



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Mejora del polietileno de prótesis articulares mediante la incorporación de grafeno en volumen y en superficie. Caracterización mecánica, físico-química y tribológica

Enhancement of the polyethylene used in bearing prostheses by means of volume and surface graphene introduction. Mechanical, physical-chemical and tribological characterization

Autor/es

Andrei Ming-Xiao Chih

Director/es

José Antonio Puértolas Rafales

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2016



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. \_\_\_\_\_,

con nº de DNI \_\_\_\_\_ en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
\_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, \_\_\_\_\_

Fdo: \_\_\_\_\_

## Agradecimientos

Al profesor José Antonio Puértolas Rafales, director de este Trabajo Fin de Máster, deseo expresarle mi agradecimiento por darme la oportunidad de poder trabajar en el grupo de biomateriales que dirige, durante estos últimos 6 meses y desarrollar este proyecto que me ha aportado, a nivel académico, muchas cosas positivas, sobre todo el poder trabajar en el campo de la investigación. También quiero agradecerle por su dedicación, interés, apoyo y consejos durante todo este tiempo.

Al Dr. Alejandro Ansón Casaos, del Instituto de Carboquímica CSIC por su implicación y apoyo constante durante la realización de este trabajo.

A todo el personal de los Servicios de Apoyo a la Investigación que han intervenido en la realización de este trabajo, con mención especial a Rafael, del Servicio de Mecánica de Precisión, a todos los miembros del Servicio de Microscopía Electrónica, y a Javier, del Servicio de Caracterización de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón de la Universidad de Zaragoza.

# **Mejora del polietileno de prótesis articulares mediante la incorporación de grafeno en volumen y en superficie. Caracterización mecánica, físico-química y tribológica**

## **Resumen**

La artroplastia es un procedimiento quirúrgico que consiste en realizar un cambio total o parcial de las superficies articulares dañadas o que presentan dolor agudo e incapacitante, cuyo objetivo pretende disminuir el dolor y mejorar la movilidad articular de los pacientes. El PEUAPM se ha consolidado como el material estándar de uso en la mayoría de los pares de fricción de las prótesis articulares. Sin embargo, la degradación oxidativa que sufre el PEUAPM disminuye sus propiedades mecánicas, especialmente la resistencia al desgaste, llevando al fallo del material. Por lo tanto, el aumento de las partículas de desgaste induce a la osteólisis y consecuentemente, al aflojamiento aséptico de los implantes articulares. En los últimos años, el descubrimiento del grafeno ha generado un gran interés en su uso como sustancia para reforzar polímeros, debido a sus propiedades mecánicas y tribológicas excelentes. En este trabajo se propone el uso de un recubrimiento de material compuesto grafeno/PEUAPM para mejorar las propiedades del PEUAPM empleado en aplicaciones ortopédicas. Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos de este trabajo, se ha realizado una serie de ensayos y pruebas que se dividen en ensayos mecánicos (nanoindentación), físico-químicos (Espectroscopia FTIR y Raman, medida de la conductividad eléctrica), estructurales (Espectroscopia FTIR y Raman, microscopía electrónica de barrido –SEM, microscopía confocal) y tribológicos.

Todo ello ha permitido obtener un recubrimiento de un material compuesto grafeno/PEUAPM sobre PEUAPM mediante dos alternativas de introducción de este refuerzo en la superficie y se ha evaluado el comportamiento de dos tipos de materiales de refuerzo. Con respecto a los resultados obtenidos, se observa una mejora en las propiedades mecánicas de los materiales GUR 1050 +1% GR y GUR 1050 +1% GR T240. Los materiales compuestos GUR 1050+ 0,5% GR y GUR 1050+ 1% GR presentan una ligera mejora en el coeficiente de fricción con respecto a los otros materiales obtenidos en este trabajo, mientras que el grafeno 1-2 layers tiene un comportamiento tribológico peor que los nanoplatelets de grafeno cuando se usan como refuerzos. El proceso de pintado por pistola no consigue una buena adhesión entre el material de refuerzo y el sustrato de PEUAPM.

## Índice

1	Introducción .....	1
1.1	Generalidades sobre las prótesis articulares.....	1
1.2	Materiales compuestos grafeno/PEUAPM.....	4
1.3	Motivación.....	5
1.4	Alcance del trabajo.....	7
2	Selección y procesado de materiales.....	8
2.1	Materiales y procesos de conformado.....	8
2.2	PEUAPM .....	9
2.2.1	Generalidades del PEUAPM.....	9
2.2.2	Material utilizado.....	10
2.3	Grafeno.....	10
2.3.1	Generalidades del grafeno .....	10
2.3.2	Materiales utilizados .....	11
2.4	Recubrimiento de material compuesto y pintura.....	12
2.4.1	Mezclado físico de los materiales.....	13
2.4.2	Proceso de consolidación de los materiales compuestos.....	13
2.5	Proceso y equipo de termoconformado por moldeo a presión.....	15
2.6	Mecanizado de los discos .....	17
3	Ensayos y técnicas experimentales.....	19
3.1	Introducción .....	19
3.2	Nanoindentación.....	19
3.3	Estudio tribológico de fricción .....	20
3.4	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman.....	22
3.5	Caracterización estructural y morfológica de los recubrimientos .....	23
3.6	Conductividad eléctrica .....	23
4	Resultados y discusión.....	24
4.1	Caracterización estructural y morfológica del recubrimiento.....	24
4.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman.....	27

4.2.1	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) ...	27
4.2.2	Espectroscopia Raman .....	29
4.3	Nanoindentación.....	33
4.4	Estudio tribológico de fricción .....	35
4.5	Medida de la conductividad eléctrica.....	39
5	Conclusiones y líneas de futuro .....	41
5.1	Conclusiones generales.....	41
5.2	Líneas de futuro.....	41
6	Referencias .....	43

## Lista de figuras

**Figura 1:** Componentes de PEUAPM en una prótesis total de cadera (izquierda) y de rodilla (derecha)

**Figura 2:** *Número de artroplastias de cadera (izquierda) y de rodilla (derecha) en el año 2013 [OECD Health Statistics 2015, <http://dx.doi.org/10.1787/health-data-en.>]*

**Figura 3:** Estimación del número de artroplastias primarias de rodilla (TKA) y de cadera (THA) en EEUU desde 2005 hasta 2030

Figura 4: Características morfológicas del PEUAPM

**Figura 5:** Representación gráfica de una estructura 2D de una capa grafeno (izquierda) y una estructura 3D de varias capas de grafeno, como el grafito

**Figura 6:** Molde con el material PEUAPM (izquierda) y capa de grafeno/PEUAPM (derecha) sobre el material anterior

**Figura 7:** Equipo utilizado para el proceso de termoconformado por moldeo a presión. Prensa oleohidráulica (izquierda), platos calentables (centro) y controlador PID de temperatura (derecha)

**Figura 8:** Molde utilizado en la obtención de los discos “maestros” de Ø 90 mm y espesor 4 mm

**Figura 9:** Esquema del proceso de conformado a 175°C

**Figura 10:** Esquema del proceso de conformado a 240°C

**Figura 11:** Curva característica de carga-desplazamiento en un experimento de nanoindentación

**Figura 12:** Representación gráfica de la fuerza de fricción y normal existente entre dos superficies en contacto

**Figura 13:** Representación esquemática del ensayo tribológico (izquierda) y el tribómetro utilizado en este trabajo (derecha)

**Figura 14:** Micrografías SEM GUR 1050+ 1%GR (X25,X100,X500,X500)(de izquierda a derecha)

**Figura 15:** Micrografías SEM GUR 1050+ 1%GR T240 (X25,X100,X500,X500)(de izquierda a derecha)

**Figura 16:** Micrografías SEM GUR1050+50mg GR (X25, X1500, X1500, X3000) (de izquierda a derecha)

**Figura 17:** Representación del perfil superficial de los recubrimientos

**Figura 18:** Espectro FTIR para el GUR 1050+ 1%GR en la cara inferior (cara 1) y en la cara superior (cara 2) de los discos analizados

**Figura 19:** Espectro FTIR normalizado para los materiales con distinto porcentaje de refuerzo en peso de grafeno sobre la capa del recubrimiento (cara 2)

**Figura 20:** Espectro Raman de los nanoplateles de grafeno (GR)

- Figura 21:** Espectro Raman del grafeno 1-2 layers
- Figura 22:** Espectro Raman de la resina GUR 1050
- Figura 23:** Espectro Raman para el material GUR 1050+0,1%GR
- Figura 24:** Espectro Raman para el material GUR 1050+0,3%GR
- Figura 25:** Espectro Raman para el material GUR 1050+0,5%GR
- Figura 26:** Espectro Raman para el material GUR 1050+1%GR
- Figura 27:** Espectro Raman para el material GUR 1050+1%GR T240
- Figura 28:** Espectro Raman para el material GUR 1050+1% 1-2 layers
- Figura 29:** Espectro Raman para el material GUR 1050+50 mg GR
- Figura 30:** Nanoindentación. Representación del módulo elástico frente a la distancia de penetración
- Figura 31:** Nanoindentación. Representación de la dureza frente a la distancia de penetración
- Figura 32:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en el material de control (GUR 1050+0%GR)
- Figura 33:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en los materiales con distinto porcentaje de refuerzo en peso de grafeno
- Figura 34:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en los materiales GUR 1050+1%GR 1-2 layers y GUR 1050+1%GR T240
- Figura 35:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en el material GUR 1050+50mg GR



## Lista de tablas

**Tabla 1:** Materiales habituales de refuerzo y sus efectos en las propiedades y/o mejora del desgaste del PEUAPM

**Tabla 2:** Propiedades físicas y mecánicas de las resinas GUR 1050 en función del proceso de consolidación usado [21].

**Tabla 3:** Coeficiente de fricción para distintos pares de materiales [ ]

**Tabla 4:** Propiedades mecánicas de los distintos materiales obtenidas mediante el ensayo de nanoindentación

**Tabla 5:** Coeficiente de fricción obtenido para  $r=4$  mm

**Tabla 6:** Coeficiente de fricción obtenido para  $r=1,5$  mm

# 1 Introducción

## 1.1 Generalidades sobre las prótesis articulares

La artroplastia es un procedimiento quirúrgico que consiste en realizar un cambio total o parcial de las superficies articulares dañadas o que presentan dolor agudo e incapacitante, cuyo objetivo pretende disminuir el dolor y mejorar la movilidad articular de los pacientes. Existen varias causas que inducen a la necesidad de realizar una sustitución articular, de las cuales destacan las lesiones traumáticas, osteoartritis y artritis reumatoide. Las articulaciones que se reemplazan con mayor frecuencia son las caderas y las rodillas y con menor frecuencia los codos, hombros, tobillos y las articulaciones de los dedos.

La eficiencia y la frecuencia con la que se realiza este procedimiento hacen que sea considerado como uno de los mayores avances de la medicina. A la hora de diseñar una prótesis articular, se debe evaluar una serie de parámetros como los tipos de biomateriales empleados en el par de fricción, el diseño y la fijación de los elementos protésicos.

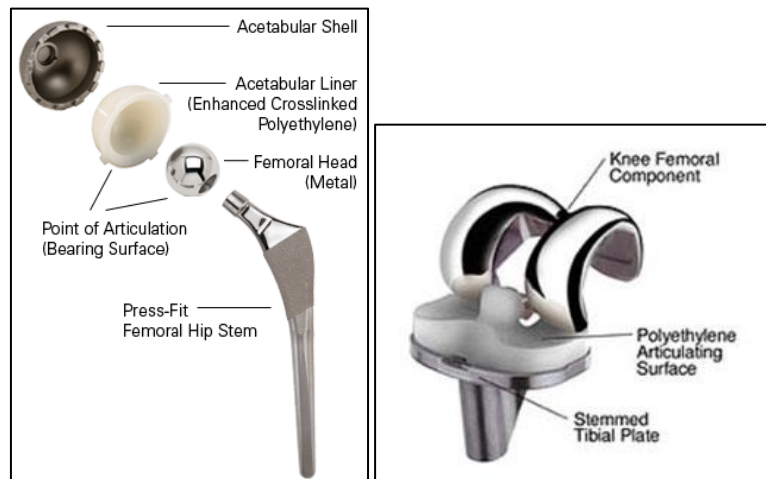
Los biomateriales más usados en las prótesis articulares son los siguientes:

- Metales: Ti, aleaciones Ti-Al-V, acero inoxidable 316 L, aleaciones Co-Cr-Mo
- Cerámicas: alúmina y zircona
- Polímeros: PEUAPM

En las articulaciones del cuerpo humano la fricción se produce entre las capas del cartílago hialino situadas en la epífisis de los huesos y lubricadas por el líquido sinovial. Estas capas de cartílago son muy elásticas y tienen un espesor diferente, de manera que proporcionan una distribución uniforme de las presiones en las superficies de contacto cuando están sometidas a cargas. Por lo tanto, la función del cartílago es de amortiguar las cargas dinámicas y regular la presión en la superficie de contacto articular. La matriz del cartílago está formada por moléculas de proteoglicanos: ácido hialurónico, glicoproteínas y proteínas “core” con acoplamiento de varias cadenas de polisacáridos. Dentro de la estructura de estos agregados moleculares se acumula líquido sinovial de una forma selectiva. Por lo antes expuesto, el cartílago es un tejido altamente hidratado, siendo el agua uno de los componentes principales de su estructura.

El mecanismo de amortiguación de las cargas se basa en la capacidad de deformación del cartílago, de forma reversible, gracias a la expulsión y reabsorción

de agua que se produce cuando se aplican y retiran las cargas, respectivamente. Otro componente de gran importancia en un sistema articular es el líquido sinovial, formado por agua, proteínas y ácido hialurónico. La característica tixotrópica (la viscosidad del fluido disminuye al aumentar la velocidad de cizalladura experimentado) de este fluido interviene en la formación de una capa protectora en la superficie cartilaginosa. Así pues, la obtención de superficies articulares similares a las articulaciones naturales es un reto muy difícil debido a la complejidad y a las características únicas de éstas últimas [16].



**Figura 1:** Componentes de PEUAPM en una prótesis total de cadera (izquierda) y de rodilla (derecha)

Si nos centramos en los materiales del par articular, la mayoría de las prótesis de cadera implantadas actualmente (70-80%) consisten de una cabeza femoral metálica articulada sobre una copa acetabular de PEUAPM [11]. Respecto a la utilización del PEUAPM en las prótesis de rodilla, en general, el material de la componente femoral es el que puede cambiar y siempre va articulado sobre el PEUAPM [3], [21]

El PEUAPM, se utiliza en las prótesis de cadera como elemento de interposición entre la cabeza femoral y el componente acetabular, mientras que en las prótesis de rodilla el elemento de interposición se sitúa entre la componente tibial y femoral, tal como se puede observar en la figura 1.

Estudios recientes indican la propensión del fallo protésico asociado al PEUAPM, cuyo deterioro y desgaste producen aflojamiento aséptico, una de las mayores causas por las cuales muy pocos implantes articulares superan los 20 años de vida útil provocado por la osteólisis inducida por las partículas de PEUAPM que se producen en su desgaste [8] [12].

El PEUAPM se ha consolidado como el material estándar de uso en la mayoría de los pares de fricción de las prótesis articulares. Es un material que tiene un coste bajo en comparación con las cerámicas, además de poseer una serie de propiedades adecuadas para su uso en componentes protésicos tales como alta capacidad de absorber energía, bajo coeficiente tanto de fricción como de desgaste y otras propiedades mecánicas favorables: tensión de rotura, resistencia al impacto y deformación por fluencia lenta o *creep*. Sin embargo, la degradación oxidativa que sufre el PEUAPM disminuye sus propiedades mecánicas, especialmente la resistencia al desgaste, llevando al fallo del material. Por lo tanto, el aumento de las partículas de desgaste induce a la osteólisis y consecuentemente, al aflojamiento aséptico de los implantes articulares [3].

