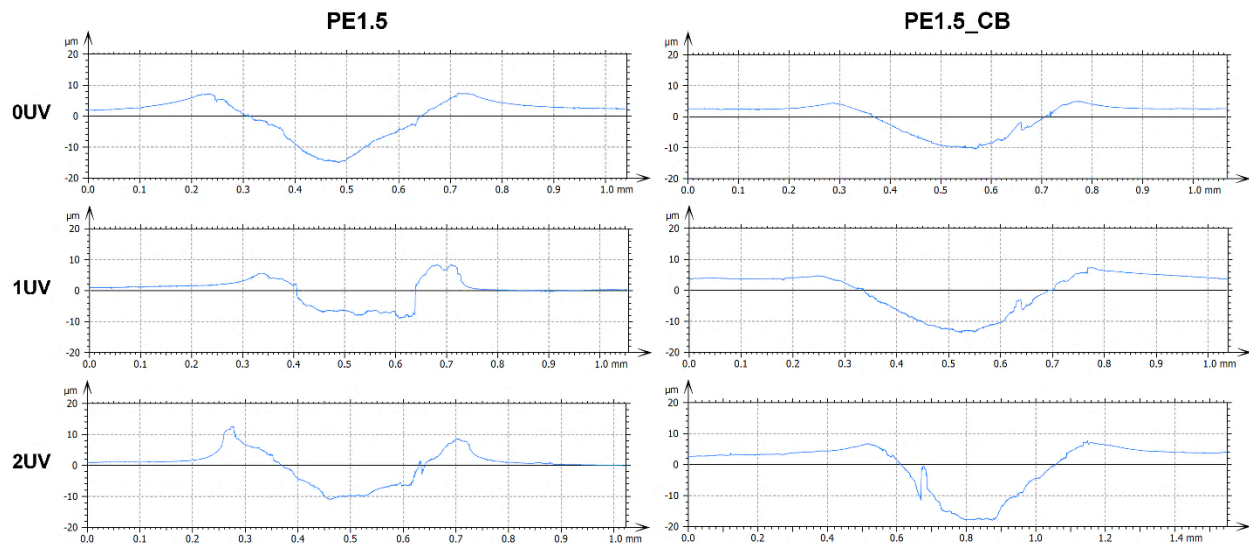


Figura 7.7- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE1.5 con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En la Figura 7.7 se observa que los perfiles tienen características semejantes a los presentados anteriormente y se evidencia la formación de apilamiento de material en todos los materiales. El PE1.5 sometido a una semana de radiación UV presenta un perfil de forma más irregular y aplanada en el fondo, en comparación a la forma del perfil correspondiente al material original.

Los perfiles para el PE2.5 y PE2.5_CB sometido a una y dos semanas de radiación UV, junto con el material sin irradiar, se presentan en la Figura 7.8.

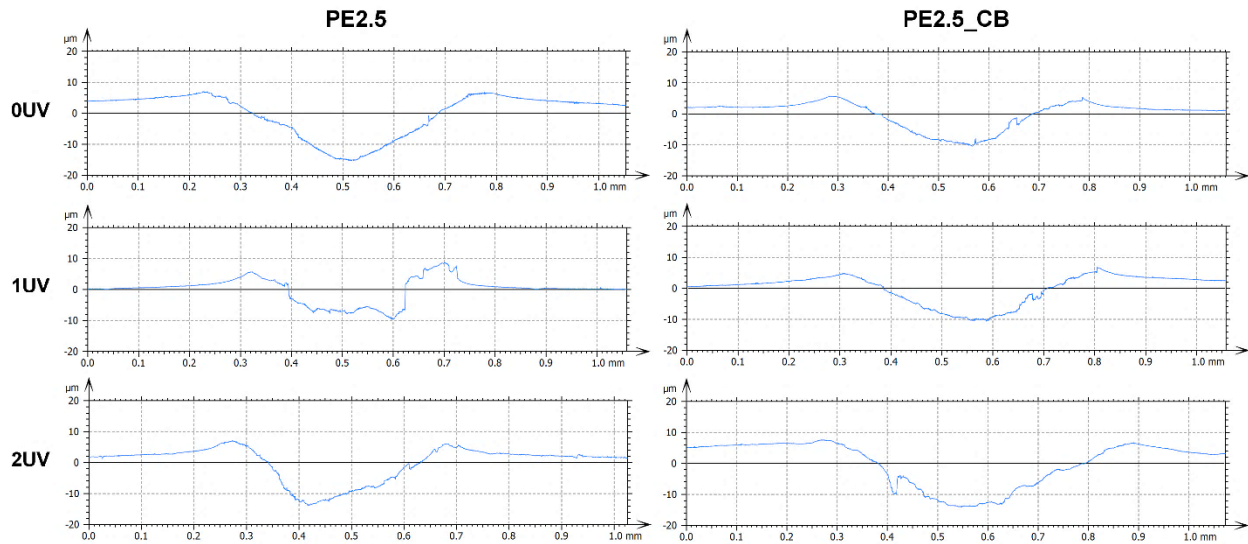


Figura 7.8- Perfiles a 0,5 mm del fin de la marca del PE2.5 con y sin CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En la Figura 7.8 se observa la formación de apilamiento de material en los bordes de la marca, sin embargo, estos son más suaves y extendidos hacia los laterales y con un ancho de marca mayor al observado en los otros materiales.

La forma de los perfiles obtenidos se asemeja a los reportados en la literatura por otros autores. Brostow et al (Brostow et al., 2007, 2008) estudiaron la resistencia al rayado de un polietileno de baja densidad y reportaron que este material presentaba pequeños apilamientos de material en los costados del surco como se muestra en la Figura 7.9. Mohamed Sani et al (Mohamed Sani et al., 2005), estudiaron la resistencia al rayado de un UHMWPE y también observaron perfiles con formación de apilamientos de material en los costados de las marcas de manera semejante a los descritos anteriormente.

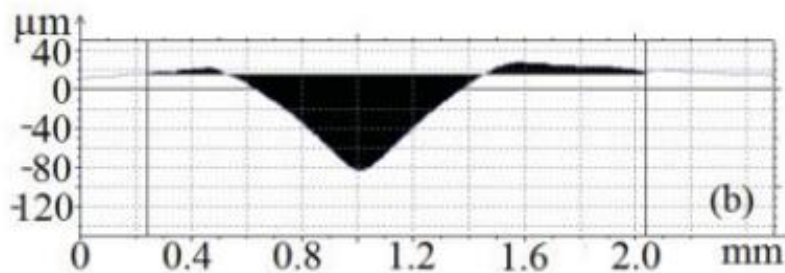


Figura 7.9- Perfil para el LDPE obtenido por Brostow et al para una carga aplicada de 15 N (Brostow et al., 2008).

La Figura 7.10 presenta micrografías SEM de tres zonas de la superficie de desgaste del PE sometido a una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de radiación UV en comparación a las muestras sin envejecimiento (0 UV).

