

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**



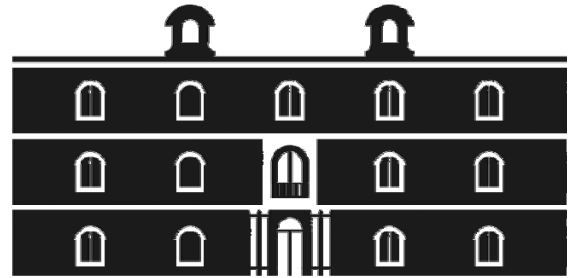
**Estudio de la resistencia al rayado de nuevos  
nanocomposites de nanotubos de carbono en  
polimetilmetacrilato**

**PROYECTO FINAL DE CARRERA**  
**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL**

**Manuel López Cegarra**  
**Septiembre- 2012**



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**industriales**  
etsii UPCT

# Estudio de la resistencia al rayado de nuevos nanocomposites de nanotubos de carbono en polimetilmetacrilato

**Titulación:** Ingeniero Técnico Industrial  
Esp: Mecánica

**Alumno:** D. Manuel López Cegarra

**Directores:** M<sup>a</sup>. Dolores Bermúdez Olivares  
José Sanes Molina

**Departamento:** Ingeniería de Materiales y  
Fabricación

Cartagena, 7 de Septiembre de 2012

# Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la elaboración de este Proyecto Fin de Carrera:

A los Doctores María Dolores Bermúdez Olivares y José Sanes Molina, por dirigir este proyecto y por su constante dedicación, revisión y total disposición.

A todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por haberme ayudado cada vez que los he necesitado.

A mis padres, por su apoyo en los malos momentos y a mis abuelos por enseñarme que a fuerza de voluntad se puede llegar hasta donde uno se proponga.

# Abreviaturas y Símbolos

$\varphi$	Porcentaje de recuperación viscoelástica
$\mu$	Coefficiente de fricción
ARC	Area real de contacto
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
E	Módulo de elasticidad o de Young
E'	Módulo de almacenamiento
k	Factor de desgaste
LDPE	Polietileno de baja densidad
LPV	Condiciones límite de presión x velocidad
MMA	Metacrilato de metilo
MWNTC	Nanotubos de carbono de pared múltiple
N	Newton
NTC	Nanotubos de carbono
PA6	Poliamida 6
PC	Policarbonato
Pd	Profundidad de penetración
PE	Polietileno
PET	Polietilentereftalato
PF	Resina fenol-formaldehído
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMA+1%NT	Dispersión de nanotubos de carbono en polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVC	Policloruro de vinilo
RE	Resina epoxi
Rh	Profundidad residual
% R	Porcentaje de recuperación viscoelástica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SWNTC	Nanotubos de carbono de pared simple
Td	Temperatura de descomposición
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
UPCT	Universidad Politécnica de Cartagena

# Índice

<b>Abreviaturas y Símbolos</b> .....	i
<b>I. Introducción</b>	
<b>1.1. Polímeros</b> .....	1
1.1.1. Introducción .....	1
1.1.2. Clasificación de los polímeros.....	2
1.1.3. Polimetilmetacrilato .....	2
1.1.3.1. Propiedades del polimetilmetacrilato .....	3
1.1.3.2. Aplicaciones del polimetilmetacrilato .....	5
1.1.4. Aditivos de polímeros.....	6
1.1.4.1. Aditivos antidesgaste .....	7
<b>1.2. Nanotubos de carbono</b> .....	10
1.2.1. Introducción .....	10
1.2.2. Estructura.....	11
1.2.2.1 Tipos de nanotubos.....	11
1.2.3. Propiedades de los nanotubos de carbono.....	14
1.2.4. Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	15
1.2.5. Empleo de NTC en nanocompuestos de matriz polimérica.....	16
1.2.5.1 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de NTC.....	17
1.2.5.2 Propiedades eléctricas de los nanocompuestos de NTC.....	19
<b>1.3. Tribología de polímeros</b> .....	20
1.3.1. Fricción de polímeros contra metales .....	21
1.3.2. Desgaste en polímeros .....	21
1.3.2.1. Mecanismos de desgaste de polímeros.....	22
1.3.2.1.1. Desgaste abrasivo.....	22
1.3.2.1.2. Desgaste adhesivo.....	23
1.3.2.1.3. Desgaste por fatiga .....	23
1.3.3. Resistencia al rayado.....	24
1.3.3.1. Norma ASTM D 7027 .....	25
1.3.3.1.1. Resumen del método .....	26
1.3.3.1.2. Aplicaciones del ensayo.....	26
1.3.4. Tribología de nanocompuestos de matriz polimérica con nanorefuerzos.....	27
1.3.5. Estudios sobre la resistencia al rayado en polímeros.....	28

## II. Objetivos

2. Objetivos.....	29
-------------------	----

## III. Materiales y Métodos Experimentales

<b>3.1. Materiales utilizados en el proyecto .....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Polimetilmetacrilato (PMMA).....	31
3.1.2. Nanotubos de carbono.....	31
3.1.2.1. Características .....	32
3.1.2.2. Análisis del producto .....	32
3.1.2.3. Espectroscopia Raman .....	33
<b>3.2. Equipos empleados en el proyecto .....</b>	<b>33</b>
3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas .....	33
3.2.1.1. Molino .....	33
3.2.1.2. Horno .....	34
3.2.1.3. Empastilladora metalográfica.....	34
3.2.1.4. Extrusora.....	35
3.2.2. Equipos utilizados en las técnicas de caracterización.....	37
3.2.2.1. Calorímetro diferencial de barrido .....	37
3.2.2.2. Termobalanza .....	38
3.2.2.3. Durómetro .....	38
3.2.3. Equipos empleados en técnicas de ensayo .....	38
3.2.3.1. Equipo de ensayos de rayado.....	39
3.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	40
3.2.3.3. Microperfilómetro .....	40
<b>3.3. Procedimiento experimental .....</b>	<b>41</b>
3.3.1. Obtención de probetas.....	42
3.3.1.1. Preparación de los nanocomposites de PMMA .....	42
3.3.2. Técnicas de caracterización.....	43
3.3.2.1. Caracterización fisicoquímica .....	43
3.3.2.1.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	43
3.3.2.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	44
3.3.2.2. Ensayos de dureza .....	45
3.3.3. Técnicas de ensayo .....	46
3.3.3.1. Ensayos de rayado .....	46
3.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido .....	50
3.3.3.3. Microperfilometría .....	51

<b>IV. Discusión de resultados</b>	
<b>4.1. Propiedades térmicas</b> .....	53
<b>4.2. Dureza</b> .....	53
<b>4.3. Resistencia al rayado de las nuevas         dispersiones de NT en PMMA</b> .....	54
4.3.1. Estudio de la influencia del aditivo (NT) sobre la resistencia al rayado del PMMA.....	54
<b>V. Conclusiones</b> .....	61
<b>VI. Bibliografía</b> .....	63

# I. Introducción

---



# 1.1. Polímeros

## 1.1.1. Introducción

El desarrollo de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX, ha sido muy importante y muestra signos de crecimiento constante para las próximas décadas. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial [1].

Como la propia palabra sugiere, los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [2]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas. Entre las principales ventajas que presentan [3,4] podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estos compuestos que son añadidos prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos. Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero podemos encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos [5].

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

## 1.1.2. Clasificación de los polímeros

Estos materiales admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende al comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales, así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Se ablandan sin descomposición y pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces.

Polímeros como el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el polipropileno (PP), el polietilentereftalato (PET), la poliamida 6 (PA6) y el policarbonato (PC), son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales.

Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado.

Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en plásticos reforzados.

A continuación se describen las características principales del polímero empleado en el presente trabajo: el polimetilmetacrilato (PMMA).

## 1.1.3. Polimetilmetacrilato <sup>[6]</sup>

Dentro de la familia de los polímeros y copolímeros, los acrílicos comprenden una amplia gama en los que el monómero pertenece a dos familias de ésteres: acrilatos y metacrilatos. Estos son utilizados por separado o combinados con otros monómeros, para la obtención de una gran variedad de productos (elastómeros flexibles, duros, suaves, termoplásticos, termoestables,...). Con este amplio abanico de características los acrílicos se producen en muchas formas, incluyendo perfiles, varillas, tubos, pastillas, bolas, soluciones, celosías y jarabes de reactivos.

Uno de los plásticos más empleados en ingeniería es el polimetilmetacrilato, también conocido por sus siglas PMMA. La presentación más frecuente en la industria del plástico es en granza, (“pellets” en inglés), o en láminas. La granza se emplea en el proceso de inyección o extrusión y las láminas o perfiles para termoformado o para mecanizado.

Compite en cuanto a aplicaciones con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el acrílico destaca frente a otros plásticos transparentes en cuanto a resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

En granza, el acrílico es un material higroscópico, razón por lo que es necesario secarlo antes de procesarlo.

Dentro de las principales marcas comerciales que podemos encontrar en el mercado se encuentra el “Policril”, “Plexiglas”, “Vitroflex” y “Lucite” sobre todo para planchas y granza.

La mayoría de los productos acrílicos se obtienen a partir del monómero del metacrilato de metilo (MMA). La producción de MMA es un proceso de dos pasos utilizando, cianuro de hidrógeno y metanol.

Los acrílicos se obtienen por polimerización de radicales libres que se inicia por un catalizador de peróxido, o por polimerización redox. Son varios los procesos de polimerización que se pueden emplear para producir resinas acrílicas: a granel, suspensión, emulsión y solución.

### **1.1.3.1. Propiedades del polimetilmetacrilato**

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA), es un material transparente, microscópico y amorfo cuando se observa a través de rayos-X. Por esta razón, aunque durante años se ha considerado al material como atáctico en su estructura, es conocido que el material comercial es más sindiotáctico que atáctico (54% sindiotáctico; 37% atáctico; y 9% isotáctico).

El PMMA comercial se presenta como un material plástico transparente duro en condiciones normales de uso (Tg de 104°C y naturaleza amorfa).

Como ya se ha indicado anteriormente, el PMMA es un material duro, rígido, y transparente. Los PMMA comerciales tienen muy buena resistencia a la intemperie en comparación con otros termoplásticos. Presenta una resistencia al impacto, de unas 10 a 20 veces la del vidrio. Resistente a los rayos ultravioleta. Excelente aislante térmico y acústico. Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad). De dureza similar a la del aluminio, se raya fácilmente con cualquier objeto metálico.

Comparando las propiedades del PMMA con las de otros materiales, observamos que es algo más duro que el poliestireno (PS), pero es menos resistente que el acetato de celulosa o que los polímeros ABS. Es superior al vidrio sin tratar, en términos de resistencia al impacto, sin embargo, el perfil de acrílico debido a la

configuración de doble curvatura, rompe con fractura concoidea. Los fragmentos rotos y los bordes pueden llegar a ser muy afilados.

Las propiedades ópticas del PMMA son particularmente interesantes ya que absorbe muy poca luz con un 4% de reflexión en la interfase polímero-aire. Así pues, la transmisión de la luz incidente normal a través de una hoja paralela de material acrílico libre de manchas es de aproximadamente del 92%, de ahí que sean muy utilizadas en el desarrollo de fibras ópticas.

En la tabla 1.1 se reflejan las principales características del PMMA.

*Tabla 1.1. Propiedades del PMMA.*

PROPIEDAD	UNIDADES	MÉTODO	HOJA DE ACRÍLICO	MOLDEO	COPOLÍMERO
Peso molecular ( $M_n$ )	-	-	$\sim 10^6$	$\sim 60000$	-
Gravedad específica	-	D.792	1,19	1,18	1,17
Resistencia a la tracción	-	D.792	1,19	1,18	1,17
Módulo de tracción	MPa	-	3.000	2.400	2.750
Resistencia a la flexión	MPa	-	140	-	130
Módulo de flexión	MPa	-	2.750	2.750	-
Dureza Rockwell	-	D.785	M.100	MI03	-
Dureza al rayado (Escala de Moh)	-	-	-	2-3	-
Absorción de agua (% en 24h. (20°C))	%	D.570	0,2	0,3	0,25
Deformación bajo carga. Temperatura. (182Mpa)	°C	D.648	100	85-95	80
Índice de refracción $n_D^{20}$	-	-	1,49	1,49	1,49
Resistividad de volumen (20°C)	$\Omega m$	-	$>10^{16}$	$>10^{17}$	-
Constante dieléctrica $10^3$ . Hz 60% R.H.(20°C)	-	-	3,0	3,1	-

### 1.1.3.2. Aplicaciones del polimetilmetacrilato

En Europa el mercado del PMMA se reparte, según se muestra en el diagrama sectorial de la figura 1.1, en aplicaciones para el automóvil, iluminación, la industria de la construcción, la industria óptica, artículos para el hogar así como otras aplicaciones.

Las aplicaciones del PMMA son múltiples, entre otras: señalización, cartelería o expositores. Las ventajas de este material son muchas. Últimamente encontramos muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración.

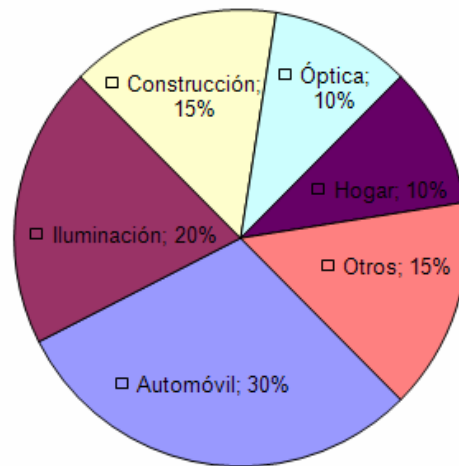


Figura 1.1. Principales aplicaciones en Europa del PMMA.

Uno de los principales usos del PMMA se deriva de su alta transmisión de luz y buenas propiedades a la intemperie. Es también un material de moldeo útil para aplicaciones donde la apariencia, la resistencia y la rigidez son requisitos que justifican el coste adicional del polímero, comparado con otros plásticos.

El material se utiliza perfectamente para señalización, así como para uso interior y exterior debido fundamentalmente a las buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Es sobre todo en aparatos de iluminación donde el PMMA tiene una de sus principales aplicaciones sobre todo por su eficacia en la difusión de las fuentes de luz.

En aeronáutica también es muy empleado sobre todo aviones que vuelan a velocidades inferiores a 1 Mach. También encontramos este material en el cuerpo de la burbuja de los helicópteros.

Además, el PMMA está también presente en “films” transparentes para los productos alimenticios así como en máquinas incubadoras. La lámina de acrílico tiene muchas otras aplicaciones ya que tienen una considerable flexibilidad (baños y lavabos). Están disponibles en una amplia gama de colores, y son más baratos y mucho más ligeros que productos similares fabricados con otros materiales.

Debido a sus excelentes propiedades a la intemperie, transparencia y menor peso que el vidrio, se utiliza para la cúpula de colectores solares. En esta aplicación es importante utilizar una película de calor resistente entre la cúpula de acrílico y el material absorbente, tanto para reducir la pérdida de calor como para proteger el material acrílico. El PMMA ha sido utilizado también como base en las lámparas ultravioleta.

Sin embargo este material no ha sido capaz de competir con los policarbonatos en el ámbito de los discos compactos. Por otro lado, es adecuado para el almacenamiento óptico de datos. La aceptación a gran escala en el campo de las fibras ópticas se ha visto obstaculizada por problemas de obtención de material de un nivel aceptable de pureza.

El uso de materiales acrílicos para prótesis dentales, como ya se ha comentado anteriormente, es otra de las aplicaciones típicas de este material.

### 1.1.4. Aditivos de polímeros <sup>[5,7]</sup>

Los aditivos son sustancias dispersas en la masa del polímero que se utilizan para modificar sus propiedades, empleándose tanto en termoplásticos como en termoestables y cauchos.

Los aditivos se clasifican según la función que realizan en el material, siendo los principales tipos los que se recogen en la tabla 1.2.