Al tratarse de un material de bajo coste, fácil de implantar y varias décadas de experiencia clínica que avalan su buena respuesta a corto y medio plazo como elemento de las prótesis articulares, se ha intentado mejorar sus propiedades para aumentar su viabilidad de uso a largo plazo mediante las siguientes técnicas:

- Aumentar el porcentaje de cristalinidad mediante calentamiento a alta presión seguido por un enfriamiento del material. De esta forma se consigue mejorar la resistencia al desgaste y disminuir la fuerza de fricción [lubricantes [14].
- Aumentar la reticulación del polímero mediante irradiación gamma o por haz de electrones en atmósferas inertes. El objetivo es de aumentar la resistencia al desgaste, debido a la reticulación que genera la radiación. Sin embargo, esta produce radicales libres que intervienen en la degradación oxidativa del material, además de disminuir la tenacidad al impacto del material. Últimamente se ha extendido el uso del PEUAPM altamente reticulado y estabilizado con vitamina E, un antioxidante capaz de reducir los efectos negativos de los radicales libres presentes en el material irradiado, si bien esta incorporación del aditivo disminuye la densidad de reticulación y la resistencia al desgaste. Estas deficiencias se corrigen con procesos térmicos de recocido o refundido del material, no obstante, generan pérdida de propiedades mecánicas.[21]
- Obtener materiales compuestos cuyos componentes de refuerzo mejoren las propiedades mecánicas y tribológicas del PEUAPM virgen para ofrecer una posible alternativa al PEUAPM altamente reticulado que se usa actualmente en la industria ortopédica. El único material compuesto comercializado y usado en la clínica fue el Poly II®, pero se retiró rápidamente debido a que provocó algunos fallos a corto plazo en las prótesis articulares.

- Las últimas líneas de investigación se basan en la incorporación del grafeno o materiales de base grafeno como agentes reforzantes del PEUAPM para usos ortopédicos. En algunos trabajos de investigación se han descubierto mejoras de la resistencia al desgaste a medida que aumenta el porcentaje en peso del grafeno [20]. Estos materiales en general presentan una influencia negativa en algunas de las propiedades mecánicas, en particular en la tenacidad.

**Tabla 1:** Materiales habituales de refuerzo y sus efectos en las propiedades y/o mejora del desgaste del PEUAPM

Fillers	Percentage of Inclusion	Improved Properties	Reduction in Wear Rate
Carbon nanofibers (CNF)	0.5%–5%	Tensile strength	56%–58%
Carbon nanotube (CNTs)	0.1%–5%	Tensile strength Young's modulus Toughness	26%–86%
Graphene	0.1%–1.0%	Lubrication, tensile strength Yield strength Reducing friction coefficient	2.5–4.5 times (depending on load)
Hard particles	10%–20%	Bearing loading capacity	36%–60%

□

## 1.2 Materiales compuestos grafeno/PEUAPM

Un material compuesto está formado por una unión de dos o más componentes denominados matriz y refuerzo que permiten obtener un material con una combinación de propiedades que no se pueden conseguir de forma individual en los materiales originales. Los componentes del material compuesto no se disuelven entre sí ni se unen para formar una sola fase, sino que están separadas por una interfase muy bien definida. Normalmente el comportamiento y las propiedades de esta interfaz son los encargados de proporcionar las propiedades del material compuesto.

En este trabajo se propone el uso de un material compuesto para mejorar las propiedades del PEUAPM empleado en aplicaciones ortopédicas. Se ha demostrado que estos materiales son capaces de mejorar las características del PEUAPM mediante la incorporación de sustancias de refuerzo y pueden ser una alternativa prometedora al PEUAPM altamente reticulado usado actualmente en los implantes articulares.

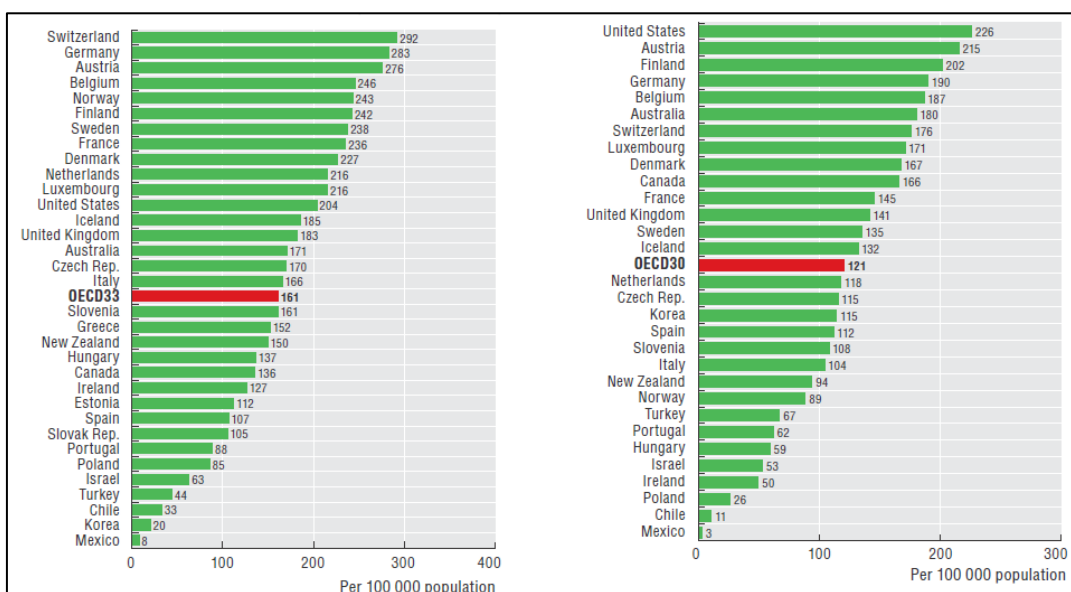
En los últimos años, el descubrimiento del grafeno ha generado un gran interés en su uso como sustancia para reforzar polímeros, debido a sus propiedades mecánicas excelentes y a su superficie específica muy alta, que podrían mejorar la transferencia de las cargas entre la matriz polimérica y el refuerzo.

Los materiales de base grafeno que se usan para reforzar el PEUAPM son el grafeno bicapa, nanoplateles de grafeno y oxido de grafeno [21].

### 1.3 Motivación

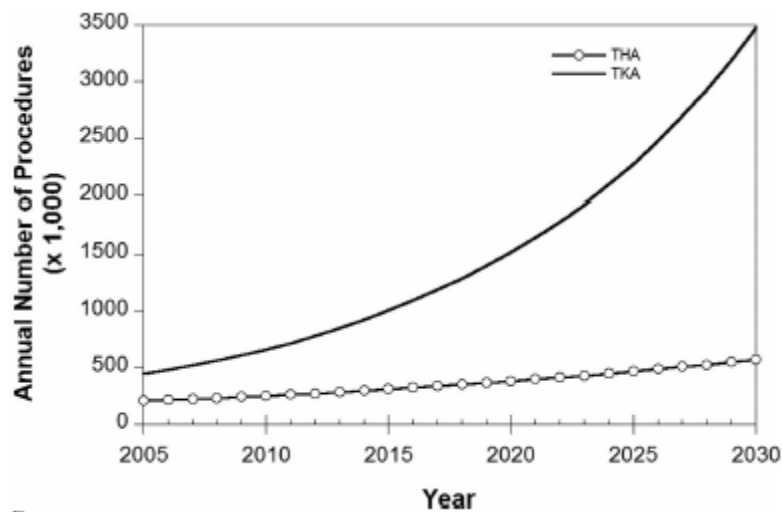
En los últimos años se ha notado un incremento considerable en los pacientes que necesitan una sustitución articular o artroplastia, debido, por una parte al incremento de la esperanza de vida de la población y por otra, al estilo de vida y hábitos actuales de las personas. Un aumento de este tipo de intervenciones quirúrgicas supone un incremento en los costes sanitarios. Esto se debe principalmente por el hecho de que una prótesis ortopédica implantada a una edad mayor (>65 años) puede llegar a desarrollar su función de forma adecuada durante toda la vida del paciente], mientras que en los pacientes jóvenes, al superar éstos en un determinado momento la vida útil de la prótesis ortopédica necesiten una prótesis de revisión [22], lo que supone gastos sanitarios adicionales y también riesgos asociados a la intervención quirúrgica. La necesidad de la artroplastia de revisión está respaldada por algunos estudios que sitúan el índice de fallo protésico en pacientes menores de 40 años entre el 21-28% [5]

Además, en los tiempos actuales, cada vez más se observa una prevalencia de sobrepeso en los jóvenes y por norma general, estas personas tienden a realizar actividades deportivas agresivas. Si se tiene en cuenta que solo por el hecho de caminar las cargas soportadas por las articulaciones aumentan de 2-3 veces el valor en reposo, es obvio que se produzca un incremento prematuro del desgaste articular.



**Figura 2:** Número de artroplastias de cadera (izquierda) y de rodilla (derecha) en el año 2013 [OECD Health Statistics 2015, <http://dx.doi.org/10.1787/health-data-en.>]

Algunos estudios proporcionan una cuantificación de la demanda de prótesis articulares de cadera y rodilla, tanto primarias como de revisión, en EEUU, para el periodo 2005-2030, según se observa en la figura 3. Este aumento masivo, en caso de cumplirse, debería verse complementado por un aumento de los recursos económicos dedicados a la sanidad, eficiencia operatoria y mejora de la vida útil de los implantes protésicos.



**Figura 3:** Estimación del número de artroplastias primarias de rodilla (TKA) y de cadera (THA) en EEUU desde 2005 hasta 2030 [Kurtz et al.]

Una vez expuesto este problema, queda por determinar el camino a seguir para proporcionar una solución adecuada. Desde el punto de vista de la tecnología y las técnicas quirúrgicas empleadas en la artroplastia, éstas están ya muy bien definidas y consolidadas, en gran parte gracias a las estadísticas favorables y a la efectividad obtenidas en la clínica. Por lo tanto, las mejoras de las prótesis articulares está en manos de las innovaciones en el campo de la ingeniería de materiales y en diseño. Es por eso que se trabaja de forma continua en la investigación de nuevos biomateriales con propiedades mecánicas, estabilidad química, biológicas y tribológicas mejoradas que aumenten considerablemente la vida útil de las prótesis articulares.

## 1.4 Alcance del trabajo

El objetivo del presente trabajo es la evaluación de un material de PEUAPM recubierto por un material compuesto de matriz PEUAPM reforzado con grafeno para ofrecer una alternativa que mantenga las propiedades mecánicas y mejore las propiedades tribológicas del material usado en las prótesis articulares, el polietileno de ultra alto peso molecular altamente reticulado.

Con el fin de alcanzar el objetivo propuesto, se ha seguido el planteamiento presentado a continuación:

- Selección y procesado de materiales:
  - En la primera parte de este capítulo se indican las características y propiedades generales de los materiales utilizados en el trabajo
  - Seguidamente, se describe la técnica de conformado para la obtención de un recubrimiento formado por un material compuesto de polietileno reforzado con dos tipos de grafeno.
  - Se propone también otro tipo de recubrimiento al material compuesto mencionado anteriormente para el polietileno, que consta de la aplicación de grafeno a modo de pintura en su superficie mediante una pistola neumática.
  - Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura en material compuesto se consolidaron discos a dos temperaturas distintas: 175°C y 240°C
- Realización de las pruebas y ensayos de caracterización que permitan evaluar y determinar la idoneidad de uso de estos materiales como partes de las prótesis articulares. Los ensayos y pruebas realizadas se dividen en:
  - Mecánicos: nanoindentación para determinar el modulo elástico y la dureza de las capas
  - Físico-químicos: Espectroscopia FTIR y Raman para determinar los grupos funcionales y la estructura del material. También se realizan medidas de la conductividad eléctrica de los discos consolidados que informe de la dispersión del grafeno
  - Estructurales: además de las técnicas FTIR y Raman, se analizó la estructura del material compuesto con un microscopio electrónico de barrido (SEM)
  - Tribológicos: determinación del coeficiente de fricción entre el material y una bola de alúmina



- Presentación de los resultados obtenidos a partir de los ensayos y pruebas realizadas, aportando un análisis y discusión de ellos
- Conclusiones: en este último capítulo del trabajo se recogen las conclusiones generales obtenidas y se indican, con respecto al presente trabajo de investigación, algunas líneas futuras a seguir

## 2 Selección y procesado de materiales

### 2.1 Materiales y procesos de conformado

Los materiales empleados en el proyecto han sido: el polietileno GUR 1050, el grafeno 1-2 layer y los nanoplatelets de grafeno. Además se indican los procesos seguidos para obtener, por una parte, un material compuesto con refuerzo de grafeno que actúa de recubrimiento sobre una base de polietileno y, por otra parte, un recubrimiento superficial de grafeno mediante pintado por pistola aplicado sobre polietileno. En ambos casos se utilizó el método de termoconformado por moldeo a presión para obtener discos consolidados, uno de ellos a una distinta

temperatura. A partir de los discos consolidados se obtienen las muestras para la realización de los ensayos de laboratorio.

## 2.2 PEUAPM

En los apartados siguientes se presentan las generalidades de este material, haciendo hincapié sus propiedades excepcionales que posee. Además, se indican las características de la resina GUR 1050 empleada en este trabajo.

### 2.2.1 Generalidades del PEUAPM

El polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) es un homopolímero lineal formado por monómeros base de etileno  $-(C_2H_4)_n-$ , que se repiten hasta alcanzar pesos moleculares que se sitúan entre  $3,5-7,5 \cdot 10^6$  g/mol. En general, el grado de polimerización (n) del PEUAPM ronda las 200000 cadenas de repetición.

En cuanto a su microestructura, el PEUAPM es un material semicristalino formado por dos regiones: una región cristalina (39-75%) y una región amorfa (25-61%) [21]. La región cristalina es una estructura ordenada y repetitiva compuesta por lamelas con espesores y longitudes de 10-50 nm y 10-50  $\mu$ m, respectivamente, que provienen del doblamiento de las cadenas de polietileno, mientras que la región amorfa está formada por cadenas de polímero que tienen una alta densidad de ovillamiento. Las regiones lamelares quedan embebidas dentro de la región amorfa y están conectadas entre sí mediante moléculas lazo, que proporcionan al material una mejor transmisión de esfuerzos dentro de su estructura y, por lo tanto, mejores prestaciones mecánicas.

Estas características microestructurales, junto con el ultra alto peso molecular, proporcionan al PEUAPM unas propiedades excepcionales: buena tenacidad y lubricidad, resistencia al desgaste y a la abrasión, bajo coeficiente de fricción. Además, posee buena biocompatibilidad gracias a su inercia química [8].

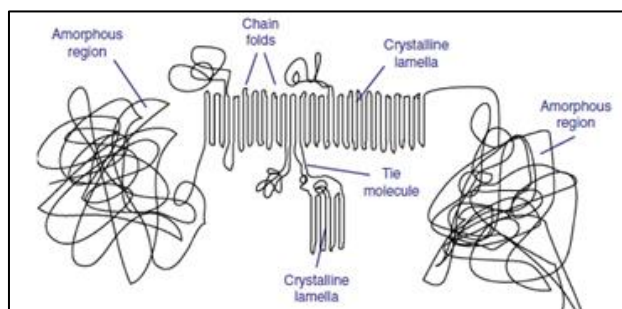


Figura 4: Características morfológicas del PEUAPM

## 2.2.2 Material utilizado

La resina GUR 1050 empleada en este trabajo se corresponde a un tipo de PEUAPM de grado medico 1-2, con un peso molecular comprendido entre  $5,5-6 \times 10^6$  g/mol. Este material cumple con los requerimientos marcados por las normas ASTM 648 e ISO 5834-1 y fue proporcionada en forma de polvo por el fabricante Celanese.