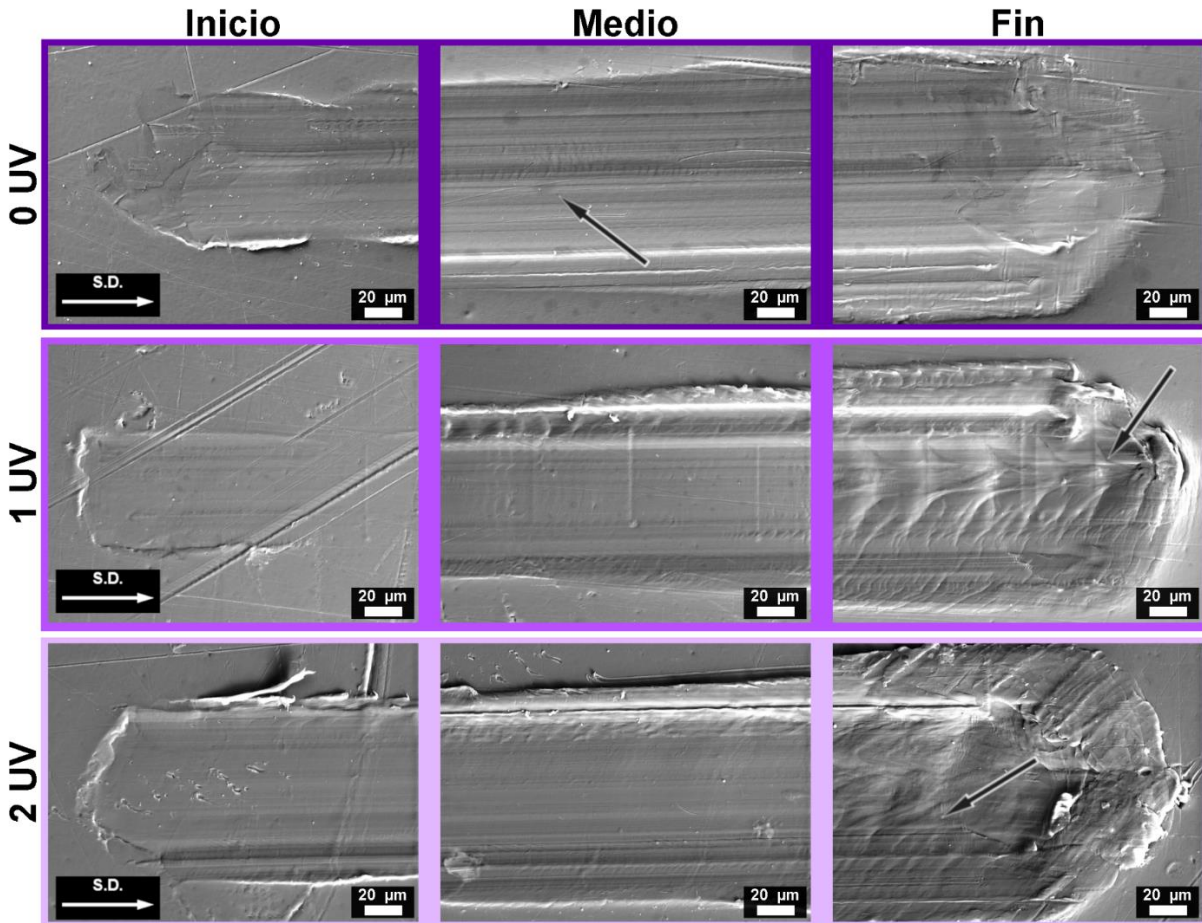


Figura 7.10- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

Para el caso del PE sin irradiar, se observa la presencia de ondas muy suaves, en las superficies de desgaste, señaladas con flechas negras en la figura, principalmente en el tramo del medio que fueron ocasionadas por la acción de arado del indentador. También se evidencia un alisamiento de la superficie desgastada y la presencia de líneas que se extienden en la dirección de deslizamiento, este aspecto de la superficie es asociado a un mecanismo de desgaste denominado planchado o ironing (Briscoe, Pelillo, et al., 1996; Browning et al., 2008; Sinha, 2006; Venkatasurya et al., 2011). Por otro lado, se observa una mayor cantidad de ondas en la superficie de la marca en el polímero irradiado. Las ondas son de mayor tamaño y parecen romperse hacia la zona del centro, donde ocurre el contacto del vértice del indentador y la

muestra. Finalmente, se evidencia que la superficie de desgaste es más rugosa en el material es sometido a dos semanas de radiación UV, y los bordes aparecen con material acumulado que no fue arrancado por el indentador, formando apilamientos de material en el borde a lo largo y al final de la marca.

El tipo de ondas presentes en las superficies desgastadas son semejantes a las que aparecen en marcas de desgaste en algunos materiales elastoméricos. Estas ondas reciben el nombre de ondas Schallamach en honor a Adolf Schallamach, investigador que estudió este tipo de patrón de desgaste (Schallamach, 1958). De acuerdo con la literatura, las ondas se producen cuando la fuerza aplicada es suficientemente alta como para provocar que el material se estire y enrolle, pero sin llegar a ser arrancado de la superficie, y está relacionado con el fenómeno denominado “stick-slip” (adherencia-deslizamiento). En la Figura 7.11 se presenta un esquema del mecanismo de stick-slip causante de formar las ondas (Jiang et al., 2009). Cuando la velocidad relativa de la punta a la superficie del material cae, se produce el fenómeno de adherencia. Si la tensión ejercida sobre el material es inferior a la resistencia final del material, la punta arrastra y deforma el material y luego se desliza sobre la parte más alta de la acumulación (Ver Figura 7.11 a y b). En este punto se produce el deslizamiento y el proceso se repite nuevamente. La carga normal aplicada a la punta provoca que se restablezca el contacto con la superficie y se inicia nuevamente la compresión del material, formando el patrón característico de ondas (Ver Figura 7.11 c).

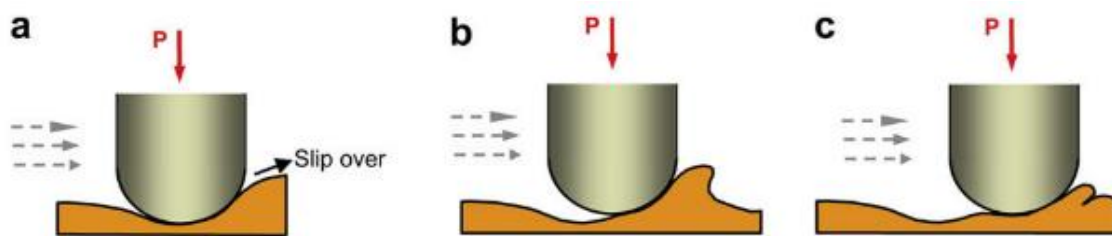


Figura 7.11-Esquema del mecanismo de formación de ondas: (a) deslizamiento, (b) deformación, (c) compresión del polímero y formación de la onda (Jiang et al., 2009).

En la Figura 7.12 se presentan las micrografías SEM de las superficies desgastadas de PE con CB sometidas a una y dos semanas de radiación, junto con la muestra sin envejecimiento, luego de ser rayadas por el indentador.

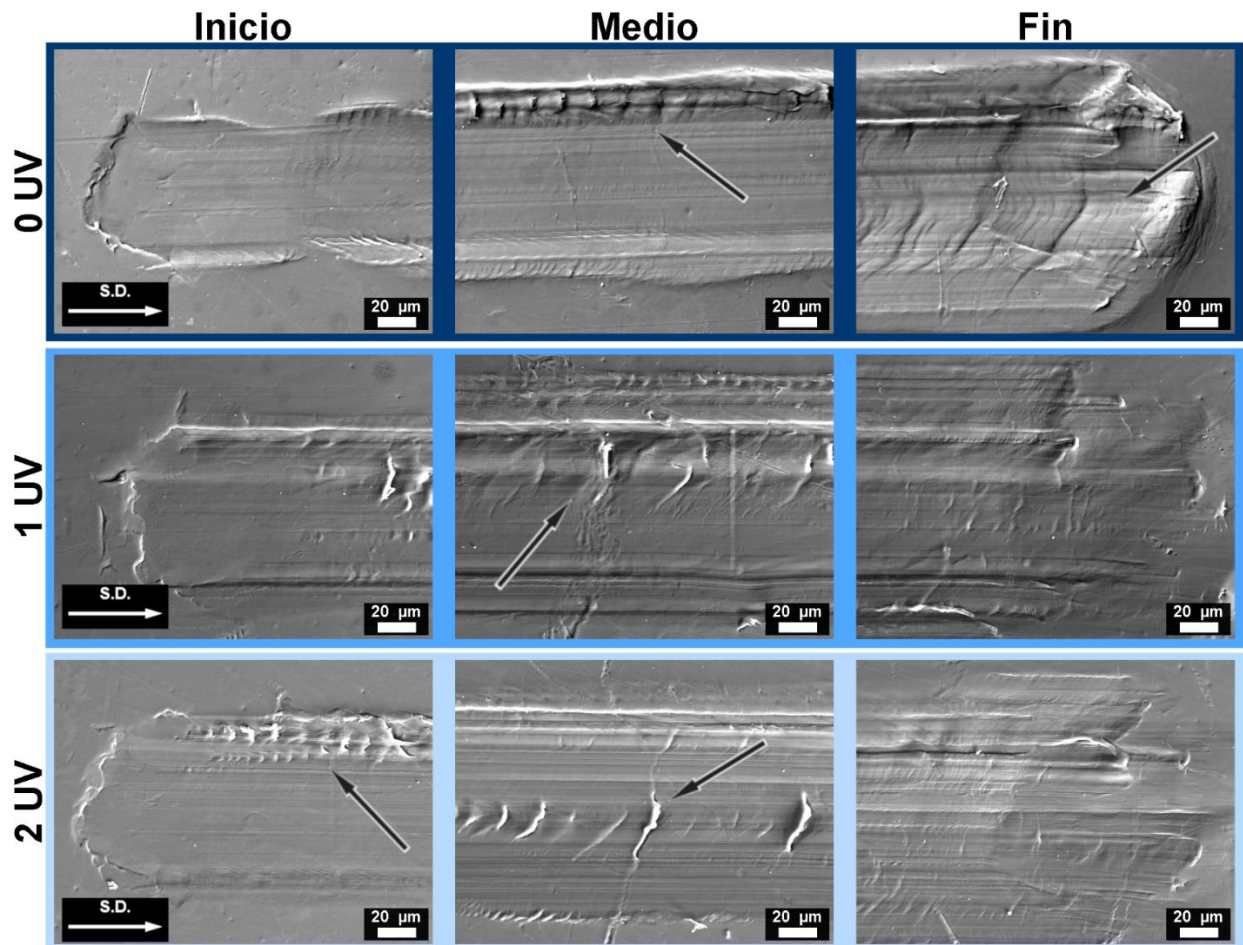


Figura 7.12-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En el caso del material sin exposición UV es evidente la presencia de ondas más marcadas en comparación a las muestras sin CB en las dos primeras zonas y de fisuras que se extienden en dirección casi perpendicular a la dirección y a lo largo del ancho de la marca. El incremento de la exposición UV favorece la formación de grietas con forma parabólica en el material, principalmente en el inicio y zona media de la marca, las cuales se encuentran marcadas con flechas en las micrografías. En la zona final de la marca la superficie es más lisa y se puede notar la formación de pequeñas ondas elevadas en el material.

La presencia de grietas se debe a que, durante los ensayos de rayado, se genera una tensión de tracción en la superficie del material en la zona ubicada detrás del indentador, la cual aumenta con el incremento de la carga aplicada hasta hacerse mayor a la que el material puede soportar, produciéndose así una grieta superficial. Luego de que se inicia la formación de la

grieta, el indentador intenta continuar el movimiento generado una compresión sobre el material, propagando la formación de grietas y logrando que el indentador avance (Cheng et al., 2016). Un esquema del proceso típico de formación de este tipo de grietas se presenta en la Figura 7.13, donde se observa en primer lugar un fenómeno de adherencia entre el indentador y el material, seguido de la formación de la grieta en el polímero, posteriormente el indentador logra continuar su movimiento, repitiéndose este proceso a la largo de la marca de desgaste.

