

Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Líquidos Iónicos y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple como Lubricantes de Contactos Policarbonato-Acero Inoxidable

Titulación: Ingeniería Industrial
Alumno/a: Daniel Martínez Fuentes
Director/a/s: Francisco J. Carrión Vilches
M^a Dolores Bermúdez Olivares

Cartagena, 20 de febrero de 2012

*A mi familia,
y a mis compañeros y amigos.*

Índice

Abreviaturas y Símbolos	i
I.Introducción	1
1.1 Nanotubos de carbono (NTs)	1
1.1.1 Introducción.....	1
1.1.2 Clasificación de los nanotubos de carbono.....	2
1.1.2.1 Nanotubos de pared simple (SWNTs).....	2
1.1.2.2 Nanotubos de pared múltiple (MWNTs).....	3
1.1.2.3 Fullerenos.....	4
1.1.3 Propiedades de los nanotubos de carbono.....	5
1.1.3.1 Propiedades eléctricas.....	5
1.1.3.2 Propiedades mecánicas.....	6
1.1.3.3 Propiedades térmicas.....	7
1.1.3.4 Propiedades absorbentes.....	7
1.1.4 Defectos.....	7
1.1.5 Toxicidad.....	8
1.1.6 Aplicaciones de los nanotubos en la ingeniería.....	9
1.1.6.1 Electroquímicas.....	9
1.1.6.2 Electrónica.....	10
1.1.6.3 Otras aplicaciones industriales.....	10
1.2 Líquidos iónicos (LI)	11
1.2.1 Introducción.....	11
1.2.2 Propiedades de los líquidos iónicos.....	13
1.2.3 Toxicidad.....	15
1.2.4 Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería.....	16
1.2.5 Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos.....	17
1.2.6 Líquidos iónicos como lubricantes de metales cerámicos.....	18
1.3 Polímeros	19
1.3.1 Introducción.....	19
1.3.2 Clasificación de los polímeros.....	19
1.3.3 Policarbonato.....	20
1.3.4 Propiedades de policarbonato.....	21
1.3.5 Aplicaciones del policarbonato.....	22

1.4 Tribología	22
1.4.1 Introducción.....	22
1.4.2 Lubricación.....	23
1.4.3 Tribología de polímeros.....	24
1.4.3.1 Fricción de polímeros contra metales.....	24
1.4.3.2 Desgaste en polímeros.....	27
1.4.4 Mecanismos de desgaste de polímeros.....	29
1.4.5 Lubricación de polímeros.....	31
1.4.5.1 Lubricación con cristales líquidos iónicos.....	32
1.5 Antecedentes	35
II.Objetivos	43
III.Materiales y Métodos Experimentales	45
3.1 Materiales utilizados en la experimentación	45
3.1.1 Nanotubos de carbono de pared múltiple.....	45
3.1.2 Líquidos iónicos.....	45
3.1.2.1 L6-P14.....	46
3.1.2.2 L102.....	48
3.1.2.3 L106.....	49
3.1.2.4 L108.....	51
3.1.2.5 L-AM112.....	53
3.1.2.6 BF ₃ SI102.....	54
3.1.2.7 L-CL108.....	56
3.1.2.8 L-Ntf 102.....	57
3.1.2.9 L-Ntf 108.....	59
3.1.2.10 L-Os 102.....	60
3.1.2.11 LP106.....	62
3.1.2.12 L To102.....	63
3.1.3 Policarbonato.....	65
3.1.4 Punzón de acero.....	65
3.2 Equipos empleados en la experimentación	67
3.2.1 Equipos empleados para la obtención de las probetas.....	67
3.2.1.1 Máquina de inyección.....	67
3.2.1.2 Pulidora metalográfica.....	69
3.2.1.3 Rugosímetro.....	70

3.2.2 Equipos utilizados en técnicas de caracterización.....	70
3.2.2.1 Calorímetros diferencial de barrido.....	70
3.2.2.2 Termobalanza.....	71
3.2.2.3 Espectrofotómetro infrarrojo.....	72
3.2.2.4 Microscopía electronica de barrido (SEM).....	72
3.2.2.5 Difractómetro de rayos X.....	74
3.2.2.6 Espectrómetro de Microscopía Raman Confocal.....	74
3.2.3 Equipos empleados en técnicas de ensayo.....	75
3.2.3.1 Tribómetros.....	75
3.2.3.2 Perfilómetro Talysurf CLI 500.....	76
3.3 Procedimiento experimental.....	77
3.3.1 Obtención de probetas de policarbonato(PC) puro.....	77
3.3.2 Acondicionamiento de las probetas.....	78
3.3.3 Preparación de lubricantes.....	78
3.3.4 Técnicas de ensayo.....	78
3.3.4.1 Ensayos tribológicos.....	78
3.3.5 Técnicas de caracterización.....	80
3.3.5.1 Caracterización fisicoquímica.....	80
3.3.5.2 Caracterización estructural.....	84
IV.Discusión de Resultados.....	87
4.1 Introducción.....	87
4.2 Primera Fase de ensayos en contacto PC-Acero inoxidable.....	87
4.2.1 Ensayos tribológicos.....	87
4.2.1.1 L6-P14.....	88
4.2.1.2 L102.....	88
4.2.1.3 L106.....	89
4.2.1.4 L108.....	90
4.2.1.5 L-AM112.....	90
4.2.1.6 BF ₃ SI102.....	91
4.2.1.7 L-CL108.....	92
4.2.1.8 L-Ntf 102.....	92
4.2.1.9 L-Ntf 108.....	93
4.2.1.10 L-Os102.....	94
4.2.1.11 LP106.....	94
4.2.1.12 L-To102.....	95

4.3 Segunda Fase de ensayos en contacto PC-Acero inoxidable.....	96
4.3.1 Ensayos tribológicos.....	96
4.3.1.1 LP106.....	96
4.3.1.2 L106.....	96
4.3.1.3 L-To102.....	97
4.3.2 Ensayos de caracterización.....	98
4.3.2.1 Caracterización fisicoquímica.....	98
4.4 Tercera Fase de ensayos en contacto PC-Acero inoxidable.....	106
4.4.1 Ensayos tribológico con variación de velocidad en To102.....	107
4.4.2 Ensayos tribológicos con variación de carga en To102.....	108
4.4.3 Caracterización fisicoquímica.....	110
4.4.3.1 Espectroscopía Raman.....	110
4.4.4 Caracterización estructural.....	111
4.4.4.1 Microscopía electronica de barrido (SEM).....	111
V.Conclusiones y perspectivas futuras.....	114
5.1 Conclusiones.....	114
5.2 Perspectivas futuras.....	114
VI.Bibliografía.....	116

Abreviaturas y Símbolos

ϵ	Constante dieléctrica
μ	Coefficiente de fricción
σ	Tensión nominal
λ	Longitud de onda
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
AFM	Microscopía de fuerza atómica
ARC	Áreal real de contacto
BL	Lubricación límite
CL1	Cloruro de <i>n</i> -dodecilamonio
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DWNTs	Nanotubos de pared doble
E	Módulo de elasticidad o de Young
EHL	Lubricación elastohidrodinámica
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
FET	Transistores de efecto campo
HDL	Lubricación hidrodinámica
HPLC	Cromatografía líquida
HR	Húmedad relativa
ICCD	Centro internacional de datos de difracción
IR	Espectroscopía de infrarrojo
L/D	Relación longitud/diámetro husillo
L6-P14	Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trihexiltetradecilfosfonio
L102	Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio
L106	Tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
L108	Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio
LBF ₃ SI102	Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
L-CL108	Cloruro 1-metil-3-octilimidazolio
L-Ntf102	Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio
L-Ntf108	Bis (trifluorometanosulfonyl) imida de 1-octilo-3-metilimidazolio
L-Os102	Octilsulfato de 1-etil, 3-metilimidazolio
L-P106	Hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
L-To102	Tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LDPE	Polietileno de baja densidad
LI	Líquido Iónico
MFR	Índice de fluidez
MWNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NTs	Nanotubos de carbono
OH	Grupo hidroxilo
PA6	Poliamida 6
PC	Policarbonato
PCTFE	Policlorotrifluoretileno
PE	Polietileno

PES	Poliétersulfona
PET	Polietilentereftalato
PFPE	Perfluoropoliéter
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVC	Policloruro de vinilo
PVDC	Policloruro de vinilideno
r	Radio esférico del punzón
R	Radio de giro del punzón
R_a	Rugosidad media
RAM	Memoria de acceso aleatorio
Ref.	Referencia
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLM	Membranas líquidas soportadas
SPM	Microscopía de sonda de barrido
SWNTs	Nanotubos de pared simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TFL	Lubricación de película fina
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
UV	Luz ultravioleta
XRD	Difracción de rayos X

I. Introducción

I. Introducción

1.1 Nanotubos de carbono (NTs)

1.1.1 Introducción

Los nanotubos de carbono (NTs) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante o el grafito. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos conformados como si las esquinas de un folio se uniesen por sus extremos formando un canuto, se denominan nanotubos monocapa, o SWNTs (Single-Walled Nanotubes). Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros a modo de "muñecas matriuska" y lógicamente de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Estos últimos son los nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-walled Nanotubes). Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados.

Los nanotubos están siendo estudiados activamente, como también los fullerenos por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. Es, por ejemplo, la primera sustancia conocida por la humanidad capaz de sustentar indefinidamente su propio peso, una condición necesaria para la construcción de un ascensor espacial.

El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers (1889), que patentaron en EE.UU un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

En 1952 L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich, publicaron imágenes claras de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de química física en la Unión Soviética. Este descubrimiento fue en gran medida inadvertido, ya que el artículo fue publicado en idioma ruso, los científicos occidentales y el acceso a la prensa soviética, fue un hecho casi imposible durante la guerra fría. Es probable que los nanotubos de carbono se produjeran antes de esta fecha, pero fue la invención del microscopio de transmisión de electrones o TEM (Transmission electron microscopy), quien permitió la visualización directa de estas estructuras.

Un año después con el desarrollo del microscopio electrónico, Davis, Slawson y Rugby describen la producción de unos filamentos entre 100 y 200 nm, de forma helicoidal, a partir de la desproporción de CO catalizada por hierro a 450°C, permaneciendo éste en la punta de los filamentos. A la vez que los filamentos, se producían también carbono amorfo y carburos de hierro.

Hillert y Lange en 1958 realizan una exhaustiva caracterización estructural de estos filamentos, corroborando la presencia de una partícula metálica en la punta. Los diámetros

de estos filamentos oscilaban entre 10 y 100 nm y poseían una estructura altamente grafitica. Durante la década de los setenta comienza a estudiarse de forma exhaustiva la generación de filamentos de carbono por procesos catalíticos, a partir de distintos precursores (hidrocarburos o CO) y usando como catalizadores diversos metales (Fe, Co, Ni, etc.).