Las propiedades físicas y mecánicas de este material pueden cambiar en función del proceso de consolidación usado, tal como se puede observar en la tabla 2.

En esta tabla también se reflejan las propiedades del GUR 1020, que es otra resina de grado médico, con peso molecular inferior al GUR 1050.

**Tabla 2:** Propiedades físicas y mecánicas de las resinas GUR 1050 en función del proceso de consolidación usado [21].

Material	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Tensile Yield (MPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation to Failure (%)
Extruded GUR 1020	935 ± 1	22.3 ± 0.5	53.7 ± 4.4	452 ± 19
Molded GUR 1020	935 ± 1	21.9 ± 0.7	51.1 ± 7.7	440 ± 32
Extruded GUR 1050	931 ± 1	21.5 ± 0.5	50.7 ± 4.2	395 ± 23
Molded GUR 1050	930 ± 2	21.0 ± 0.7	46.8 ± 6.4	373 ± 29

## 2.3 Grafeno

### 2.3.1 Generalidades del grafeno

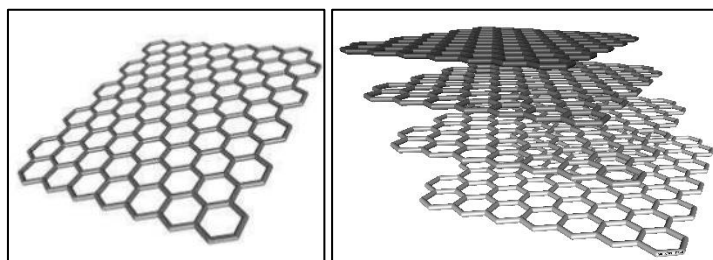
La configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  que presenta el átomo de carbono, permite su unión con otros elementos o consigo mismo a través diferentes orbitales. Esto le proporciona una gran versatilidad, pudiendo llegar a formar una diversa variedad de materiales con propiedades y estructuras muy distintas, tales como el grafito, el diamante, fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno.

El grafeno es una forma alotrópica del carbono de estructura bidimensional. Consiste en una capa de átomos de carbono fuertemente unidos mediante enlaces sigma y pi (hibridación  $sp^2$ ), dispuestos en una superficie uniforme y ligeramente ondulada [10]. La forma hexagonal del grafeno viene dada por la unión covalente

de un átomo de carbono a otros tres mediante orbitales híbridos  $sp^2$ . Aparte del grafeno, otro alótropo de interés del carbono es el grafito, formado a partir de láminas de grafeno unidas entre ellas mediante fuerzas de Van der Waals.

Junto con otros alótropos del carbono, el grafeno ya había sido previsto y descubierto mucho tiempo atrás, pero no fue hasta el año 2004 cuando Novoselov y Geim consiguieron aislar las primeras muestras de este material a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica. A raíz de este descubrimiento, sobre todo por la creencia errónea de pensar que no se podía obtener un cristal bidimensional por ser termodinámicamente inestable a temperatura infinita, el interés por el grafeno ha crecido de forma considerable. Por ser el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza, el grafeno posee unas propiedades extraordinarias. En lo que respecta al enfoque del presente trabajo, destacan las siguientes características:

- Resistencia: es 200 veces más resistente que el acero y más duro que el diamante
- Ligereza y flexibilidad: es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono
- Alta elasticidad
- Módulo elástico entre 0,5-1 TPa [4]
- Tensión de rotura  $\approx 130$  GPa [4]
- Alta conductividad térmica  $\approx 5000$  W/(mK)
- Efecto antibacteriano
- Buen lubricante [7]



**Figura 5:** Representación gráfica de una estructura 2D de una capa grafeno (izquierda) y una estructura 3D de varias capas de grafeno, como el grafito

### 2.3.2 Materiales utilizados

En el presente trabajo se han estudiado dos materiales de base grafeno como sustancias de refuerzo: el grafeno avanGRAPHENE 1-2 layers y los nanoplatelets avanPLAT-40, cuyas características se detallan a continuación.

- avanPLAT-40

El avanPLAT-40 está formado por nanoplatelets de grafeno en formato multicapa de espesor medio menor de 10  $\mu\text{m}$ , tamaño lateral medio de 40  $\mu\text{m}$  y número de capas menor de 30. La forma de obtener este material se basa en la exfoliación mecánica del grafito hasta obtener el número de capas deseado. El material se adquirió a la empresa Avanzare.

- avanGRAPHENE 1-2 layers

Este grafeno está formado por apilamientos de 1 a 2 capas de grafeno superpuestas, de tamaño lateral 20 x 20  $\mu\text{m}$ , denominado grafeno cuasi-monocapa. Como método de obtención se utiliza el método Hummers modificado, formado por tres etapas: una primera etapa de oxidación del grafito seguida por una etapa de exfoliación química y finalmente la reducción térmica del material para obtener el grafeno. Por la evolución en su escalado, este material de escala laboratorio quedó descatalogado. El material se adquirió a la empresa Avanzare.

## 2.4 Recubrimientos de material compuesto y de pintura

En el presente trabajo se han obtenido varios tipos de discos “maestros”, de los cuales se obtuvieron las distintas probetas para su ensayo. Estos discos se clasifican en cuatro categorías:

- Discos con recubrimiento formado por un material compuesto avanPLAT-40/PEUAPM sobre PEUAPM y consolidados a una temperatura de 175°C. Se consolidaron discos con los siguientes porcentajes en peso del refuerzo en la capa de recubrimiento de: 0%, 0,47%, 1,42%, 2,34% y 4,58%, que se obtienen a partir de los porcentajes en peso de 0%, 0,1%, 0,5%, 1%, medidos en función de la cantidad total de 24 g de material introducido en el molde, respectivamente.

- Discos con recubrimiento formado por un material compuesto avanPLAT-40/PEUAPM sobre PEUAPM y consolidados a una temperatura de 240°C. Se consolidaron discos con un porcentaje en peso del refuerzo de 1%
- Discos con recubrimiento formado por una material compuesto avanGRAPHENE 1-2 layers/PEUAPM sobre PEUAPM y consolidados a una temperatura de 175°C. Se consolidaron discos con un porcentaje en peso del refuerzo de 1%
- Discos con recubrimiento formado por una capa de material avanPLAT-40 depositada mediante pintado por pistola de aire. Se obtuvieron discos con una capa de pintura de 50 mg de material disuelto en 50 ml etanol absoluto que se depositó sobre la superficie del PEUAPM.

#### 2.4.1 Mezclado físico de los materiales

Antes de realizar el proceso de consolidación, se determinaron las cantidades necesarias de los materiales empleados en la mezcla en función del porcentaje deseado de refuerzo con respecto a la matriz y se pesaron mediante una báscula de precisión. Posteriormente, la mezcla en polvo de los dos materiales se introdujo en un mezclador de alta energía con el fin de obtener una mezcla homogénea.

Para la realización de los ensayos y técnicas experimentales que se describen en el siguiente capítulo, se consolidaron varios discos de grafeno/GUR 1050, con los siguientes porcentajes en peso del refuerzo de 0%, 0,1%, 0,3%, 0,5%, 1%, con respecto a la cantidad total de material introducida en el molde de 24g.

Además, como referencia de control de los resultados obtenidos, se consolidó un disco de GUR 1050 sin refuerzo.

#### 2.4.2 Proceso de consolidación de los materiales compuestos

Debido a su alto peso molecular, el PEUAPM se caracteriza por tener una alta viscosidad aún superada su temperatura de fusión. Esto hace que el material no fluya de la misma forma en que lo hacen otros polietilenos de menor densidad, por lo que no se puede transformar y conformar por técnicas convencionales como la inyección por moldeo o moldeo por extrusión. En cambio, se utilizan otros métodos como la extrusión por pistón y moldeo por compresión, siendo éste último el elegido para el proceso de consolidación de los materiales compuestos en discos.

En el proceso de moldeo por compresión o termoconformado por presión, el material se introduce en un molde cerrado con la forma final que se desea obtener, a la vez que se aplica presión y temperatura para que el material funda y adopte la forma del molde. Como medida de referencia para la consolidación de los discos se usaron 6 g de PEUAPM por cada mm de espesor del disco a obtener, llegando a un total de 24 g de PEUAPM por disco, correspondientes a un espesor de disco de 4 mm. Para la operación de pesado se empleó una balanza de precisión Mettler Toledo.

Una vez pesado, el material se introdujo en un molde circular de  $\varnothing$  90 mm, quedando el material interpuesto entre dos discos pulidos de acero inoxidable.

El proceso de consolidación de los discos se enfocó desde dos puntos de vista:

- Consolidación de discos mediante un recubrimiento de material compuesto con la finalidad de mejorar la superficie de contacto articular que presentan un movimiento relativo de rodadura y deslizamiento. Este tipo de consolidación tiene como objetivo la obtención de discos con dos zonas bien diferenciadas:

- Una zona de aproximadamente 3 mm de espesor constituida únicamente por PEUAPM que se obtiene mediante prensado en frío hasta obtener una superficie compactada que sirva de base para la deposición del recubrimiento formado por el material compuesto.

- Una zona de aproximadamente 1 mm de espesor de material compuesto grafeno/PEUAPM. El proceso de mezclado para obtener este recubrimiento se realizó añadiendo 5 g de PEUAPM con el porcentaje correspondiente de material de refuerzo (grafeno), calculando su porcentaje en peso a partir de la cantidad total de 24 g de PEUAPM correspondientes a un espesor de disco de 4 mm. Los porcentajes de refuerzo con grafeno en peso, referidos a la capa de recubrimiento son de 0%, 0,47%, 1,42%, 2,34% y 4,58%

A modo de ejemplo, se indica a continuación la cantidad de material insertado en cada zona para un porcentaje de refuerzo en peso de 1%. En este caso, la capa inicial estaría formada por 18,76 g PEUAPM, mientras que la zona del recubrimiento estaría compuesta por una mezcla de 5 g PEUAPM con 0,24 g grafeno.



**Figura 6:** Molde con el material PEUAPM (izquierda) y capa de grafeno/PEUAPM (derecha) sobre el material anterior

- Consolidación de un disco reforzado con 50 mg grafeno avanPLAT-40 disuelto en 50 mg etanol absoluto. El material de refuerzo se depositó sobre la cara del disco de GUR 1050 previamente compactado a temperatura ambiente y a presión constante de 15,40 MPa, usando la técnica de pintura con pistola. Posteriormente al proceso de pintado, el disco se consolidó bajo las mismas condiciones de termoconformado por presión que los demás discos.

## 2.5 Proceso y equipo de termoconformado por moldeo a presión

La aplicación de presión y calor al molde se realizó mediante una prensa oleohidráulica Specac de 15 Tn y dotada de dos platos calentables de 600 W de potencia por plato y control individual de la temperatura mediante un controlador PID Eurotherm 3216 y otro West 6100+.



**Figura 7:** Equipo utilizado para el proceso de termoconformado por moldeo a presión. Prensa oleohidráulica (izquierda), platos calentables (centro) y controlador PID de temperatura (derecha)



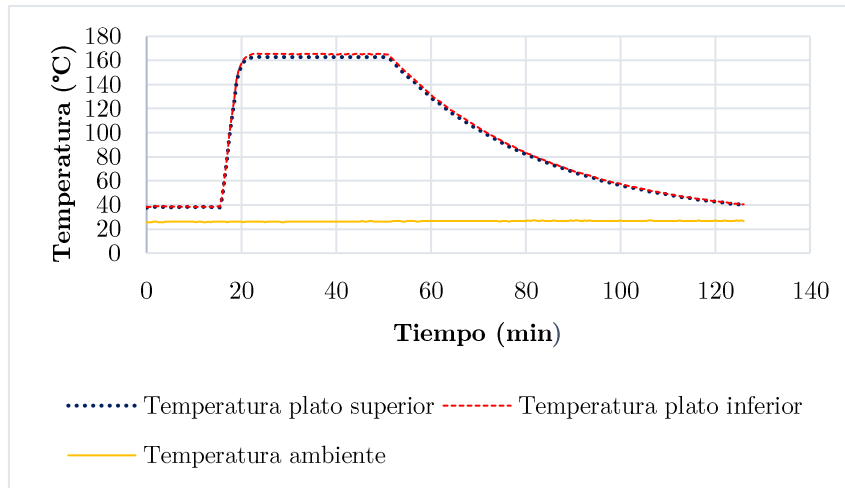


**Figura 8:** Molde utilizado en la obtención de los discos “maestros” de  $\varnothing$  90 mm y espesor 4 mm

La presión, la temperatura y el tiempo son los parámetros que influyen en las propiedades finales del material conformado. Por una parte, la presión se mantuvo constante durante el proceso. Se aplicó una fuerza de 10 Tn sobre una superficie circular de 90 mm de diámetro, obteniendo una presión de aproximadamente 15,40 MPa. Por otra parte, en lo que respecta a la temperatura y el tiempo, el proceso se dividió en cuatro etapas [9]:

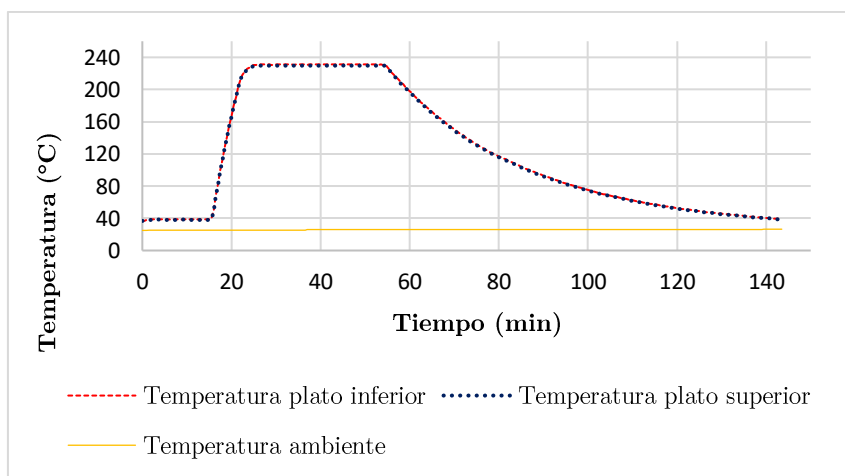
- 1) Estabilización durante 15 min a 40°C con el objetivo de obtener una temperatura homogénea en el molde y facilitar la redistribución de los granos de PEUAPM en el interior del molde.
- 2) Calentamiento hasta la temperatura de consigna (175°C), que se obtiene fijando las temperaturas del plato superior e inferior a 175°C y 165°C, respectivamente. El tiempo que se tarda dicha temperatura viene determinado por las condiciones del ambiente.
- 3) Fusión a temperatura constante (175°C) durante 30 min. En esta etapa se produce la fusión de la mezcla, manteniendo la temperatura por encima de la temperatura de fusión ( $T_m$ ).
- 4) Enfriamiento libre desde 175°C a 40°C, etapa crítica en la cual se produce la recristalización del PEUAPM. El tiempo de enfriamiento depende de las condiciones ambientales del laboratorio.

En el esquema siguiente se representa el diagrama temperatura obtenida por los termopares situados en los platos calefactores y la evolución con el tiempo. Se observa que la temperatura máxima alcanzada es de 165°C en vez de los 175°C mencionados anteriormente. Esto ocurre por el hecho de que los termopares se sitúan en los extremos del disco, existiendo una diferencia de +10°C entre la temperatura alcanzada en el centro de los platos calefactores.