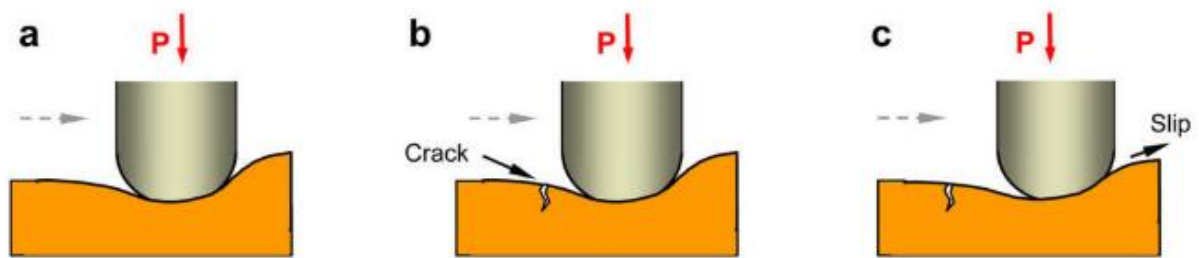


Figura 7.13-Esquema del mecanismos de formación de grietas parabólicas: (a) adherencia, (b) formación de grietas, (c) deslizamiento (Jiang et al., 2009).

La Figura 7.14 presenta micrografías SEM de las superficies desgastadas del PE1, junto a las del material sometido a una y dos semanas de radiación UV.

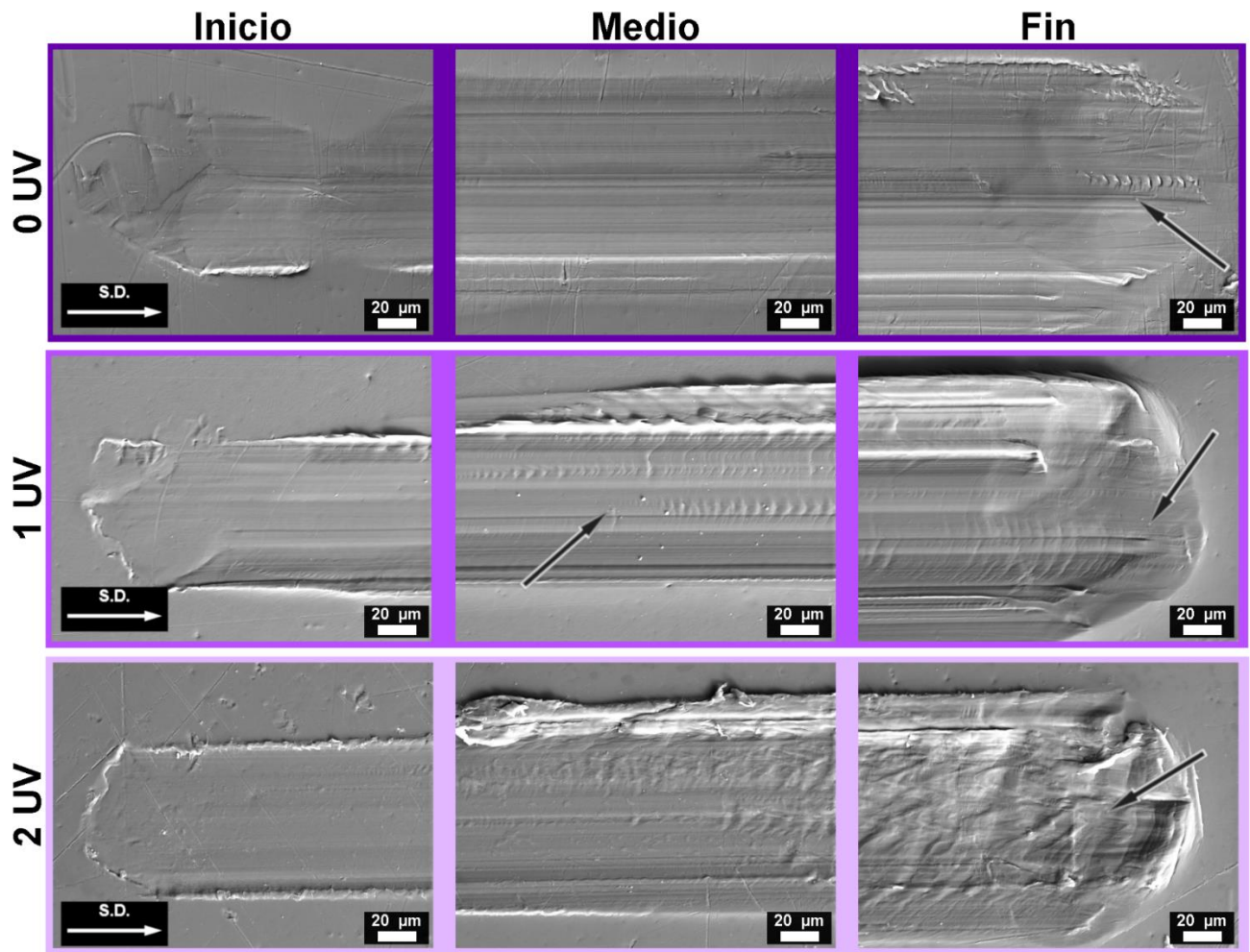


Figura 7.14-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1 luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

Los materiales sin envejecimiento presentan una superficie lisa, siendo el mecanismo de desgaste similar al observado en el PE mientras que las muestras sometidas a radiación UV presentan la formación de ondas en su superficie, las cuales se acentúan con el aumento en el tiempo de irradiación. Los materiales sometidos a dos semanas de radiación exhiben una superficie más rugosa, con ondas menos diferenciadas entre sí debido a los altos niveles de deformación plástica inducidos por el indentador y también se observa la presencia de material acumulado en los laterales y final de la marca.

El efecto de la incorporación del CB en los mecanismos de desgaste del PE1 puede ser observado en la Figura 7.15, donde se visualiza que estos materiales presentan una superficie desgastada con la formación de ondas en el caso del material sin irradiar, y la formación de

grietas en las muestras sometidas a radiación, con una mayor formación de ondas en su superficie.

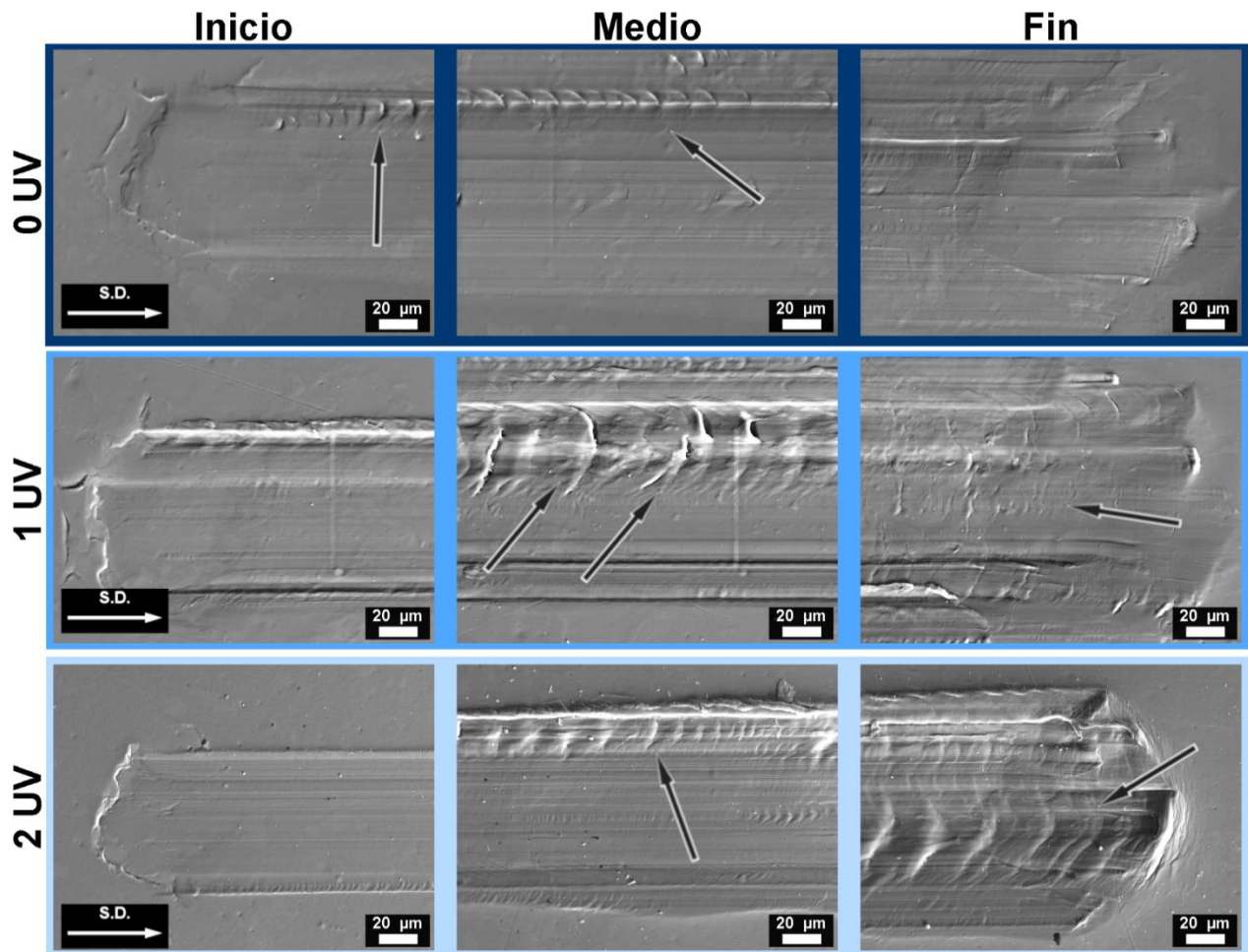


Figura 7.15- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1 con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En la Figura 7.16 se presentan las micrografías SEM del inicio, medio y fin de las marcas de desgaste del PE1.5 y de los materiales irradiados.