En 1981 un grupo de científicos soviéticos publicó los resultados de la estructura química y caracterización de las nanopartículas de carbono, producido por una desproporción termo-catalítica de monóxido de carbono. Usando imágenes TEM y patrones de XRD, los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono multicapa", fueron formados mediante el enrollamiento de capas de grafito en forma de cilindros. Además, ellos especularon que durante el proceso de enrollamiento de capas de carbono en un cilindro, son posibles muchos arreglos diferentes de grafito en forma de redes hexagonales. Se plantearon dos posibilidades de estas distribuciones: en forma circular (nanotubo sillón) y en forma espiral, helicoidal (tubo quiral).

Seis años más tarde, en 1987, le fue entregada una patente de los EE.UU. a Howard G. Tennent de Hyperion Catálisis, por la producción de "fibrillas discretas cilíndricas de carbono", con un diámetro de entre 3.5 y alrededor de 70 nanómetro, longitud 10^2 el diámetro, un orden exterior de la región de múltiples capas esencialmente continuas de átomos de carbono ordenados, y un distinto núcleo interno.

En el año 2006 un artículo escrito por Marc Monthieux y Vladimir Kuznetsov en el "Carbon Journal", describe el interesante y a menudo erróneo origen de los nanotubos de carbono. Un elevado porcentaje de universitarios y de literatura popular, atribuye el descubrimiento de tubos huecos de carbono compuestos de grafito a Sumio Iijima de NEC en 1991.

El descubrimiento de Iijima de los nanotubos de carbono en el material insoluble de varillas de grafito quemadas por método de arco, creó la "revolucion investigativa" que está ahora asociada con nanotubos de carbono. Los estudios de nanotubos de carbono, se aceleraron enormemente después de los descubrimientos independientes hechos por Bethune de IBM y Iijima de NEC; en nanotubos de carbono de pared simple y métodos específicamente para la producción de estos, mediante la adición de catálisis por transición metálica al carbono en una descarga por arco. La técnica de descarga por arco era bien conocida, por producir el afamado Buckminster fullereno a escala preparativa. Esos resultados parecieron ampliar la carrera de descubrimientos accidentales de fullerenos[1].

1.1.2 Clasificación de los nanotubos de carbono

1.1.2.1 Nanotubos de pared simple (SWNTs)

La mayoría de nanotubos de una sola pared (SWNTs) tienen un diámetro de cerca de 1 nanómetro, con una longitud del tubo que pueden ser muchas miles de veces más. La estructura de un SWNT, puede ser conceptualizado por un envoltorio de un átomo de espesor de la capa de grafito llamado grafeno sin fisuras en un cilindro. La forma en que la hoja de grafeno envuelve, está representado por un par de índices (n, m), llamado el vector

quiral. Los números enteros m y n indican el número de vectores unitarios a lo largo de dos direcciones, en el panel de cristal enrejado de grafeno. Si $m=0$, los nanotubos se llaman "zigzag". Si $n=m$, los nanotubos son llamados "sillón". En caso contrario, se les llama "quirales"(ver figura 1.1).

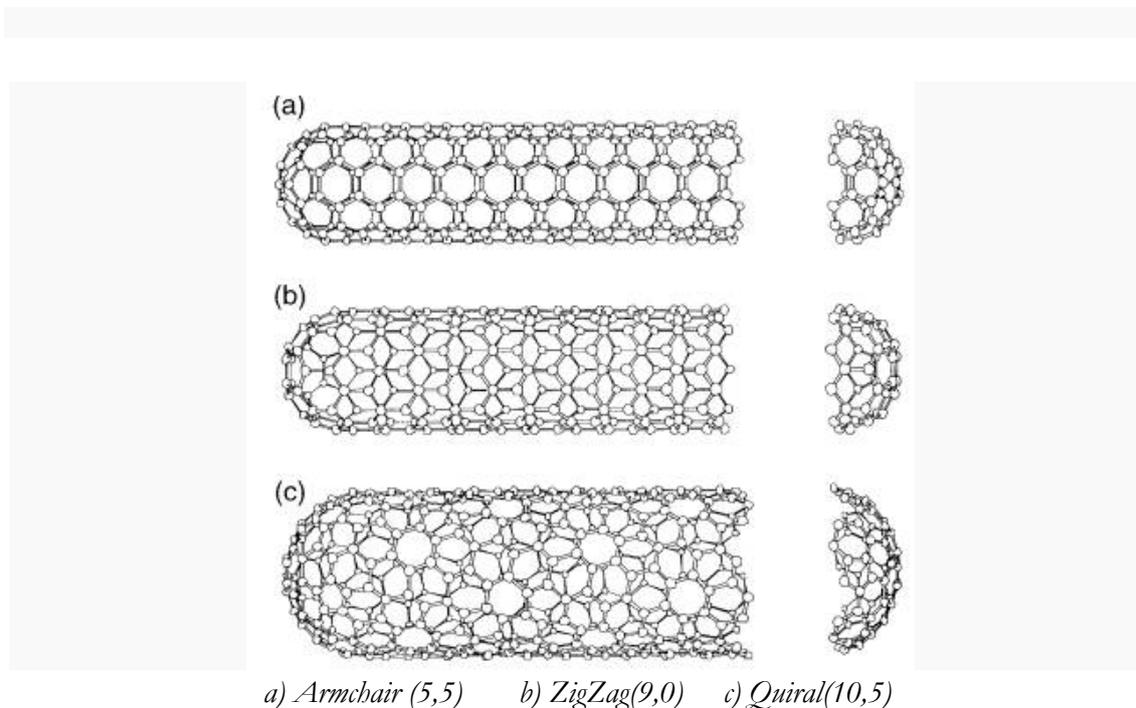


Figura 1.1. Tipos de nanotubos según su distribución molecular

Los nanotubos de pared simple son una muy importante variedad de nanotubos de carbono, ya que presentan importantes propiedades eléctricas que no se muestran en las diversas variaciones de tubos multicapa de carbono(MWNTs). Los nanotubos de pared simple son los más probables candidatos para miniaturización de electrónicos más allá de la escala micro-electromecánica; la base actual de la electrónica moderna. El bloque de construcción más básico de estos sistemas es el cable eléctrico, y los SWNTs pueden ser excelentes conductores.

Los nanotubos de pared simple o monocapa son todavía muy caros de producir, alrededor de \$600 por gramo, y el desarrollo de técnicas más asequibles de síntesis es vital para el futuro de la nanotecnología de tubos de carbono[1].

1.1.2.2 Nanotubos de pared múltiple (MWNTs)

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) están constituidos por capas enrolladas de grafito. Existen dos tipos, los cuales pueden ser utilizados para describir las estructuras de las nanotubos de pared múltiple. En el modelo “muñeca matriuska”(figura 1.2), las hojas de grafito están dispuestas en cilindros concéntricos, nanotubos de pared simple (SWNT) dentro de un mayor nanotubo de carbono de pared simple. En el modelo “pergamino”, una única capa de grafito es enrollada alrededor de sí misma, resultando algo parecido a un periódico o pergamino enrollado. La distancia entre

las capas de los nanotubos de pared múltiple esta cercana a la distancia entre las capas de grafeno en el grafito, aproximadamente 3,4 Å.

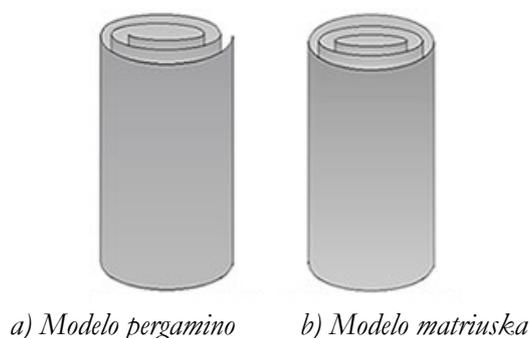


Figura 1.2. Tipos de MWNTs

Dentro de la familia de los nanotubos de pared múltiple, cabe resaltar aquellos que son de pared doble (DWNT), ya que aunque su morfología y propiedades son similares a los de pared simple (SWNT), su resistencia a los productos químicos es significativamente mayor. Esto es especialmente importante cuando la funcionalización es requerida para añadir nuevas propiedades a los nanotubos de carbono. En el caso de los SWNT, la funcionalización covalente romperá algunos C=C dobles enlaces, dejando huecos en la estructura del nanotubo, y por lo tanto modificando las propiedades eléctricas y mecánicas de este. En el caso de los DWNT, solo la capa externa es modificada[1].

1.1.2.3 Fullerenos

Los fullerenos son macromoléculas de carbono individuales, con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos de carbono únicamente. Los fullerenos son una forma alotrópica del carbono. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y de Kroto en 1985, siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nobel de química en 1996. En un sistema de dos electrodos de grafito a una distancia de 1 mm y a una presión de 200 torr, encontraron un depósito carbonoso en el ánodo al hacer saltar arcos eléctricos. Además del hollín o carbono evaporado de un electrodo al otro, estos investigadores encontraron resultados extraños en los espectros de masas de las muestras de carbono evaporado. Tras ser aislados por disolventes y tras numerosos estudios, se obtuvo que la mayoría de este material fueran moléculas de C_{60} (figura 1.3), con una estructura similar a la de un balón de fútbol, recibiendo el nombre de Fullerenos en honor a Buckminster Fuller, un arquitecto alemán que diseñaba cúpulas con este tipo de estructuras. También se encontraron cantidades menores de C_{70} .

Los fullerenos pueden presentarse en forma de esfera hueca, elipsoidal, de tubo o plana. Los fullerenos esféricos son comúnmente conocidos como buckyballs. Aquellos en forma cilíndrica son denominados nanotubos de carbono o buckytubes. El graphene es un ejemplo de una hoja plana de fullereno. Los fullerenos son similares en estructura al grafito, el cual se compone de hojas apiladas de anillos hexagonales vinculados entre sí, pero también pueden contener anillos pentagonales o en algunas ocasiones heptagonales.

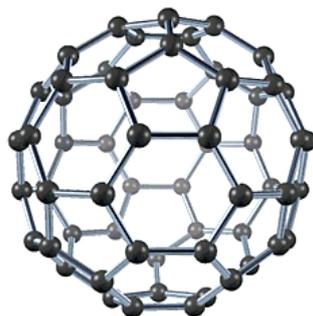


Figura 1.3. Buckyballs C_{60}

Desde el descubrimiento de los fullerenos en 1985, las variaciones estructurales de los fullerenos han evolucionado mucho más allá de los distintos grupos de ellos mismos (CXX). El miembro más pequeño es el C20. Otros ejemplos incluyen C26, C36, C50, C70, C72, C76, C80, C82, C84 y C60; este último siendo el más común del grupo y también conocido como Buckminsterfullerene $C_{60,xx}$ número arraigado a la letra C constituye el número de átomos de carbono presente[1].

1.1.3 Propiedades de los nanotubos de carbono

Los nanotubos suelen presentar una elevada relación longitud/radio, ya que el radio suele ser inferior a un par de nanómetros y, sin embargo, la longitud puede llegar a ser incluso de 105 nm. Debido a esta característica se pueden considerar como unidimensionales.