**Figura 9:** Esquema del proceso de conformado a 175°C

Aparte de los discos consolidados a una temperatura de 175°C, para determinar si un aumento en el valor éste parámetro puede tener algún efecto sobre la microestructura del material, se decidió por obtener un disco “maestro” con un contenido de 1% de grafeno avanPLAT-40 a 240°C.



**Figura 10:** Esquema del proceso de conformado a 240°C

## 2.6 Mecanizado de los discos

Al finalizar la etapa de enfriamiento, se procedió a la extracción de los discos “maestros” de dimensiones  $\varnothing$  90 mm y espesor 4 mm. A partir de cada disco “maestro” se obtuvieron las probetas para la realización de los ensayos por procesos de mecanizado con arranque de viruta (cilindrado y refrentado) y separación de material (punzonado), en el Servicio de Mecánica de Precisión de

la Universidad de Zaragoza. Las probetas tienen un tamaño de  $\varnothing$  20 mm por 3 mm de espesor.

## 3 Ensayos y técnicas experimentales

### 3.1 Introducción

En los apartados siguientes se procederá a la descripción de los ensayos y técnicas experimentales llevados a cabo para la caracterización de los materiales.

Se presenta una breve introducción sobre cada tipo de ensayo y técnica experimental empleados en este trabajo.

### 3.2 Nanoindentación

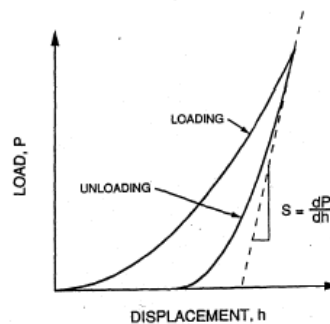
El primer paso en la caracterización mecánica de los materiales compuestos obtenidos es la determinación de los valores de dureza y módulo elástico. Se entiende por dureza la propiedad de la capa superficial de un material de resistir la deformación elástica, plástica y destrucción, en presencia de esfuerzos de contacto locales inferidos por otro cuerpo más duro, el cual no sufre deformaciones residuales (indentador), de determinada forma y dimensiones. La dureza también es una medida de las propiedades de abrasión de un material. Por norma general, los materiales más duros presentan mejores propiedades a la abrasión que otros. El módulo elástico o de Young es una medida de la rigidez que indica la relación entre la tensión y la deformación en la zona elástica de un cuerpo sólido, es decir, define la relación entre la tensión aplicada en un cuerpo sólido y la deformación resultante.

El objetivo del ensayo de nanoindentación consiste en la obtención del módulo elástico (Young) y la dureza del material estudiado, a partir de medidas sobre carga-desplazamiento. En este tipo de ensayos el tamaño de la huella plástica generada por el indentador es del orden de unas cuantas micras y no se pueden emplear técnicas ópticas para su cálculo. Por lo tanto, el tamaño de la huella plástica se determina en función de la profundidad de indentación y se calcula el área de contacto que deja el nanoindentador con respecto a la carga aplicada. Además, este procedimiento permite calcular el módulo elástico en función de la rigidez de contacto, esto es, el índice de cambio de la profundidad con respecto a la carga.

La dureza es equivalente a la presión media bajo la punta del indentador, y se calcula como la carga aplicada dividida por el área de contacto entre el indentador

y la muestra, según la fórmula:  $H=P/A$ , donde  $A= 24,5 \cdot h_c^2$  para el indentador de punta Berkovich usado y  $h_c$  la profundidad [1].

Otro de los datos que se puede extraer de las curvas carga-desplazamiento es el módulo elástico. Este parámetro nos da la capacidad de deformación del material bajo estudio. El módulo de Young se calcula a partir de la la pendiente de la curva de descarga, donde el material presenta comportamiento elástico. Se obtiene a partir de  $dP/dh$ , que representa la rigidez ( $S$ ) de contacto entre el indentador y la muestra.



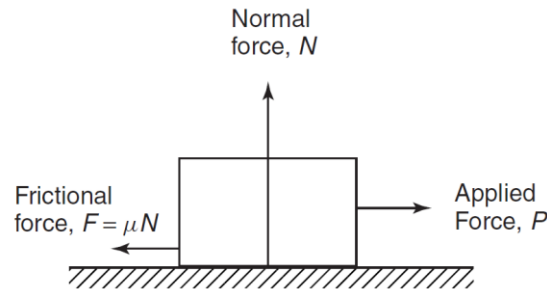
**Figura 11:** Curva característica de carga-desplazamiento en un experimento de nanoindentación

### 3.3 Estudio tribológico de fricción

Se denomina fricción a la resistencia al movimiento relativo de rodadura o deslizamiento que se produce entre dos cuerpos que están en contacto. La fricción no es una propiedad del material, sino una propiedad del sistema tribológico formado por al menos dos cuerpos en contacto y el entorno en el cual se produce la fricción [2] [18].

El coeficiente de fricción ( $\mu$ ) es un parámetro cuantitativo que permite describir la fricción. Este parámetro es adimensional y se define como el coeficiente entre la fuerza tangencial de fricción ( $F$ ) y la fuerza normal ( $N$ ) de contacto aplicada al sistema, según la ecuación:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (1)$$



**Figura 12:** Representación gráfica de la fuerza de fricción y normal existente entre dos superficies en contacto

El coeficiente de fricción es un parámetro empírico, es decir, se ha de medir experimentalmente y no se puede determinar de otra manera.

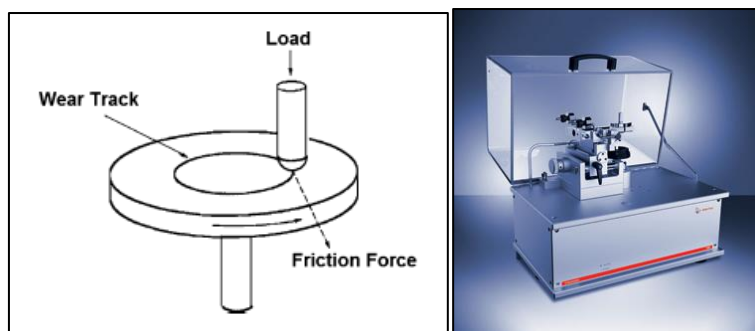
Para un par de fricción cartílago-cartílago, los valores del coeficiente de fricción se sitúan entre 0,005-0,02 y 0,01-0,04 para el caso de la rodilla y la cadera, respectivamente [13].

Mientras que para los pares de fricción usados en las artroplastias, los valores son los siguientes:

**Tabla 3:** Coeficiente de fricción para distintos pares de materiales [ ]

Par de fricción	Coeficiente de fricción ( $\mu$ )
CoCr/PEUAPM	0,094
Zircona/PEUAPM	0,09-0,011
Alúmina/PEUAPM	0,08-0,012
CoCr/CoCr	0,12
Alúmina/Alúmina	0,05-0,01

El ensayo de medida del coeficiente de fricción se realizó con un tribómetro en configuración “bola sobre disco” del fabricante CSM Instruments, modelo TRB. Este instrumento es capaz de proporcionar un movimiento relativo de rotación entre las dos superficie que forman el par de fricción y medir la resistencia o fuerza tangencial que se opone al movimiento cuando se aplica una carga estacionaria y constante. En la configuración “bola sobre disco” se mantiene inmóvil el brazo vertical que incorpora la bola de alúmina en contacto con la superficie del disco rotatorio.



**Figura 13:** Representación esquemática del ensayo tribológico (izquierda) y el tribómetro utilizado en este trabajo (derecha)

A continuación se detalla el proceso seguido para la obtención del coeficiente de fricción de las distintas muestras ensayadas en las mismas condiciones de lubricación, carga normal aplicada y temperatura. Sobre cada muestra se realizaron dos medidas correspondientes a radios de 1,5 mm y 4 mm. Se empleó como lubricante un volumen de 100 ml de agua destilada y el par de fricción usado queda determinado por el contacto de una bola de alúmina de  $\varnothing$  6mm y el material compuesto de los discos con distinto porcentaje en peso de refuerzo de grafeno. La carga normal aplicada fue de 5 N y los ensayos se realizaron a 37°C para simular la temperatura corporal humana. La duración de los ensayos queda determinada por la distancia que se desea recorrer, en este caso 360 m, y la velocidad lineal a la cual gira el disco sobre la bola, cuyos valores fueron de 0,0312 m/s y 0,0116 m/s para el radio de 4mm y 1,5mm, respectivamente.

### 3.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica imprescindible para identificar polímeros. Se utiliza como técnica de análisis cualitativo y cuantitativo de los polímeros y también de los aditivos que se les incorporan, pero también es útil como técnica de estudio estructural, para determinar la estructura molecular de los polímeros. El análisis de los polímeros mediante esta técnica puede proporcionar información acerca de las conformaciones de la macromolécula y las interacciones existentes, su estructura estereoquímica, y acerca de la cristalinidad y orientación del polímero.

El tránsito electroscópico que se produce en ambas entre niveles del mismo tipo: los niveles de vibración. Las dos son espectros vibracionales y las informaciones moleculares que ofrecen son complementarios, aun cuando las técnicas experimentales y el mecanismo de tránsito entre niveles son muy distintos.

Para que una molécula absorba y se excite vibracionalmente no sólo hace falta que la frecuencia de la radiación incidente sea adecuada para el salto vibracional. Es necesario, además, que la vibración que se excita sea capaz de interactuar con la radiación, produciéndose un intercambio de energía con ella. En el caso del IR se necesita que la vibración molecular cambie el momento dipolar del enlace o su polarizabilidad, en caso de Raman. Momento dipolar existe en cualquier enlace formado entre dos átomos diferentes porque el centro de las cargas nucleares y electrónicas no coincide, sino que están separadas formando un dipolo. La polarizabilidad es la capacidad con la que se modifica la distribución electrónica del enlace o enlaces que vibran, por la acción de un campo eléctrico externo, en este caso, el campo exterior de la radiación electromagnética que incide sobre la molécula. En el IR lo que se detecta es la absorción que tiene lugar al atravesar dicha radiación la muestra, mientras que en Raman, lo que se detecta no es la luz transmitida a través de la muestra, sino la luz que ésta difunde en todas las direcciones [17].

### 3.5 Caracterización estructural y morfológica de los recubrimientos

Se realizó un análisis de la microestructura para los materiales GUR 1050+1%GR, GUR 1050+1%GR T240 y GUR 1050+50mg GR. Para ello se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-6400. Las superficies analizadas se obtuvieron por fractura criogénica de las probetas. También se empleó un microscopio confocal para obtener la rugosidad media de la superficie de los recubrimientos.

### 3.6 Conductividad eléctrica

Con el fin de averiguar la influencia de la inserción del grafeno como refuerzo del PEUAPM con respecto a la conductividad eléctrica del material compuesto resultante, cuyo valor puede ofrecer información sobre la dispersión del refuerzo dentro de la matriz de PEUAPM, se realizaron medidas a dos puntas separadas una distancia de 2 mm. Entre las dos puntas se aplicó una diferencia de potencial y se midió la intensidad en superficie que permite obtener la resistencia que opone el material al paso de las cargas eléctricas.

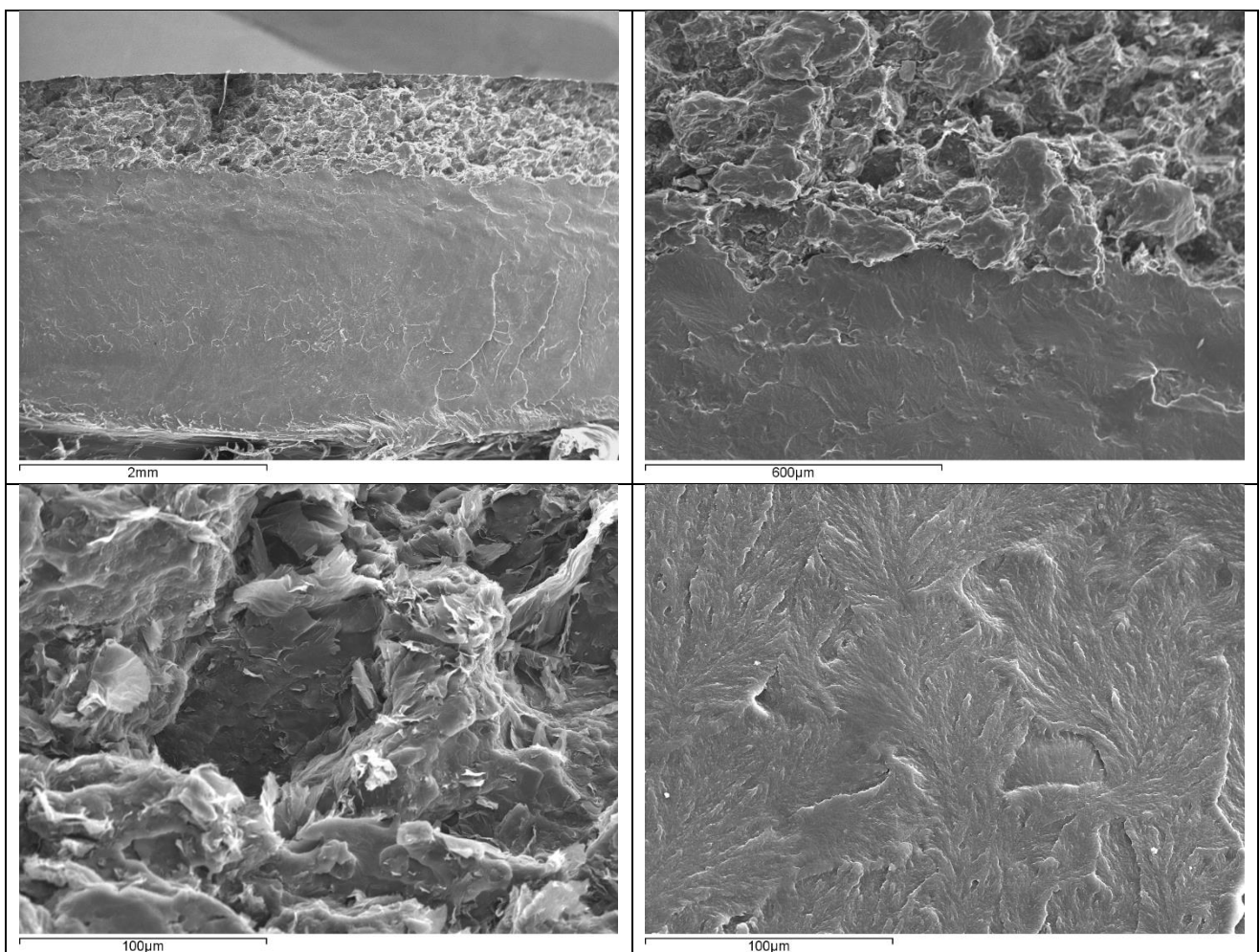


## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización estructural y morfológica del recubrimiento

➤ Microscopio electrónico de barrido (SEM)