*Tabla 1.2. Aditivos de polímeros.*

Denominación	Función	Aditivo
Agentes de refuerzo	Mejora de las propiedades mecánicas	Fibras de vidrio o sintéticas, poliamidas aromáticas, nanopartículas y nanotubos de carbono
Cargas	Mejora de la procesabilidad, reducción de costos	Arcilla, talco, mica
Retardadores de llama	Reducción de la inflamabilidad	Decabromobifeniléter, Hexabromociclododecano
Espumantes	Producción de espuma, materiales ligeros y aislantes térmicos y acústicos	Pentano, hidrazina, aire, anhídrido carbónico
Estabilizantes térmicos	Resistencia a la degradación térmica	Aminas aromáticas, fosfitos orgánicos
Estabilizantes a la luz ultravioleta	Resistencia a la degradación UV	Negro de carbono, benzotriazol
Colorantes y pigmentos	Modificar el color	Óxidos metálicos
Plastificantes	Reducir la rigidez del polímero, mejorar su procesabilidad	Ftalato de dioctilo, cristales líquidos

Agentes de curado	Producir un polímero entrecruzado, termoestable, partiendo de un polímero ramificado	Peróxidos orgánicos
Lubricantes	Disminuir la fuerza de rozamiento y el desgaste entre dos superficies	Silicona, PTFE, grafito, MoS <sub>2</sub> Líquidos iónicos
Antiestáticos	Descarga de las cargas electrostáticas	Éteres, ésteres de ácidos grasos
Biocidas	Evitar ataques y crecimientos de cultivos microbianos	Fenoles

Han de cumplir ciertos requerimientos para poder ser incorporados al material, como no ser volátiles a la temperatura de transformación, ni migrar hacia el exterior para no producir contaminación en los productos que estén en contacto con los mismos. No deben tener ningún efecto nocivo ni durante su manipulación ni durante su uso.

La mayor proporción de aditivos de los polímeros corresponde a las cargas y plastificantes, como muestra la figura 1.2.

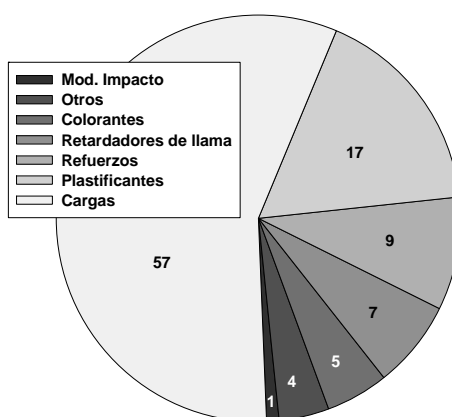


Figura 1.2. Porcentaje de utilización de los diferentes tipos de aditivos.

### 1.1.4.1. Aditivos antidesgaste

Los parámetros tribológicos que se emplean para medir la capacidad de una mezcla polimérica son los siguientes:

1. **Coefficiente de fricción.** Es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre una superficie. Puede ser estático -la fuerza necesaria para iniciar el movimiento-, o dinámico -la fuerza necesaria para mantener el movimiento.
2. **Límite PV.** Indica el producto máximo de presión y velocidad más allá del cual aparece una inestabilidad térmica seguida de un fallo del componente.
3. **Factor de desgaste.** Es un coeficiente que indica la resistencia al desgaste del material y se basa en la pérdida de volumen de la pieza desgastada.

Los aditivos empleados para reducir la fricción y el desgaste en los materiales poliméricos de uso más común son:

- **PTFE, politetrafluoroetileno [8].** El PTFE presenta el coeficiente de fricción más bajo de los lubricantes internos conocidos para su aplicación en termoplásticos (0,02), reduciendo la tasa de desgaste. Las partículas de PTFE en el compuesto se rompen creando un film de PTFE sobre la superficie del termoplástico. Este film se transfiere a las superficies de desgaste formando una capa lubricada entre el termoplástico y el metal o plástico sobre el que desliza. Por lo general las cargas de PTFE del 15% en el caso de elastómeros y polímeros amorfos y de un 20% para los polímeros cristalinos proporcionan los índices de desgaste más bajos. Cargas más altas de PTFE tienen efectos mínimos en la reducción de la tasa de desgaste, si bien decrece el coeficiente de rozamiento.
- **Silicona.** Actúa como un lubricante límite porque cuando se añade a un termoplástico migra hacia la superficie lentamente formando una película delgada y continua. La silicona se suministra con diferentes grados de viscosidad, cuanto más baja sea ésta el lubricante es más fluido y migrará a la superficie de forma más rápida. Esto resulta particularmente importante en aplicaciones de desgaste que actúan de forma discontinua. Sin embargo si la viscosidad del aditivo es demasiado baja la silicona puede vaporizarse durante el proceso o migrar muy rápidamente a la parte de desgaste, por lo que resulta de gran importancia a la hora de estimar la vida en servicio del material. En la mayoría de las aplicaciones con termoplásticos se emplean siliconas con viscosidades comprendidas entre 10.000 y 60.000 centistokes.

La silicona se emplea en aplicaciones donde se requiere de altas velocidades, y bajas presiones de contacto, tales como teclados y componentes de impresoras.

Cuando la silicona y el PTFE se emplean juntos, se complementan los efectos de cada uno, creando un efecto sinérgico en su acción antidesgaste. Durante el periodo inicial de rotura de la superficie se produce la lubricación por efecto de la silicona que migra a la misma. Después, interactúan ambas de forma sinérgica. (Figura 1.3).

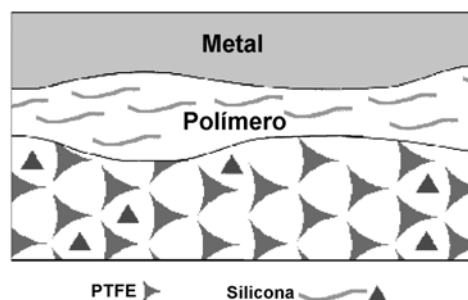


Figura 1.3. Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal-polímero.



- **Disulfuro de Molibdeno.** Este lubricante sólido se emplea fundamentalmente con el nylon, pudiendo reducir el coeficiente de desgaste e incrementando el límite PV. Además de las cualidades de lubricación aportadas al polímero también actúa como un agente nucleante, que facilita el moldeo consiguiendo una cristalinidad más alta.

El disulfuro de molibdeno presenta una alta afinidad con los metales. Una vez en contacto con ellos, rellena los poros microscópicos del metal, haciendo que la superficie sea más deslizante. Es por ello que se emplea en aplicaciones en las que el nylon desliza contra un metal, tales como cojinetes, manguitos, etc.

- **Grafito.** Los polvos de grafito presentan una baja fricción, soportando altas temperaturas por lo que se emplean en la lubricación de partes metálicas en un régimen de lubricación límite. Su estructura en capas facilita el deslizamiento, dando lugar a una fricción muy baja, especialmente en ambientes acuosos. Esto hace del grafito un excelente aditivo en aplicaciones que transcurren bajo el agua, como los contadores de agua, válvulas marinas, etc. Los coeficientes de fricción y desgaste disminuyen alcanzando valores intermedios entre el del material base y los obtenidos cuando se añaden PTFE/siliconas.
- **Fibra de Poliaramida.** Esta fibra es un polímero cristal líquido, y es conocida comercialmente como el nombre de Kevlar®. Es más blanda y menos abrasiva que las fibras de vidrio o de carbono. Se emplean en un 15% en peso, reduciendo de forma drástica el factor de desgaste. Usada en conjunción con PTFE la disminución del coeficiente de desgaste y de rozamiento es aún mayor. La principal ventaja del refuerzo con la fibra de aramida es en desgaste frente a materiales blandos como el latón, aluminio o bronce. Este descenso se produce por disminución de las partículas abrasivas de metal desgastado.
- **Fibra de carbono.** Mejora las propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, incrementa la conductividad térmica y eléctrica. Puesto que el límite PV de un termoplástico está directamente relacionado con la conductividad térmica y la resistencia al *creep*, se produce un incremento de los límites de operación del compuesto. Los coeficientes de fricción resultan también menores. Con contenidos entre el 10-15% o mayores la conductividad eléctrica de estas fibras hacen que se disipe la corriente electrostática. Los refuerzos de fibra de carbono mejoran la resistencia al desgaste del polímero actuando en un mayor grado que lo haría una carga equivalente de fibra de vidrio.
- **Fibra de vidrio.** Mejora las propiedades mecánicas y térmicas del polímero base, lo que incrementa el límite presión por velocidad (PV). Sin embargo, se incrementa el coeficiente de fricción y desgaste, los cuales pueden ser mejorados mediante la adición de lubricantes como el PTFE o siliconas.

- **Cristales líquidos.** La adición de determinados cristales líquidos puede disminuir el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en polímeros [9-11]. Se ha comprobado el efecto lubricante de ciertos cristales líquidos como el 4,4'-dibutilazobenceno sobre polímeros tales como poliestireno y estireno-acrilonitrilo en ensayos tribológicos tanto en ausencia de desgaste como en ensayos punzón sobre disco, contra aceros AISI 316L y AISI 52100.
- **Líquidos iónicos.** Se han utilizado líquidos iónicos como aditivos lubricantes internos de polímeros [12-16]. En polímeros termoestables [17], se ha estudiado el efecto de la concentración del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio sobre las propiedades tribológicas de nuevas dispersiones de resina epoxi. Conforme aumenta el porcentaje en peso de LI en la matriz de resina se aprecia una disminución tanto del coeficiente de fricción como del factor de desgaste. En polímeros termoplásticos como PS y PA6 también se han utilizado como aditivos lubricantes internos y para lubricación externa en distintos contactos polímero-metal [15].

## 1.2. Nanotubos de carbono

### 1.2.1. Introducción

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC), y el estudio posterior realizado por Iijima en 1991 [18], es considerado como uno de los grandes avances en la Ciencia de los Materiales de los últimos tiempos. Gran cantidad de trabajos y patentes se han desarrollado en estos años abarcando distintos aspectos y desarrollando nuevas aplicaciones. Pero sin lugar a dudas, donde se ha realizado mayor énfasis ha sido en el estudio, desarrollo y producción de nuevos materiales compuestos utilizando estas nuevas nanofases.

La breve historia de los NTC [19], se puede resumir de la siguiente forma:

- 1.959, Roger Bacon obtuvo imágenes de nanotubos de carbono.
- En la década de los 80, Howard Tennant solicitó una patente para un método de obtención de NTC.
- 1.990, Richard Smalley introdujo la idea de que se podrían obtener cilindros de carbono.
- 1.991 Sumio Iijima, investigador del Laboratorio de Investigación *Nec* descubrió los nanotubos de pared múltiple, y dos años más tarde los de pared simple.

Desde entonces, los estudios teóricos y experimentales en diferentes campos, tales como la mecánica, la óptica y la electrónica se han centrado en sus propiedades físicas y en sus posibles aplicaciones.

## 1.2.2. Estructura <sup>[19]</sup>

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas que están basadas en la red hexagonal de átomos de carbono unidas mediante enlace covalente y formas de grafito cristalino. Los NTC pueden ser considerados como moléculas individuales, debido a su pequeño tamaño ( $\approx 1\text{nm}$  de diámetro y longitud de  $\approx 1\ \mu\text{m}$ ).

Estos materiales de carbono, presentan unos valores excepcionales de módulo de elasticidad y baja densidad. Estos son los principales argumentos para su utilización en nuevos materiales compuestos de matriz metálica o polimérica. Sin embargo, son los nanocomposites obtenidos por dispersión de NTC en diferentes matrices poliméricas (termoplásticas y termoestables), los que han generado una mayor atención, debido a la necesidad de obtener materiales extremadamente resistentes y ultraligeros.

Por otra parte, surgen nuevos problemas en la obtención del nanocomposite debido a las propiedades inherentes de los NTC. Las principales características de estos nanomateriales vienen determinadas por el aumento del área interfacial y la aglomeración de los NTC. La superficie de contacto entre los NTC y el material de la matriz crece espectacularmente respecto a los rellenos convencionales. Sin embargo, cuanto más pequeños sean los elementos del compuesto que refuerzan, más grande será su superficie interna y de ahí la mayor tendencia a aglomerarse en lugar de dispersarse homogéneamente en la matriz.

Se han propuesto diferentes técnicas para realizar una adecuada dispersión de estas nanofases de carbono en una matriz polimérica. Estos incluyen: mezcla por disolución, utilización de ultrasonidos, coagulación, mezcla por fusión, polimerización, oxidación o funcionalización química de la superficie de los nanotubos. El último objetivo de estos procesos es separar los NTC individuales para obtener una dispersión homogénea a través de toda la matriz, mientras la funcionalización química intenta además, crear adhesión entre los NTC y el polímero, aumentando la efectividad en la transferencia de carga hacia la interfase polímero-NTC.

### 1.2.2.1. Tipos de nanotubos

Fundamentalmente existen dos tipos principales de NTC:

- Nanotubos de carbono de pared simple (SWNTC); y
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC).

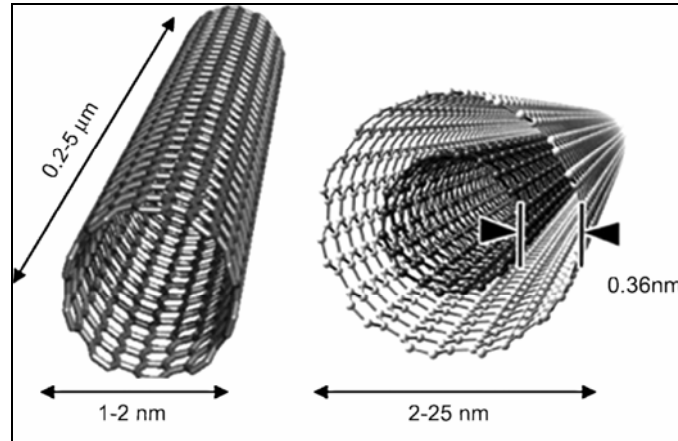


Figura 1.4. Tipos de NT: Pared simple (izquierda); Pared múltiple (derecha).

### Nanotubos de pared simple (SWNTC).

Hay muchas maneras de enrollar una hoja en un cilindro, dando lugar a los diferentes diámetros y de las estructuras microscópicas de los tubos. Dependiendo de cómo se enrollan las hojas de grafeno, encontramos tres tipos de nanotubos: nanotubos quirales (ver figura 1.5a); sillón (ver figura 1.5b); y en zigzag (figura 1.5c).

Los diferentes tipos se explican en términos de la celda unidad de un nanotubo de carbono. Una celda unidad es el más pequeño grupo de átomos que define su estructura. El vector quiral de los nanotubos se define como:

$$Ch = nA1 + mA2$$

Siendo:

- A1 y A2: vectores unitarios en la red hexagonal de dos dimensiones.
- n y m: números enteros que representan las magnitudes de A1 y A2, respectivamente, comúnmente escrito como (n, m).

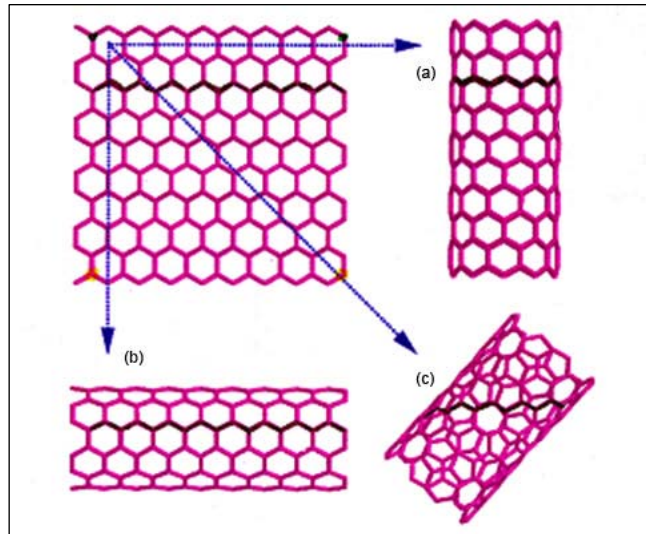


Figura 1.5. Tipos de nanotubos de pared simple.

Otro parámetro importante es el ángulo quiral, " $\theta$ ", que es el ángulo entre el canal con respecto a la dirección definida por A1.