1.1.3.1 Propiedades eléctricas

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica, si tenemos en cuenta las reglas cuánticas que rigen la conductividad electrónica con el tamaño y la geometría de éstos.

Estas estructuras pueden comportarse, desde un punto de vista eléctrico, en un amplio margen de comportamiento, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar, en algunos casos, superconductividad. Este amplio margen de conductividades viene dado por relaciones fundamentalmente geométricas, es decir, en función de su diámetro, torsión (quiralidad) y el número de capas de su composición. Así, por ejemplo, existen nanotubos rectos (armchair y zigzag) en los que las disposiciones hexagonales, en las partes extremas del tubo, son siempre paralelas al eje. Esta distribución, en función del diámetro, permite que dos tercios de los nanotubos no quirales sean conductores y el resto semiconductores. En el caso de los nanotubos quirales, los hexágonos tienen un cierto ángulo con respecto al eje del tubo, es decir, la distribución de los hexágonos laterales que conforman la estructura presenta con respecto al eje central del tubo un enrollamiento de carácter helicoidal. Este tipo de conformación dificulta el paso de los electrones a los estados o bandas de conducción, por lo que, aproximadamente, tan sólo un tercio de los nanotubos presenta conducción apreciable y siempre en función del ángulo de torsión.

Hay que destacar que los nanotubos superconductores se podrían utilizar para el estudio de efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como para la búsqueda de aplicaciones prácticas en la informática cuántica molecular. Esto es debido a que pueden actuar como “conductores cuánticos”, es decir, si se representa el voltaje, o diferencia de potencial frente a la intensidad de corriente no se obtiene una línea recta, sino escalonada. Como se ha dejado entrever, estas estructuras tienen multitud de propiedades eléctricas. En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que puede llegar a cantidades de, aproximadamente, mil millones de A/cm² mientras que los alambres de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm². Conviene precisar que todas estas propiedades no dependen del largo del tubo, a diferencia de lo que ocurre en los cables de uso cotidiano[2].

1.1.3.2 Propiedades mecánicas

Si las propiedades eléctricas son, de por sí, sorprendentes, las propiedades mecánicas pueden llegar a serlo aún más. La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp², les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar hoy día. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 TPa, si bien hasta la fecha sólo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0,8 TPa. Además, estas propiedades mecánicas podrían mejorarse: por ejemplo en los SWNTs, uniendo varios nanotubos en haces o cuerdas. De esta forma, aunque se rompiese un nanotubo, como se comportan como unidades independientes, la fractura no se propagaría a los otros colindantes. En otros términos, los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y, frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original.

Diversos estudios han tratado de medir las propiedades mecánicas y la tensión máxima soportada por un nanotubo, con resultados heterogéneos, si bien se podría asumir a modo orientativo que la tensión máxima podría rondar los 150 GPa. Este dato implica que un cable de 1 cm² de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas[2].

No obstante, no todos los estudios han mostrado unos valores tan optimistas: en general es comúnmente aceptada la afirmación de que los nanotubos son 10 veces más resistentes que el acero, y 6 veces más ligeros, aunque se trata de un material todavía poco conocido, y estos valores podrían variar (ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Comparación de las propiedades mecánicas de NTs de carbono

Material	Módulo de Young (Tpa)	Resistencia a la tracción (Gpa)	Alargamiento hasta rotura(%)
SWNT	~1 (de 1 a 5)	13-53 ^E	16
SWNT Sillón (armchair)	0,94 ^T	126,2 ^T	23,1
SWNT ZigZag	0,94 ^T	94,5 ^T	15,6-17,5
SWNT Quiral	0,92		
MWNT	0,27 ^E -0,8 ^E -0,95 ^E	11 ^E -63 ^E -150 ^E	
Acero Inoxidable	0,186 ^E -0,214 ^E	0,38 ^E -1,55 ^E	15-50

^EExperimental observation; ^TTheoretical prediction

1.1.3.3 Propiedades térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6.000 W/mK a temperatura ambiente (téngase en cuenta, por comparar con otra forma alotrópica del carbono, que el diamante casi puro transmite 3.320 W/mK). Asimismo son enormemente estables térmicamente, siendo aún estables a 2.800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire (mientras que los alambres metálicos en microchip se funden entre 600 y 1.000 °C). Las propiedades de los nanotubos pueden modificarse encapsulando metales en su interior, o incluso gases. En este sentido, serían unos extraordinarios almacenes de hidrógeno. Como se sabe, uno de los principales problemas técnicos para el desarrollo de las pilas de combustible es el almacenaje de este elemento[2].

1.1.3.4 Propiedades adsorbentes

Los nanotubos de carbono poseen una elevada área superficial, su estructura porosa y en capas es ideal para almacenar diversos elementos y sustancias químicas. En estudios recientes los nanotubos han sido adsorbentes de: nicotina y alquitrán del humo de los cigarrillos, tintas reactivas, compuestos orgánicos volátiles (n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-ciclohexano, benceno, tricloroetileno), microcistinas, iones metálicos divalentes y Trihalometanos del agua (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl y CHBr_3).

Entre los adsorbentes de iones metálicos tóxicos (carbón activado, zeolitas, biomateriales, resinas, entre otros) los investigadores están interesándose por los CNTs debido a su alta capacidad de adsorción. Este proceso se ha estudiado con algunos iones divalentes como: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} .

En los estudios, los nanotubos han mostrado gran potencial en la adsorción, sus futuras aplicaciones se proyectan en el cuidado del medio ambiente; en la remoción de iones tóxicos de las aguas residuales de procesos industriales.

Para mejorar la eficiencia de adsorción, los nanotubos se someten a una previa oxidación. La oxidación se ha hecho con soluciones de varios agentes químicos como: KMnO_4 , HNO_3 , NaOCl , HCl , H_2SO_4 , O_3 o H_2O_2 ; éstas aumentan el número de grupos funcionales que contienen oxígeno ($\text{C}=\text{O}$, COOH , OH) y elevan la carga negativa superficial. Los átomos de oxígeno incrementan la capacidad de intercambio iónico[2].

1.1.4 Defectos

Como cualquier otro material, la existencia de defectos cristalográficos afectan a las propiedades del material. Los defectos pueden presentarse en forma de vacantes atómicas. Altos niveles de tales defectos, pueden disminuir la resistencia a la tracción por encima de un 85%. Debido a la más que pequeña estructura de los nanotubos de carbono, la resistencia a la tracción del tubo depende de sus segmento más débil de una manera similar a una cadena, donde la resistencia del eslabón más débil se convierte en la resistencia de la cadena.

Los defectos cristalográficos también afectan a las propiedades eléctricas. Un resultado común es la disminución de la conductividad a través de la región defectuosa del nanotubo. Un defecto el tipo de nanotubo sillón (el cual puede conducir electricidad) puede causar que las zonas de alrededor se conviertan en semiconductoras, y vacantes monoatómicas induciendo propiedades magnéticas.

Los defectos cristalográficos afectan bastante a las propiedades térmicas del nanotubo. Tales defectos conducen a la dispersión de los fotones, las cuales a su vez aumentan la tasa de esparcimiento de estos. Esto reduce el camino libre medio y reduce la conductividad térmica de las estructuras de nanotubos. Las simulaciones de transporte de fotones indican que defectos sustitutivos tales como el nitrógeno y el boro principalmente conducen al esparcimiento de fotones ópticos de alta frecuencia. Sin embargo, una escala más grande de defectos causan esparcimiento de fotones en un amplio rango de frecuencias, conduciendo a una mayor reducción de la conductividad térmica[2].

1.1.5 Toxicidad

La toxicidad de los nanotubos de carbono es un tema de discusión muy importante en el mundo de la nanotecnología. Su investigación aún se encuentra en sus inicios. Los resultados preliminares resaltan las dificultades de evaluar la toxicidad de este material heterogéneo. La estructura, distribución de tamaño, superficie de carga, y el estado de aglomeración junto con la pureza de las muestras, tienen un considerable impacto en la reactividad de los nanotubos de carbono.

Un estudio liderado por Alexandra Porter de la Universidad de Cambridge muestra que los nanotubos pueden entrar en las células humanas y acumularse en el citoplasma, causando la muerte celular. Los resultados de estudios en roedores mostraron que independientemente del proceso por el cual los nanotubos de carbono fuesen sintetizados y los tipos y cantidades de metal que ellos contuviesen, los nanotubos de carbono fueron capaces de producir inflamación, granulomas epiteloideas, fibrosis, y cambios bioquímicos/toxicológicos en los pulmones. Estudios de toxicidad comparativos en los cuales a ratones se le daban la misma cantidad de materiales testados, mostraron que los nanotubos de pared simple (SWCNTs) eran más tóxicos que el cuarzo, el cual es considerado como uno de los materiales más peligrosos para la salud si se inhala crónicamente.

La forma de las fibras en aguja de los nanotubos de carbono es similar a las fibras de amianto. Esto plantea la idea de que el uso prolongado de los nanotubos puede dar lugar a mesotelioma, un tipo cáncer que se produce sobre el revestimiento de los pulmones debido a la exposición ante el amianto.

Aunque es necesario que se investigue más sobre sus efectos en los seres vivos, los datos disponibles sugieren que bajo ciertas condiciones, la exposición permanente puede suponer un serio riesgo para nuestra salud[2].

1.1.6 Aplicaciones de los nanotubos en la ingeniería

1.1.6.1 Electroquímicas

Una importante aplicación de los nanotubos, dada su gran superficie y su baja resistividad, es la electroquímica, como el desarrollo de supercondensadores, dispositivos para el almacenamiento de hidrógeno y fabricación de celdas solares.

Supercondensadores. Un supercondensador consiste, esencialmente, en dos electrodos de carbono separados por una membrana permeable de iones sumergidos en un electrolito. La función de un supercondensador se mide en términos de la potencia y de la densidad de energía almacenada. Los SWNTs tienen la mayor relación superficie/volumen de cualquier material de carbono, de forma que sus átomos son los que forman la superficie del electrodo. Actualmente, los supercondensadores son fabricados con carbón activado, que es extremadamente poroso y con una gran área superficial. En esta clase de carbón obtenido, los poros son irregulares en tamaño y forma, reduciendo, de esta manera, la eficiencia. En cambio, los CNTs alineados verticalmente en el supercondensador poseen formas muy regulares y un ancho del orden de varios diámetros atómicos a la vez que presentan una menor resistencia, lo que incrementa su densidad de energía.

Los supercondensadores mejorados con nanotubos (tanto de pared simple o múltiple) combinan la larga durabilidad y alta potencia de los supercondensadores comerciales con la mayor densidad de almacenamiento propia de las baterías químicas. Por tanto, pueden ser utilizados en muchas aplicaciones de almacenamiento de energía.

Almacenamiento de hidrógeno. La gran superficie y estructura tubular de los CNTs hace que puedan ser útiles para el almacenamiento de hidrógeno. El hidrógeno se añade a los nanotubos por quimisorción, puesto que los enlaces de los carbonos que forman el nanotubo ofrecen capacidad hasta su saturación incorporando hidrógenos. El análisis de espectroscopia de rayos X revela una disminución de la resonancia en los enlaces C-C, y un aumento de intensidad en los enlaces C-H.