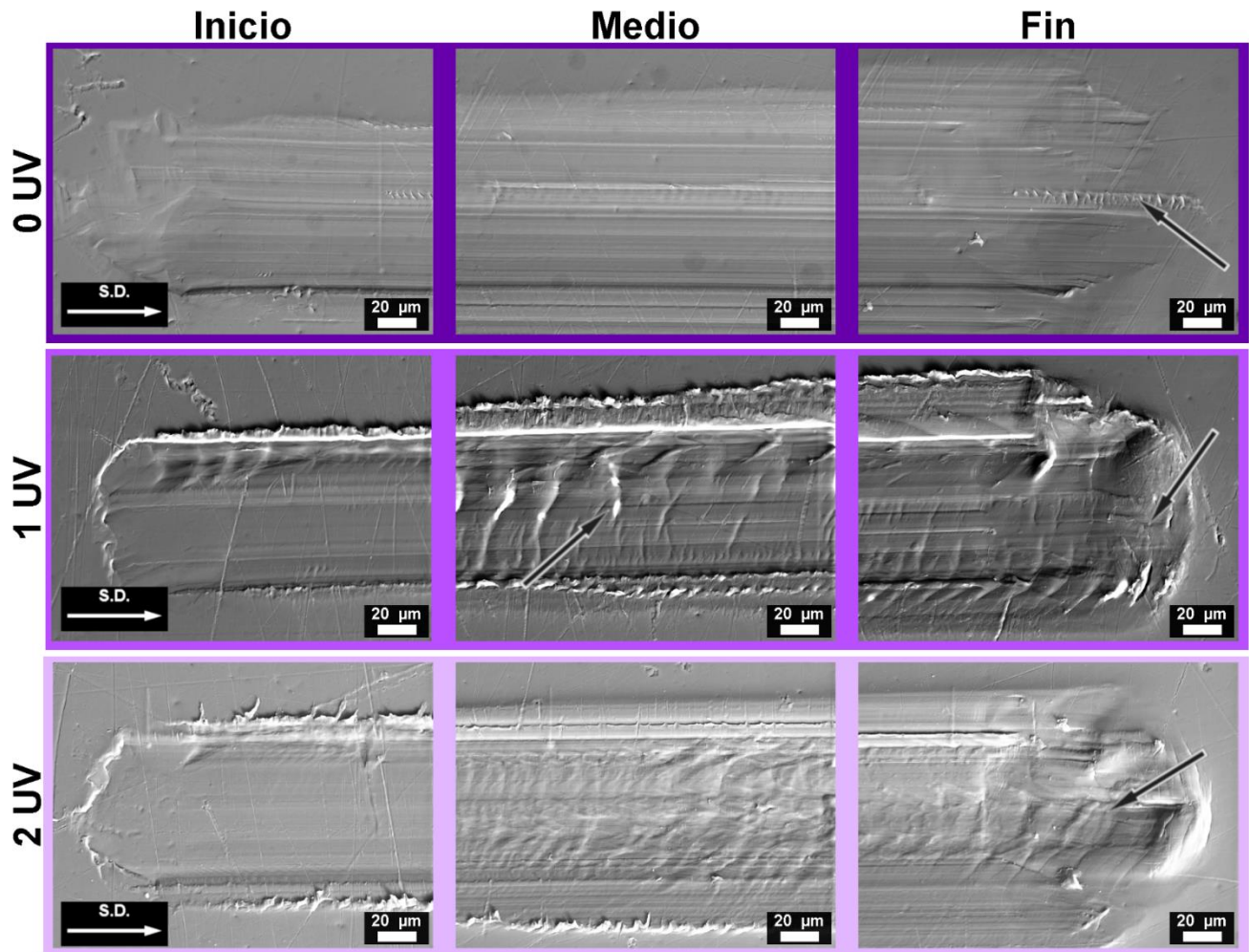


Figura 7.16- Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1.5 luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

Se observa, nuevamente, que la superficie del material sin exposición UV es principalmente lisa y casi no se evidencia la presencia de ondas. Sin embargo, en las muestras irradiadas se observan superficies con mayor rugosidad, evidenciándose un aumento en la cantidad de ondas junto a pequeñas grietas y una gran acumulación de material en los bordes de la marca. En la superficie de desgaste del material irradiado durante dos semanas, se observan ondas difuminadas y bordes más rugosos, además de una gran acumulación de material al final de la marca.

La influencia de la incorporación de CB en los mecanismos de desgaste del PE1.5 se estudió a partir del análisis de las micrografías SEM que se muestran en la Figura 7.17.

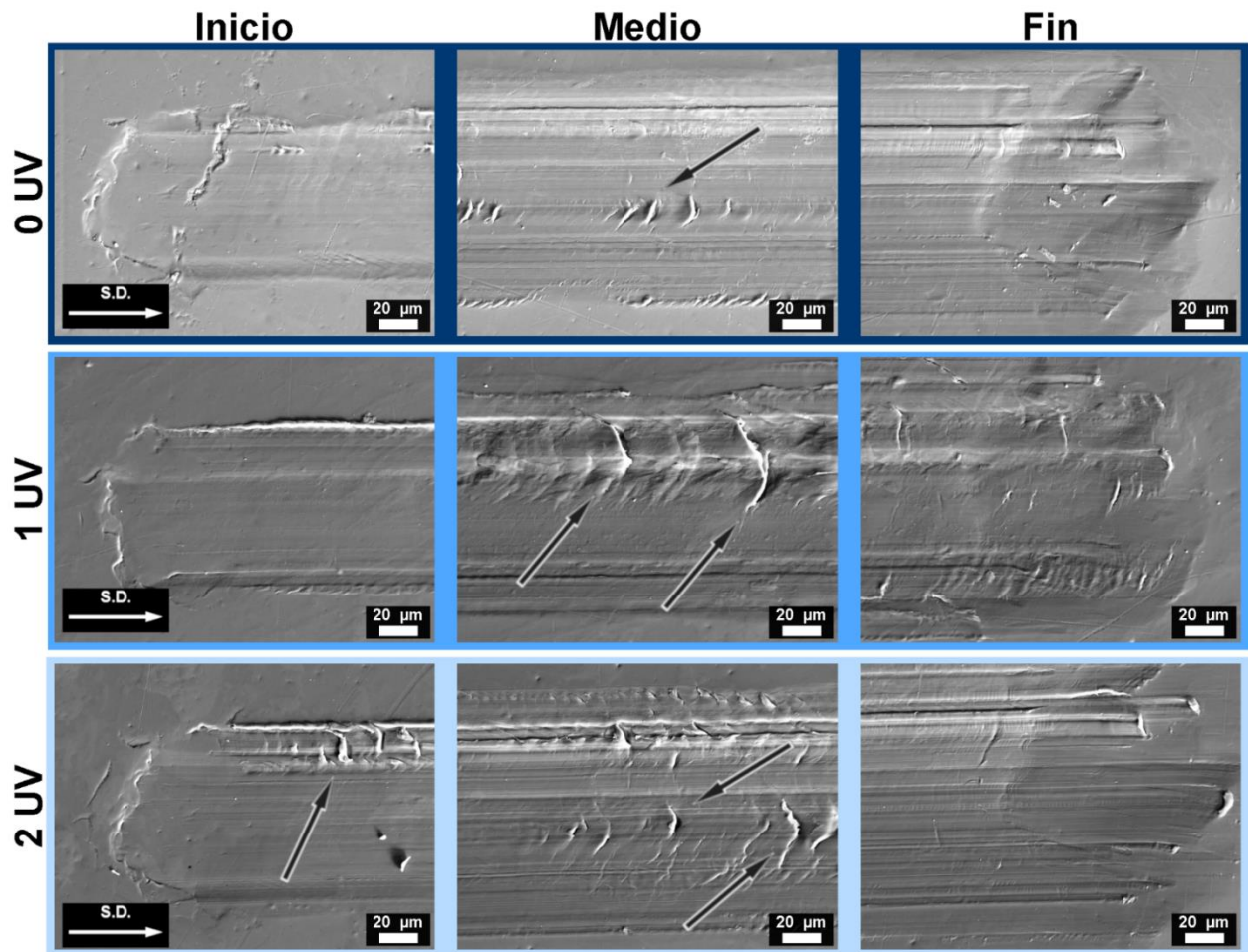


Figura 7.17-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE1.5 con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

El comportamiento de PE1.5 con CB es similar al encontrado en los otros materiales analizados hasta ahora. En la superficie desgastada del material sin irradiar se visualiza la presencia de ondas, las cuales, con el aumento en el tiempo de exposición, incrementan su tamaño llevando a la formación de grietas, siendo el mecanismo de desgaste dominado por el arado realizado por el indentador.

Las superficies de desgaste correspondientes al PE2.5 se presentan en la Figura 7.18.