Cuando la hoja de grafeno se enrolla para formar la parte cilíndrica de los nanotubos, los extremos del vector "quiral" se encuentran. El vector "quiral" en consecuencia, forma la circunferencia de sección circular y los diferentes valores de "n" y "m" dan lugar a las diferentes estructuras de nanotubos. Los nanotubos sillón se forman cuando  $n = m$ . Cuando el ángulo es de  $30^\circ$ , se obtiene el nanotubo "quiral", y cuando "n" o "m" son igual a cero, se obtiene el nanotubo en "zig-zag". El resto de nanotubos con otros valores de "n" y "m" y con ángulos quirales entre  $0^\circ$  y  $30^\circ$  también son conocidos como nanotubos "quirales".

### **Nanotubos de pared múltiple (MWNTC).**

Este tipo de nanotubos constan de varias capas de grafito enrollado sobre sí mismas para formar una estructura tubular (Figura 1.6).

Hay dos modelos que pueden ser utilizados para describir las estructuras de nanotubos de pared múltiple:

- Modelo de "muñeca rusa" consistente en láminas de grafito que se organizan en cilindros concéntricos.
- Modelo de pergamino, una sola hoja de grafito enrollado en torno a sí mismo, parecido a un rollo de pergamino o un periódico enrollado.

Los nanotubos de doble pared (DWNTC) son el único tipo de MWNTC con la morfología y propiedades similares a los de pared simple (SWNTC), con resistencia química mejorada significativamente.

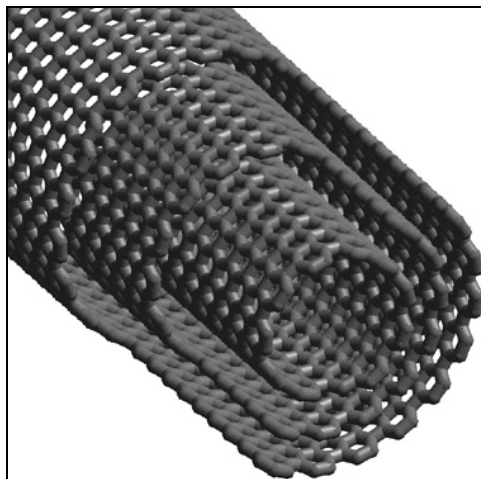


Figura 1.6. Sección de nanotubo de pared múltiple (MWNTC).

### 1.2.3. Propiedades de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono poseen una amplia gama de comportamientos y propiedades. Al aprender sobre las propiedades de los NTC, es posible imaginar las enormes posibilidades para su aplicación.

#### **Resistencia y elasticidad.**

Los NTC pueden ser muy resistentes. Su resistencia a la tracción, una medida de la cantidad de fuerza que un espécimen puede soportar antes de romperse, es aproximadamente 100 veces mayor que la de acero. Los átomos de NTC se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals, formando una estructura similar a una cuerda. Otra de las razones por las que son tan fuertes es porque son sólo una molécula de gran tamaño. A diferencia de otros materiales, los nanotubos de carbono no tienen punto débil, como los límites de grano como se observa con el acero. Los NTC también tienen un alto módulo elástico, una medida de la tendencia del material a deformarse elásticamente cuando se aplica una fuerza a la misma.

#### **Propiedades eléctricas y magnéticas.**

Dependiendo de la estructura de los NTC, pueden presentar un comportamiento conductor o semiconductor. Todos los NTC de forma sillón son metálicos. Los NTC metálicos son mejores conductores que los metales. Los únicos otros materiales que tienen mejores propiedades eléctricas que los NTC son los superconductores.

#### **Propiedades químicas.**

La reactividad química de un NTC es superior a una hoja de grafeno, debido a la curvatura de la superficie de los NTC. La reactividad de nanotubos de carbono está directamente relacionada con el desajuste del orbital "pi". La investigación directa de las modificaciones químicas en el comportamiento de nanotubos es difícil hoy en día.

## **Defectos.**

La aparición de defectos en los NTC puede afectar gravemente a las propiedades de estos. Estos defectos pueden reducir la resistencia a la tracción hasta en un 85%. El tipo más común de defectos en estos materiales es debido a las vacantes atómicas. Existe otro tipo de defecto conocido como “defecto de piedra de Gales”.

## **1.2.4. Aplicaciones de los nanotubos de carbono**

Los NTC tienen cada vez un mayor número de aplicaciones. Algunas de las aplicaciones potenciales más importantes son:

### **Estructuras y mecánica.**

Tienen multitud de aplicaciones, como son:

- Deportes: raquetas de tenis (más resistentes y ligeras), y equipos de golf, entre otros.
- Construcción: los NTC tienen aplicaciones en puentes, ascensores espaciales, y nanomotores. Además, los NTC se pueden utilizar para aumentar la resistencia a la tracción del hormigón, y también en la reducción de daños estructurales por frenar la propagación de grietas. Teniendo en cuenta estas aplicaciones a gran escala de los NTC, el acero utilizado en los puentes de suspensión podría ser reemplazado por este material.

### **Electrónica.**

Los NTC tienen muchas aplicaciones potenciales en los circuitos de ordenador. Un ejemplo de ello lo encontramos en los dispositivos de memoria, “Nano-RAM” (NRAM), los cuales han sido propuestos como sustitutos de las “DRAM” que es el dispositivo de memoria más utilizado en los equipos informáticos de hoy. Las “NRAM” son concebidas para superar el problema de límite de tamaño mínimo, ya que por debajo de ese tamaño, la tradicional “DRAM” no puede ser leída. Por otra parte, la “NRAM” es una forma de memoria no volátil, que conserva su memoria una vez que se deja de aplicar corriente.

Los NTC, también podrían ser utilizados para la construcción de transistores de efecto campo (CNTFET), siendo los diodos fabricados con nanotubos de diferentes propiedades eléctricas.

Otra de las aplicaciones que se le puede dar a los NTC es la mejora de la eficiencia de células solares. Estos materiales podrían actuar como una película conductora transparente para permitir que la luz pase a las capas activas y generar corriente.

En la actualidad, el principal obstáculo para el empleo de los NTC en el campo de la electrónica es la falta de control sobre la “quiralidad”.

## Química.

Para aprovechar las propiedades químicas de los NCT, existe una gran cantidad de líneas de investigación actualmente en curso. Por ejemplo los NTC se podrían utilizar para filtrar el dióxido de carbono de las emisiones de las centrales eléctricas, reduciendo así la contaminación del aire. También se han desarrollado membranas de nanotubos para la filtración del agua contaminada.

Además se ha conseguido desarrollar un material formado por fibras de nanotubos de carbono denominado "buckypaper", que es más fuerte que el acero y más duro que los diamantes. Tiene aplicaciones potenciales como material de construcción para los vehículos aeroespaciales del futuro, chalecos antibalas y la próxima generación de componentes de electrónica.

### **1.2.5. Empleo de NTC en nanocomposites de matriz polimérica [20]**

Las propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono han despertado un gran interés en la última década [21-23]. Además de presentar alta flexibilidad y baja densidad, estos NTC presentan una combinación de propiedades mecánicas y eléctricas que les hace ideales como agentes de refuerzo de polímeros en una serie de aplicaciones.

Estos nanocomposites de polímero reforzados con NTC aparecen descritos por primera vez en 1994 por Ajayan et al. [24]. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos dedicados a la preparación y estudio de las propiedades mecánicas y/o eléctricas de los nuevos polímeros fabricados.

En la búsqueda bibliográfica realiza al inicio del presente Proyecto fin de carrera, Spitalsky et al. [20] revisan el estado actual de la investigación de nanocomposites de matriz polimérica modificados con nanotubos de carbono. En el artículo, hacen una revisión de las técnicas empleadas para aumentar la afinidad química con las matrices de polímeros y de los métodos empleados en su fabricación. Analizan además las propiedades mecánicas y eléctricas de toda una serie de nanocomposites con distintos contenidos de nanotubos de carbono en una variedad de matrices.

A pesar de las múltiples ventajas que presentan los nanotubos de carbono como aditivo de polímeros, debido a su reducido tamaño, las excelentes propiedades de estas nanoestructuras sólo se consiguen si estos NTC están homogéneamente distribuidos en la matriz del polímero.

Un requisito previo para conseguir este objetivo es la dispersión eficiente de los nanotubos individuales y el establecimiento de una afinidad química fuerte (covalente o no covalente) con la matriz de polímero. Hay diversos métodos para modificar químicamente estos NTC, consiguiendo una funcionalización [25-27] de los mismos, lo que contribuye a una mejor dispersión de estos en las matrices poliméricas [28].



### **1.2.5.1. Propiedades mecánicas de los nanocomposites de NTC**

La estructura unidimensional de los NTC, su baja densidad, su alta relación de aspecto, y extraordinarias propiedades mecánicas los convierten en un refuerzo especialmente atractivo para la obtención de nuevos materiales compuestos de matriz polimérica. Hasta ahora, cientos de publicaciones han mostrado algunos aspectos de la mejora conseguida en las propiedades mecánicas de diferentes polímeros modificados con NTC.

El objetivo de esta parte de la revisión es examinar los datos publicados con el fin de extraer conclusiones generales acerca de la dependencia de los parámetros mencionados en el comportamiento mecánico de los nuevos nanocomposites.

En la tabla 1.3, se muestra una revisión de los estudios realizados sobre el polímero empleado en el presente trabajo (PMMA).

A partir de los datos que figuran en tabla 1.3, la conclusión más obvia es que en las matrices en las que los NTC están unidos covalentemente con las cadenas de polímero, se obtienen mejores propiedades mecánicas [29,30].

Del mismo modo, la polimerización in situ ha presentado una serie de ventajas sobre otros métodos de procesamiento de compuestos [31,32]. Esto se debe a que es más fácil conseguir una fuerte interacción entre los polímeros y nanotubos durante la etapa de crecimiento que mezclar los componentes por distintos medios. En algunos casos, dependiendo de cómo se lleve a cabo la reacción, algunas de las cadenas de polímeros se pueden unir covalentemente a los nanotubos.

Como observación final, se puede concluir que el refuerzo de NTC es mucho más eficaz para matrices dúctiles, ya que en los polímeros frágiles el refuerzo no parece mejorar considerablemente las propiedades mecánicas de la matriz.

Tabla 1.3. Propiedades mecánicas de los nanocomposites NTC-polímero.

Matriz	Tipo NTC	NTC (% peso)	Método de procesado	Resistencia a la Tracción (% Δ)	Módulo de Young (% Δ)	Tenacidad (% Δ)	E' (% Δ)	Tipo de Ensayo
PMMA	MWCNT oxidados	5,00	Polimerización in situ	30		3		Tracción
PMMA	MWCNT	8,00	Mezcla en disolución-fusión-obtención de fibras	50	100			Tracción
PMMA	MWCNT puros	4,00 26,00	Mezcla en estado fundido/compresión				60 100	DMA
PMMA	PVDF- Revestido MWCNT	2,20	Mezcla en estado fundido/compresión				140	DMA
PMMA	SWCNT MWCNT	0,01 4,00	Mezcla en seco-extrusión		4 -5			Tracción
PMMA	MWCNT oxidado	1,50	Polimerización in situ	75		75	88	Tracción, DMA
PMMA	SWCNT	2,00	Mezcla en disolución-coagulación		90			Tracción
PMMA	SWCNT	0,014	Polimerización in situ a partir de disolución				10	DMA
PMMA	MWCNT puros	1,00	Extrusión a partir del estado fundido	0	0	170		Tracción
PMMA	PMMA- MWCNT	20,00	Mezcla en disolución-moldeo				1100	DMA
PMMA	SWCNT modificados	1,00	Mezcla en disolución	0	0	100		Tracción
PMMA	PMMA- MWCNT	0,15	Mezcla en disolución-moldeo	360	90	1200		Tracción
PMMA	MWCNT modificados	15,00	Mezcla en disolución				60	DMA
PMMA	MWCNT modificados	5,00	Obtención de fibras por electrospinning	160	260			AFM
PMMA	MWCNT modificados	2,10	Obtención de fibras por electrospinning-yarn twisting	0	0	200		Tracción
PMMA	PMMA- MWCNT modificados	0,10	Mezcla en disolución	90	100			Tracción
PMMA	SWCNT	7,00	Polimerización in situ	~1000	~10,000			Tracción

### **1.2.5.2. Propiedades eléctricas de los nanocomposites de NTC**

En cuanto a las propiedades eléctricas de estos nanocomposites, se han realizado numerosos estudios [33-35], en los que se comparan con las propiedades eléctricas de los polímeros puros. En la mayoría de los casos, los nuevos nanocomposites con pequeños contenidos de NTC presentan una conductividad eléctrica superior a los polímeros puros en varios órdenes de magnitud.

La presencia de estos NTC, aún en concentraciones por debajo de un 1% en peso, aumenta la conductividad eléctrica del nanocomposite en varios órdenes de magnitud en relación a la conductividad de las matrices poliméricas, sin comprometer otras propiedades del polímero, tales como su bajo peso y las propiedades ópticas.

Sin embargo, numerosos estudios muestran que la conductividad eléctrica de estos nanocomposites depende en gran medida del tipo de polímero, del método de síntesis, del contenido de los NTC y de su distribución espacial [34].

En la tabla 1.4, se muestra una revisión de los estudios realizados sobre las propiedades eléctricas de nanocomposites de NTC en la matriz que nos ocupa (PMMA). Se indica el tipo de NTC, el contenido de éste en % en peso, el tratamiento adicional (de purificación o funcionalización), el método de obtención y las características eléctricas tales como la conductividad máxima a temperatura ambiente.

Una inspección detallada de la tabla 1.4 muestra claramente una gran variación en los valores de las propiedades eléctricas en función del método de procesamiento y el tipo de NTC. Las correlaciones y dependencias en general entre los parámetros antes mencionados son difíciles de establecer. Sin embargo, este estudio exhaustivo de los datos publicados podría proporcionar una perspectiva sobre el estado actual de las propiedades eléctricas de los nanocomposites de NTC en polímeros.

Como se puede comprobar, los nanocomposites de PMMA muestran una mejora considerable en su conductividad eléctrica, especialmente los modificados por Kim et al. [36], con un 0,4 % en peso de NTC de pared múltiple.

Tabla 1.4. Propiedades eléctricas de los nanocomposites NTC-polímero.

Matriz	Tipo de NTC	NTC (% en peso)	Método de procesado	Conductividad eléctrica de la matriz (S/m)	Conductividad eléctrica del nanocomposite (S/m)	Umbral de percolación (% en peso)
PMMA	SWCNT	≤8	Mezcla en disolución	$\approx 5 \times 10^{-6}$	$\approx 70$ (8wt%)	0,33 2,1
PMMA	MWCNT	≤16	Moldeo rotacional	$\approx 5 \times 10^{-11}$	$10^{-3}$ (16wt%)	$\approx 0,5$ -
PMMA	SWCNT	≤7	Coagulación	$\approx 10^{-9}$	$\approx 10^{-2}$ (7wt%)	$\approx 1$ -
PMMA	MWCNT	≤0,4	Mezcla en disolución	$< 10^{-7}$	$\approx 3 \times 10^3$ (0,4wt%)	0,003 2,15
PMMA	MWCNT	≤40	Mezcla en disolución /Moldeo	$10^{-7}$ (0,001wt%)	$10^3$ (0,3wt%)	$\approx 0,003$ -
PMMA	SWCNT	10,4	Mezcla en disolución /Moldeo	-	$\approx 50$ (10,4wt%)	0,429 2,1
PMMA	SWCNT purificados	≤2	Coagulación	-	$\approx 5 \times 10^{-3}$ (2wt%)	0,39 2,3
PMMA	MWCNT	<2	Electrospinning	$10^{-12}$	$\approx 5,3 \times 10^{-2}$ (2wt%)	<0,05 -
PMMA	MWCNT alineados		Moldeo		1250	

### 1.3. Tribología de polímeros

La tribología (del griego “tribos”: frotar o rozar) es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento.