En el espectro de absorción se puede apreciar un pico correspondiente al carbono no hidrogenado, que aparece a mayor energía, y otro pico debido al carbono hidrogenado de menor energía. La proporción entre los dos picos indica la cantidad de hidrógeno absorbido, próximo al requerido para ser aceptado como un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno en vehículos. Trabajando sobre esta idea, se ha comprobado la capacidad de absorción del hidrógeno en diferentes estructuras de nanotubos. Así, un paquete de double-walled carbon nanotubes (DWNT) puede absorber hasta el doble de lo que hacen los SWNTs. A partir de la comparación de los planos de grafito de SWNTs, con extremada pureza, uniformidad y apenas trazas de impurezas, y de DWNTs, con un alto ordenamiento, pero con empaquetamiento más ligero, en un conjunto hexagonal, se ha encontrado que estos últimos presentan una mayor estabilidad para la absorción de H₂. Esto se debe a que la matriz de nanotubos presenta poros a los que pueden unirse las moléculas de H₂, y que dada la accesibilidad de éstos y el más profundo potencial molecular consecuencia del solapamiento de los potenciales moleculares por la doble pared, la absorción es mucho mayor, a pesar de tener un área un 40% menor que los SWNTs[2].

1.1.6.2 Electrónica

De entre las múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono, quizá las más interesantes se encuentren en el dominio de la electrónica, ya que éstos pueden desempeñar el mismo papel que el silicio en los dispositivos electrónicos pero a escala molecular, donde los semiconductores dejan de funcionar.

Además, debido a que los avances en la industria electrónica se basan en la miniaturización de los dispositivos, que conlleva un aumento en el rendimiento de la velocidad de proceso y la densidad de los circuitos, será necesario utilizar nanotubos de carbono en su fabricación. Los nanotubos de carbono pueden ser utilizados para fabricar múltiples dispositivos entre los que destacan los transistores y las memorias informáticas.

Transistores. En el terreno de los transistores, se pueden introducir SWNT's semiconductores entre dos electrodos (fuente y drenador) en transistores de efecto de campo(FET), llamados CNTFET, para crear una “autopista” para la circulación de electrones. Esa corriente puede activarse, o desactivarse, aplicando un pequeño voltaje a la puerta, que hace que cambie la conductividad del nanotubo en un factor mayor de 10^6 , comparable a los FET de silicio. Como resultado, los CNTFET conmutarían sin errar y consumiendo menos energía que un dispositivo de silicio. Además, las velocidades de conmutación pueden llegar a los terahertz, lo que supone conmutar 10^4 veces más rápido que en los procesadores actuales.

Memorias. Otros dispositivos que podrían experimentar grandes avances con la introducción de nanotubos de carbono en su construcción es, sin duda, la memoria de acceso aleatorio (RAM). Teniendo en cuenta que las características de una memoria ideal de este tipo serían una gran capacidad de almacenamiento, un acceso a los datos rápido y aleatorio, un escaso consumo energético, un precio bajo por bit almacenado, una fácil integración en la tecnología de circuitos integrados y, a ser posible, la no volatilidad de los datos después de apagar el ordenador, se han intentado diseñar memorias en cuyo funcionamiento juegan un papel esencial los nanotubos de carbono.

Una de las ideas, y puede que la más importante, ha sido llevada a cabo por el grupo de investigadores que dirige Charles M. Lieber de la Universidad Harvard. El diseño de esta memoria se basa en las propiedades elásticas de los nanotubos, que operarían como conmutadores electromecánicos. Estos podrían ser diseccionados individualmente.

Otra alternativa para crear una memoria sería pensar en un dispositivo nanomecánico basado en un fullereno incorporado en un corto nanotubo de carbono que pudiese ser dirigido a dos posiciones estables, en los extremos del mismo, mediante la aplicación de un campo eléctrico, aunque todavía esta idea no se ha aplicado a ningún dispositivo.

Cabe destacar que los nanotubos de carbono se pueden utilizar para mejorar otros dispositivos como las interconexiones o los circuitos integrados[2].

1.1.6.3 Otras aplicaciones industriales

El campo de aplicación de los nanotubos de carbono va creciendo día a día debido al desconocimiento total de sus propiedades, peso a ello entre sus ámbitos de mayor aplicación, además de los ya mencionados, destacamos los siguientes:

- Biomedicina:
 - Liberación de fármacos.
 - Diagnóstico por imagen.
 - Mejora de prótesis.

- Sensores:
 - Químicos-Biológicos.
 - Mecánicos.
 - Mecánicos resonantes.
 - Térmicos.
 - Electromagnéticos.
 - De presión por emisión de campo.

- Fotónica:
 - Filtros pasa alto para la luz.
 - Espejos absorbentes.
 - Supresores de ruido.

- Instrumentación científica:
 - Microscopios de sonda de barrido (SPM).
 - Contadores Coulter.

- Materiales: mejorando e añadiendo propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas a estos.

1.2 Líquidos iónicos (LI)

1.2.1 Introducción^[3]

Los líquidos iónicos son conocidos desde que en 1914 se obtuviera el nitrato de etilamonio que es líquido a temperatura ambiente. Durante los años 40 se utilizaron líquidos iónicos derivados del cloruro de aluminio en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 70 se desarrollaron intencionadamente nuevos líquidos iónicos para su uso en baterías de cabezas nucleares. Hasta entonces, las baterías utilizaban sales fundidas con altos puntos de fusión, que resultaban muy corrosivas para los materiales con los que entraban en contacto. De ahí la necesidad de desarrollar nuevas sales que permaneciesen líquidas a temperaturas más bajas. De esta manera comenzó el interés científico y tecnológico por los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión (generalmente $< 100^{\circ}\text{C}$). Aquellos que presentan puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los que presentan mayor interés en la mayoría de las aplicaciones. La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente.

Estas sales están formadas por cationes orgánicos que contienen nitrógeno (como en el caso de los derivados de imidazolio, alquilamonio, piridinio, etc.) o fósforo (alquilfosfonio). Los aniones pueden ser orgánicos con nitrógeno, fósforo o azufre, o inorgánicos (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, etc.)

Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de 10^{18} . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, se dice que los líquidos iónicos son disolventes verdes, en contraste con los disolventes orgánicos volátiles convencionales.

Las propiedades favorables de los líquidos iónicos se pueden resumir en la siguiente relación:

- Extremadamente baja volatilidad.
- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Nula inflamabilidad.
- Elevada conductividad iónica.
- Alta conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica.
- Amplia ventana de potencial electroquímico.

Además de su uso como disolventes en procesos químicos y como catalizadores en numerosas reacciones de interés industrial, los líquidos iónicos se están utilizando de forma creciente en nuevas aplicaciones de ingeniería.

Entre las que están recibiendo mayor atención se encuentran las siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor para almacenamiento de energía solar.
- Fluidos de separación de mezclas azeotrópicas.
- Lubricantes de contactos metal-metal y cerámico-metal.
- Nuevos materiales:
 - Electrolitos para la industria electroquímica.
 - Cristales líquidos.
 - Membranas con líquidos iónicos soportados para reactores, sensores y procesos de separación.
 - Aditivos para cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y electroforesis.
 - Plastificantes.
 - Dispersantes y tensioactivos.
 - Fluidos para electropulido.

En la tabla 1.2 se indican los costes de fabricación de LI1 (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio) en el año 2001 en función del rendimiento del proceso de fabricación.

Tabla 1.2. Costes de fabricación de LI1

Rendimiento(%)	Coste(\$/Kg)
100	2,66
95	2,86
90	3,11
80	3,85

Se están realizando continuos esfuerzos para desarrollar procesos que permitan abaratar los costes[4].

1.2.2 Propiedades de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los LI, tales como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones[5], siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

En cuanto al punto de fusión, parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión. Sin embargo, se han encontrado ciertas tendencias como la disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes mayores y más asimétricos.[6] En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos[7], llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un LI dado a partir de su constante dieléctrica (ϵ) y viceversa.

Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

Se ha comprobado[8] que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3 -metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono $n=2-10$ cristalizan al enfriar por debajo de -80°C , mientras que con cadenas de $n=12-18$ son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido. Un comportamiento parecido se ha observado para las sales de hexafluorofosfato.

También se ha observado[6] que numerosas sales de imidazolio muestran características de superenfriamiento, con puntos de congelación menores que el punto de fusión, obteniéndose a menudo una transición vítrea alrededor de los $-80/-100^\circ\text{C}$.

En cuanto a las temperaturas de descomposición térmica que presentan estos líquidos, usualmente coinciden con el límite superior del rango de liquidus, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles.

La presencia de cationes orgánicos restringe las temperaturas superiores de estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y 450°C, si no hay otros caminos de descomposición accesibles a menores temperaturas.

Como se puede ver en la Figura 1.4, los datos de descomposición del TGA para un grupo de sales de imidazolio agrupadas según el tipo de anión muestran que las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica: $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

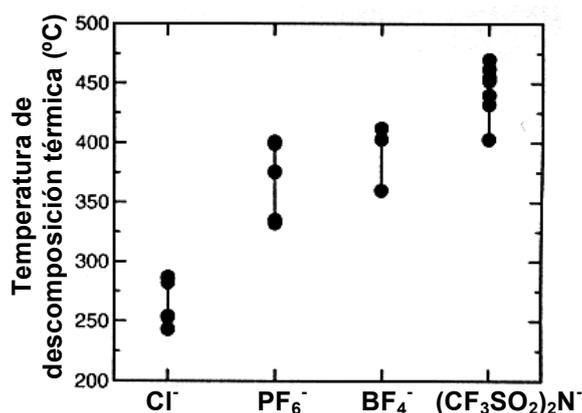


Figura 1.4. Rangos de la temperatura de descomposición

Sin embargo, recientemente se han establecido temperaturas de degradación de varios LI de imidazolio menores que las previstas, debiendo desarrollarse un método de estimación más apropiado.

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP, dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Se han realizado diversos estudios[9,10] en los que se mide la viscosidad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y aunque los valores se obtienen con una variación menor del 3%, los datos entre los distintos autores pueden llegar a diferir hasta en un 30%[11].

Gran parte de esta variabilidad se debe probablemente al contenido de impurezas, ya que se ha comprobado que la presencia de agua y disolventes orgánicos disminuye la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentan. Sin embargo, el agua es considerada la impureza más insidiosa debido a su ubicuidad[11], disminuyendo rápidamente la viscosidad con el aumento en el contenido de agua.

Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos. Un conocimiento apropiado de la relación entre la estructura de los LI y la viscosidad[10] es importante para poder escoger adecuadamente el LI para una aplicación específica, así como para diseñar materiales nuevos. Se han realizado estudios[12] en los que se observa cómo las propiedades eléctricas de los LI dependen de la viscosidad, disminuyendo la conductividad al aumentar la cadena alquilo y por lo tanto la viscosidad.