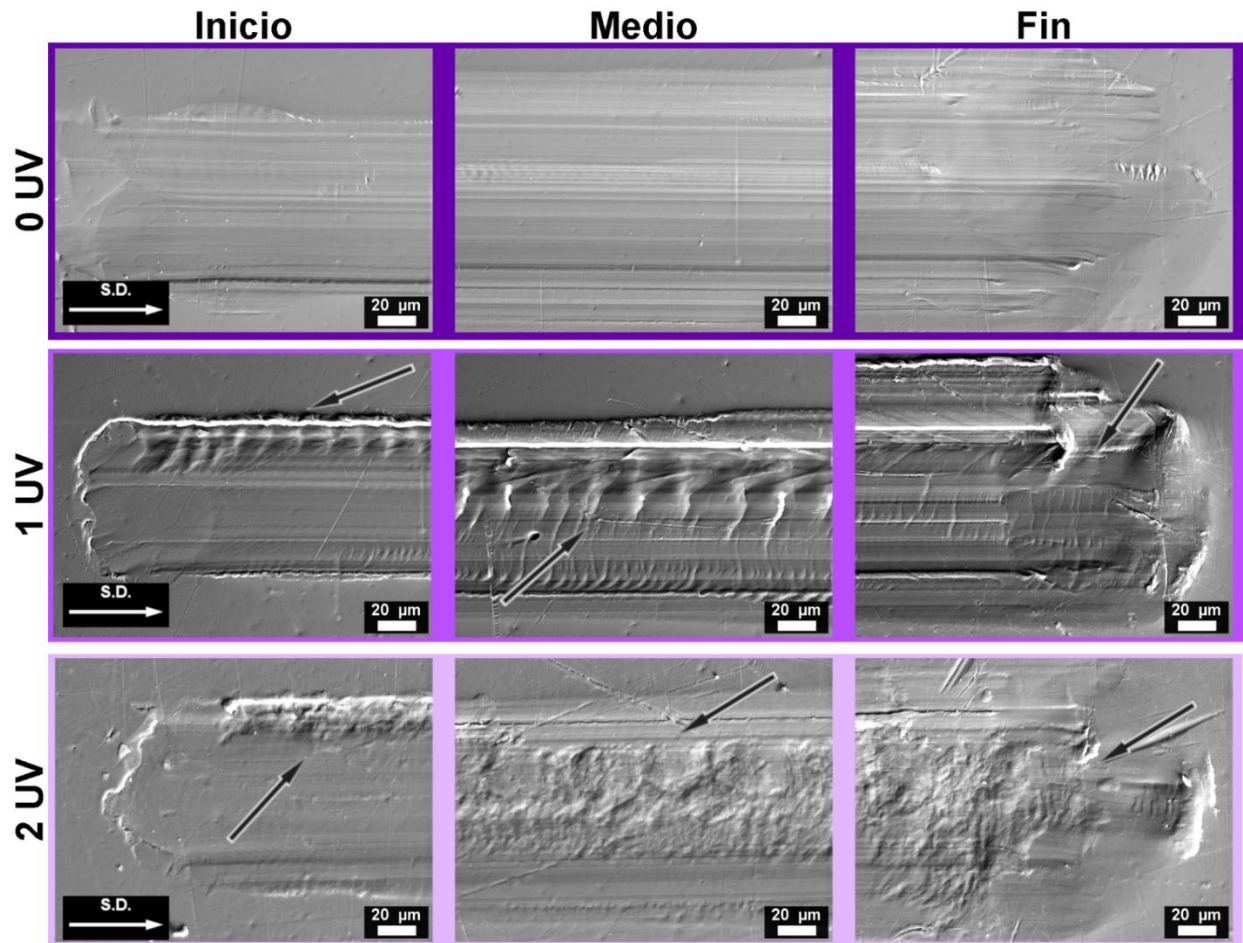


Figura 7.18-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE2.5 luego de los ensayos de rayado. Muestras sin irradiar (0 UV) y muestras con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

En las micrografías se observa la formación de ondas pronunciadas y bien definidas en los materiales sometidos a una semana de radiación UV. Por otro lado, se observa una superficie con alto nivel de rugosidad y sin que se distinga un patrón de ondas en los materiales irradiados durante dos semanas, esta topografía particular de la superficie indica que el indentador arranca material de la superficie. Esto fue verificado analizando fotografías de la punta del indentador tomadas con un microscopio óptico. En la Figura 7.19 se presenta una fotografía de la punta del indentador luego de realizar un ensayo de rayado sobre el PE2.5 expuesto a dos semanas de radiación UV. Se puede observar sobre la superficie partículas de desgaste con forma de láminas delgadas, los rectángulos blancos en la fotografía ayudan a identificar las partículas adheridas a la superficie de la punta del indentador.

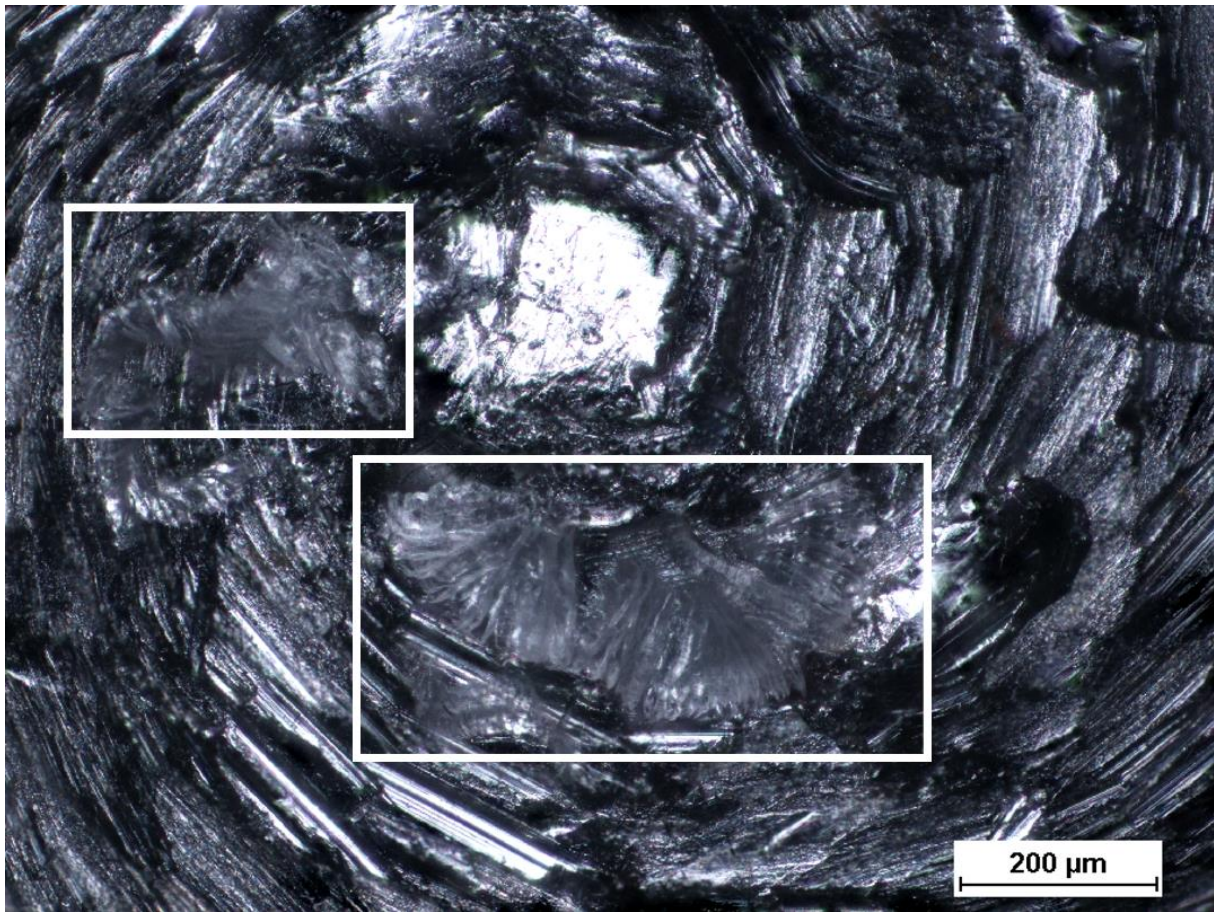


Figura 7.19- Fotografía del indentador luego del ensayo con partículas del PE2.5 sometido a dos semanas de radiación UV.

Finalmente, en la Figura 7.20 se presentan las micrografías de los materiales de PE2.5 con CB sometidos a una y dos semanas de radiación, junto con el material sin irradiar.