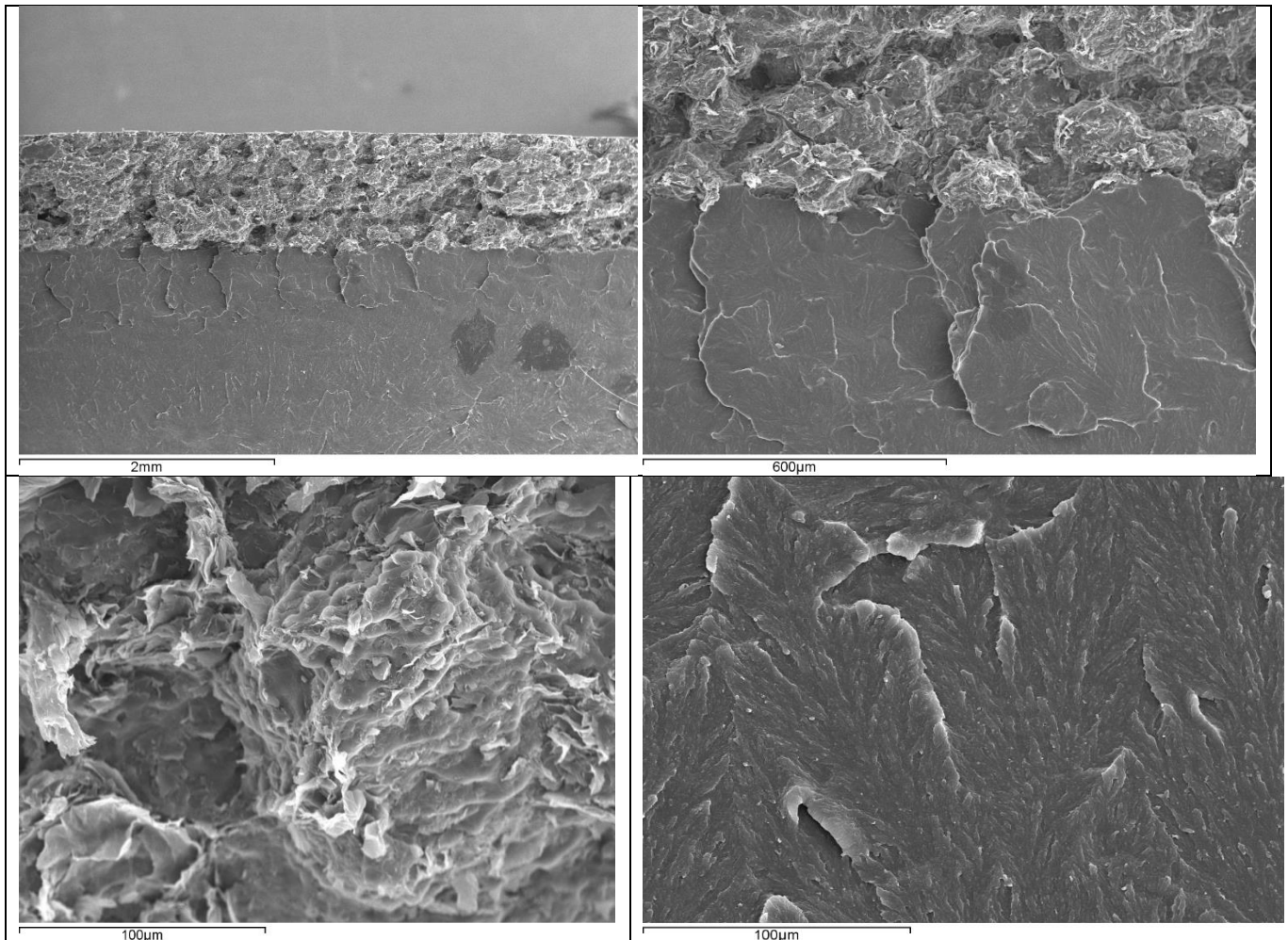
En este apartado se mostrarán las diferentes imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) referentes a los materiales GUR 1050+1%GR, GUR1050+1%GR T240 y GUR1050+50mg GR.



**Figura 14:** Micrografías SEM GUR 1050+ 1%GR (X25,X100,X500,X500)(de izquierda a derecha)

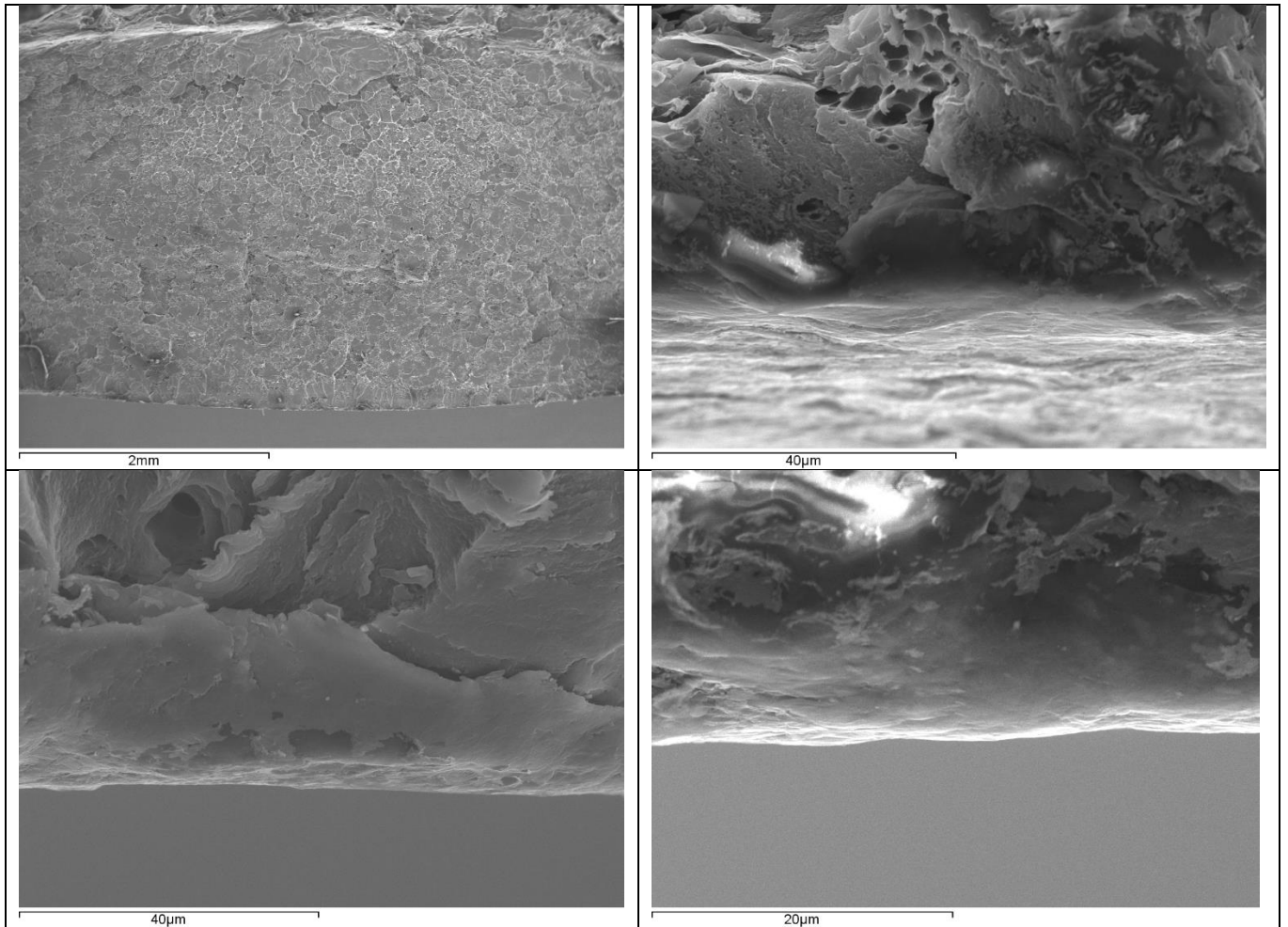
Mediante la observación por SEM de la superficie de fractura (figura 14), se puede diferenciar claramente las microestructuras correspondiente al PEUAPM y a su recubrimiento. Se diferencian, además, dos tipos de fractura, frágil y ciertos elementos dúctiles, que corresponden al PEUAPM y al recubrimiento,

respectivamente. También se puede observar una interfase formada por el polietileno y los nanoplatelets de grafeno.



**Figura 15:** Micrografías SEM GUR 1050+ 1%GR T240 (X25,X100,X500,X500)(de izquierda a derecha)

En lo que respecta a la microestructura del GUR 1050+ 1%GR T240 (figura 15), el aumento en la temperatura a la cual se realiza el conformado del material produce un mejor fundido del PEUAPM tanto en la zona del recubrimiento como en la del polietileno situado por debajo de esa capa.

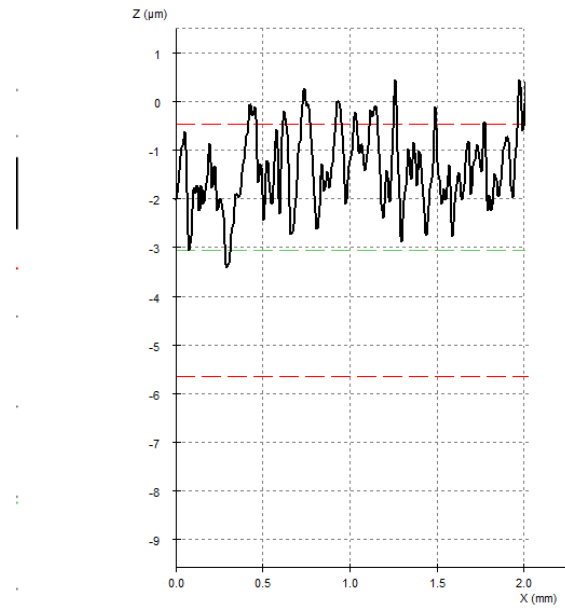


**Figura 16:** Micrografías SEM GUR1050+50mg GR (X25, X1500, X1500, X3000) (de izquierda a derecha)

En la figura 16 se observa la película de grafeno depositado por pintura con pistola de aire, con un espesor aproximado de 2-4 micras.

➤ Microscopio confocal

El microscopio confocal se utilizó para estudiar la topografía superficial de los materiales recubiertos. A partir del perfil superficial presentado en la fig. 17 se determinó la rugosidad superficial ( $R_a$ ), que se sitúa en torno a aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ .

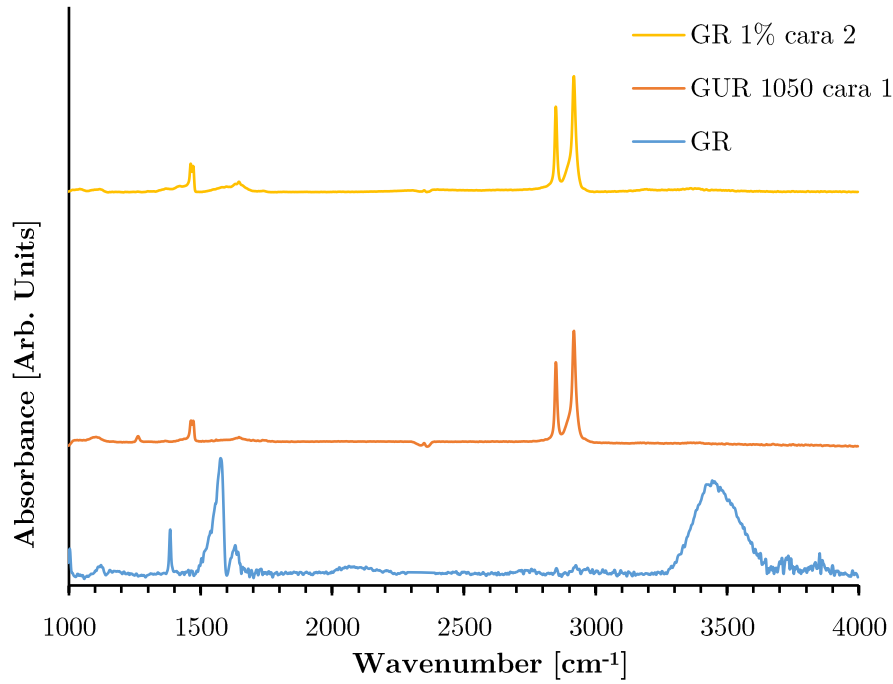


**Figura 17:** Representación del perfil superficial de los recubrimientos

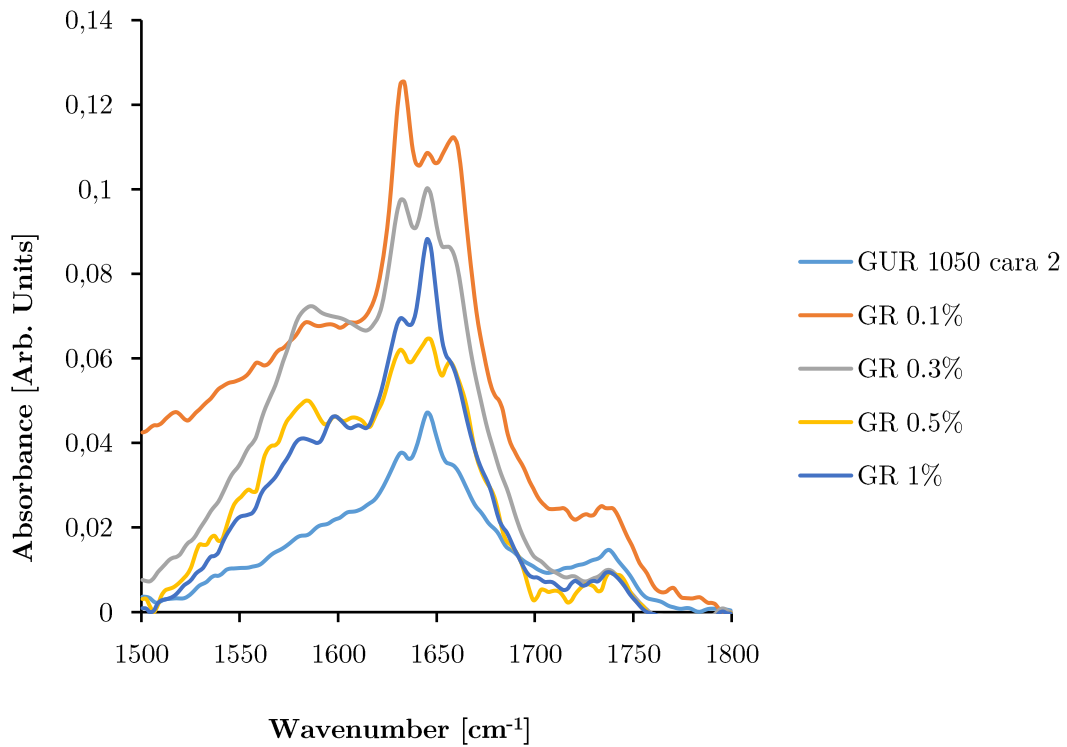
## 4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los dos tipos de espectroscopia realizadas sobre los materiales compuestos, con el objetivo de caracterizar el material desde el punto de vista físico-químico.