Las densidades registradas para los LI varían entre 1,12 g/cm³ y 2,4 g/cm³. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios[13]. Además, el impacto de las impurezas sobre la densidad de los LI es menos dramático que en el caso de otras propiedades físicas como la viscosidad.

La miscibilidad de los LI con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmisible. Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LI solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera LI hidrofóbicos. Sin embargo, como hemos comentado, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos[11], que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente.

En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Se han realizado estudios[14] de solubilidad de los hexafluorofosfatos de 1-alkil, 3-metilimidazolio en diversos hidrocarburos aromáticos. La disolución de los LI en disolventes no polares implica la transferencia de las unidades presentes en la red de iones del LI a la disolución. Por tanto, la estructura de los LI sería la responsable de los diagramas de fase resultantes de estas mezclas binarias. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.

Estudios recientes[15] han demostrado que es posible medir el valor de ϵ para los LI. Los resultados obtenidos clasifican a estos materiales como disolventes moderadamente polares. Se ha determinado que su constante dieléctrica se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica.

A la hora de determinar la polaridad de los LI debemos tener en cuenta la longitud de la cadena alquílica y la naturaleza del anión. Por lo tanto, para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión[15], pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del LI.

Los resultados experimentales obtenidos presentan valores de ϵ marcadamente menores que los esperados[15]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las teorías establecidas para describir las interacciones dipolares en los líquidos moleculares no pueden trasladarse con facilidad a los LI, debido a su particular organización, por lo que conceptos como la polaridad de los LI requieren un cuidadoso estudio.

1.2.3 Toxicidad

Pese a que los LI evitan la contaminación atmosférica que originan los disolventes tradicionales, su relativa solubilidad en fase acuosa puede causar problemas de contaminación del agua y por ende problemas a los seres vivos, sin embargo, para un uso seguro de los LI se hace necesario conocer su toxicidad y biodegradabilidad.

Aunque los datos que se tienen no han sido determinados para muchos LI, la volatilidad prácticamente nula de estos reduce las potenciales vías de exposición, siendo el contacto directo con la piel y la ingestión prácticamente las únicas vías posibles. Es

adecuado resaltar que se han realizado diferentes ensayos y estudios para determinar la toxicidad y la biodegradabilidad de los LI, donde se muestra que algunos de estos pueden ser tóxicos así como bastante inofensivos y biodegradables, sin embargo, la mayoría de los LI que se han investigado son irritantes y tienen una toxicidad comparable a los disolventes orgánicos convencionales[16].

1.2.4 Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LI son llamados a menudo “disolventes verdes”, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles. Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores[17] en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable[18] y a su capacidad de disolución.

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes”[19]:

Sistemas de energía solar. La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado[20] las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares[21], debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

Industria electroquímica. La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS · cm⁻¹ respectivamente[6]) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado[22] que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero[23].

Cristales líquidos. Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI[8,24].

Membranas líquidas soportadas (SLM). Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.

Química analítica. Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.

Plastificantes. La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la

investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).

Dispersantes y tensioactivos [25]. En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.

Biosensores. Se ha demostrado recientemente [26] que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.

Combustible para reactores de uso espacial. La naturaleza de los LI está siendo investigada[47] para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.

Mineralogía. La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 [48] permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.

Lubricantes. Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el siguiente apartado (1.2.5) se hará una revisión de los resultados obtenidos en lubricación con estos materiales.

Otras. Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF[29]; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical y en un proyecto de baterías de Degussa.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos[8,13,30] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.
- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria[31,32] para determinar los peligros eco-toxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos[19,33,34] trabajan en el reciclaje y tratamiento de los residuos producidos por los LI.

1.2.5 Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos

Las singulares características que hemos descrito para los LI, como su presión de vapor casi inexistente, su bajo punto de fusión, su alta estabilidad térmica, su nula inflamabilidad y su miscibilidad con los compuestos orgánicos, los hacen un material ideal para su aplicación como lubricantes en campos como la aeronáutica, la electrónica, sistemas de refrigeración y las computadoras.

La estructura dipolar única de los LI podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los LI se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie[35], de forma que sus propiedades tribológicas se vean mejoradas, sobre todo como lubricantes de TFL (o de película fina) y lubricación límite. Uno de los modelos propuestos para explicar este tipo de lubricación es el denominado “Modelo de películas formadas por líquidos ordenados”[36], modelo que se puede aplicar a la lubricación por LI.

En este modelo se considera que la capa lubricante se encuentra confinada dentro de un delgado espesor entre dos superficies en movimiento, produciendo que las moléculas del lubricante tiendan a ordenarse durante el proceso de fricción. En estudios realizados sobre LI confinados entre dos paredes paralelas[37], se ha observado cómo los cationes de la interfase se orientan respecto de la superficie con un cierto ángulo produciéndose una distribución perpendicular de cargas, independientemente del tipo de paredes utilizadas.

Sin embargo, el comportamiento ante la fricción y el desgaste de los LI depende de los materiales utilizados en el contacto tribológico y de las condiciones de deslizamiento.

1.2.6 Líquidos iónicos como lubricantes de metales o cerámicos

Aunque hasta el año 2002 se habían realizado escasos estudios en los que se mostraba a estos LI como un prometedor y versátil nuevo tipo de lubricante base[38-40], el empleo de los líquidos iónicos puros a temperatura ambiente como lubricantes[35,38-48] es tal vez la más importante de las nuevas aplicaciones que está siendo investigada para esta familia de disolventes verdes.

Al igual que en el resto de propiedades de los LI, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena alquilo tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de los LI. La estructura en redes tridimensionales que se produce en los LI puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución[49-52], son propiedades que pueden resultar muy útiles en lubricación.

Recientes estudios han mostrado que estos líquidos iónicos pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal[38-43,53,54], metal-cerámico[35,38,39,48] y cerámico-cerámico[46,47].

Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los LI supera al de otros lubricantes como el PFPE[39,40,55] en contactos como el cerámico- cerámico, acero-cerámico y acero-acero.

Recientemente, el grupo de investigación del Departamento de Ingeniería de Materiales ha estudiado[44,45,56] la capacidad de los líquidos iónicos para reducir la fricción y el desgaste de contactos aluminio-acero, tanto en estado puro como en forma de aditivos en aceites minerales y sintéticos. En estado puro, a temperatura ambiente, los valores más bajos de fricción y desgaste se han obtenido para los tetrafluoroboratos derivados del imidazolio con cadena lateral larga, de seis u ocho átomos de carbono.

1.3 Polímeros

1.3.1 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[57].

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[58]. 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[59,60] 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.

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 compuesto de estos, existen otros como el oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor entre sus componentes.

1.3.2 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 polipropileno (PP), el poliestireno (PS), 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.

A continuación se describen las características principales del polímero estudiado en el presente trabajo, el policarbonato (PC).

1.3.3 Policarbonato^[57,58]

El policarbonato (PC) es un polímero termoplástico de ingeniería que presenta una excepcional resistencia al impacto, transparencia, resistencia térmica así como una excelente estabilidad dimensional.

Aunque el PC apareció en Europa por primera vez en 1959, fue en 1960 cuando General Electric Co. comenzó su producción en su planta de Mt. Vernon (USA). La aparición del Compact Disc (CD) en los años ochenta y posteriormente del DVD, supuso un aumento espectacular en la demanda y utilización de este termoplástico.

Este polímero es un poliéster del ácido carbónico, siendo el PC más común el que presenta una estructura repetitiva de moléculas de bisfenol A, con un grupo carbonato tal y como se puede observar en la figura 1.5.

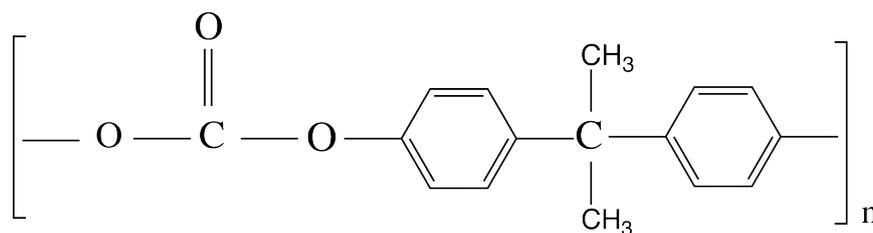


Figura 1.5. Estructura del PC

Otra característica de este polímero, es su capacidad de ser utilizado en mezclas dando lugar a productos comerciales donde se encuentra mezclado con otros polímeros termoplásticos como por ejemplo ABS, PBT o PET.

El precio de este material ronda los 3 €/kg para el mercado europeo, aunque en Asia y en EEUU los precios pueden variar. Estos precios, claramente están influenciados por el de las materias primas como son el petróleo y el gas natural.

Como se comentó al principio, las principales características de este material se encuentran en sus propiedades ópticas (transparencia del 95%), y su alta resiliencia, todo esto en un rango de temperaturas de servicio de -150 °C y 120 °C.

1.3.4 Propiedades del policarbonato

Debido a que los grupos bencénicos están directamente en la cadena principal, la molécula es rígida y presenta una estructura amorfa. Presenta una baja contracción en el proceso de moldeo (tanto transversal como paralela al flujo) y es transparente. La estructura rígida de los grupos bencénicos y los grupos laterales polares le confieren un alto valor para la T_g y una estabilidad dimensional muy buena.

En la tabla 1.3 se muestran las principales propiedades de uno de los PC comerciales más comunes.

Tabla 1.3. Propiedades del PC (CES 2007 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,19-1,21
Precio, €/kg	2,65-3,29
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, Mpa	62,7-72,4
Módulo de Young, GPa	2,32-2,44
Límite elástico, MPa	59,1-65,2
Alargamiento a la Rotura, %	110-120
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, Ω m	10 ¹² -10 ¹³
Constante dieléctrica, a 60 Hz	3,1-3,3
Rigidez dieléctrica, kV/mm	16,0-19,2

Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	142-158
Coef. Dilatación lineal a 20°C, $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	120-124,9
Máx. Temperatura de servicio en aire, °C	104-119

Presenta alta dureza, resistencia y rigidez. Destaca su resistencia al impacto, siendo muy elevada para un termoplástico con Tg de 145°C, ya que su estructura tiene movilidad suficiente para disipar energía de impacto a temperatura ambiente. La movilidad de los grupos laterales cesa a temperaturas inferiores ($\alpha = 0^\circ\text{C}$ y $\beta = -200^\circ\text{C}$), haciendo que la resistencia al impacto caiga.

Las propiedades químicas del PC son las de un polímero levemente polar. Los grupos carbonatos son extremadamente sensibles a la hidrólisis y como se encuentran en la cadena principal, pueden provocar degradación de las propiedades del material. Es por esta razón, por lo que el PC debe siempre estar seco antes de procesarlo, ya que de otra forma el material vería reducido drásticamente su peso molecular y sus propiedades. Piezas en contacto permanente con agua y moldeadas en PC, tienen una vida útil reducida, en especial cuando la temperatura de trabajo supera 60 °C.