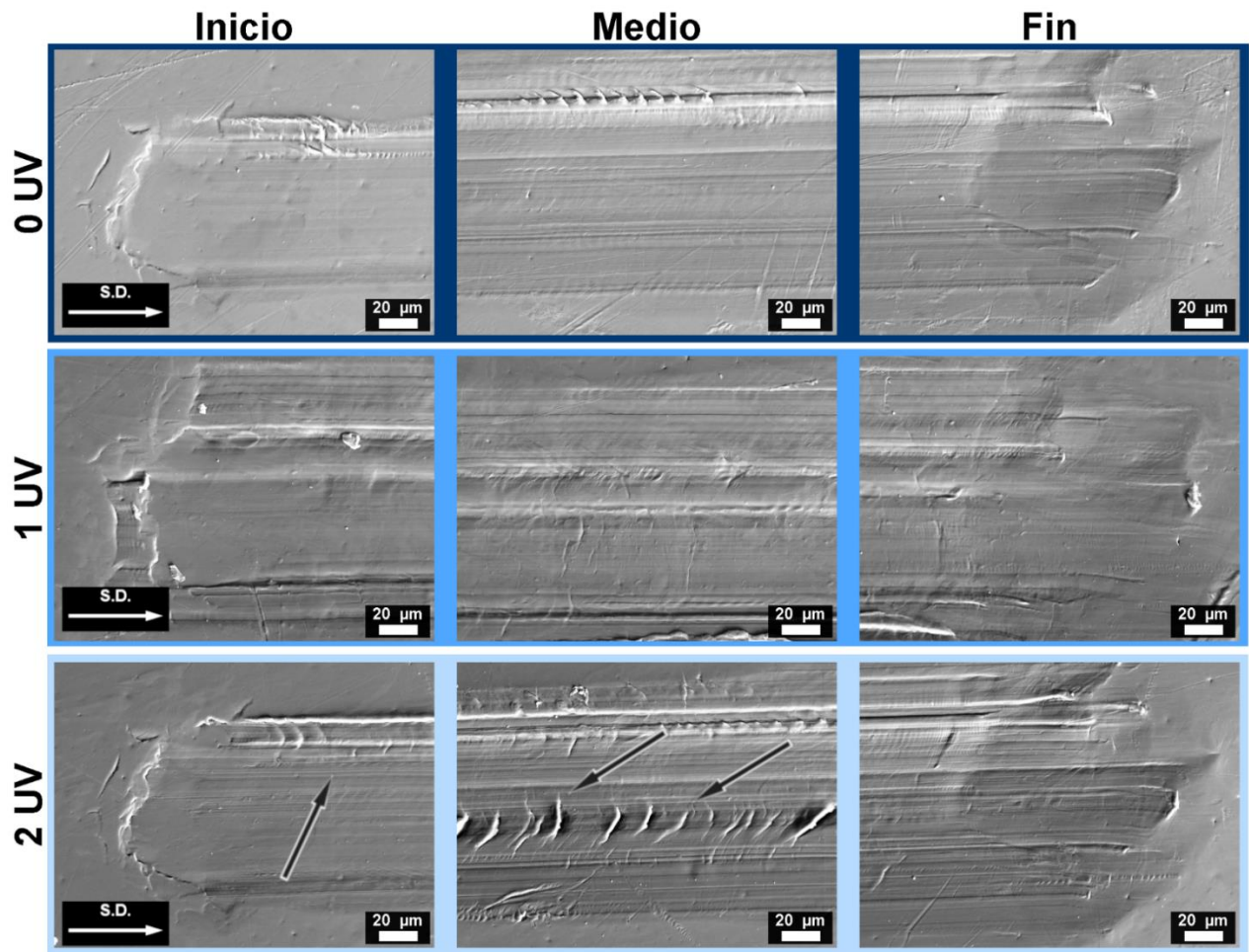


Figura 7.20-Micrografías SEM del inicio, medio y fin de la marca del PE2.5 con CB luego de los ensayos de rayado. Muestras sin (0 UV) y con una (1 UV) y dos semanas (2 UV) de exposición a la radiación UV.

Los mecanismos que se observaron para los materiales basados en PE2.5 son similares a los reportados para el resto de los materiales entrecruzados, existe un predominio de formación de ondas y grietas en la superficie de la marca de desgaste. Sin embargo, no se encontraron evidencias de que ocurriese remoción de material o formación de partículas de desgaste como fue observado en PE2.5 sin CB sometido a dos semanas de exposición UV. Del análisis de las superficies de desgaste se deduce que la aparición de grietas en los materiales con CB se manifiesta a menores niveles de carga normal, y, por ende, a menor profundidad de marca, a medida que aumenta el tiempo de exposición a la irradiación UV. La irradiación UV produce cambios en la estructura del material, que avanza desde la superficie hacia el interior del volumen. A distintas profundidades desde la superficie las características del material se modifican paulatinamente a medida que se aumenta el tiempo de exposición a la radiación UV.

Estos cambios en la estructura hacen que el agrietamiento sea entonces evidente a menor carga normal aplicada a medida que el tiempo de exposición a la radiación UV aumenta.

Los mecanismos de desgaste mencionados anteriormente conciben con aquellos típicamente reportados para el caso de polietilenos y otros polímeros termoplásticos sometidos a ensayos de rayado. Por ejemplo, Briscoe y colegas (Briscoe, Evans, et al., 1996; Briscoe, Pelillo, et al., 1996) publicaron trabajos en los cuales se analizan los mecanismos de desgaste de distintos polímeros en función de la velocidad de avance del indentador y de las cargas aplicadas. En estos trabajos hallaron que, el polietileno de ultra alto peso molecular se deforma elásticamente cuando es sometido a cargas denominadas bajas, de hasta ~1,5 N, el fenómeno de planchado se evidencia a media carga (entre 1,5 N y 2 N), y el arado ocurre para cargas mayores a ~2 N. También observaron la formación de ondas de Schallamach en las superficies desgastadas. La presencia de patrones de ondas en las superficies desgastadas ha sido reportada por Surampadi et al (Surampadi et al., 2007), quienes investigaron la resistencia al desgaste de un PE y observaron la presencia de ondas similares a las observadas en esta tesis. Los autores mencionaron la formación de apilamientos de material y un planchado débil como los mecanismos de deformación en las muestras rayadas. Jiang et al (Jiang et al., 2009) investigaron la resistencia a ser rayados de distintos polímeros incluyendo un material dúctil y débil como es el caso de una olefina termoplástica realizando ensayos a carga variable. Los autores encontraron que, al comienzo de la marca, se puede observar una pequeña cantidad de deformación junto con el planchado y la suavización de la superficie debido a la indentación compresiva ejercida por el indentador. Luego, observaron una zona de patrones de ondas caracterizada por la formación de ondas periódicas que apuntan hacia la dirección del rayado. Finalmente, reportaron que, con las cargas más altas, la ruptura de estos patrones comienza, observándose la eliminación de material. Por otro lado, García et al (García et al., 2021) estudiaron la resistencia al rayado de un PE y reportaron que un aumento en la carga aplicada produce marcas de desgaste más anchas y mayores niveles de deformación plástica. Los autores notaron marcas de abrasión y puntos de arranque de material en las zonas desgastadas, como así también una zona suavizada en el centro de la marca cuando la carga aplicada es alta. Los resultados que presentan estos estudios están de acuerdo con los observados en esta tesis.

Algunos autores investigaron el efecto de la radiación UV en la resistencia al rayado de polímeros. Por ejemplo, Nayak et al (Nayak et al., 2021) estudiaron la resistencia al rayado de un UHMWPE sometido a radiación UV. Los autores reportaron que el material sin modificar presenta apilamiento de material en los bordes debido al mecanismo de arado y desgaste

abrasivo, mientras que, el mecanismo de arado se reduce por la radiación UV y se observa la presencia de partículas de desgaste. Los autores consideraron que la mayor cristalinidad, dureza y módulo elástico del UHMWPE irradiado son los responsables de las diferencias en el mecanismo de desgaste observado entre los materiales.

El comportamiento descrito en los trabajos previamente mencionados es coherente con el observado en los distintos materiales estudiados. En el caso de los materiales sin CB y sin exposición UV se evidencia una combinación de mecanismos durante el rayado: el planchado, la formación de ondas periódicas y el arado. No se observa, en estos materiales, la eliminación de material por acción del movimiento del indentador a las distintas cargas normales utilizadas. En el caso de los materiales con CB se observa la formación de grietas. El mecanismo de corte y eliminación de material solo fue observado en el caso de PE2.5 sometido a dos semanas de radiación sin CB.

En forma resumida se presentan en la Tabla 7.1 los mecanismos de desgaste característicos observados en los distintos materiales sometidos a ensayos de rayado. Los materiales entrecruzados se identifican como XPE, el código XPE_CB identifica a los materiales con CB, mientras que PE y PE_CB, corresponden al polietileno de alta densidad sin y con CB, respectivamente.

Tabla 7.1- Principales mecanismos de desgaste observados en los ensayos de rayado.

		MATERIALES											
		PE			XPE			PE_CB			XPE_CB		
		<i>Radiación UV (semanas)</i>											
		0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
MECANISMO DE DESGASTE	Planchado	X			X								
	Arado	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Ondas		X	X		X	X	X			X		
	Grietas								X	X		X	X
	Corte						X						

7.3 Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió la resistencia al rayado de un polietileno y de los materiales entrecruzados que fueron expuestos a distintos tiempos de irradiación ultravioleta. También se incluyó resultados de la resistencia al rayado de materiales conteniendo 1% de negro de humo. El análisis de los resultados indica que:

- La resistencia al desgaste disminuye con el incremento en el contenido de peróxido, mientras que el coeficiente de fricción aumenta levemente con el aumento en la concentración de peróxido hasta 1,5% p/p, y luego disminuye para el PE2.5, obteniéndose valores del coeficiente de fricción entre 0,44 y 0,55.

El efecto de la radiación ultravioleta y de la incorporación del negro de humo en el comportamiento en desgaste de los materiales se puede resumir de la siguiente manera:

- Los materiales sometidos a radiación ultravioleta sin negro de humo presentan las tasas de desgaste más bajas, produciéndose una mejora en la resistencia al desgaste respecto de los materiales entrecruzados sin irradiar. Se observa que las tasas mínimas de desgaste ocurren en los materiales entrecruzados sometidos a una semana de radiación, los cuales a su vez presentan los coeficientes de fricción más bajos y las durezas más altas. La radiación ultravioleta no modifica apreciablemente la resistencia al rayado del polietileno.
- La resistencia al rayado del polietileno no es afectada por la incorporación de negro de humo, mientras que la de los materiales entrecruzados aumenta con la incorporación de negro de humo, evidenciándose en estos casos una reducción en la cantidad de material desplazado por el indentador y un leve incremento en el coeficiente de fricción. Sin embargo, los materiales con negro de humo sometidos a radiación muestran una reducción en la resistencia al rayado, se produce un aumento del volumen desplazado por el indentador, mientras que no se observa un efecto claro de la presencia del negro de humo en los valores del coeficiente de fricción. Se obtuvieron coeficientes de fricción mayores a 1 para los materiales con 1,5% p/p y 2,5% p/p de peróxido sometidos a dos semanas de radiación ultravioleta.