### 4.2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 18:** Espectro FTIR para el GUR 1050+ 1%GR en la cara inferior (cara 1) y en la cara superior (cara 2) de los discos analizados

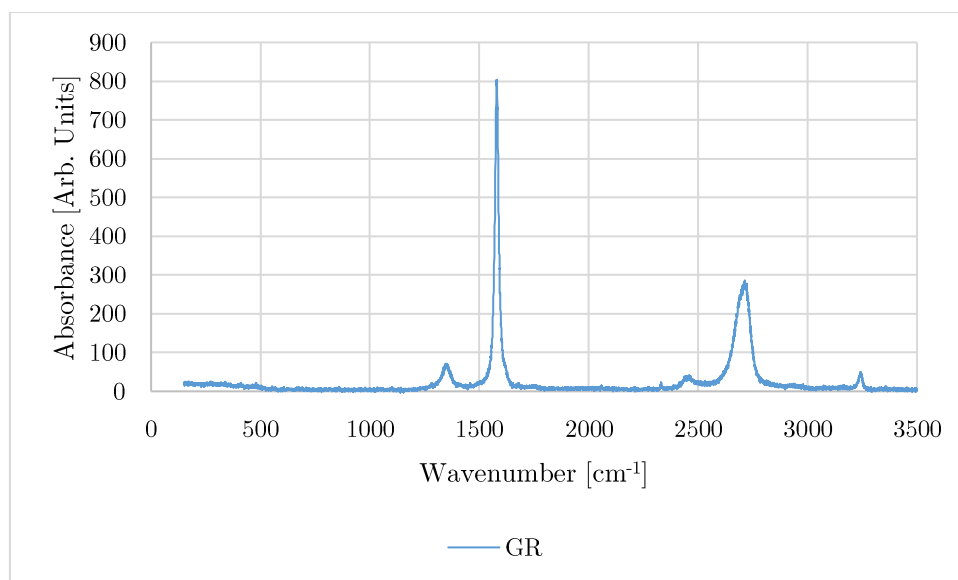


**Figura 19:** Espectro FTIR normalizado para los materiales con distinto porcentaje de refuerzo en peso de grafeno sobre la capa del recubrimiento (cara 2)

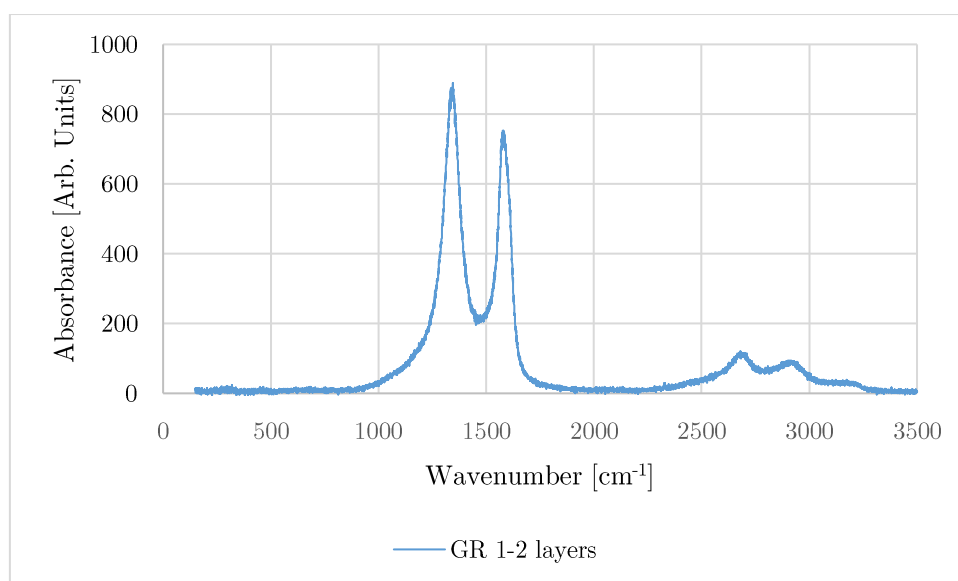
Según espectro FTIR de la fig.19, no se pueden apreciar las bandas D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente al desorden existente en la hibridación  $sp^2$  del carbono, G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente al enlace C=C ó 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) presente en los materiales con hibridación  $sp^2$ , que son las bandas características del grafeno. Solamente se aprecia un pequeño brazo en la muestra GUR 1050+1% GR que se correspondería a la banda G.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

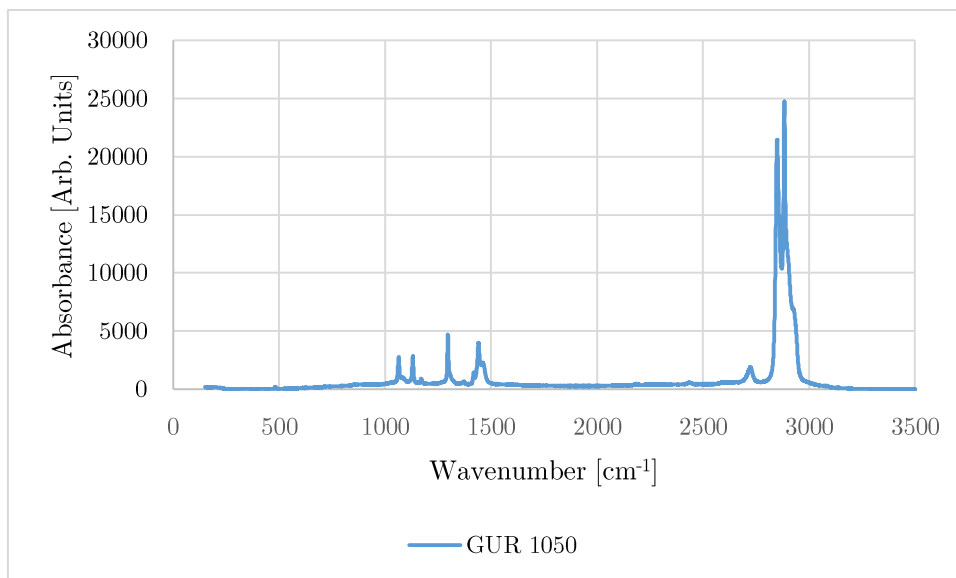
Esta técnica se ha utilizado para complementar los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR. Inicialmente se presentan los espectros Raman de los materiales que sirven de referencia para el estudio del material compuesto.



**Figura 20:** Espectro Raman de los nanoplateles de grafeno (GR)

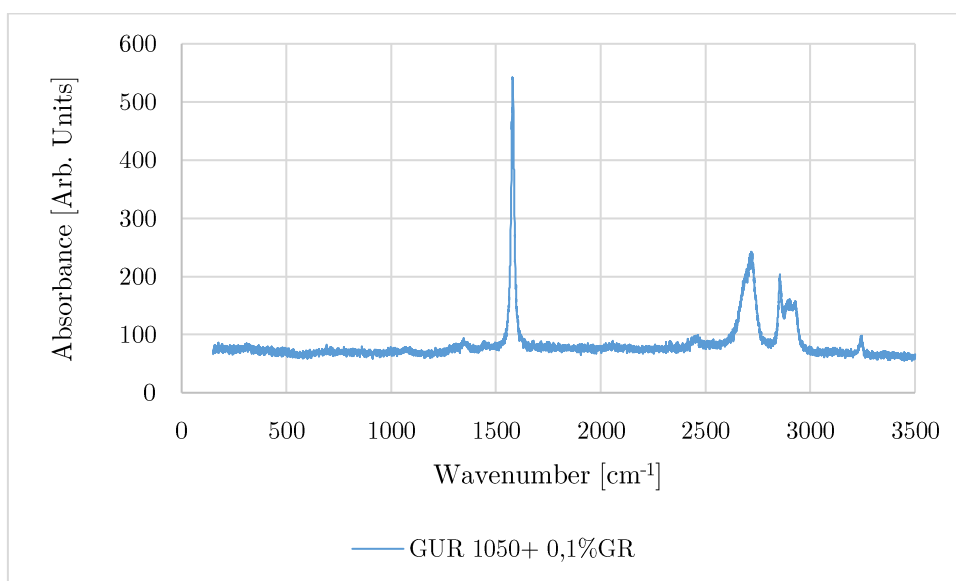


**Figura 21:** Espectro Raman del grafeno 1-2 layers

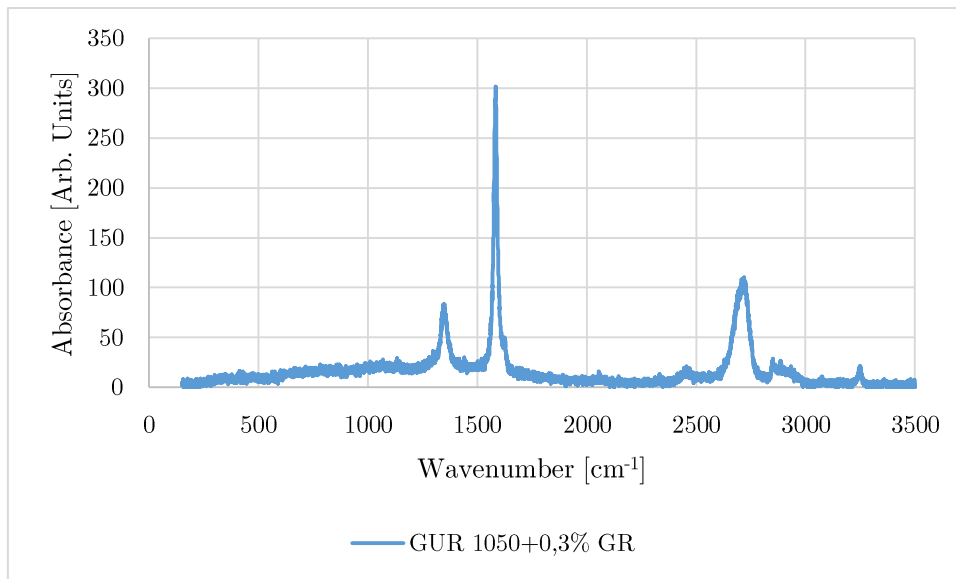


**Figura 22:** Espectro Raman de la resina GUR 1050

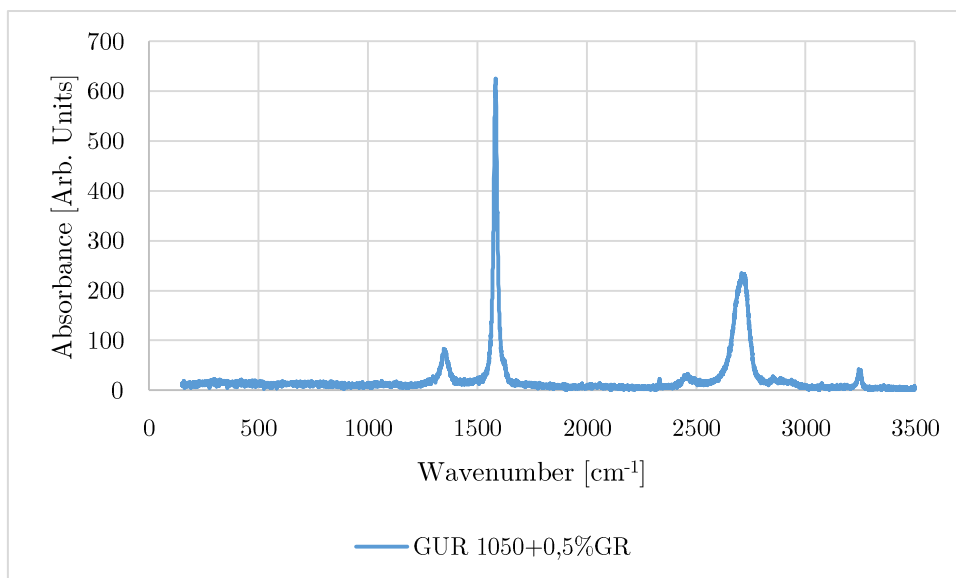
A continuación se muestran los resultados obtenidos de la espectroscopia Raman para todos los materiales compuestos obtenidos en este trabajo.