Generalmente el PC no es sensible a ácidos orgánicos e inorgánicos en condiciones normales de temperatura y concentración, sin embargo su resistencia a los demás compuestos orgánicos es baja. Además, si el material está sometido a tensión aparecen microfisuras que provocan porosidad en la superficie del material, facilitando el ataque químico.

Posee óptima estabilidad a la radiación UV. Sin embargo esta estabilidad, no es suficiente para mantener la coloración y el acabado superficial de las piezas moldeadas. En aplicaciones para exteriores, es necesario recurrir a una protección del material, añadiendo aditivos anti UV.

1.3.5 Aplicaciones del policarbonato

El policarbonato es ya muy común tanto en nuestros hogares como en aplicaciones más técnicas y específicas debido a sus principales cualidades: gran resistencia al impacto, y sus propiedades ópticas, en un amplio rango de temperaturas. El PC viene siendo utilizado en campos tales como:

- **Óptica:** lentes para todo tipo de gafas en especial de seguridad.
- **Electrónica:** CD, DVD y para algunos componentes de los ordenadores.
- **Seguridad:** cristales antibalas y escudos anti-disturbios de la policía.
- **Construcción:** tejados transparentes, paneles.
- **Deportes y tiempo libre:** cascos de protección, parabrisas, gafas de sol.
- **Alimentación:** utensilios para microondas, bandejas, biberones para bebés.
- **Medicina:** conectores de tubos, componentes de diálisis, filtros, grapas quirúrgicas, lentes oftalmológicas.
- **Transporte:** faros, indicadores luminosos, paragolpes, paneles de instrumentación.

1.4 Tribología

1.4.1 Introducción^[61]

La Tribología podría parecer algo nuevo, pero es solo la percepción, solamente el término como tal lo es, ya que el interés en temas relacionados con la disciplina existe desde antes de que la historia se escribiera.

Los egipcios tenían el conocimiento de la fricción y los lubricantes, esto se ve en el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de monumentos y pirámides. Para realizar esta tarea utilizaban agua o grasa animal como lubricante. Leonardo Da Vinci fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Da Vinci dedujo la leyes que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana, también, fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. Desafortunadamente sus escritos no fueron publicados hasta cientos de años después de sus descubrimientos.

Fue en 1699 cuando el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas. Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referentes al tema, científicos como Charles Augustin Coulomb, Robert Hooke, Isaac Newton, entre otros, aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia.

Al surgir la Revolución Industrial el desarrollo tecnológico de la maquinaria para producción avanzó rápidamente. El uso de la potencia del vapor permitió nuevas técnicas de manufactura. En los inicios del siglo XX, desde el enorme crecimiento industrial hasta la demanda de una mejor tribología, el conocimiento de todas las áreas de la tribología se expandió rápidamente.

La palabra tribología proviene del griego “τριβος” (tribos), que significa “frotamiento”, pero hasta 1966, con la publicación del informe Jost, no se estableció el concepto actual de esta palabra. La tribología es la ciencia y tecnología de los fenómenos que tienen lugar en la interfase de contacto entre dos sistemas, teniendo por objeto el estudio de materias tales como la lubricación, la fricción y el desgaste de materiales.

Se estima que un 10% de la energía producida a escala mundial se utiliza en superar algún tipo de fuerza de fricción. Este dato por sí sólo coloca a la tribología como un parámetro importante a la hora de hablar de economía y ecología a nivel global.

1.4.2 Lubricación^[61]

Un sistema lubricante consiste en dos superficies en movimiento bajo una carga con un lubricante entre ellas. La lubricación se consigue gracias a las propiedades físicas y químicas del fluido lubricante. Las propiedades físicas determinan su habilidad para operar bajo condiciones de lubricación hidrodinámica; y las propiedades químicas son cruciales para un buen comportamiento bajo lubricación límite.

La lubricación actual se basa en dos principios :

- Evitar el contacto entre las superficies gracias a la presión hidrostática e hidrodinámica generada por el fluido lubricante, que permite soportar la carga aplicada (Lubricación hidrodinámica y elastohidrodinámica, HDL y EHL).
- Bajo cargas altas y/o velocidades bajas, se utilizan finas películas químicas generadas a partir de los aditivos para proteger a las superficies del inevitable contacto entre las asperezas. Estas películas químicas protegen del esfuerzo cortante provocado por la fricción y la abrasión del contacto (Lubricación límite o BL).

El régimen de lubricación existente entre dos superficies en contacto deslizante puede cambiar de uno a otro dependiendo de la carga, velocidad, viscosidad del lubricante, geometría del contacto y rugosidad superficial de ambas superficies.

1.4.3 Tribología de polímeros.

El término polímero describe principalmente a la gran variedad de materiales obtenidos mediante polimerización de hidrocarburos y engloba una enorme cantidad de materiales. Si además consideramos que los polímeros de ingeniería no se suelen utilizar en estado puro sino que están formados por mezclas de diversos materiales y aditivos, podemos tener una idea de la complejidad de la investigación en tribología de polímeros.

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[62]. 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.

1.4.3.1 Fricción de polímeros contra metales ^[63]

Área real de contacto

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.

Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción ^[63]

La primera ley de la fricción establece que la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada. Los resultados experimentales demuestran que esta ley es válida sólo para algunos polímeros bajo ciertas condiciones (tabla 1.4).

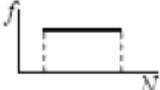
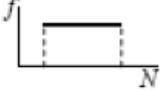
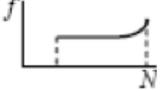
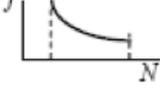
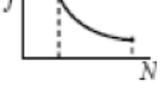
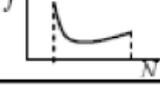
Así, el coeficiente de fricción contra bolas de acero de 6,5 mm de radio, permanece prácticamente constante bajo cargas normales en el rango entre 2 y 100 N para polímeros como PTFE, PMMA, PVC, PE y nylon.

En el rango de cargas moderadas, entre 0,02 y 1 N, los coeficientes de fricción disminuyen al incrementarse la carga aplicada. Este comportamiento puede explicarse por la deformación elástica de las asperezas superficiales. De hecho, resulta interesante destacar que en el caso de los elastómeros se obtiene un resultado similar debido a su deformación elástica.

En el otro extremo, bajo cargas elevadas, los coeficientes de fricción se incrementan con el incremento de la carga. Esto se suele explicar por la deformación plástica de las asperezas en el contacto.

Por tanto, el coeficiente de fricción de los polímeros en función de la carga presenta un mínimo que corresponde a la transición del comportamiento elástico al plástico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en función de la carga, puede variar la temperatura de transición viscoelástica del polímero, modificando así el mecanismo de fricción.

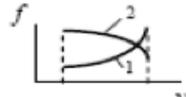
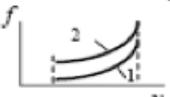
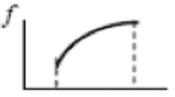
Tabla 1.4. Efecto de la carga en el coeficiente de fricción.

Materiales	Carga	Variación del coeficiente de fricción (f) con la carga (N)
Acero-Polímero (PTFE, PCTFE, PVC, PVDC, PE)	2-15 N	
Acero-Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	10-40 N	
Acero-Polímero (PTFE, PE, PMMA, PVC, Nylon)	10-100 N	
Acero-Polímero (PTFE, PE, Nylon)	---	
Acero-Elastómero	Análisis Teórico	
Acero-Elastómero	Análisis Teórico	

Efecto de la velocidad ^[63]

El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad, sólo en el caso de que la temperatura de contacto apenas se modifique. De los resultados experimentales que se muestran en la tabla 1.5, se desprende que la fricción es independiente de la velocidad sólo en un rango limitado de velocidades (0,01-1,0 cm/s) para PTFE, PE, PMMA y PC. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtienen relaciones fricción-velocidad muy complejas, que se asocian al comportamiento viscoelástico de los polímeros.

Tabla 1.5. Efecto de la velocidad de deslizamiento en el coeficiente de fricción.

Materiales	Velocidad de deslizamiento	Variación del coeficiente de fricción (f) con la velocidad (v)
Acero-Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	0,01-1,0 cm/s	
Polímero-Polímero (1=Nylon; 2=PC)	4-183 cm/s	
Acero-Polímero (PET)	10 ⁻⁵ -10 cm/s	
Acero-Polímero (1=PTFE; 2=Nylon)	0,1-10 cm/s	
Acero-Polímero (PTFE)	1,1-180 cm/s	
Polímero-Polímero (Fibras)	1,5 cm/s	
Acero-Elastómero	Análisis Teórico	

A bajas velocidades, la resistencia al flujo viscoso en la zona de contacto se incrementa con el aumento de velocidad.

Para altas velocidades, prevalece el contacto elástico y, como consecuencia, la fricción apenas varía o disminuye ligeramente con el incremento de velocidad. Por otra parte, la duración del contacto a alta velocidad es corta, lo que también contribuye a la disminución del coeficiente de fricción.

Para velocidades intermedias, todos los factores antes expuestos entran en

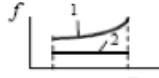
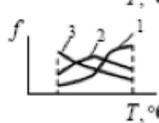
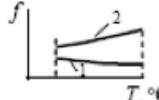
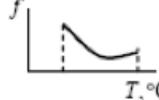
competición, dando lugar a un máximo de fricción para una cierta velocidad que depende del módulo de relajación de cada polímero.

La relación fricción-velocidad que se obtenga en cada caso dependerá finalmente de la temperatura a la que se realice el ensayo. Si la temperatura está próxima a la de transición vítrea del polímero, es decir, cuando existe una elevada movilidad de los segmentos moleculares del polímero, la velocidad de deslizamiento tiene una pronunciada influencia sobre la fricción, mientras que a temperaturas bajas (con los segmentos de las cadenas del polímero inmóviles) la fricción apenas varía con la velocidad.

Efecto de la temperatura ^[63]

La naturaleza viscoelástica de los polímeros los hace muy sensibles al calentamiento por fricción. Como es sabido, la fricción es un proceso de disipación en el que la energía mecánica se convierte en calor (hasta en un 90-95%, según los datos experimentales). En la tabla 1.6 se recogen algunos patrones de variación de la fricción con la temperatura para distintos polímeros, en particular termoplásticos amorfos y elastómeros, aunque se han descrito resultados similares para polímeros cristalinos.

Tabla 1.6. Efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción.