Para entender la tribología se requiere de conocimientos de física, de química y de la tecnología de materiales. Las tareas del especialista en tribología (tribólogo) son las de reducir la fricción y desgaste para conservar y reducir energía, lograr movimientos más rápidos y precisos, incrementar la productividad y reducir el mantenimiento.

Ya que los polímeros son materiales con comportamiento realmente complejo de definir, la tribología en polímeros es una materia que no está totalmente desarrollada.

La inmensa mayoría de los polímeros no se desarrollaron inicialmente para aplicaciones tribológicas y, por tanto, no se suele considerar prioritario que presenten una elevada resistencia al desgaste. Al contrario, la superficie de los polímeros suele experimentar un daño severo y una tasa de desgaste elevada en su deslizamiento contra materiales más duros [37]. Sin embargo, los polímeros se comportan mejor cuando deslizan contra metales que cuando lo hacen contra sí mismos. Esto es debido al mecanismo por el cual se forma una capa de transferencia del polímero al metal que puede tener un efecto autolubricante.

Los factores que afectan a las propiedades tribológicas de los polímeros [38], son:

- Estructura y posición de macromoléculas sobre la superficie.
- Grado de cristalinidad.
- Tipo de polímero.
- Orientación de las cadenas poliméricas provocado por el proceso de fabricación (compresión y extrusión-inyección).

### **1.3.1. Fricción de polímeros contra metales** [39]

Cuando dos superficies se aproximan, sus asperezas superficiales de mayor altura entran en contacto. Al incrementarse la carga, los nuevos pares de asperezas de menor altura entran en contacto en determinados puntos. La suma de las áreas de estos puntos de contacto se denomina área real de contacto (ARC). En el caso de los polímeros, deben tenerse en cuenta otras variables además de la carga, como son la velocidad y la temperatura. Los efectos de ambas variables sobre la fricción de los polímeros se consideran similares. En general, la ARC disminuye con el incremento de la diferencia de temperatura entre dos cuerpos en contacto.

Sin embargo, para materiales cuyo comportamiento mecánico depende de la temperatura, como es el caso de los polímeros, cuyo módulo de elasticidad disminuye con el incremento de la temperatura, la disminución del ARC se puede ver compensada por el incremento debido a la pérdida de resistencia mecánica.

### **1.3.2. Desgaste en polímeros** [40]

El desgaste se puede definir como la pérdida no deseada del material sólido de superficies sólidas debido a la interacción mecánica. La definición implica que el desgaste puede ser determinado simplemente desde el volumen (o de otra manera desde el peso) de los desechos, también llamados partículas desgastadas, las cuales se separan de la muestra durante la prueba. Cualquier cantidad se puede concentrar en el sentido termodinámico, (que es independiente de la masa) dividiendo los desechos del peso o los desechos del volumen por contacto de la superficie de la muestra. La cantidad de desechos depende de la velocidad relativa de las dos superficies de contacto. Una parte de la energía de movimiento es convertida en calor en la superficie deslizable o de rodamiento. A más alta velocidad se genera más calor. Así los experimentos son cualquier cosa menos isotérmicos.

Ya que los materiales basados en polímeros son viscoelásticos, la temperatura tiene grandes efectos. Se ha encontrado que las propiedades de fricción, así como la resistencia al rayado están relacionadas con la tensión de la superficie del sólido del polímero, el cual es también dependiente de la temperatura. De acuerdo con las capacidades de calor, la misma velocidad relativa producirá diferente incremento de temperatura en diferentes polímeros; incluso con la velocidad constante durante los experimentos, los resultados no serán del todo significativos. Aún más, si se consideran dos polímeros con una gran diferencia en su temperatura "T<sub>g</sub>" de transición vítrea, el calor generado durante la prueba

puede mover un material por encima de su "Tg", mientras la otra se mantiene en su estado vídrioso. La comparación de la cantidad de desechos en este caso será aún menos significativa.

### 1.3.2.1. Mecanismos de desgaste de polímeros

Existe una gran variedad de mecanismos que aparecen conjuntamente en la mayoría de los casos. En un intento de simplificar el problema, se admite que los mecanismos más comunes de desgaste de polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga.

#### 1.3.2.1.1. Desgaste abrasivo

El aspecto fundamental del desgaste abrasivo es el efecto de corte o arado de la superficie por parte de asperezas o partículas duras. En el primer caso se habla de abrasión de dos cuerpos y en el segundo, de abrasión de tres cuerpos.

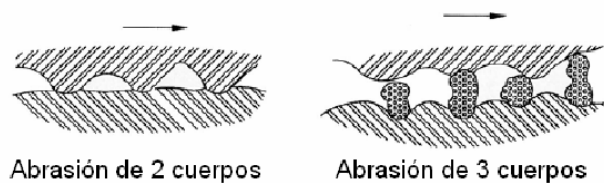


Figura 1.7. Tipo de desgaste abrasivo.

El desgaste de polímeros contra superficies metálicas rugosas con asperezas duras tiene lugar mediante un mecanismo de abrasión por penetración y deslizamiento que se ilustra en la figura 1.8.

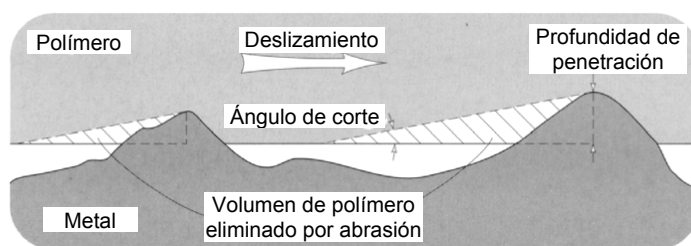


Figura 1.8. Mecanismo de desgaste en el par polímero/metal.

Se pueden distinguir dos modos de deformación de polímeros por abrasión. En el primero, la aspereza dura arrastra el material deformado hacia adelante y a los lados de la misma, sin que haya arranque de material.

El segundo modo produce eliminación de material en forma de virutas semejantes a las que se obtendrían en un proceso de micromecanizado. La velocidad de arranque de material no es constante con el tiempo, sino que después de un rápido incremento inicial, puede disminuir cuando las asperezas metálicas se cubren de una capa de polímero o cuando su altura disminuye por desgaste.

Aunque este modelo simple ha servido para predecir el comportamiento de algunos materiales como polietileno de baja densidad (LDPE) o policloruro de vinilo (PVC), está muy lejos de poder generalizarse.

### **1.3.2.1.2. Desgaste adhesivo**

Este mecanismo de desgaste consiste en la formación de una unión adhesiva, su crecimiento y posterior fractura. Bajo ciertas condiciones, una película del material más blando se transfiere a la superficie del más duro, en este caso, se produce la transferencia del polímero al metal. Si la película de polímero es eliminada de la superficie metálica y se forman nuevas películas de transferencia que van siendo eliminadas, la tasa de desgaste aumenta. Si, por el contrario, la película queda permanentemente adherida a la superficie metálica, la tasa de desgaste del polímero disminuye y el contacto pasa de metal-polímero a polímero-polímero, lo que puede dar lugar a un aumento de fricción.

Los fragmentos de polímero derivados del desgaste adhesivo pueden presentar formas cercanas a la de partículas esféricas ideales que tienen su origen en la flexibilidad de las cadenas moleculares. Estas partículas esféricas son deformadas plásticamente en el contacto para dar lugar a formas planas de bordes redondeados.

Otra consecuencia del desgaste de los polímeros es la gran variación de rugosidad que tiene lugar en la superficie del polímero durante el período de “*break-in*”, hasta que se alcanza el estado estacionario. Así mismo, la rugosidad de las superficies metálicas se modifica debido a las películas de transferencia.

En algunos casos, se ha observado la transferencia de partículas del material más duro al más blando, que finalmente producen desgaste por abrasión.

### **1.3.2.1.3. Desgaste por fatiga**

Cuando los polímeros se someten a un gran número de ciclos de deslizamiento, puede aparecer un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas. El número de ciclos que da lugar al desgaste por fatiga ha sido relacionado con la presión de contacto.

En la figura 1.9 se pueden observar las grietas de fatiga en la superficie de una muestra de PMMA modificada con un 1% en peso de NTC, después de 15 rayados realizados bajo carga de 20 N.

Las grietas de fatiga se inician en los puntos de máxima tensión. Si se aplican tanto cargas normales como tangenciales, la nucleación de grietas tendrá lugar tanto sobre la superficie como bajo la misma.

Las grietas crecerán bajo los repetidos ciclos de carga, hasta que den lugar a partículas de desgaste que se desprenden de la superficie.

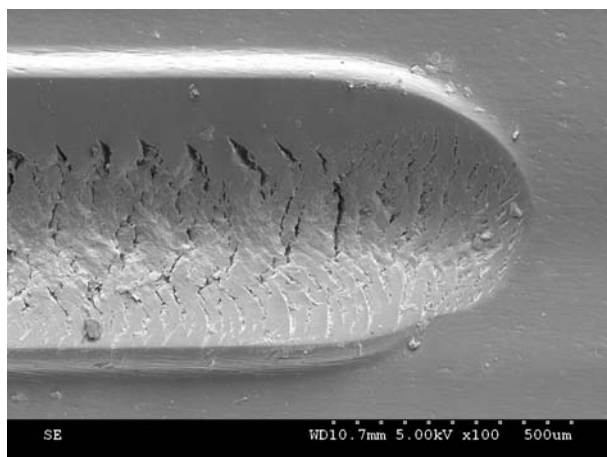


Figura 1.9. Desgaste por fatiga en la superficie de PMMA+NTC.

### 1.3.3. Resistencia al rayado

Uno de los tipos de daño superficial al que son más susceptibles los polímeros es el rayado y el desgaste abrasivo. La bibliografía sobre rayado (*scratching*) indica que sólo muy recientemente se ha utilizado esta técnica de ensayo para evaluar dureza, deformación superficial y desgaste de polímeros [41-44]. En los ensayos de rayado, un indentador duro aplica una carga y se desplaza sobre el material generando una huella.

En el esquema de la figura 1.10 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (figura 1.10a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la figura 1.10b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la figura 1.10c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (figura 1.10d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

Además del ángulo de cono del indentador, las principales variables que influyen sobre la respuesta del material son:

- Carga normal y profundidad de penetración.
- Velocidad de deslizamiento.
- Lubricación en la interfase.



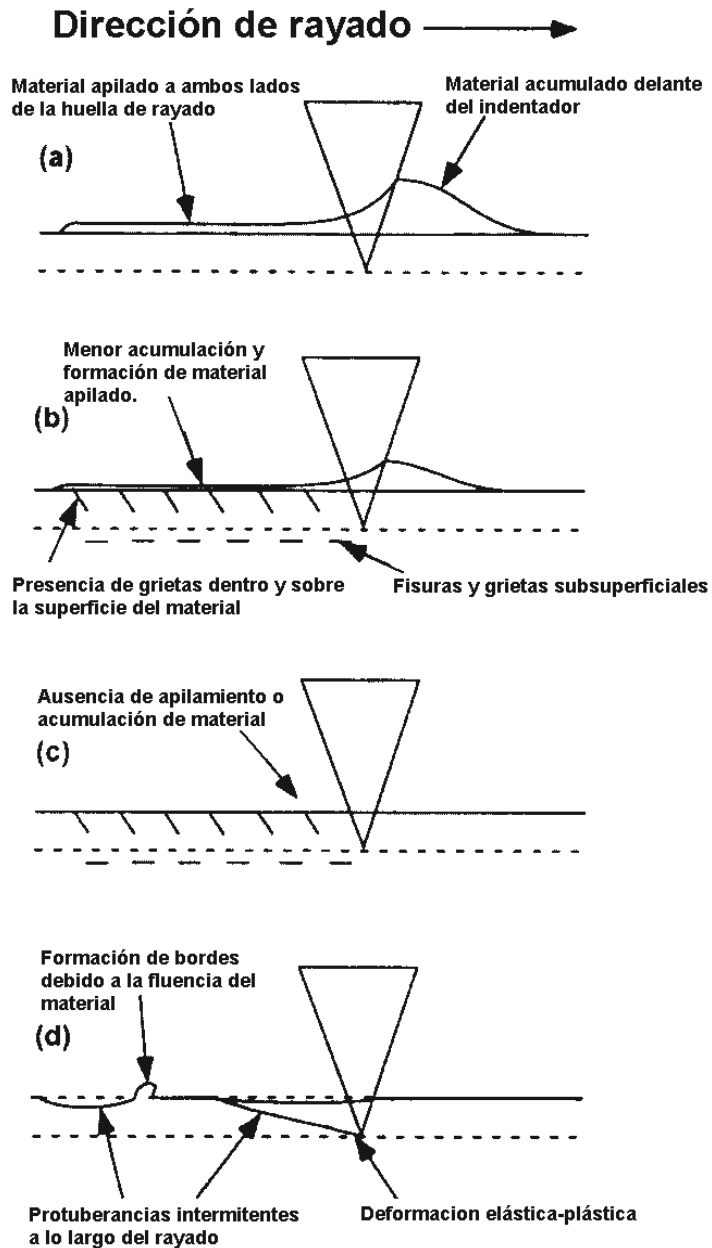


Figura 1.10. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentedor.

### 1.3.3.1. Norma ASTM D 7027 [45]

Esta norma es un método de prueba estándar para la evaluación de la resistencia al rayado de revestimientos poliméricos y plásticos empleando una máquina de rayado. En ella, se describe un procedimiento de laboratorio utilizando una máquina para producir y cuantificar los daños superficiales en un material bajo condiciones controladas. Este método de ensayo es capaz de caracterizar la resistencia a rayado de los polímeros midiendo numerosos parámetros del material.

### 1.3.3.1.1. Resumen del método

Existen dos tipos de pruebas básicas:

- Prueba tipo A: se aplica, sobre la superficie de la muestra, una carga que se incrementa de 2 a 50N ± 0,1N en una distancia de 0,1m ± 0,0005m a una velocidad constante de 0,1m/s ± 0,0005m/s de promedio.
- Prueba tipo B: se aplica sobre la superficie de la muestra una carga constante de 30N ± 0,1N en una distancia de 0,1m ± 0,0005m, a una velocidad constante de 0,1m/s ± 0,0005m/s de media.

La superficie rayada puede ser inspeccionada utilizando herramientas de evaluación para estudiar los daños en la superficie. La medición de la anchura y de la profundidad también se emplea a la hora de cuantificar la resistencia al rayado. El coeficiente de fricción se puede calcular para la caracterización de materiales mediante la fuerza de fricción y la carga normal aplicados en las pruebas.

### 1.3.3.1.2. Aplicaciones del ensayo

Estas pruebas se realizan sobre muestras de materiales con una serie de fines:

- Evaluar la resistencia al rayado de un material determinado.
- Clasificar la resistencia relativa de diferentes materiales.
- Determinar el coeficiente de fricción de los materiales.

Además, en esta norma se introduce un parámetro adimensional denominado dureza al rayado ( $H_s$ ) y que se define de la siguiente forma:

$$H_s = \frac{4 \cdot q \cdot P}{\pi \cdot w^2};$$

Siendo:

- P: carga normal aplicada en Newtons (N).
- w: anchura de la huella en milímetros (mm).
- q: parámetro adimensional, ( $1 < q < 2$ ) que depende del grado de recuperación elástica del polímero durante el rayado. La recuperación elástica completa implica  $q=1$ , mientras que si no hay recuperación  $q=2$ .

### **1.3.4. Tribología de nanocomposites de matriz polimérica con nanorefuerzos**

En los últimos 25 años ha surgido un gran interés por el desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz polimérica, con la adición de refuerzos de tamaño nanométrico. Estos nuevos materiales, representan la línea de trabajo y desarrollo más importante en el campo de la Ciencia e Ingeniería de Polímeros, avalada por la aparición de un gran número de artículos científicos y patentes. Las ventajas de estos materiales hay que buscarlas en la gran área superficial que aportan estos nanorefuerzos y que producen en muchos casos mejoras sustanciales en sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas o propiedades barrera.

Los nanorefuerzos utilizados hasta la fecha son muy variados, encontrando arcillas, óxidos y sulfuros metálicos, nitruros o nanotubos de carbono. Desde el punto de vista de sus aplicaciones tribológicas, todavía son relativamente escasos los trabajos realizados, aunque en los últimos años se observa un interés creciente.