**Figura 23:** Espectro Raman para el material GUR 1050+0,1%GR

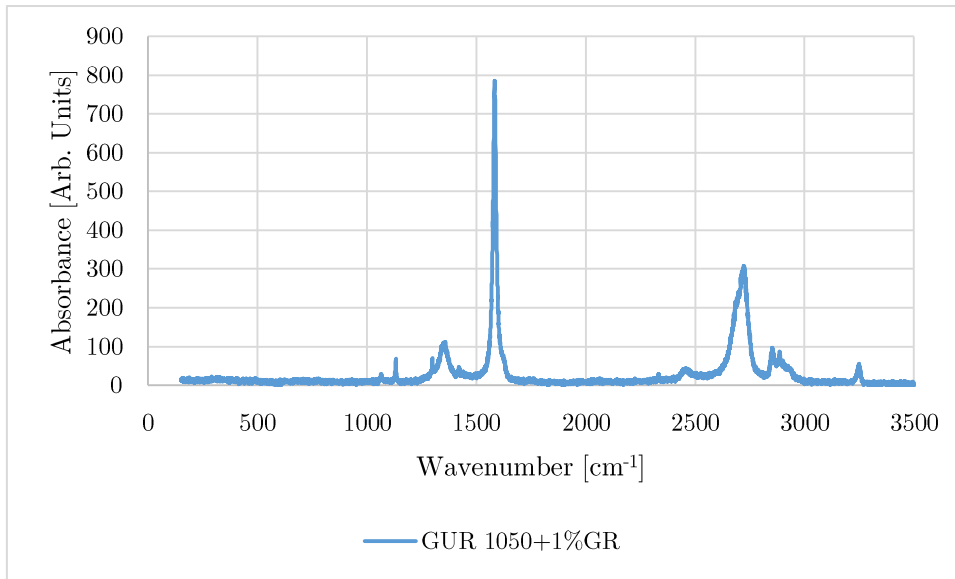


**Figura 24:** Espectro Raman para el material GUR 1050+0,3%GR

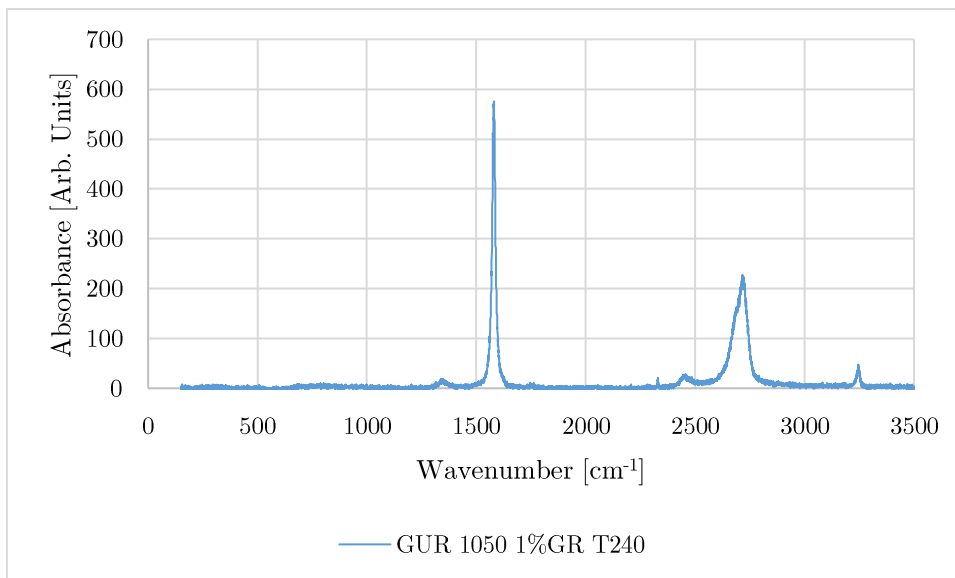


**Figura 25:** Espectro Raman para el material GUR 1050+0,5%GR

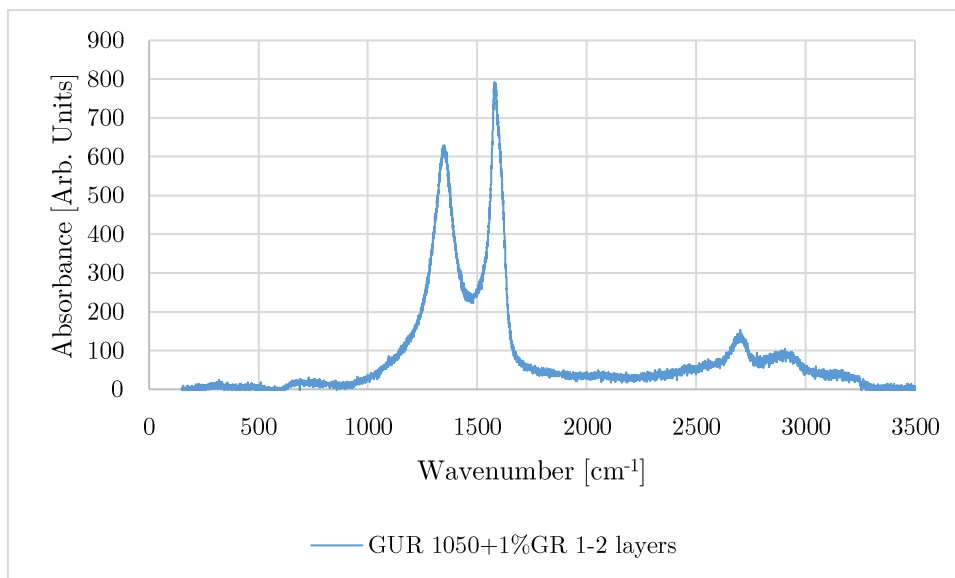




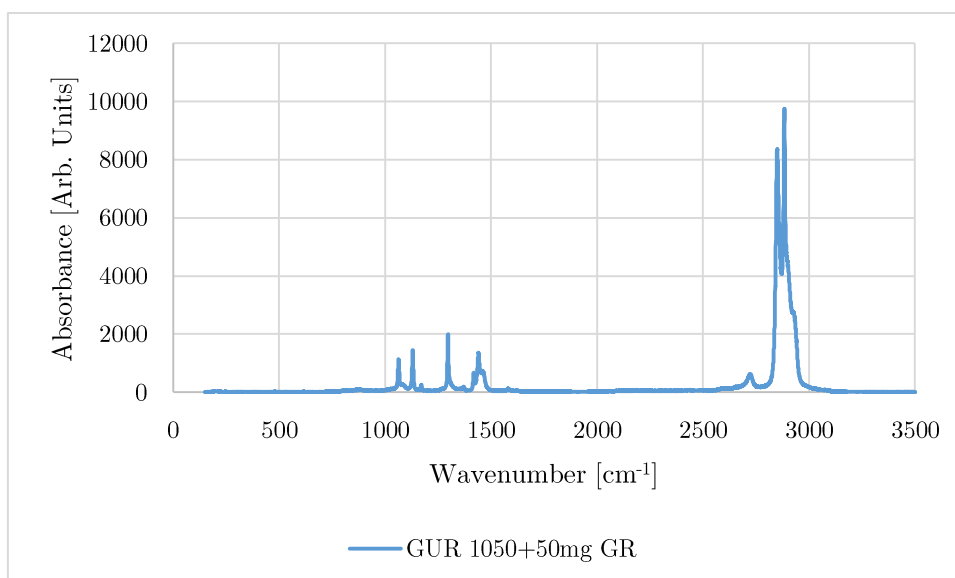
**Figura 26:** Espectro Raman para el material GUR 1050+1%GR



**Figura 27:** Espectro Raman para el material GUR 1050+1%GR T240



**Figura 28:** Espectro Raman para el material GUR 1050+1% 1-2 layers



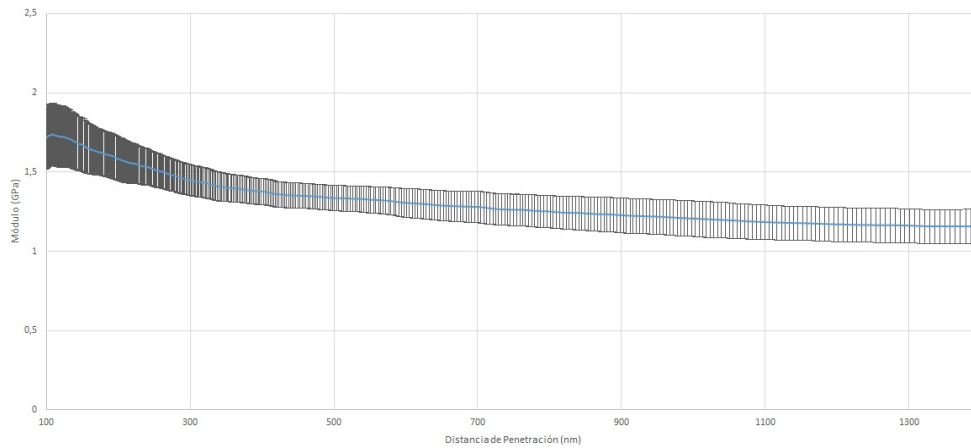
**Figura 29:** Espectro Raman para el material GUR 1050+50 mg GR

En todos los espectros Raman de los materiales compuestos grafeno/PEUAPM (figuras 23-29) se observa la contribución de las bandas mencionadas anteriormente del grafeno que se sitúan en número de ondas

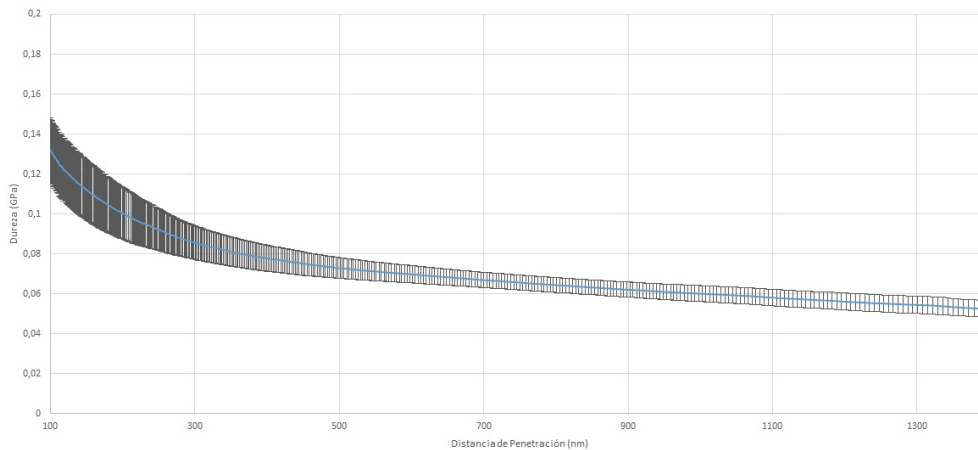
### 4.3 Nanoindentación

Según el apartado 3.3, los resultados obtenidos acordes a ello se presentan en la tabla 4 y se extraen a partir de las representaciones graficas de las medidas de

módulo elástico (figura 30) y dureza (figura 31) obtenidas para cada recubrimiento.



**Figura 30:** Nanoindentación. Representación del módulo elástico frente a la distancia de penetración



**Figura 31:** Nanoindentación. Representación de la dureza frente a la distancia de penetración

**Tabla 4:** Propiedades mecánicas de los distintos materiales obtenidas mediante el ensayo de nanoindentación

Material	Módulo elástico (GPa)	Dureza (GPa)
<b>GUR 1050</b>	1,1 ± 0,1	0,05 ± 0,01
<b>GUR 1050 +0,1% GR</b>	1,2 ± 0,3	0,06 ± 0,02
<b>GUR 1050 +0,3% GR</b>	1,2 ± 0,1	0,07 ± 0,02
<b>GUR 1050 +0,5% GR</b>	1,2 ± 0,2	0,07 ± 0,02
<b>GUR 1050 +1% GR</b>	1,3 ± 0,3	0,07 ± 0,02

<b>GUR 1050 +1% GR 1-2 layer</b>	$1,2 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,03$
<b>GUR 1050 +1% GR T240</b>	$1,3 \pm 0,3$	$0,07 \pm 0,02$
<b>GUR 1050 + 50mg GR</b>	$1,0 \pm 0,2$	$0,04 \pm 0,01$

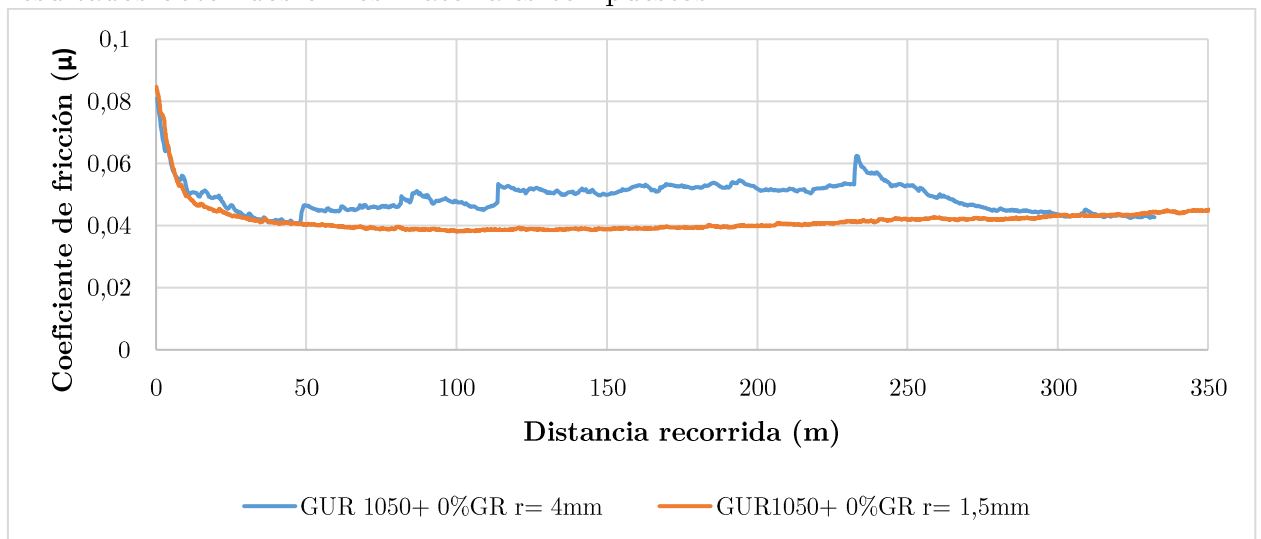
Tal como se observa en la tabla 4, los materiales GUR 1050 +1% GR y GUR 1050 +1% GR T240 mejoran un 18,2% el valor del módulo de elasticidad y un 40% el valor de la dureza con respecto al material de control (GUR 1050).

Respecto a los resultados del material GUR 1050+ 50 mg GR, que se corresponde a la muestra pintada, se observa una disminución de las propiedades mecánicas de 9,1 % en el módulo elástico y en un 20% en el caso de la dureza. Esto se debe principalmente a una falta de adhesión entre la superficie del PEUAPM y la capa de grafeno depositada.

#### 4.4 Estudio tribológico de fricción

A continuación se presentan los resultados derivados del estudio tribológico de medida del coeficiente de fricción.

Inicialmente se presentan los resultados obtenidos para el material GUR 1050 +0% GR que es el material de control para realizar las comparaciones de los resultados obtenidos en los materiales compuestos.

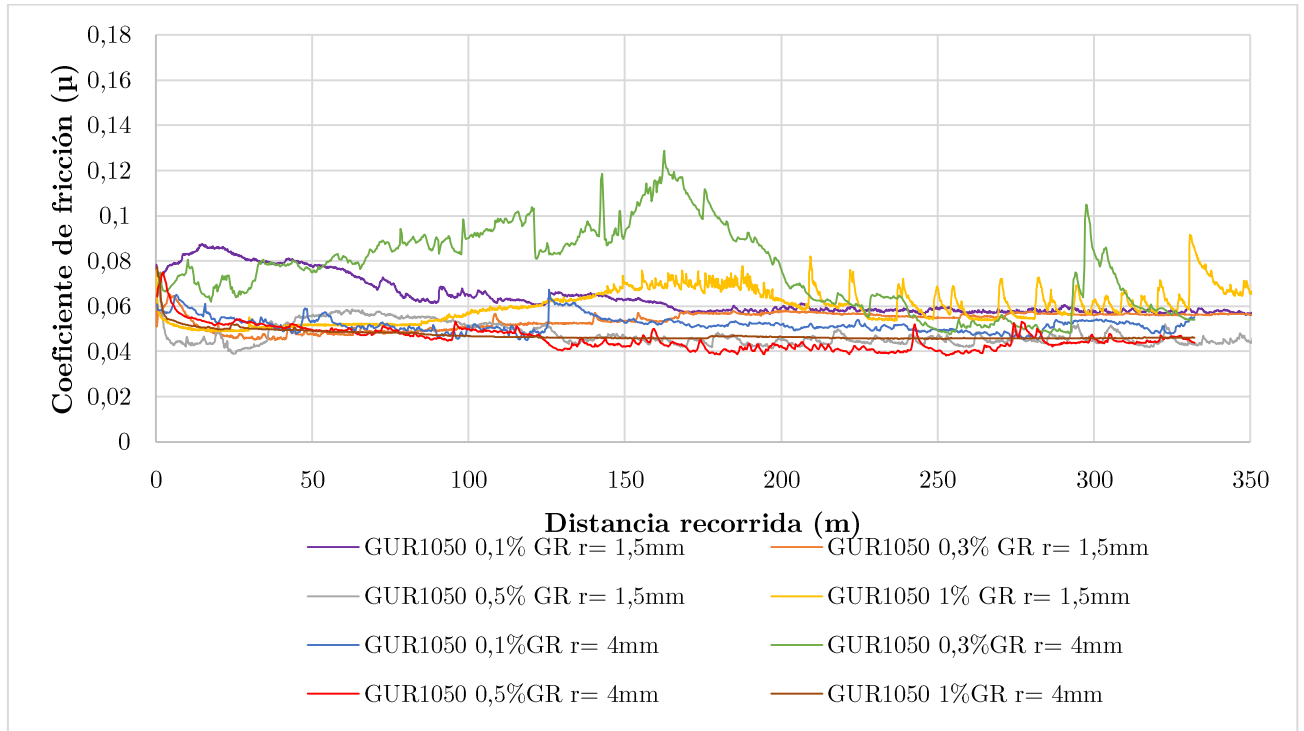


**Figura 32:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en el material de control (GUR 1050+0%GR)

Los resultados de la figura 32 indican un buen comportamiento en la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de la distancia recorrida para el ensayo realizado con un radio de giro de 1,5 mm. En ambos casos representados en la

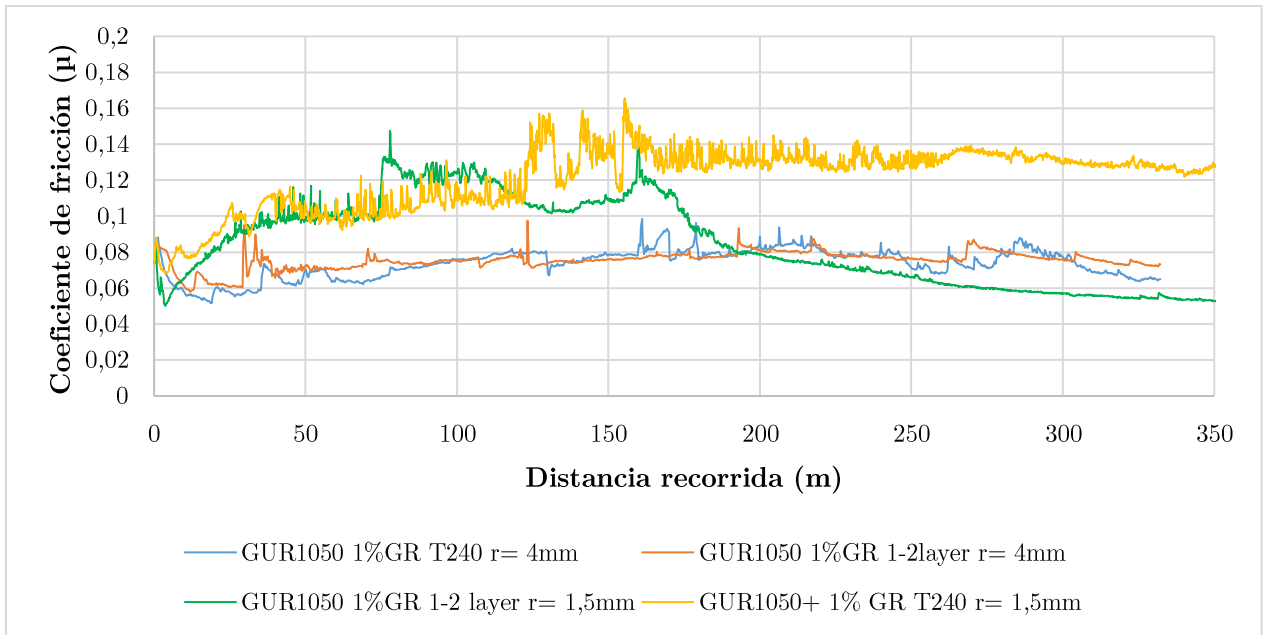
figura 32, en el rango de distancia recorrida de 0-350 m se observan valores parecidos del coeficiente de fricción obtenido en otro estudio similar [9].