Materiales	Temperatura de Ensayo	Variación del coeficiente de fricción (<i>f</i>) con la temperatura
Acero-Polímero (1=PS; 2=PTFE)	Entre 20 y 80 °C	
Acero-Polímero (1 y 2=PCTFE; 3=PP) 1.- $v=3,5 \cdot 10^{-5}$ cm/s 2 y 3.- $v=3,5 \cdot 10^{-2}$ cm/s	Entre -50 y 150 °C	
Acero-Polímero (1=PE; 2=PTFE)	Entre -40 y 20 °C	
Acero-Elastómero	Entre 20 y 200 °C	

1.4.3.2 Desgaste en polímeros ^[64]

Briscoe resumió el complejo problema de la clasificación del desgaste de los polímeros en el esquema de la figura 1.6, según la escala, la fenomenología del proceso de desgaste o la respuesta del material. Como hemos comentado, un factor importante en el buen comportamiento frente al desgaste de muchos polímeros, es la formación de una película de transferencia que resulta beneficiosa (tribocapa) en el par polímero-metal y polímero-cerámica. En estos casos, el uso de un lubricante puede resultar en un incremento del desgaste como resultado del efecto adverso sobre la formación de estas películas.

Consecuentemente, la lubricación adicional no es deseable. Por todo esto y por el hecho de que el par tribológico con polímero tiende a coeficientes de fricción más bajos que en el caso de los metales o cerámicos, a muchos polímeros se les considera autolubricados.

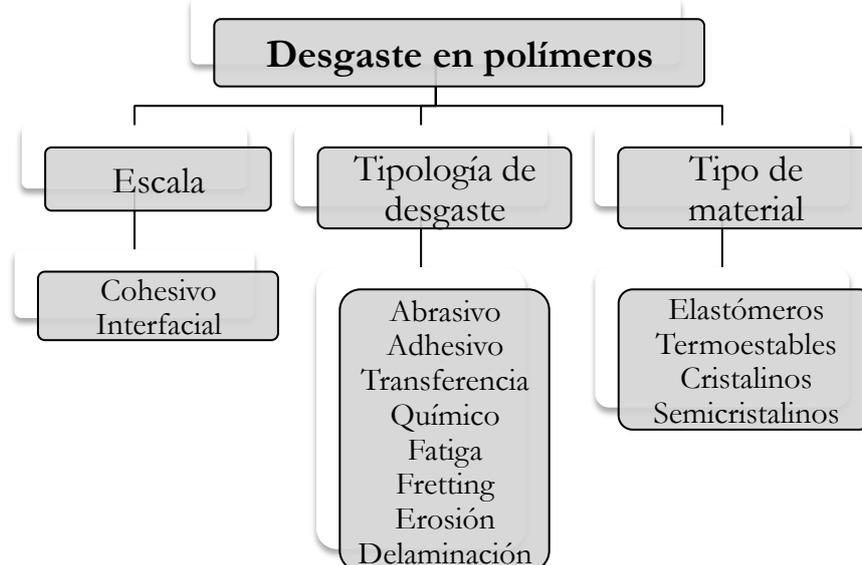


Figura 1.6. Clasificación del desgaste en polímeros.

Para incrementar este comportamiento se suelen añadir aditivos (PTFE, disulfuro de molibdeno, grafito, etc.) al polímero base, para proporcionar un grado de mejora frente al desgaste. Para los casos donde los polímeros no forman una película beneficiosa, se puede observar una mejoría si añadimos un lubricante. Aunque la energía superficial de los plásticos es menor que en el caso de los metales y cerámicas, las mejoras obtenidas con la adición de un lubricante no son demasiado importantes, si las comparamos con otras aplicaciones donde no se utilizan polímeros.

Debido a la baja dureza de los polímeros, sus aplicaciones en situaciones donde hay desgaste están restringidas a aquellas en las cuales las presiones de contacto son bajas. Para incrementar esta capacidad, se recurre a los reforzantes que además dan una mayor estabilidad estructural.

En polímeros procesados por moldeo, se observa una característica película o capa superficial. Esta película puede estar compuesta de distintas fases, diferentes del resto del polímero. Por ejemplo, si se emplea un reforzante, éste podría encontrarse en esta capa superficial, o si se han utilizado distintos reforzantes y/o aditivos pueden estar en concentración distinta del resto del polímero. En general hay una transición en el comportamiento frente al desgaste, si esta película desaparece. En ciertas aplicaciones, sensibles a pequeños grados de desgaste, los efectos asociados con estas películas pueden tener una gran influencia. La vida de la película puede representar un gran porcentaje de la vida total[65].

Dichas películas pueden influir en el período de desgaste inestable o “break-in” y tener un mayor efecto sobre el desgaste. Debido a que muchos cojinetes y polímeros con

propiedades antidesgaste utilizan fibra de vidrio como reforzante, es necesario utilizar un material metálico más duro (dureza Rockwell en torno a 60) en el elemento del par tribológico. Si el elemento del par es un metal blando o un acero de dureza media, éste puede sufrir un desgaste severo[65].

1.4.4 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.

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.

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 1.7.

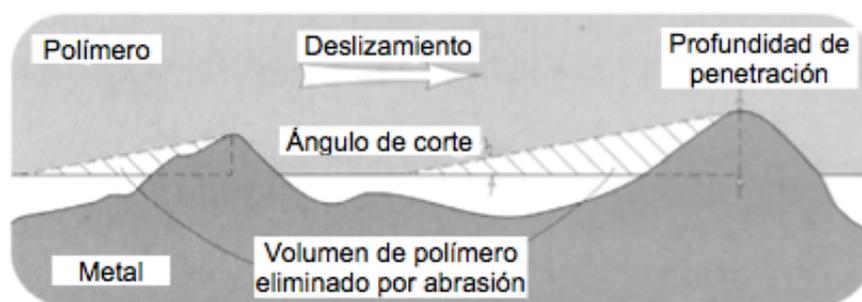


Figura 1.7. Mecanismo de desgaste en el par polímero/metal.

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.

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.

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.

Las grietas de fatiga se inician en los puntos de máxima tensión. Para coeficientes de fricción bajos (menores de 0,3), el punto de máxima tensión se localiza bajo la superficie. Para coeficientes de fricción mayores de 0,3, el punto se localiza sobre la superficie. 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.

Desgaste de polímeros con lubricación

Las características viscoelásticas de los polímeros son fundamentales para entender su comportamiento, tanto en deslizamiento en seco como con lubricación. Así, se ha relacionado la variación de los coeficientes de fricción con la temperatura con la capacidad del material para disipar energía de vibración.

Algunos lubricantes externos pueden reducir los coeficientes de fricción de los polímeros, pero el resultado depende de cada polímero y de cada tipo de lubricante. Así, por ejemplo, el uso de lubricantes con moléculas polares como son las que forman los

ácidos grasos puede ser eficaz para polímeros con grupos polares como las poliamidas, para las cuales no se obtiene una reducción significativa de los coeficientes de fricción en presencia de aceites o grasas minerales formadas por cadenas hidrocarbonadas apolares.

En cuanto al efecto de la lubricación externa sobre el desgaste de los polímeros, es importante señalar que la presencia del fluido suele evitar la formación de la película de transferencia sobre la superficie metálica y puede, por tanto, incrementar el grado de desgaste por las asperezas superficiales de mayor dureza presentes en el metal.

1.4.5 Lubricación de polímeros ^[67-69]

Muchos sistemas poliméricos presentan la capacidad de inducir lo que se conoce como autolubricación. Como consecuencia, el uso de lubricantes no ha constituido uno de los focos principales de la actividad investigadora si la comparamos con la lubricación de sistemas metálicos o cerámicos. Sin embargo, lo cierto es que la perspectiva de conseguir una autolubricación efectiva se limita a un número relativamente reducido de polímeros, principalmente polímeros dúctiles, pero no se encuentra habitualmente en polímeros amorfos, resinas epoxi o elastómeros. De ahí que siga siendo preciso desarrollar una lubricación eficaz de los sistemas poliméricos.

Las prácticas más extendidas han sido el uso de lubricantes internos y externos. En general, se supone que el uso de lubricantes externos en contacto con polímeros es perjudicial en polímeros termoplásticos cristalinos. Los termoplásticos amorfos, termoestables o elastómeros, en la mayoría de los casos no resisten las altas temperaturas y tensiones generadas en la interfase en el caso de contactos en seco y, por tanto, precisan el uso de lubricantes para una efectiva disipación del calor.

1.4.5.1 Lubricación con cristales líquidos iónicos

El grupo de investigación de Ingeniería de Materiales de la UPCT viene desarrollando una línea de investigación para el estudio de nuevos lubricantes y aditivos de lubricantes basados en fluidos ordenados, en el contacto aluminio-acero[70-72].

Los sistemas ordenados, tales como los cristales líquidos, han recibido una gran atención como lubricantes potenciales debido a la orientación de largo alcance de sus moléculas. En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se ha demostrado[70-72] que el uso de aditivos ordenados reduce la fricción y el desgaste en los contactos aluminio-acero. Bajo cargas crecientes y condiciones de velocidad y temperatura más severas, el comportamiento de los cristales líquidos iónicos es mejor que el de los neutros.

El origen del empleo de fluidos ordenados en lubricación de polímeros surgió a partir de los resultados obtenidos en los ensayos en seco realizados en el contacto PES-acero[73], que pusieron de manifiesto la necesidad de reducir los coeficientes de fricción y desgaste del par, evitando la transición a un desgaste severo y ampliando la capacidad del polímero para soportar cargas mayores. De ahí que se realizasen ensayos en presencia de un lubricante.

Por otra parte, dada la estabilidad química y térmica de PES, era interesante

seleccionar un lubricante que pudiese actuar a alta temperatura. Tras estudiar distintos lubricantes basados en cristales líquidos, se seleccionó para el estudio un cristal líquido iónico de alto punto de fusión, el cloruro de *n*-dodecilamonio (CL1) [74,75] que también había sido empleado como aditivo en lubricación de contactos aluminio-acero[72]. La elección de este compuesto en particular, fue debida a su estabilidad térmica y a que presenta una estructura ordenada en capas que lo convertía en un candidato apto para su empleo en lubricación.

Los ensayos se realizaron a 100 °C, temperatura a la que CL1 se encuentra en la fase intermedia [75] que sirve de transición entre la fase sólida y la fase esméctica (cristal líquido), estudiándose la influencia que la carga y la distancia ejercen sobre la fricción y el desgaste en el contacto punzón de acero-disco de PES en seco y utilizando CL1 como lubricante externo[76].

En la figura 1.8 se comparan los valores del coeficiente de fricción obtenidos en los ensayos realizados a distancia variable. Como se puede observar, en los ensayos de fricción y desgaste en seco, el contacto punzón de acero-disco de PES presenta valores medios de fricción próximos a la unidad. La lubricación con CL1 disminuye los coeficientes de fricción en torno al 80%, experimentando el máximo descenso (85%) para el caso de una distancia de 500 m.

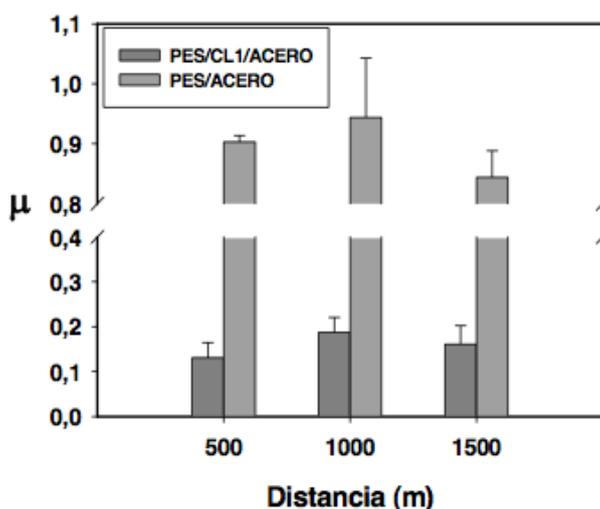


Figura 1.8. Variación del coeficiente de fricción con la distancia. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; carga: 0,98 N).