Para el estudio de las propiedades tribológicas de estos nuevos nanocomposites, se emplearon matrices poliméricas termoestables y termoplásticas. Las resinas epoxi son los materiales más utilizados en el caso de los termoestables, debido a la facilidad que presentan en su transformación y en la dispersión de las nanopartículas en la matriz.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NT) por Iijima en 1991 [18], se han publicado numerosos estudios que abarcan su aplicación en diversas disciplinas. El desarrollo de nuevos nanocomposites por dispersión de NT en diferentes matrices poliméricas (termoplásticas y termoestables) es una de las líneas que han generado mayor interés, debido a la necesidad de obtener materiales más resistentes y ligeros. Sin embargo, en lo que se refiere a sus aplicaciones tribológicas, los NT se encuentran todavía en las primeras etapas de estudio y desarrollo. Son escasos los trabajos publicados relativos a sus prestaciones en cuanto a la reducción de los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de los materiales en deslizamiento [46,47]

Se han propuesto diferentes técnicas para realizar una adecuada dispersión de estas nanofases de carbono en una matriz polimérica. Éstas incluyen: mezcla en disolución, utilización de ultrasonidos, coagulación, mezcla por fusión, polimerización, oxidación o funcionalización química de las superficies de los nanotubos. El objetivo último de estos procesos es separar los NT individuales para obtener una dispersión homogénea a través de toda la matriz, mientras que la funcionalización química intenta además, mejorar la adhesión entre los NT y el polímero, aumentando la resistencia de la interfase polímero-NT.

### **1.3.5. Estudios sobre la resistencia al rayado en polímeros**

El estudio que se lleva a cabo en este proyecto es el análisis del comportamiento frente al rayado de un polímero puro (PMMA) y de nuevas dispersiones con nanotubos de carbono puros (NT) en ensayos de multirayado.

Cada vez son más numerosos los estudios realizados sobre los efectos de rayado en polímeros, pero también son muy numerosos los tipos de polímeros existentes y muy dispares sus comportamientos frente a un mismo ensayo o carga. De la misma forma, un efecto similar se produce con las numerosas sustancias utilizadas como aditivos de polímeros, por lo que no es posible generalizar.

## **II. Objetivos**

---

## 2. Objetivos

Con estos antecedentes, al inicio de este trabajo nos planteamos alcanzar los siguientes objetivos:

- 1.- Obtener nuevos nanocomposites de matriz termoplástica por adición de un 1% en peso de nanotubos de carbono de pared simple (NT) a PMMA, mediante compresión.
- 2.- Realizar la caracterización de los materiales obtenidos a través de las propiedades térmicas y valores de dureza.
- 3.- Estudiar el efecto de la adición de los nanotubos de carbono de pared simple (NT) sobre la resistencia al rayado del PMMA.
- 4.- Evaluar los mecanismos que operan en cada caso mediante microscopía electrónica de barrido y microperfilometría.



### **III. Materiales y Métodos Experimentales**



## 3.1. Materiales utilizados en el proyecto

### 3.1.1. Polimetilmetacrilato (PMMA)

El PMMA utilizado en el presente proyecto fin de carrera es el material de la marca comercial Plexiglás® suministrado en forma de granza por la compañía “Evonik Industries” cuyas características más importantes, según el catálogo del distribuidor, se detallan a continuación:

*Tabla 3.1. Características del PMMA ensayado.*

<b>Proveedor</b>	ROM GMBH & Co D-64275 Darmstadt. Germany
<b>Nombre del producto</b>	Plexiglas <sup>R</sup>
<b>Número de identificación</b>	99952923
<b>Clase de producto</b>	Compuesto de resina.
<b>Densidad de vapor</b>	Más ligero que el aire.
<b>Olor</b>	Acrílico leve.
<b>Aspecto</b>	Granza.
<b>Tasa de evaporación</b>	Más lento que el acetato de butilo
<b>Solubilidad en H<sub>2</sub>O</b>	Insoluble.
<b>Gravedad específica</b>	1,02.
<b>Estado físico</b>	Sólido.

### 3.1.2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos empleados para la preparación de las nuevas dispersiones de PMMA son del tipo de pared simple (anteriormente hemos denominado SWNTC).

### 3.1.2.1. Características

A continuación se detallan las características más importantes del material empleado:

Tabla 3.2. Características de los nanotubos de carbono empleados.

<b>Proveedor</b>	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.; 16840 Clay Road, Suite 113Houston, TX 77084, USA.
<b>Nombre del producto</b>	Single-walled nanotubes (SWNTs).
<b>Número de stock</b>	1284YJ.
<b>Pureza</b>	>95% en volumen en nanotubos de carbono. >90% en volumen de nanotubos de pared simple.
<b>Diámetro</b>	1-2 nm.
<b>Longitud</b>	5-30µm.
<b>Superficie específica</b>	400m <sup>2</sup> /g.
<b>Color</b>	Negro.
<b>Método de obtención</b>	Catalítico CVD.

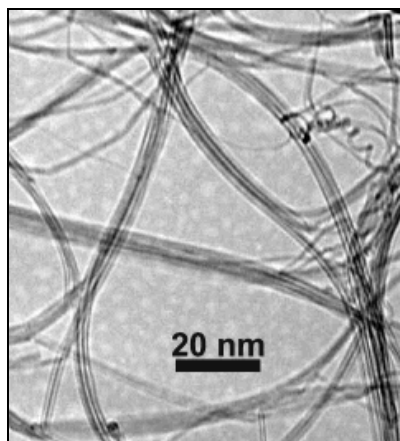


Figura 3.1. Imagen al microscopio de nanotubos de carbono de pared simple.

### 3.1.2.2. Análisis del producto

La información que facilita el proveedor del análisis del producto es la siguiente:

- Diámetro exterior promedio: 1,1nm.
- Contenido porcentual de los componentes:
  - Carbono (C): 96,30%.
  - Aluminio (Al): 0,08%.
  - Cloro (Cl): 0,41%.
  - Cobalto (Co): 2,91%.
  - Azufre (S): 0,29%.

### 3.1.2.3. Espectroscopia Raman

A continuación, se expone el resultado de la espectroscopia de Raman.

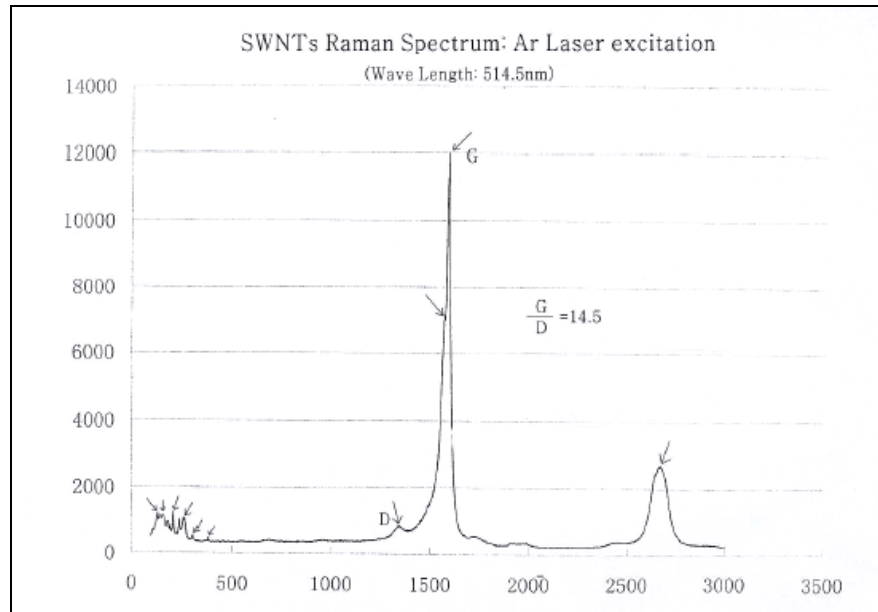


Figura 3.2. Espectroscopia de Raman correspondiente a los SWNTC.

Como se puede observar, la relación de intensidad dada por  $G/D=14,5$ , nos indica que la pureza de los nanotubos es elevada.

## 3.2. Equipos empleados en el proyecto

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo del trabajo se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado en:

- Equipos empleados para la obtención de probetas.
- Equipos empleados en las técnicas de Caracterización.
- Equipos empleados en las técnicas de Ensayo.

### 3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas

#### 3.2.1.1. Molino

La molienda de la grana de PMMA se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH, modelo ZM 200 como el que se muestra en la figura 3.3.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarrápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos. La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente

hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa. La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.



Figura 3.3. Molino RETSCH, modelo ZM 200.

En la tabla 3.3 se resumen las principales características del equipo.

Tabla 3.3. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 $\mu\text{m}$
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 – 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 – 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

### 3.2.1.2. Horno

Para el secado y calentamiento de la granza se empleó un horno marca HOBERSAL con una potencia de 1.200 W y una tensión de alimentación de 220 V. La temperatura máxima que alcanza es de 1.200 °C.

### 3.2.1.3. Empastilladora metalográfica

Se obtuvieron tanto probetas de PMMA puro como de nuevas dispersiones con 1% en peso de NT, mediante moldeo por compresión. Esta técnica de transformación de plásticos consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El polímero,

normalmente en forma de polvo, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada.

Los discos se obtuvieron con la ayuda de una empastilladora metalográfica hidráulica de la marca "Hitech Europe" EP 15 (Figura 3.4). Esta empastilladora permite la obtención de probetas en forma de disco controlando la presión y la temperatura.

Sus características técnicas son:

- Estructura de resina reforzada antichoque y anticorrosión.
- Funcionamiento neumático y programación electrónica.
- Selector subida/bajada.
- Molde intercambiable para probetas de 20, 30, 32, 38, y 40 mm de diámetro.
- Temperatura de trabajo: de 0° a 200°C.
- Presión manual: de 0 a 6 bar, con lectura directa.
- Regulación temporal del calentamiento programable.
- Electroválvula para selector de enfriamiento.
- Carga y descarga de agua.
- Alimentación: 220V.
- Potencia: 1200W.
- Dimensiones: 350 x 400 x 620mm.
- Peso: 40Kg.



*Figura 3.4. Empastilladora Hitech Europe EP 15.*

#### **3.2.1.4. Extrusora**

Para obtener una mezcla homogénea en las probetas de PMMA modificadas con NT, se utilizó una extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP (figura 3.5).

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación).

Durante el proceso, el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.



*Figura 3.5. Extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.*

De manera general, una extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material, suele dotarse de un dispositivo de agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

El husillo desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. En general, dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de los termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido. En esta zona, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas. En la zona de compresión el material fundido es compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener granza, lámina, tubo, etc.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir

la distribución de temperatura deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de siete zonas distintas de calefacción/refrigeración independientes. En la tabla 3.4 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Se usó el cabezal de granza para obtener tanto la granza del polímero puro (PMMA) como de la mezcla de éste con NT (PMMA+1%NT).

*Tabla 3.4. Características técnicas de la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.*

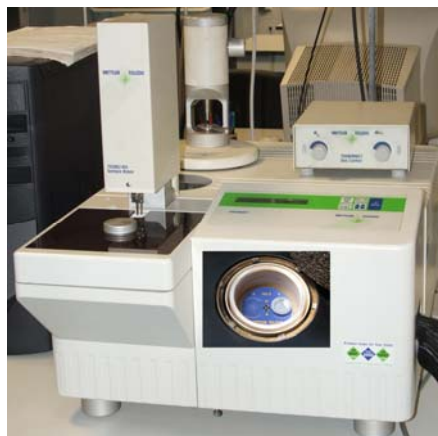
Largo del módulo principal	40 D = 712 mm
Número de tornillos	2
Diámetro del tornillo	17,8 mm
Largo del tornillo	712 mm
Sentido de giro del tornillo	Ambos izquierda en dirección desplazamiento
Par de husillo	2 x 35,5 Nm
Temperatura del cilindro	Máximo 400° C

### **3.2.2. Equipos utilizados en las técnicas de caracterización**

Se han utilizado varios equipos para realizar la caracterización de los materiales obtenidos a través de las propiedades térmicas y valores de dureza.

#### **3.2.2.1. Calorímetro diferencial de barrido**

Para la determinación de las características térmicas de las muestras de polímeros, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (figura 3.6).



*Figura 3.6. Calorímetro con detalle del horno.*

### 3.2.2.2. Termobalanza

El análisis termogravimétrico de las muestras de polímero, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (figura 3.7), con las siguientes características:

- Horno horizontal, con un rango de temperatura desde ambiente hasta 1600°C.
- Exactitud térmica de  $\pm 0,5$  °C.
- Reproducibilidad térmica de  $\pm 0,3$  °C.
- Carga máxima de 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de 0,1  $\mu$ g.
- Deriva de la línea de base < 2  $\mu$ g.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador automático de gases de purga, de 0 a 200 ml/min.

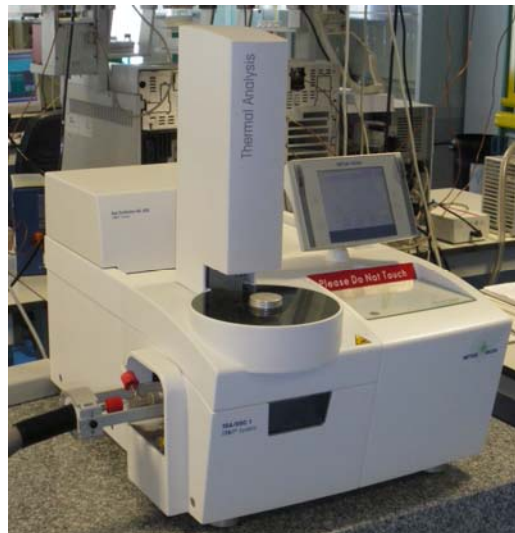


Figura 3.7. Analizador Termogravimétrico.

### 3.2.2.3. Durómetro

Los valores de dureza en los polímeros se determinaron utilizando un durómetro digital TH210 para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240.

### 3.2.3. Equipos empleados en técnicas de ensayo

En este apartado se relacionan los equipos utilizados tanto para la realización de los ensayos de rayado como los utilizados posteriormente (microscopía electrónica de barrido y microperfilometría) para evaluar los mecanismos que operan en cada caso.



### 3.2.3.1. Equipo de ensayos de rayado

Los ensayos se realizaron empleando el microrayador MTR 3/50-50/NI de Microtest (Figura 3.8), que permite la realización de ensayos de rayado controlando los siguientes parámetros: velocidad de rayado, longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada, así como el modo de aplicación de ésta (carga normal constante o carga normal aplicada de forma progresiva).

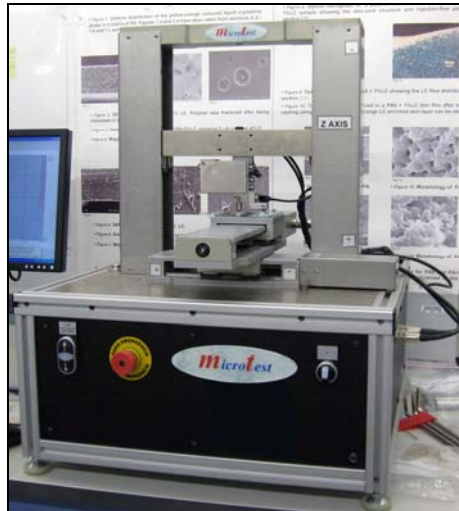


Figura 3.8. Equipo rayador "Micro Test".

En la tabla 3.5 se recogen las especificaciones técnicas del microrayador.