Por otro lado, en cuanto a los mecanismos y las superficies de desgaste es posible concluir que:

- De manera general, el arado junto con la acumulación de material en los bordes de las marcas son los principales mecanismos de desgaste, observándose también signos de planchado al inicio de las marcas de desgaste.
- Los materiales sometidos a radiación ultravioleta sin negro de humo presentan ondas en las superficies desgastadas, las cuales crecen en tamaño y frecuencia con el incremento en el tiempo de exposición.
- El polietileno modificado con 2,5% p/p de peróxido sometido a dos semanas de radiación ultravioleta presenta al inicio de la marca signos de arado y luego a cargas mayores se observa un mecanismo de corte, el que controla el desgaste a partir de la zona media de la marca, generando la remoción de material.
- En los materiales con negro de humo e irradiados se observa la formación de ondas en la superficie a bajos niveles de cargas y de grietas a altos niveles de carga. En estos materiales se observa un aumento del coeficiente de fricción y del volumen desplazado sin que exista evidencias de remoción de material de la marca.

7.4 Referencias

- Al-Salem, S. M., Abraham, G., Al-Qabandi, O. A., & Dashti, A. M. (2015). Investigating the effect of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of high content plastic solid waste (PSW) blends with virgin linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Testing*, *46*, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.07.008>
- Balobanov, V., Verho, T., Heino, V., Ronkainen, H., & Pelto, J. (2021). Micromechanical performance of high-density polyethylene: Experimental and modeling approaches for HDPE and its alumina-nanocomposites. *Polymer Testing*, *93*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106936>
- Briscoe, B. J., Evans, P. D., Pelillo, E., & Sinha, S. K. (1996). Scratching maps for polymers. *Wear*, *200*(1–2), 137–147. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07314-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07314-0)
- Briscoe, B. J., Pelillo, E., & Sinha, S. K. (1996). Scratch Hardness and Deformation Maps for Polycarbonate and Polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, *36*(24), 2996–3005.
- Brostow, W., Chonkaew, W., Mirshams, R., & Srivastava, A. (2008). Characterization of Grooves in Scratch Resistance Testing. *Polymer Engineering and Science*, 2060–2065. <https://doi.org/10.1002/pen>
- Brostow, W., Chonkaew, W., Rapoport, L., Soifer, Y., Verdyan, A., & Soifer, Y. (2007). Grooves in scratch testing. *Journal of Materials Research*, *22*(9), 2483–2487. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0307>
- Browning, R. L., Jiang, H., & Sue, H. J. (2008). Scratch behavior of polymeric materials. In *Tribology and Interface Engineering Series* (Vol. 55). Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/S1572-3364\(08\)55015-4](https://doi.org/10.1016/S1572-3364(08)55015-4)
- Cheng, Q., Jiang, C., Zhang, J., Yang, Z., Zhu, Z., & Jiang, H. (2016). Effect of thermal aging on the scratch behavior of poly (methyl methacrylate). *Tribology International*, *101*, 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.04.013>
- García, E., Louvier-Hernández, J. F., Cervantes-Vallejo, F. J., Flores-Martínez, M., Hernández, R., Alcaraz-Caracheo, L. A., & Hernández-Navarro, C. (2021). Mechanical, dynamic and tribological characterization of HDPE/peanut shell composites. *Polymer Testing*, *98*. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107075>
- Guermazi, N., Elleuch, K., Ayedi, H. F., Zahouani, H., & Kapsa, P. (2008). Susceptibility to scratch

damage of high density polyethylene coating. *Materials Science and Engineering A*, 492(1–2), 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.05.035>

Jiang, H., Browning, R., Fincher, J., Gasbarro, A., Jones, S., & Sue, H. J. (2008). Influence of surface roughness and contact load on friction coefficient and scratch behavior of thermoplastic olefins. *Applied Surface Science*, 254(15), 4494–4499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.067>

Jiang, H., Browning, R., & Sue, H. J. (2009). Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers. *Polymer*, 50(16), 4056–4065. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.061>

Kanaga Karuppiyah, K. S., Bruck, A. L., Sundararajan, S., Wang, J., Lin, Z., Xu, Z. H., & Li, X. (2008). Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity. *Acta Biomaterialia*, 4(5), 1401–1410. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.02.022>

Kim, M. G., & An, J. H. (2019). Improvement of scratch resistance of plastic substrates for display screens by employment of low-modulus sublayer. *SN Applied Sciences*, 1(11), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1495-z>

Krupička, A., Johansson, M., & Hult, A. (2003). Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 46(1), 32–48. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00184-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00184-4)

Li, H., Li, J., Ma, Y., Yan, Q., & Ouyang, B. (2018). The role of thermo-oxidative aging at different temperatures on the crystal structure of crosslinked polyethylene. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(5), 3696–3703. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8301-8>

Malyshev, V. N. (2014). Tribological aspects in friction stir welding and processing. In *Advances in Friction-Stir Welding and Processing*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857094551.329>

Mohamed, F. H., Mourad, A.-H. I., & Barton, D. C. (2008). UV irradiation and aging effects on nanoscale mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene for biomedical implants. *Plastics, Rubber and Composites*, 37(8), 346–352. <https://doi.org/10.1179/174328908X314370>

Molinari, E. C., Failla, M. D., & Tuckart, W. R. (2016). The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear

of High-Density Polyethylene. *Tribology Letters*, 64(2). <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0763-y>

Nayak, C., S., A., Kundu, B., Singh, S., Sivakumar, S., Balla, V. K., & Balani, K. (2021). Radiation-induced effects on micro-scratch of ultra high molecular weight polyethylene biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 2277–2293. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.040>

Norris, J. A., Stabile, K. J., & Jinnah, R. H. (2008). An introduction to tribology. In *Journal of surgical orthopaedic advances* (Vol. 17, Issue 1).

Randall, N. X. (2019). The current state-of-the-art in scratch testing of coated systems. *Surface and Coatings Technology*, 380(October), 125092. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125092>

Rodriguez, A. K., Mansoor, B., Ayoub, G., Colin, X., & Benzerga, A. A. (2020). Effect of UV-aging on the mechanical and fracture behavior of low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 180, 109185. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109185>

Sato, S., Yamaguchi, T., Shibata, K., Nishi, T., Moriyasu, K., Harano, K., & Hokkirigawa, K. (2020). Dry sliding friction and Wear behavior of thermoplastic polyurethane against abrasive paper. *Biotribology*, 23(May), 100130. <https://doi.org/10.1016/j.biotri.2020.100130>

Schallamach, A. (1958). Friction and abrasion of rubber. *Wear*, 1(5), 384–417. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(58\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(58)90113-3)

Sinha, S. K. (2006). Scratching of polymers: Deformation mapping and wear modeling. In *Tribology and Interface Engineering Series* (Vol. 51, pp. 124–135). Elsevier Masson SAS. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(06\)80042-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(06)80042-8)

Stead, I. M. N., Eckold, D. G., Clarke, H., Fennell, D., Tsolakis, A., & Dearn, K. D. (2019). Towards a plastic engine: Low—temperature tribology of polymers in reciprocating sliding. *Wear*, 430–431(April), 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.04.008>

Surampadi, N. L., Pesacrete, T. C., & Misra, R. D. K. (2007). The determining role of scratch indenter radius on surface deformation of high density polyethylene and calcium carbonate-reinforced composite. *Materials Science and Engineering A*, 456(1–2), 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.134>

Tavares, A. C., Gulmine, J. V., Lepienski, C. M., & Akcelrud, L. (2003). The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*,

81(2), 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00108-3)

Vadivel, H. S., Golchin, A., & Emami, N. (2018). Tribological behaviour of carbon filled hybrid UHMWPE composites in water. *Tribology International*, 124(April), 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.04.001>

Venkatasurya, P. K. C., Yuan, Q., & Misra, R. D. K. (2011). Micromechanism of surface and sub-surface deformation behavior of high density polyethylene containing dispersion of nanoparticles: An electron microscopy study and indenter-substrate interaction. *Mechanics of Materials*, 43(5), 254–268. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2011.02.008>

Vigueras-Santiago, E., Hernández-López, S., Brostow, W., Olea-Mejia, O., & Lara-Sanjuan, O. (2010). Surface and electrical properties of high density polyethylene + carbon black composites near the percolation threshold. *E-Polymers*, 100, 1–7. <https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.1120>

Wang, Y., Feng, G., Lin, N., Lan, H., Li, Q., Yao, D., & Tang, J. (2023). A Review of Degradation and Life Prediction of Polyethylene. *Applied Sciences (Switzerland)*, 13(5), 1–18. <https://doi.org/10.3390/app13053045>