A continuación se muestran los resultados de los recubrimientos de avanPLAT-40/PEUAPM sobre PEUAPM para los distintos porcentajes de refuerzo que se indicaron en apartados anteriores y consolidados a una temperatura de 175°C.



**Figura 33:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en los materiales con distinto porcentaje de refuerzo en peso de grafeno

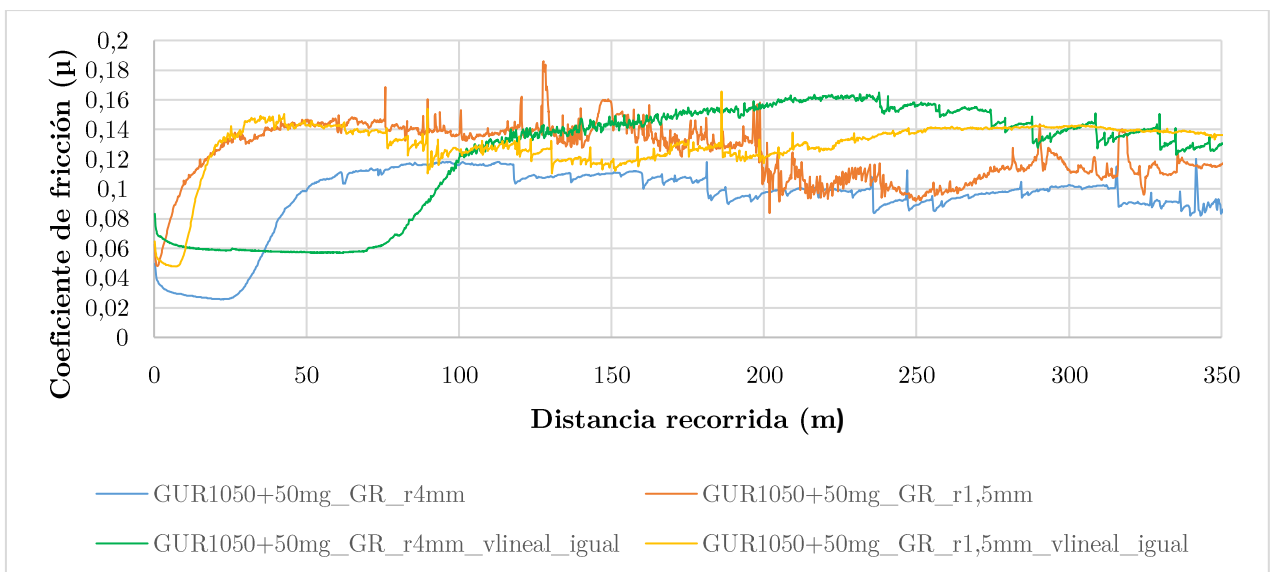
Se observa que los materiales GUR 1050+0,5% GR y GUR 1050+1% GR presentan el mejor comportamiento tribológico para ambos radios de ensayo.



**Figura 34:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en los materiales GUR 1050+1%GR 1-2 layers y GUR 1050+1%GR T240

El coeficiente de fricción no mejora con respecto a los nanoplatelets de grafeno cuando se usa el grafeno 1-2 layers (figura 34). Un aumento en la temperatura de conformado tampoco produce un resultado positivo de cara a la mejora del coeficiente de fricción.

Por último, se presentan los resultados correspondientes a la técnica alternativa para recubrir el PEUAPM, el pintado con pistola de aire.



**Figura 35:** Curvas del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida en el material GUR 1050+50mg GR

En el caso del ensayo realizado sobre el material GUR 1050+ 50mg GR y radio 4 mm (figura 35), se percibe una bajada en el coeficiente de fricción hasta valores de 0,03 en el rango 0-25 m, que se puede atribuir a las propiedades lubricantes del grafeno [**referencia graphene lubricant**], dado que este material se depositó de forma directa sobre la superficie del PEUAPM. Las probetas del material mencionado anteriormente son las que presentan más contenido superficial de grafeno con respecto a todas las demás. Se ha observado, además, que para un ensayo realizado a la misma velocidad lineal (0,0188 m/s) una influencia del radio, de forma que para el radio de 4 mm se observa un retardo en el deterioro de la capa superficial de grafeno con respecto al ensayo realizado para un radio de 1,5 mm. El comportamiento general observado en todos los ensayos presentados en la figura 35 indica una adhesión muy baja entre el PEUAPM y la capa de grafeno depositada mediante pintado por pistola de aire, que se traduce en un desprendimiento rápido de esta.

A partir de las gráficas anteriores se obtiene el valor del coeficiente de fricción y su desviación estándar correspondiente para todos los materiales compuestos y los distintos radios ensayados, menos para el caso del ensayo a velocidad lineal igual.

**Tabla 5:** Coeficiente de fricción obtenido para r=4 mm

Material	Coeficiente de fricción ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
<b>GUR 1050 0% GR</b>	0,0489	0,0049
<b>GUR 1050 +0,1% GR</b>	0,0519	0,0037
<b>GUR 1050 +0,3% GR</b>	0,0745	0,0183
<b>GUR 1050 +0,5% GR</b>	0,0456	0,0051
<b>GUR 1050 +1% GR</b>	0,0470	0,0026
<b>GUR 1050 +1% GR T240</b>	0,0727	0,0085
<b>GUR 1050 +1% GR 1-2 layer</b>	0,0750	0,0054
<b>GUR 1050 + 50mg GR</b>	0,0940	0,0231
	0,045 *	0,01

(\*) distancias cortas

**Tabla 6:** Coeficiente de fricción obtenido para  $r=1,5$  mm

Material	Coeficiente de fricción ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
<b>GUR 1050 0% GR</b>	0,0417	0,0046
<b>GUR 1050 +0,1% GR</b>	0,0637	0,0085
<b>GUR 1050 +0,3% GR</b>	0,0538	0,0038
<b>GUR 1050 +0,5% GR</b>	0,0470	0,0047
<b>GUR 1050 +1% GR</b>	0,0602	0,0077
<b>GUR 1050 +1% GR T240</b>	0,0841	0,0244
<b>GUR 1050 +1% GR 1-2 layer</b>	0,1213	0,017
<b>GUR 1050 + 50mg GR</b>	0,1237	0,0188

#### 4.5 Medida de la conductividad eléctrica

Los valores obtenidos son de resistencia y no de conductividad eléctrica porque el PEUAPM es un material aislante y los dispositivos que miden directamente la conductividad eléctrica no son capaces de adquirir resultados de forma precisa. En la figura 24 se observa que todos los materiales consolidados a una temperatura de  $175^{\circ}\text{C}$ , independientemente del porcentaje en peso de grafeno introducido presentan valores muy parecidos de la resistencia eléctrica. Se observa también un cambio importante en la disminución de la resistencia en la muestra consolidada a una mayor temperatura que las demás, lo que indica un cambio en la dispersión del refuerzo en la matriz de PEUAPM.



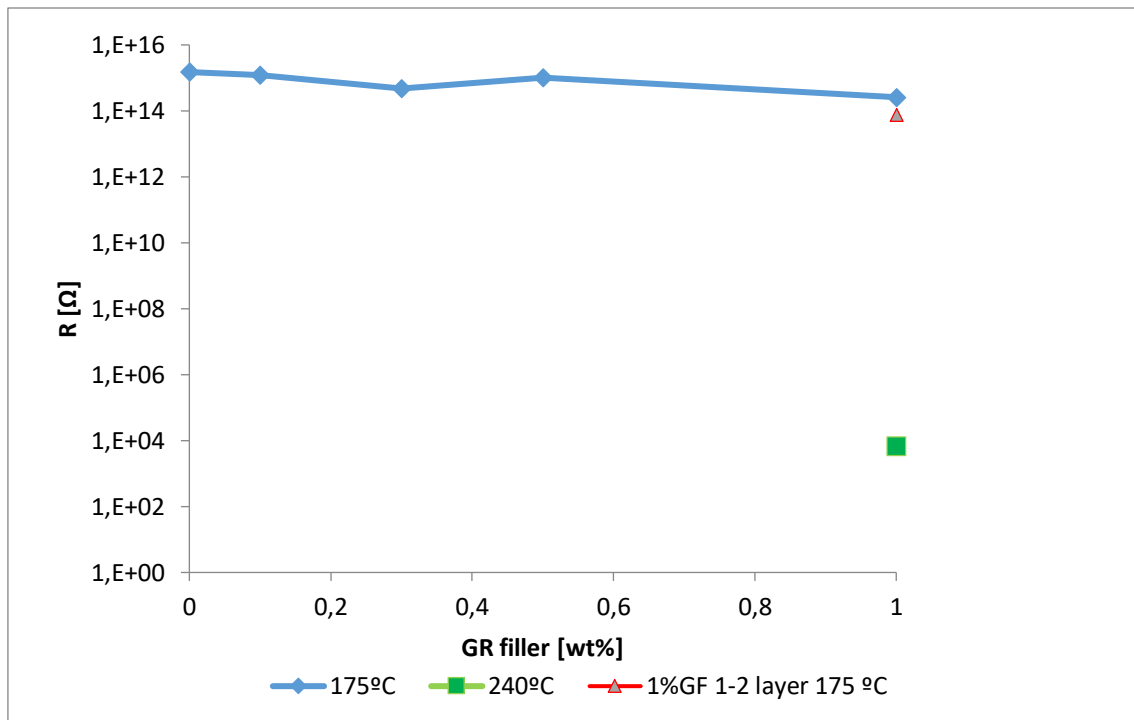


Figura 24: Representación gráfica de la resistencia eléctrica medida en los distintos discos con refuerzo de grafeno

## 5 Conclusiones y líneas de futuro

### 5.1 Conclusiones generales

Se ha conseguido obtener un recubrimiento de un material compuesto grafeno/PEUAPM sobre PEUAPM. Para ello, se han propuesto dos alternativas de introducción de grafeno en la superficie y se ha evaluado el comportamiento de dos tipos de materiales de refuerzo.

Con respecto al estudio de nanoindentación, se observa una mejora en las propiedades mecánicas de los materiales GUR 1050 +1% GR y GUR 1050 +1% GR T240 si se comparan con el material de control GUR 1050. Estas mejoras ascienden a un 18,2% en el módulo elástico y un 40% en la dureza.

La utilización del grafeno 1-2 layers como material de refuerzo no mejora las propiedades tribológicas del PEUAPM. Se observa una ligera con el uso de los nanoplatelets, en concreto, para los materiales GUR 1050+ 0,5% GR y GUR 1050+ 1% GR.

El hecho de usar una temperatura mayor en el proceso de termoconformado proporciona una mejor consolidación del material, pero no mejora las propiedades tribológicas. Se observa que el aumento de la temperatura en el proceso de conformado tiene cierta relación con la dispersión del material de refuerzo dentro de la matriz.

Los materiales obtenidos por pintado con pistola de aire muestran inicialmente un buen coeficiente de fricción, pero el deterioro de la capa de refuerzo es muy rápido por una posible falta de adhesión entre la pintura y el sustrato de PEUAPM.

### 5.2 Líneas de futuro

En este apartado final del trabajo se indican las tendencias futuras que abren paso a nuevos proyectos, siguiendo la misma línea de investigación:

- Medida del desgaste en los distintos materiales compuestos
- Mejora de la mezcla entre el grafeno y el PEUAPM mediante incorporación de surfactantes que permitan una mejor dispersión del material de refuerzo y evitar aglomeraciones de éste
- Evaluación de nuevos procesos de conformado con el fin de aumentar la homogeneidad de los recubrimientos
- Aumento de la concentración del grafeno en el recubrimiento por pintura del PEUAPM

- Introducción de defectos superficiales en el grafeno por bombardeo de las muestras elaboradas en este trabajo con iones  $\text{Ar}^+$  y estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas del material modificado

## 6 Referencias

- [1] Anthony C. Fischer-Cripps. Nanoindentation, Mechanical Engineering Series, Third edition ,2011
- [2] Bharat Bhushan. Introduction to tribology, Second edition, 2013
- [3] Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty: 10th Biologx Symposium. Washington D.C., June 10-11, 2005.
- [4] C. Lee et al. Science 18 Jul 2008:Vol. 321, Issue 5887, pp. 385-388 Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene
- [5] Carlos Roberto Schwartzmann et al. NEW BEARING SURFACES IN TOTAL HIP REPLACEMENT Revista Brasileira de Ortopedia (English Edition) Volume 47, Issue 2, March–April 2012, Pages 154–159
- [6] Composites in Arthroplasty Applications: A Review *Lubricants* 2015, 3, 413-436
- [7] Diana Berman et al. Graphene: a new emerging lubricant Materials Today, Volume 17, Issue 1, 2014, (31–42)
- [8] Elena Maria Brach del Prever et al. UHMWPE for arthroplasty: past or future? *J Orthopaed Traumatol* (2009) 10:1–8 (importante 3)
- [9] F.J. Pascual. Determinación de la tenacidad del polietileno de ultra alto peso molecular y de materiales compuestos de la misma base polimérica, 2015
- [10] Fuhrer, M.S., Lau, C.N. and MacDonald, A.H. (2010) ‘Graphene: Materially Better Carbon’, *MRS Bulletin*, 35(4), pp. 289–295
- [11] <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/133682-Biomateriales-para-el-par-articular-de-las-protesis-de-cadera.html>
- [12] Ingham E. et al. Biological reactions to wear debris in total joint replacement, *Proc Inst Mech Eng H*. 2000;214(1):21-37 (importante 4)
- [13] Irving P. Herman. *Physics of the Human Body* , 2008
- [14] Jones, Lynne C., Haggard, Warren O., Greenwald, A. Seth. *Metal-on-Metal Bearings. A Clinical Practicum*, 2013 ( Importante 1)
- [15] Juan C. Baena et al. Wear Performance of UHMWPE and Reinforced UHMWPE
- [16] L.S. Pinchuk. *Tribology and Biophysics of Artificial Joints*, Volume 50 1st Edition.
- [17] Llorente Uceta, Miguel Ángel; Horta Zubiaga, Arturo. *Técnicas de caracterización de polímeros*, UNED Ediciones, 1991

- [18] Menezes, P., Ingole, S.P., Nosonovsky, M., Kailas, S.V., Lovell, M. Tribology for Scientists and Engineers, 2013
- [19] Myer Kutz. *Handbook of Materials Selection.*, 2002.
- [20] Puértolas, J.A. et al. Evaluation of carbon nanotubes and graphene as reinforcements for UHMWPE-based composites in arthroplastic applications: A review. *J. Mech. Behav. Biomed.Mater.* 2014, *39*, 129–145
- [21] S. Kurtz. UHMWPE Biomaterials Handbook, 3rd Edition, Elsevier, 2015.
- [22] Wainwright C. et al. Age at hip or knee joint replacement surgery predicts likelihood of revision surgery. *J Bone Joint Surg Br.* 2011 Oct;*93*(10):1411-5