Tabla 3.5. Características técnicas del microrayador MTR

Rango de carga	0,05 a 30 N
Resolución de carga	0,3 mN
Longitud máxima de rayado	120 mm
Velocidad de rayado	0,4 a 600 mm/min
Máxima profundidad	1 mm
Resolución de profundidad	0,3 nm

El indentador empleado fue del tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200  $\mu\text{m}$  y ángulo de cono de 120° (figura 3.9)

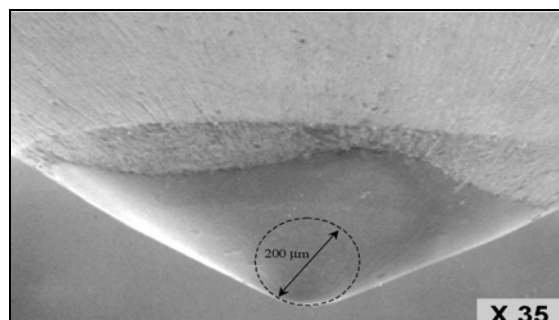


Figura 3.9. Micrografía del indentador de diamante utilizado.

### 3.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N permitió la observación de las huellas y partículas de rayado, tanto de las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones.



*Figura 3.10. Microscopio electrónico de barrido.*

### 3.2.3.3. Microperfilómetro

Para estudiar la morfología de las huellas de rayado se ha utilizado, un perfilómetro óptico de no contacto (figura 3.11) con el que obtenemos una reproducción tridimensional de la superficie de la probeta.



*Figura 3.11. Perfilómetro de no contacto focal.*

Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

- Marca y modelo: Taylor Hobson Talysurf CLI 500.
- Rango de medida:
  - Eje X=100mm.
  - Eje Y=100mm.
  - Eje Z=100mm.
- Capacidad de carga: 10Kg.
- Parámetros:
  - Medición de micro-alturas.
  - Tamaño y consistencia del granulado.
  - Áreas y volúmenes.
  - Zonas de contacto.
  - Topografía superficial.
  - Rugosidad 2D estándar.

### 3.3. Procedimiento experimental

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de la figura 3.12.

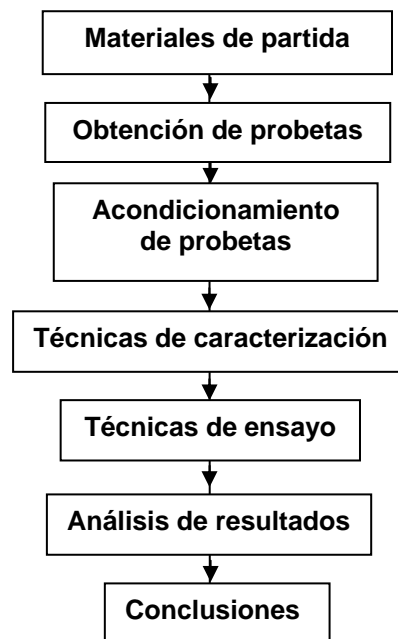


Figura 3.12. Procedimiento experimental seguido en la realización de los ensayos.

### 3.3.1. Obtención de probetas

#### 3.3.1.1. Preparación de los nanocomposites de PMMA

Para el presente estudio, se han preparado probetas de polímero puro (PMMA) y de nuevas dispersiones con un 1% en peso de NT en PMMA (PMMA+1%NT) respectivamente.

Tabla 3.6. Materiales obtenidos mediante compresión.

Materiales
PMMA
PMMA+1%NT

De cada uno de estos materiales se han obtenido tres probetas con forma de disco mediante moldeo por compresión. Los discos, cuya geometría se muestra en la figura 3.13, se han obtenido con la ayuda de la prensa hidráulica descrita en el apartado 3.2.1.3.

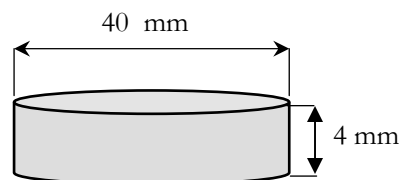


Figura 3.13. Dimensiones de los discos obtenidos mediante compresión

El proceso de obtención se divide en dos etapas:

- 1.- Molienda del PMMA puro y modificado con NT.
- 2.- Moldeo.

#### **Molienda del PMMA puro y modificado con NT**

Tanto las granzas de PMMA puro como las modificadas con NT; obtenidas en la extrusora se muelen en el molino ultracentrífugo a 18000 rpm, utilizando el tamiz de 3 mm. La operación no requiere de nieve carbónica, aunque la granza se debe introducir lentamente (unas 10 granzas por segundo) para evitar que se funda y apelmace parando el molino.

#### **Moldeo**

Para obtener los discos de PMMA puro se colocaron aproximadamente unos 4 gramos de granza pura molida. En el caso de los discos de la dispersión (PMMA+1%NT) se depositando en el fondo del molde 2 gramos de plexiglas puro molido y encima 2 gramos de plexiglas con el 1% de NT previamente extruído y molido, obteniendo discos bicapa. Ambas muestras se prepararon en idénticas condiciones (tabla 3.7).

Tabla 3.7. Condiciones para la obtención de discos por compresión.

Material	T cal. (°C)	P (bar)	t cal. (min)	T enf. (°C)
PMMA	190	4	30	aire
PMMA+1%NT	190	4	30	aire0

## 3.3.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en el presente proyecto para la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos a través de las propiedades térmicas y valores de dureza

### 3.3.2.1. Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica se realizó mediante las principales técnicas de análisis térmico: calorimetría de barrido diferencial (DSC) y termogravimetría (TGA).

Las técnicas de análisis térmico permiten medir una propiedad física o química de un material en función de la temperatura. Son ampliamente utilizadas para la caracterización de polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del mismo.

Esta influencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los polímeros, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos, ésta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Todas estas técnicas de análisis térmico se basan en la medida de la propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura mientras se somete la muestra a una velocidad de calentamiento controlada, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

#### 3.3.2.1.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

##### Fundamento de la técnica

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura. Ésta es una característica fundamental, ya que perturbaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y, por tanto, son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales.

Se trata de una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

Esta técnica permite realizar ensayos en modo isotérmico, esto es, midiendo el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante, o en modo dinámico, donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. Ambos modos de ensayo se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la  $T_g$  es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los cristalinos la  $T_g$  es más difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero.

### **Método utilizado en la experimentación**

Se empleó un equipo DSC Mettler Toledo DSC-822e (Apartado 3.2.2.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte ( $N_2$  de alta pureza) (50 ml/min). El calibrado del equipo se realizó con indio ( $T_f = 429,75$  °K,  $\Delta H_f = 3.267$  kJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

### **3.3.2.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

#### **Fundamento de la técnica**

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

### **Método utilizado en la experimentación**

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Apartado 3.2.2.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20°C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C.

Cada una de las muestras se ensayó por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de degradación (temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado).

### **3.3.2.2. Ensayos de dureza**

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro.

Los ensayos de dureza normalizados para polímeros son ensayos de penetración. Las deformaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido.

Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente por la forma del penetrador y, las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la geometría y la naturaleza del material.

La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza pues, además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez a la hora de medir la huella dejada por el penetrador.

### **Método utilizado en la experimentación**

Para la determinación de las durezas en los polímeros estudiados se utilizó un durómetro digital TH210 (Apartado 3.2.2.3) para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240.

El durómetro consta de un pie de apoyo, un penetrador, un dispositivo indicador y un muelle calibrado. En la parte superior lleva alojada una masa que aplica la presión suficiente sobre la probeta para que el penetrador actúe de forma correcta.

Para la realización del ensayo se coloca la probeta sobre una superficie rígida, horizontal y plana, se mantiene el durómetro en posición vertical, se aproxima la probeta al penetrador de forma rápida, sin golpearla, y se aplica la presión suficiente para conseguir un contacto firme entre el penetrador y la probeta, tomándose como valor de dureza la que se lee del dispositivo después de  $15 \pm 1$  segundos de aplicar la fuerza.

En todos los casos las probetas de caras planas y paralelas se ensayaron a temperatura ambiente. Se realizaron cinco mediciones en posiciones diferentes de la probeta, a una distancia mínima entre sí de 6 mm y se determinó el valor medio.

### 3.3.3. Técnicas de ensayo

En este apartado se describe la técnica utilizada para la realización de los ensayos de rayado y las utilizadas posteriormente (microscopía electrónica de barrido y microperfilometría) para evaluar los mecanismos de rayado.

#### 3.3.3.1. Ensayos de rayado

Los ensayos de rayado sobre materiales poliméricos han cobrado importancia en los últimos años, como una técnica de gran utilidad para evaluar la resistencia a la abrasión. Estos tipos de ensayos suelen aplicarse en aquellos materiales donde las propiedades superficiales resultan esenciales en sus aplicaciones.

Estos ensayos se han llevado a cabo en un microrayador MTR de Microtest (apartado 3.2.3.1). El microrayador efectúa los ensayos de rayado de la forma que se ilustró en la figura 1.10 del Apartado 1.3.3.

En un ensayo convencional es posible modificar las siguientes variables: número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. Se denominan ensayos de multirayado aquellos en los que se realizan varios rayados sobre la misma huella.

Los ensayos de tipo progresivo son aquellos en los que se incrementa la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Una vez finalizado el ensayo, el procesado de los datos proporciona la siguiente información: profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación. Estas variables se definen como:

- **Profundidad de Penetración ( $P_d$ ):** Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Profundidad Residual ( $R_h$ ):** Es la profundidad que queda después de realizado un rayado teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Porcentaje de recuperación ( $\varphi$ ):** Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\varphi = \frac{P_d - R_h}{P_d} \times 100$$



Los ensayos de carga progresiva se realizan de la siguiente forma:

- 1 Obtención de la topografía superficial que va a ser rayada, para ello la muestra se desliza contra el indentador con una fuerza de 0,1 N para la obtención de la altura inicial de referencia.
- 2 El material desliza hasta el punto inicial y el indentador comienza a penetrar en el material con la fuerza inicial programada y conforme progresa el rayado la fuerza se va incrementado hasta llegar al final de la distancia programada y carga normal final.
- 3 El indentador retira la carga, la platina vuelve a su posición inicial y vuelve a desplazarse para que el indentador realice una medida de la profundidad que se ha generado durante el proceso de rayado.

Los ensayos multirayado, se realizan de la misma manera, salvo que el indentador aplica una fuerza constante durante cada rayado.

### **Método utilizado en la experimentación**

Para la realización de estos ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, si bien las superficies a rayar deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta área de ensayo. Los ensayos se realizaron sobre las superficies planas de los discos comprimidos.

Se realizaron un total de tres ensayos en las mismas condiciones para cada uno de los materiales estudiados, tomándose como valores representativos los resultados más próximos a la media de cada uno de ellos.

En el presente proyecto sólo se realizaron ensayos de *rayado múltiple a carga constante*. En cada uno, el indentador realiza un total de quince pasadas sobre el material aplicando siempre la misma carga de 5 N. La distancia de recorrido fue de 5mm.



Figura 3.14. Detalle de la fijación de la probeta.

La secuencia de los ensayos es la siguiente:

Una vez encendido el equipo, se ejecuta el programa de adquisición de datos y control del equipo en el ordenador. Cuando ejecutamos dicho programa, aparece una pantalla donde podemos seleccionar a través de los iconos respectivos, las siguientes acciones: control manual, configuración del ensayo y ejecución del ensayo.

Ejecutaremos inicialmente el menú correspondiente a control manual. Debemos liberar las coordenadas X, Y, Z, que permiten el movimiento del indentador de la máquina. Una vez hecho esto, con los botones de dirección de la máquina movemos el indentador hasta conseguir situarlo en una posición que nos permita colocar la probeta en cuestión (en este caso el disco) sobre la base donde unas mordazas sujetarán la muestra a fin de que no se mueva durante el ensayo. A continuación con ayuda, bien de los cursores direccionales de la propia máquina o bien con los iconos del menú del programa se coloca el indentador en la vertical del punto donde queremos que comience el rayado. Una vez hecho esto se aproxima con el botón correspondiente al eje de desplazamiento vertical, eje "Z", el indentador a la superficie de la probeta pero sin llegar a tocarla.

A continuación hacemos doble "click" sobre el icono correspondiente a la configuración del ensayo. Dentro de este menú encontramos dos tipos de configuraciones: general y parámetros de secuencia. En la configuración general nos pide el número de muestras. En el caso que nos ocupa, ensayo de rayado múltiple, el número de muestras será de 31. Esto quiere decir que el equipo realizará una pasada inicial para reconocimiento de la superficie, una pasada de rayado, con la fuerza aplicada de consigna y una pasada de reconocimiento posterior a la de rayado para determinar la profundidad después de cada rayado, una vez el material recupera parcialmente su forma original. Una vez hecho esto, configuraríamos los parámetros de secuencia, y para ello, pinchamos sobre el icono correspondiente apareciendo una serie de valores que debemos modificar en función del tipo de ensayo. Los valores de los parámetros para los ensayos de rayado múltiple que debemos configurar antes de comenzar son los que se describen a continuación:

- Precarga de palpación: es la carga que aplicará la máquina para realizar el reconocimiento de la superficie del material y que se tomará como referencia a la hora de determinar la profundidad de penetración, % de recuperación del material, etc. Se debe ajustar a 0,1N, para evitar así que el indentador no toque la superficie y obtener valores erróneos o poco fiables.
- Desplazamiento para perfil previo (mm): la máquina debe reconocer la superficie a rayar. En este caso son 5mm, luego es ese valor el que debemos indicar.

- Velocidad para perfil inicial (mm/min): será la velocidad con la que el indentador se desplaza sobre la superficie para realizar el reconocimiento inicial. En este caso la ajustamos a 5mm/min.
- Fuerza “scratch” (N): En este caso y debido al tipo de ensayo, (de rayado múltiple), esta fuerza será una variable de estudio y debemos modificarla en cada ensayo. En nuestro caso estudiamos el comportamiento bajo una fuerza constante de 5 N.
- Velocidad de penetración (N/min): será la velocidad según el eje vertical (eje Z en nuestro caso), con la que el indentador penetra en el material. Se debe ajustar a 50N/min, que es la máxima fuerza que permite el equipo.
- Longitud de rayado (mm): se refiere a la longitud de las rayas que se van a realizar en la superficie del material. Ésta debe coincidir con el parámetro definido anteriormente “desplazamiento para perfil previo”, a fin de que la superficie examinada inicialmente corresponda con la superficie rayada. Debemos por tanto ajustarla a 5mm.
- Velocidad de desplazamiento (mm/min): como su propio nombre indica es la velocidad con la que el indentador va a realizar el rayado sobre el material. No debe ser demasiado elevada para evitar posibles fallos del sistema. Se ajusta, en nuestro caso a 5mm/min.
- Tiempo de recuperación (s): es el tiempo que transcurre desde que el indentador se retira de la superficie de la probeta, una vez realizada la raya, hasta que ejecuta la pasada de reconocimiento posterior a cada rayado. Se hace así para dejar que el material recupere elásticamente después del rayado y obtener datos fiables de profundidad y recuperación. Se ajustará a 30 segundos.
- Precarga residual (N): es la carga con la que se hacen las pasadas de reconocimiento, como en el caso de precarga de palpación, el valor óptimo es de 0,1N.
- Desplazamiento perfil residual (mm): es la distancia que debe recorrer el indentador para reconocer la superficie rayada. Debe coincidir con la longitud de ésta, es decir 5mm.
- Velocidad perfil residual (mm/min): velocidad con la que se hará el reconocimiento después de la pasada con la carga de rayado. La ajustaremos a 5mm/min.
- Repeticiones de rayado: es el número de veces que el indentador debe pasar sobre la muestra para obtener un daño permanente. Se harán un total de 15 repeticiones.

Una vez hecho esto, se graban los parámetros asegurándonos antes de comenzar el ensayo que se han almacenado y que son correctos.

Comienza el ensayo y la máquina realiza la pasada inicial de reconocimiento y posteriormente cada una de las correspondientes pasadas de rayado con la carga que hayamos establecido previamente. Una vez terminado el ensayo, se realiza el último reconocimiento de la superficie del material y el módulo de adquisición de datos graba todos los valores registrados en cada una de las pasadas.

Debido a la gran cantidad de información almacenada, se procede al volcado de dichos datos a una plantilla creada en "Excel" por el equipo de investigación del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, de modo que toda la información se clasifica y se ordena para la obtención de los datos que realmente emplearemos para la caracterización y comparación de los materiales estudiados.