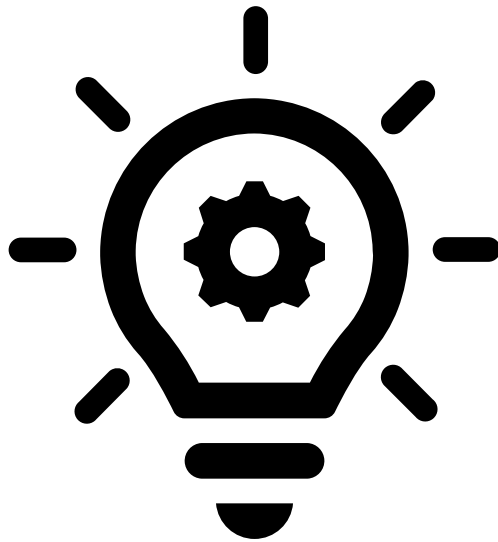
Wu, Y., Dong, C., Yuan, C., Bai, X., Zhang, L., & Tian, Y. (2021). MWCNTs filled high-density polyethylene composites to improve tribological performance. *Wear*, 477(March), 203776. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203776>

Xiang, C., Sue, H.-J. J., Chu, J., & Coleman, B. (2001). Scratch behavior and material property relationship in polymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 39(1), 47–59. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010101\)39:1<47::AID-POLB50>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010101)39:1<47::AID-POLB50>3.0.CO;2-2)

Zhao, B., Zhang, S., Sun, C., Guo, J., Yu, Y. X., & Xu, T. (2018). Aging behaviour and properties evaluation of high- density polyethylene (HDPE) in heating-oxygen environment. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 369, 012021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/369/1/012021>

Capítulo 8

Conclusiones



8 Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se modificó la estructura de un polietileno de alta densidad mediante ataque químico con un peróxido orgánico con el objetivo de obtener estructuras con distintos niveles de entrecruzamientos moleculares. El principal objetivo fue investigar el efecto de la modificación química en el comportamiento tribológico de los materiales empleando distintas configuraciones de ensayos tribológicos. Además, se analizó el efecto de la exposición a la radiación ultravioleta, y de la incorporación de negro de humo en la respuesta tribológica de los polímeros. Las principales conclusiones se presentan a continuación:

Caracterización de los materiales

- Se logró modificar la estructura molecular de un polietileno lineal de alta densidad usando diferentes concentraciones de peróxido que dieron lugar a materiales con entre 94-97% p/p de gel.
- Las propiedades medidas, tales como cristalinidad, densidad, y temperatura de fusión decrecen continuamente con el aumento de la concentración de peróxido. Se observó que existe una relación proporcional entre microdureza Vickers y cristalinidad de los materiales.
- La adición de negro de humo no modifica el nivel de entrecruzamiento generado en los materiales.

Comportamiento tribológico

La mejora en la resistencia al desgaste de los polietilenos entrecruzados se manifiesta únicamente bajo condiciones específicas de abrasión. En particular, se observa una mejora significativa cuando los materiales son sometidos a pruebas de abrasión por tres cuerpos con partículas de arena de cuarzo de mayor tamaño. No obstante, al utilizar partículas de arena de cuarzo de menor tamaño, o al realizar ensayos de abrasión por dos cuerpos en movimiento recíprocante o de rayado, el método de entrecruzamiento del polietileno no resulta eficaz para mejorar la resistencia al desgaste.

El aumento en la temperatura de ensayo, así como las variaciones en la humedad relativa respecto al 50% HR, se asocian con tasas de desgaste más elevadas tanto para el polietileno de alta densidad como para los materiales entrecruzados. En todas las condiciones de temperatura

y humedad relativa evaluadas, el polietileno sin modificar demuestra una mejor respuesta tribológica, exhibiendo menores tasas de desgaste.

La exposición a la radiación ultravioleta mejora la resistencia al desgaste de los materiales entrecruzados, mientras que el polietileno sin modificar no presenta cambios apreciables. Sin embargo, el efecto combinado de la radiación ultravioleta y la adición de negro de humo resulta en tasas de desgaste mayores para todos los materiales evaluados. A pesar de esto, para el material con un 2,5% p/p de peróxido y sometido a dos semanas de radiación ultravioleta, la presencia de negro de humo previene el mecanismo de corte, favoreciendo en su lugar el mecanismo de arado.

Abrasión por tres cuerpos

De los estudios de los materiales al ser evaluados para determinar su comportamiento en abrasión de tres cuerpos, es posible concluir que:

- El material sin modificar presenta una mayor resistencia al desgaste abrasivo por tres cuerpos cuando se usa arena fina como agente abrasivo.
- La tasa de desgaste abrasivo con arena fina de los materiales entrecruzados aumenta con el incremento en la concentración de peróxido usada para modificar al polietileno.
- Los materiales entrecruzados presentan menor tasa de desgaste que el polímero original cuando se emplea arena gruesa como agente abrasivo, observándose una disminución en los niveles de desgaste con el aumento de la concentración de peróxido.
- La tasa de desgaste de los materiales es afectada por el tamaño promedio de partícula usada como abrasivo. La mayor tasa de desgaste es producida por arena gruesa, siendo entre 4 y 8 veces más grande que la obtenida cuando se usó como abrasivo arena fina. Esta diferencia en el comportamiento de los materiales se puede asociar a que las partículas de arena fina quedan adheridas sobre la superficie de contacto del polímero, las cuales protegieron al material contra el desgaste y a su vez producen una subestimación de la tasa de desgaste.
- El aumento de la carga aplicada conduce a mayores tasas de desgaste para todos los materiales excepto el polietileno sin modificar, comportamiento que podría

asociarse a la gran cantidad de partículas de arena atrapadas en la superficie de contacto del polímero.

- La tasa de desgaste sigue una relación exponencial decreciente con la dureza o cristalinidad de los materiales cuando se usa arena fina como agente abrasivo. Sin embargo, cuando se usa arena gruesa, la tasa de desgaste disminuye linealmente con la dureza o cristalinidad.
- Las marcas de desgaste se caracterizan por la presencia de altos niveles de deformación plástica y signos de arado por parte de las partículas.

Desgaste abrasivo de dos cuerpos en movimiento recíprocante

A partir del estudio de la influencia de la humedad y temperatura ambiente en el desgaste abrasivo de dos cuerpos, metal contra polímero bajo movimiento recíprocante, se concluye que:

- Todos los materiales poseen un mejor desempeño tribológico cuando la humedad del ambiente es del 50%. El polietileno de alta densidad presenta las tasas de desgaste más bajas en comparación a los materiales entrecruzados a todas las condiciones ambientales estudiadas, comportamiento que puede ser atribuido a la mayor dureza de este material.
- El coeficiente de fricción del polietileno modificado con 2,5% p/p de peróxido no es afectado por cambios en el nivel de humedad ambiente, mientras que, para el caso del polietileno original el coeficiente de fricción disminuye con el aumento en el nivel de humedad ambiente.
- Un incremento en la temperatura ambiente produce un importante aumento en la tasa de desgaste, evidenciándose la sensibilidad de los materiales al incremento de la temperatura ambiente. Sin embargo, no se observó que el coeficiente de fricción de los materiales sea afectado por cambios en la temperatura ambiente.
- El principal mecanismo que opera en el proceso de desgaste es el arado del polímero por parte de la bolilla, sin que se detectara signos de desgaste en el indentador.

Respuesta tribológica al rayado

A partir del análisis de los resultados del estudio de la respuesta tribológica al rayado, utilizado para investigar el efecto de la radiación ultravioleta, del agregado de partículas de negro de humo, y de la concentración de peróxido utilizada para modificar al polietileno, sobre la resistencia al desgaste, se puede concluir que:

- La resistencia al desgaste de los materiales entrecruzados disminuye con la concentración de peróxido usada para modificar al polietileno.
- La exposición a la radiación ultravioleta de los materiales induce un aumento en la resistencia al desgaste. Las tasas de desgaste más bajas se obtuvieron en los materiales entrecruzados sometidos a una semana de radiación ultravioleta. La exposición del polietileno a radiación ultravioleta no modifica su respuesta tribológica al rayado.
- La adición de negro de humo genera tasas de desgaste mayores en los materiales. Sin embargo, no se encontró una correlación entre el agregado de negro de humo, la radiación ultravioleta y la respuesta tribológica de los materiales.
- El principal mecanismo de desgaste es el arado con la formación de patrones de ondas. Además, en los ensayos de rayados realizados para el polietileno entrecruzado con mayor contenido de peróxido y luego de dos semanas de exposición a radiación ultravioleta se observa la formación de partículas de desgaste, indicando que ocurre el mecanismo de corte. El agregado de partículas de negro de humo favorece la formación de grietas en la superficie de los materiales desgastados, pero evita el desarrollo del mecanismo de corte.

8.1 Trabajos a futuro

A partir de los resultados presentados en este trabajo, se proponen las siguientes recomendaciones y líneas de investigación:

- Considerando el desempeño tribológico encontrado en los polietilenos entrecruzados cuando se utilizó arena gruesa, actualmente se está evaluando la utilización de estos materiales en forma de placa para sustituir piezas semejantes de fundición blanca que se utilizan en plantas hormigoneras.

- Se recomienda determinar las propiedades mecánicas de los materiales con el objetivo de lograr un mejor entendimiento acerca de la respuesta tribológica observada en los materiales. Además, resulta fundamental el análisis del efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas y de la microestructura de los polímeros para mejorar la comprensión de los resultados.
- Evaluar métodos para reciclar y reutilizar los materiales entrecruzados con y sin partículas de negro de humo, con el objetivo de aumentar la vida útil del polímero. Además, se recomienda realizar un análisis de ciclo de vida para determinar el impacto de estos materiales en el medioambiente.
- Estudiar el efecto de emplear un lubricante sólido para mejorar el comportamiento en fricción y desgaste de los materiales, como grafito o sulfuro de molibdeno, en combinación con el efecto de la radiación ultravioleta y el negro de humo.