La información que obtendremos finalmente de cada ensayo será:

- Profundidad de penetración ("Pd").
- Profundidad residual ("Rh").
- % de recuperación (% R).
- Coeficiente de fricción ("μ").

### **3.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido**

#### **Fundamento de la técnica**

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductora la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica.

### **Método utilizado en la experimentación**

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.3.2 para realizar la caracterización microscópica de las superficies de rayado tanto de las probetas de PMMA puro como de las nuevas dispersiones de PMMA+1%NT.

Las muestras se recubrieron con una delgada capa de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

### **3.3.3.3. Microperfilometría**

#### **Fundamento de la técnica**

Se trata de un instrumento de medición de la topografía superficial. Esto significa que el indicador mide la altitud de tan sólo un punto en un momento, y la probeta en estudio se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar la zona de medición completa.

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica focal con un único punto del sensor. También puede ser equipado con un indicador de láser de triangulación. Incluso permite ser equipado con un indicador de diamante inductivo.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf (Perfilómetro de no contacto), como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

#### **Método utilizado en la experimentación**

En el presente estudio se utilizó el microperfilómetro descrito en el apartado 3.2.3.3 para obtener las topografías de las huellas de rayado, poder analizar y validar los valores de profundidad residual obtenidos en el microrrayador y unificar las huellas de rayado obtenidas en ambos materiales sobre un mismo plano.



## **IV. Discusión de resultados**

---

## 4. Discusión de resultados

En este apartado se presenta la caracterización de las muestras (puras y modificadas) y se analiza el efecto del aditivo sobre sus propiedades térmicas y valores de dureza. Por último, se discuten las propiedades tribológicas de los materiales estudiados.

### 4.1. Propiedades térmicas

Se estudió la influencia de los NT en las propiedades térmicas del PMMA, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

En la tabla 4.1 se muestran los valores de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperaturas de degradación ( $T_d$ ) (pérdida de un 50% de peso) del polímero puro y modificado con NT, obtenidos mediante moldeo por compresión (discos).

Tabla 4.1. Propiedades térmicas de los materiales estudiados

Material	Moldeo por compresión	
	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)
PMMA	103,0	373,9
PMMA+1%NT	104,7	369,0

De los resultados obtenidos, se puede comprobar como la presencia de los NT incrementa ligeramente el valor de  $T_g$ , lo que podría indicar que se produce una reducción en la movilidad de las cadenas del PMMA.

En cuanto a las temperaturas de descomposición (calculadas como aquellas a las que se produce la mitad de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado), se puede comprobar cómo la presencia de los NT disminuye ligeramente la  $T_d$ .

Esta escasa influencia de los NT sobre las propiedades térmicas del PMMA puede deberse al hecho de que los NT no estén funcionalizados, ya que, en presencia de un compatibilizador, la adición de un 1% en peso de NT dispersos uniformemente en la matriz incrementa la  $T_g$  de PMMA en 40° C [32].

### 4.2. Dureza

Como se puede observar en los valores de dureza que se muestran en la tabla 4.1, el valor obtenido para el nanocomposite con el 1% en peso de NT es ligeramente superior al del polímero puro, aunque esta la diferencia es poco significativa, ya que prácticamente entra dentro del error experimental.



Tabla 4.1. Resultados de dureza obtenidos en las muestras estudiadas.

Material	Dureza (Shore D)
PMMA	88,88 (0,18)
PMMA+1%NT	91,12 (0,26)

### 4.3. Resistencia al rayado de las nuevas dispersiones de NT en PMMA

En este apartado se describen los resultados de los ensayos de rayado realizados en muestras de PMMA puro y de nuevas dispersiones con 1% en peso de nanotubos de carbono puros (NT) en PMMA (PMMA+1%NT) en las condiciones descritas en el apartado 3.3.3.1. En dichos ensayos se determinan cuatro parámetros: profundidad de penetración (Pd), profundidad residual (Rh), porcentaje de recuperación (%R) del polímero y coeficiente de fricción.

A continuación se llevará a cabo un análisis pormenorizado de los datos experimentales obtenidos en el transcurso de los ensayos realizados para los materiales ensayados. Además, para corroborar las apreciaciones que se desprenden del análisis de los datos expresados en forma de gráficas, disponemos de otras herramientas muy útiles que nos permitirán tanto un análisis cualitativo como cuantitativo de los resultados. Estas herramientas a las que nos referimos son:

- Microscopio electrónico de barrido (SEM); y
- Microperfilómetro óptico.

#### 4.3.1. Estudio de la influencia del aditivo (NT) sobre la resistencia al rayado del PMMA

En la figura 4.1 se muestra la profundidad de penetración en función del número de rayados para los materiales estudiados. Como se puede comprobar el nanocomposite presenta valores inferiores a los de la muestra pura (figura 4.1), lo que podría atribuirse al valor de dureza que es ligeramente superior al del polímero puro.

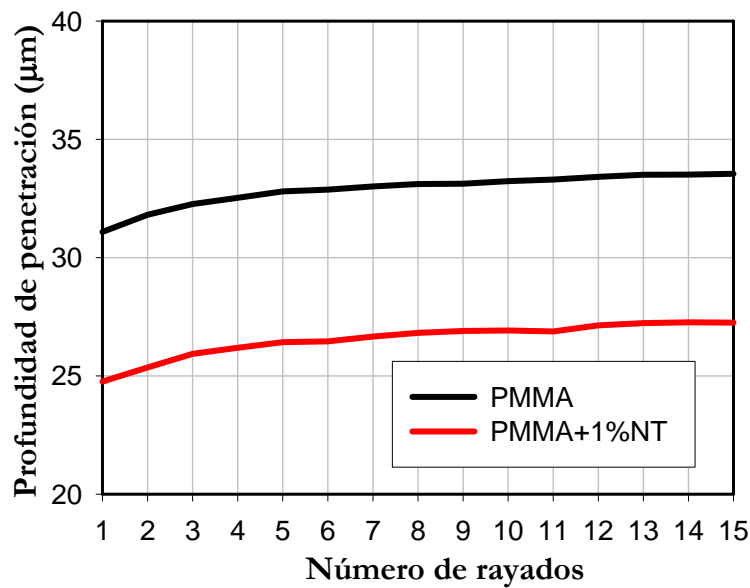


Figura 4.1. Profundidad de penetración en función del número de rayados en PMMA puro y PMMA+1% NT

En la figura 4.2, donde se representa la profundidad residual en función del número de rayados para ambos materiales se ve como aunque prácticamente coinciden los valores obtenidos en los dos materiales hasta el noveno rayado, a partir de este y hasta el final del ensayo los valores obtenidos para el PMMA puro son ligeramente superiores a los de la dispersión que contiene los nanotubos de carbono.

Tras los 15 rayados el material que presenta un menor daño final permanente es el nanocomposite PMMA+1%NT, aunque la reducción de la profundidad residual con respecto al PMMA puro apenas es del 4,25 %, por lo que se podría decir que la adición de NT al PMMA provoca que el material se desgaste menos.

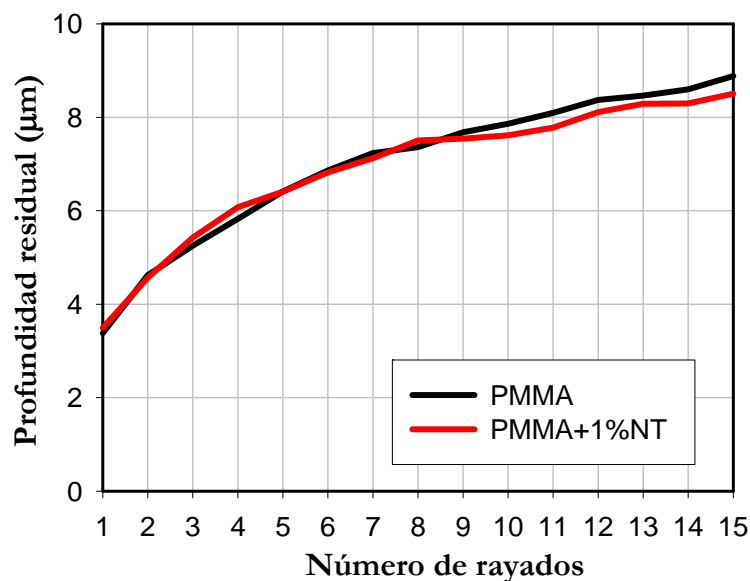


Figura 4.2. Profundidad residual en función del número de rayados en PMMA puro y PMMA+1% NT

Si ahora mostramos el porcentaje de recuperación en función del número de rayados para los distintos materiales, vemos que el que más recupera es el PMMA puro (figura 4.3).

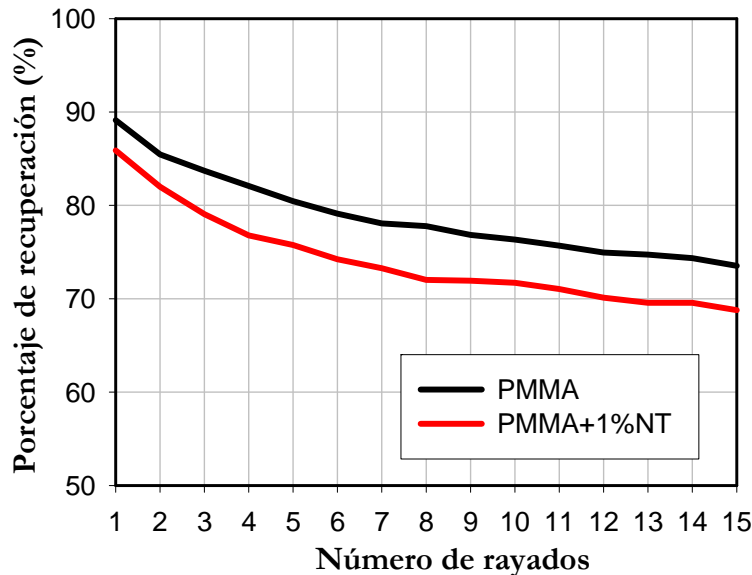


Figura 4.3. Porcentaje de recuperación en función del número de rayados en PMMA puro y PMMA+1% NT

Con respecto a los valores de la fricción en función del número de rayados para ambos materiales (figura 4.4), se puede comprobar como mientras en el PMMA puro los valores de fricción van aumentando de manera lineal con los sucesivos rayados, en el caso del material modificado con los nanotubos, tras los dos primeros rayados, los valores de fricción se mantienen prácticamente constantes hasta el final del mismo.

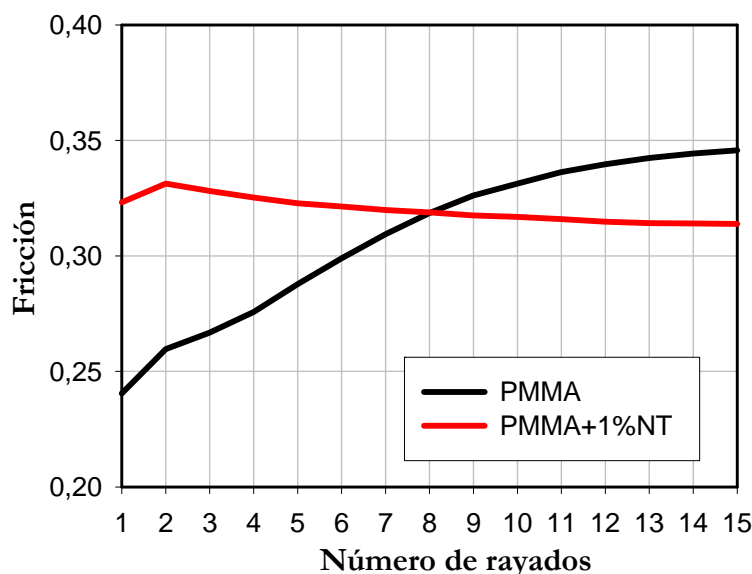
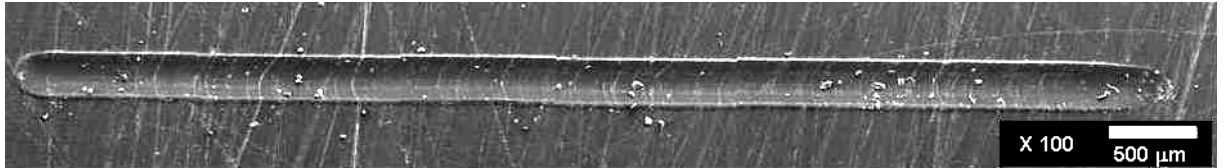


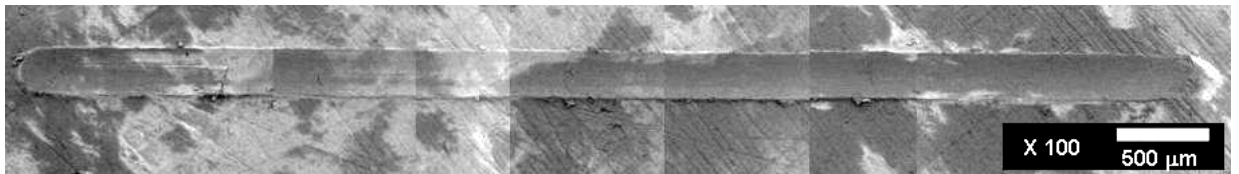
Figura 4.4. Coeficiente de fricción en función del número de rayados en PMMA puro y PMMA+1% NT

Finalizados los ensayos, esto es, tras los 15 rayados, el que presenta mayor coeficiente de fricción es el PMMA puro. El PMMA puro modificado con un 1% en peso de NT reduce la fricción del PMMA puro en aproximadamente un 9 %, por lo que parece que si mejora el comportamiento del material.

Como se puede comprobar en las micrografías SEM (Figuras 4.5 y 4.6) correspondientes a las huellas obtenidas tras los ensayos realizados, la adición de nanotubos reduce el daño superficial.

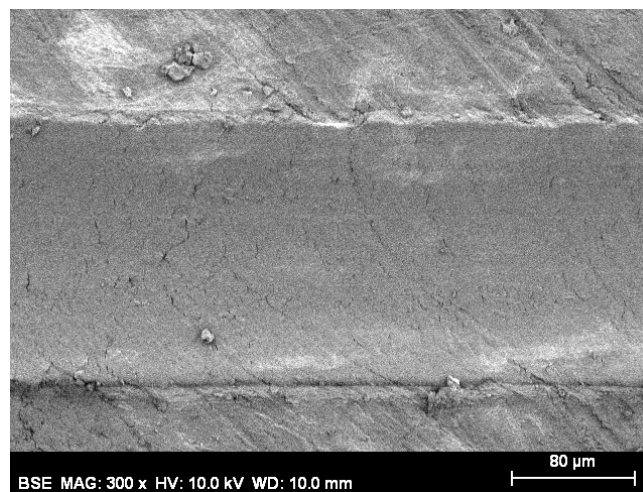


*Figura 4.5. Micrografía SEM de la huella después de 15 rayados en ensayos realizados sobre discos comprimidos de PMMA.*



*Figura 4.6. Micrografía SEM de la huella después de 15 rayados en ensayos realizados sobre discos comprimidos de PMMA+1%NT.*

En la muestra correspondiente al nanocomposite (Figura 4.7) en donde apenas se observa arranque de material producido por el desplazamiento del indentador en contraste con la muestra correspondiente a PMMA puro (Figura 4.8), se produce una reducción de la rugosidad en el interior del surco, lo que conlleva el consiguiente descenso de la fricción.



*Figura 4.7. Micrografía SEM de la huella después de 15 rayados en PMMA+1%NT.*

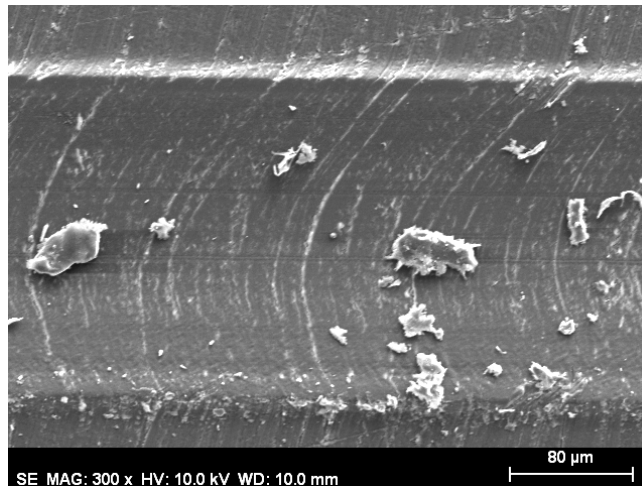


Figura 4.8. Micrografía SEM de la huella después de 15 rayados en PMMA.

Sin embargo, si se examina la topografía superficial de las huellas de rayado (figura 4.9) y de los perfiles medios (figura 4.10) obtenidos por microperfilometría, apenas se observan diferencias en los materiales estudiados.

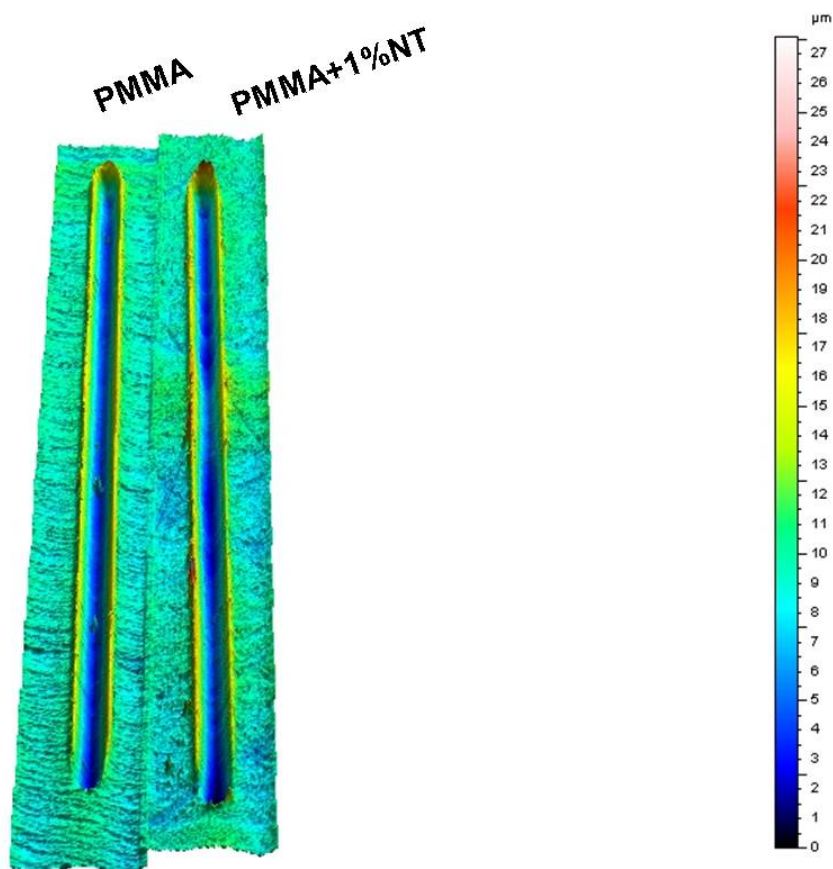


Figura 4.9. Vista 3D de las huellas después de 15 rayados obtenidas por microperfilometría.

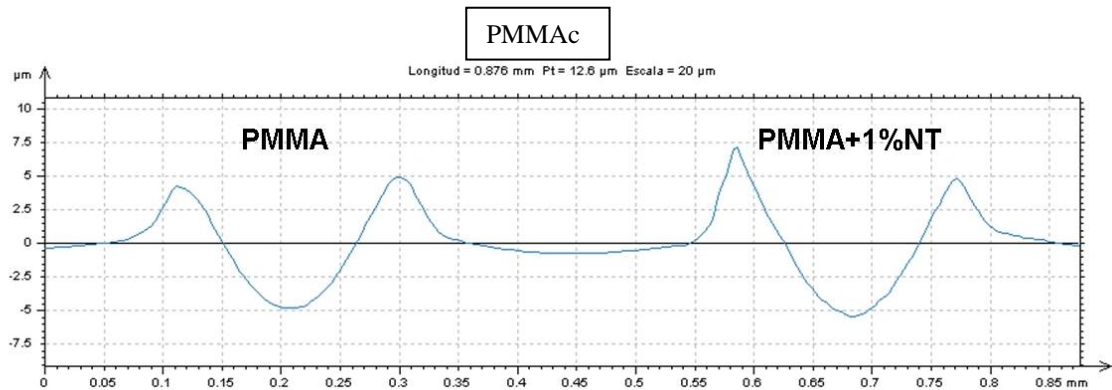


Figura 4.10. Perfiles medios de las huellas después de 15 rayados obtenidas por microperfilometría.

Estos resultados concuerdan con los previamente obtenidos por el Grupo de Investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT (Figuras 4.11, 4.12 y 4.13) , aunque la discrepancia encontrada en los valores de Pd, Rh y % R, podría atribuirse a la calidad del PMMA utilizado con anterioridad (Bulher)

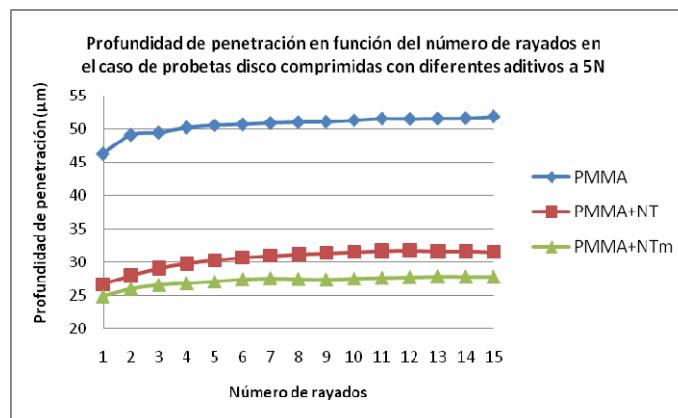


Figura 4.11. Profundidad de penetración en función del número de rayados en probetas disco comprimidas para el caso de PMMA puro, PMMA+ NT y PMMA+ NTm (5N).

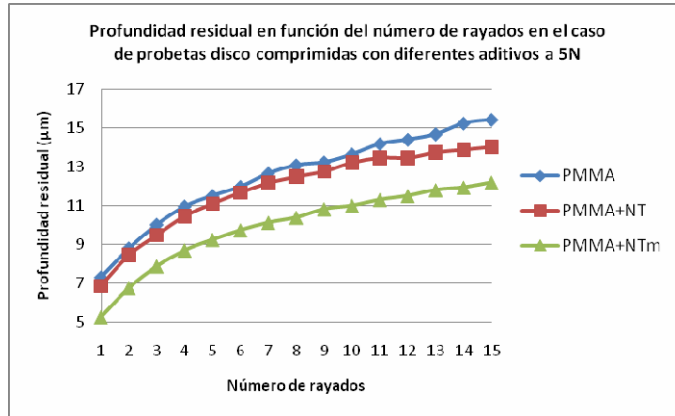


Figura 4.12. Profundidad residual en función del número de rayados en probetas disco comprimidas para el caso de PMMA puro, PMMA+ NT y PMMA+ NTm (5N).

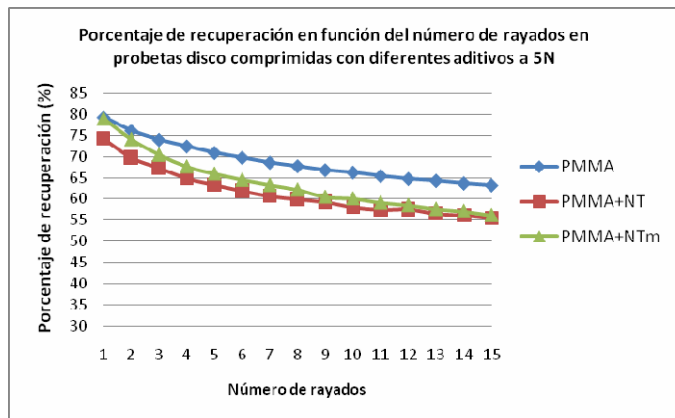


Figura 4.13. Porcentaje de recuperación en función del número de rayados en probetas disco comprimidas para el caso de PMMA puro, PMMA+NT y PMMA+NTm (5N).

## **V. Conclusiones**

---



## 5. Conclusiones

1. Se ha obtenido y caracterizado un nuevo nanocomposite de matriz PMMA por dispersión de un 1% en peso de nanotubos de carbono de pared simple.
2. Se ha estudiado el comportamiento tribológico del nuevo material frente a desgaste abrasivo evaluando la resistencia a la abrasión por múltiples rayados y comparándolo con los valores obtenidos para el polimetilmetacrilato puro.

En todos los casos se han determinado los siguientes parámetros:

- Profundidad de penetración del indentador bajo carga.
  - Profundidad residual tras la recuperación viscoelástica del polímero.
  - Porcentaje de recuperación viscoelástica.
  - Coeficiente de fricción.
3. Se ha determinado la influencia que, sobre la resistencia al rayado de este polímero, muestra la presencia del aditivo.
  4. El menor daño permanente y el coeficiente de fricción más bajo tras 15 rayados a 5 N, se obtiene para los discos preparados mediante moldeo por compresión, con un 1% en peso de nanotubos puros.



## **VI. Bibliografía**

---

## 6. Bibliografía

- [1] J. Brydson, "*Plastics materials* ", Butterworth Heinemann (2000).
- [2] *Engineered materials handbook*, Vol II: Engineering plastics, ASM International (1998).
- [3] H. Belofsky, *Plastics: Product Design and Process Engineering*, Hanser Publishers (1995).
- [4] T. A. Osswald, *Materials Science of Polymers for Engineers*, Hanser Publishers (2003).
- [5] G. Pritchard, *Plastics Additives: An A-Z Reference*, Chapman & Hall (1998).
- [6] J. Brydson, *Plastic materials. Acrylic plastics*. (1999), 398-423.
- [7] A. H. Tullo, "Plastic Additives, Steady Evolution," *Chemical & Engineering News*, 78, (2000) 21.
- [8] H. Unal, A. Mimaroglu, U. Kadioglu, and H. Ekiz, "Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions," *Materials & Design*, 25 (2004) 239-245.
- [9] M. D. Bermúdez, F. J. Carrión-Vilches, I. Martínez-Mateo, and G. Martínez-Nicolás, "Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives," *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 2426-2432.
- [10] M. D. Bermúdez, W. Brostow, F. J. Carrión-Vilches, J. J. Cervantes, and D. Pietkiewicz, "Friction and multiple scratch behavior of polymer plus monomer liquid crystal systems," *Polymer*, 46 (2005) 347-362.
- [11] M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. Sanes, and G. Martínez-Nicolás, "Room-temperature ionic liquids as new lubricant additives of polymers and polymer nanocomposites," *in: Proceedings of the 12th International Plastics Additives and Modifiers Conference (Addcom World 2006)*, Paper 18, Smithers Rapra Ltd., Cologne (Germany) 2006.
- [12] M. D. Bermúdez, A. E. Jimenez, J. Sanes, and F. J. Carrión, "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids," *Molecules*, 14 (2009) 2888-2908.
- [13] M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, and J. J. Cervantes, "Procedimientos de fabricación, preparación y composición de nuevas dispersiones polímero-cristal líquido con propiedades mejoradas," Patent 200402202 (7), 2007.
- [14] F. J. Carrión, J. Sanes, and M. D. Bermúdez, "Effect of ionic liquid on the structure and tribological properties of polycarbonate-zinc oxide nanodispersion," *Materials Letters*, 61 (2007) 4531-4535.

- [15] J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, and G. Martínez-Nicolás, "Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions," *Tribology Letters*, 21 (2006) 121-133.
- [16] J. Sanes, F. J. Carrión, A. E. Jimenez, and M. D. Bermúdez, "Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant," *Wear*, 263 (2007) 658-662.
- [17] J. Sanes, F. J. Carrión-Vilches, and M. D. Bermúdez, "New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts," *E-Polymers*, 2007.
- [18] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [19] A. Nedle and c. Poosri, "Carbon Nanotubes," *International School of Engineering Chulalongkorn University*, Bangkok 2008.
- [20] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 357-401.
- [21] P. R. Bandaru, "Electrical properties and applications of carbon nanotube structures," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 1239-1267.
- [22] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto, and M. Prato, "Carbon nanotubes in electron donor-acceptor nanocomposites," *Accounts of Chemical Research*, 38 (2005) 871-878.
- [23] V. Sgobba, G. Rahman, C. Ehli, and DM. Guldi, "Covalent and non-covalent approaches towards multifunctional carbon nanotube materials," (2006) 329-379.
- [24] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, "Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting A Polymer Resin-Nanotube Composite," *Science*, 265, (1994) 1212-1214.
- [25] C. M. Homenick, G. Lawson, and A. Adronov, "Polymer grafting of carbon nanotubes using living free-radical polymerization," *Polymer Reviews*, 47 (2007) 265-290.
- [26] P. Liu, "Modifications of carbon nanotubes with polymers," *European Polymer Journal*, 41 (2005) 2693-2703.
- [27] C. C. Wang, Z. X. Guo, S. K. Fu, W. Wu, and D. B. Zhu, "Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures," *Progress in Polymer Science*, 29 (2004) 1079-1141.
- [28] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, "Chemistry of carbon nanotubes," *Chemical Reviews*, 106 (2006) 1105-1136.

- [29] R. Blake, J. N. Coleman, M. T. Byrne, J. E. McCarthy, T. S. Perova, W. J. Blau, A. Fonseca, J. B. Nagy, and Y. K. Gun'ko, "Reinforcement of poly(vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes," *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 4206-4213.
- [30] L. Xie, F. Xu, F. Qiu, H. B. Lu, and Y. L. Yang, "Single-walled carbon nanotubes functionalized with high bonding density of polymer layers and enhanced mechanical properties of composites," *Macromolecules*, 40 (2007) 3296-3305.
- [31] K. W. Putz, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, and P. F. Green, "Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 42 (2004) 2286-2293.
- [32] C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, F. T. Fisher, R. Ruoff, and V. M. Castano, "Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization," *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 4470-4475.
- [33] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites," *Carbon*, 47 (2009) 2-22.
- [34] W. Bauhofer and J. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," 69 (2009) 1486-1498.
- [35] N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, and C. E. Koning, "Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites," *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 1089-1099.
- [36] H. M. Kim, K. Kim, S. J. Lee, J. Joo, H. S. Yoon, S. J. Cho, S. C. Lyu, and C. J. Lee, "Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding," *Current Applied Physics*, 4 (2004) 577-580.
- [37] H. Unal and A. Mimaroglu, "Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics," *Materials & Design*, 24 (2003) 183-187.
- [38] W. Brostow, M. Laurent, P. Jaklewicz, and P. Olszynski, "Tribología con énfasis en polímeros: fricción, resistencia al rayado y al desgaste," *The Journal of Materials Education*, 2003.
- [39] N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, and A. V. Kovalev, "Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer," *Tribology International*, 38 (2005) 910-921.
- [40] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, "Wear of polymers," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology*, 216 (2002) 401-413.
- [41] B. J. Briscoe, "Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology," *Tribology International*, 31 (1998) 121-126.

- [42] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, "Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces - a review," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34 (2003) 989-1002.
- [43] W. Brostow, W. Chonkaew, L. Rapoport, Y. Soifer, A. Verdyan, and Y. Soifer, "Grooves in scratch testing," *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 2483-2487.
- [44] S. K. Sinha and D. B. J. Lim, "Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces," *Wear*, 260 (2006) 751-765.
- [45] "*Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coating and Plastics using an instrumented scratch machine*," ASTM, 2005.
- [46] D. L. Burris, B. Boesl, G. R. Bourne, and W. G. Sawyer, "Polymeric nanocomposites for tribological applications," *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (2007) 387-402.
- [47] A. Dasari, Z. Z. Yu, and Y. W. Mai, "Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites," *Materials Science & Engineering R-Reports*, 63 (2009) 31-80.