En cuanto a la variación del coeficiente de fricción con la carga, tal y como se puede observar en la figura 1.9, la presencia del lubricante cristal líquido reduce los coeficientes de fricción, con respecto a los valores de los ensayos en seco, en todo el rango de cargas ensayadas, alcanzándose la máxima reducción, de un 86%, para el máximo valor de la carga ensayada que fue de 2,45 N.

En cuanto a la variación del factor de desgaste con la distancia, como se puede ver en la figura 1.10 la buena resistencia térmica de PES hace que los valores de desgaste sean del mismo orden a temperatura ambiente y a 100°C.

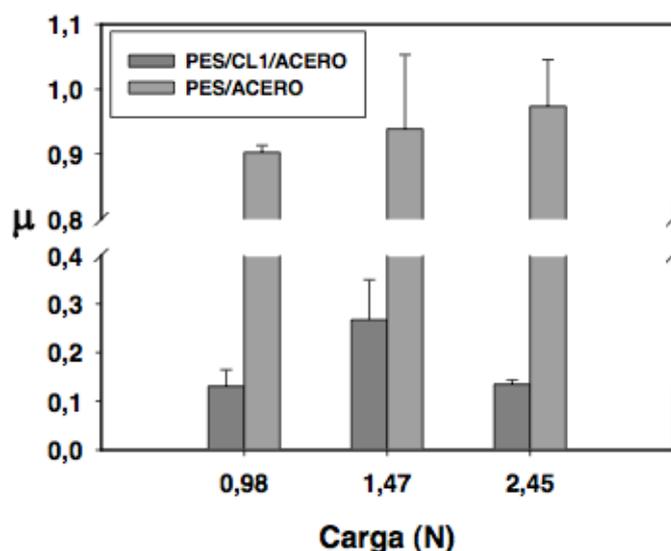


Figura 1.9. Variación del coeficiente de fricción con la carga. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; distancia: 500 m).

La capacidad del lubricante para reducir los coeficientes de fricción, se corresponde con una disminución de los factores de desgaste, tal como se aprecia en la figura 2.13.

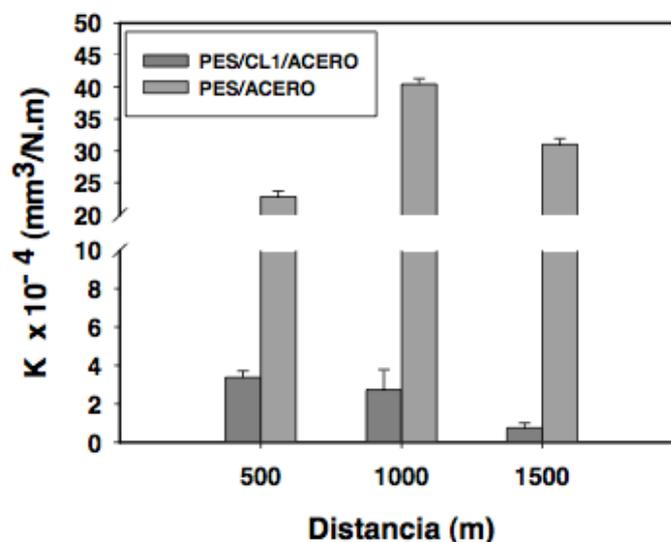


Figura 1.10. Desgaste en función de la distancia. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; carga: 0,98 N).

Un aumento en la distancia recorrida produce un descenso significativo en el factor de desgaste, experimentando una máxima reducción del 97% para una distancia de 1.500m.

Por último, cuando se analiza la variación del factor de desgaste con la carga, se observa que el porcentaje de reducción del desgaste en presencia del cristal líquido, al igual que en el caso anterior, también se incrementa con la carga aplicada (figura 1.11). En el intervalo de cargas aplicadas la máxima reducción del 97,5% tiene lugar para una carga de 2,45 N.

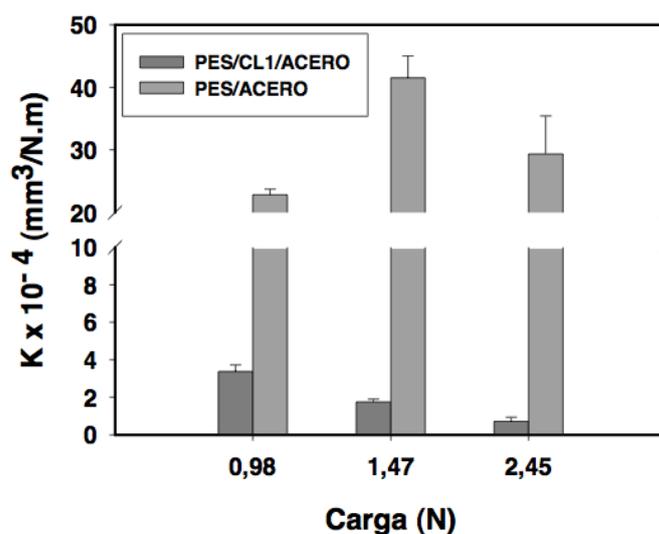


Figura 1.11. Desgaste en función de la carga. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; distancia: 500 m).

Este comportamiento del lubricante está de acuerdo con lo observado [72] en la lubricación de contactos metal-metal, y se puede entender considerando que una mayor presión en el punto de contacto contribuye al alineamiento de las moléculas de cloruro de *n*-dodecilamonio y a su ordenamiento sobre las superficies sólidas, aumentando así su separación.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la eficacia lubricante del cristal líquido iónico CL1 se mantiene o incluso se incrementa con la severidad de las condiciones de contacto PES-acero. Esto convierte a este cristal líquido en un lubricante útil en condiciones de elevada presión y temperatura.

El mejor comportamiento tribológico mostrado por los cristales líquidos iónicos frente a los neutros, llevó al grupo de investigación a iniciar una búsqueda de compuestos iónicos que fueran líquidos en un amplio rango de temperaturas.

De esta forma, en el grupo de investigación se inició una nueva línea para estudiar el empleo de distintos líquidos iónicos puros como lubricantes externos de contactos metal-metal[44-45], polímero-metal y como lubricantes internos (aditivos antidesgaste) de polímeros.

1.5 Antecedentes

Los polímeros están reemplazando incrementalmente a los materiales metálicos y cerámicos, debido a sus combinaciones mecánicas, térmicas y eléctricas, peso ligero, facilidad de procesar y bajo coste. La necesidad de una estabilidad superficial mejorada con una menor fricción por deslizamiento y una mayor resistencia al desgaste esta aumentando.

Los líquidos iónicos han mostrado un excepcional rendimiento como lubricantes y aditivos lubricantes en metales y materiales cerámicos bajo condiciones severas, e incluso mejorando el rendimiento tribológico de termoplásticos y resina epoxi contra aceros.

El policarbonato es un termoplástico amorfo con buena estabilidad térmica, resistencia al impacto, transparencia y puede ser procesado por maquinaria convencional. Las propiedades superficiales de componentes de PC son bastante importantes para muchas aplicaciones ópticas, médicas, estructurales o incluso para partes de automóvil que requieran un severo desgaste y resistencia a arañazos.

Las estrategias que se han seguido en trabajos previos para reducir la fricción y el desgaste de los PC han estado centradas en modificar los polímeros con diferentes nanofases, tales como organoarcillas, nanopartículas ZnO, o nanopartículas ZnO LI-modificados.

Recientemente, la combinación de LIs y nanofases han dado lugar a nuevas suspensiones-LI de nanofases, llamadas nanofluidos, con aplicaciones prometedoras en la ingeniería, principalmente como fluidos térmicos.

La capacidad de los líquidos iónicos para dispersar y modificar químicamente nanotubos de carbono ha aumentado en interés, ya que se espera que las suspensiones de líquidos iónicos que contienen nanotubos sean estables y homogéneas. Los líquidos iónicos basados en imidazolio molidos con nanotubos de pared simple pueden formar geles por entrecruzamiento físico de paquetes de NTs por ordenamiento local molecular de LI. La interacción de NTs con LIs ha sido atribuida al catión- π o a la interacción normal van der Waals sin cambios en la estructura electrónica y propiedades de NTs.

Los geles de nanotubos de carbono preparados por molido mecánico han sido recientemente descritos también de surfactantes (producto químico que reduce la tensión superficial de los líquidos, facilitando la acción de un detergente) no iónicos.

El método transcrito por Fukushima sobre geles de NTs y LIs ha abierto la posibilidad de procesar geles de nanotubos y líquidos iónicos (llamados bucky gels) a una gran escala por molido mecánico. Algunas aplicaciones han sido descritas usando NTs dispersos en LIs por este método, con sensores, actuadores y electroquímica.

El grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Materiales de la UPCT recientemente a utilizado por primera vez como lubricante un nuevo nanofluido formado por la combinación del LI [OMIM]Cl y nanotubos de carbono de pared simple, obtenido por molido mecánico y dispersión ultrasónica.

A este nanofluido se le realizó un análisis microscópico TEM en el que se observó que los nanotubos de carbono de pared simple contienen una mezcla de nanoestructuras de carbono, bundles, residuos catalíticos y otras impurezas que se pueden ver en la micrografía TEM (figura 1.12a) y en análisis químicos. Después del molido mecánico de los nanotubos en el [OMIM]Cl (figura 1.12b) o del molido mecánico y la dispersión ultrasónica (figura 1.12c), algunos desenredos de nanotubos se podían observar, pero el tamaño y la morfología de estos no se alteró de forma significativa.

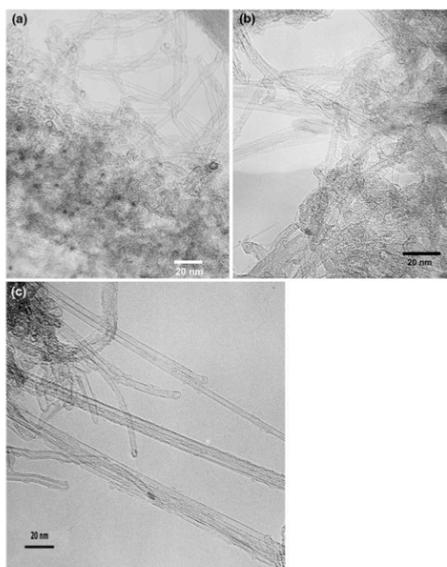


Figura 1.12. Micrografías TEM: a) NT; b) [OMIM]Cl + NT(g) ; c) [OMIM]Cl + NT(g+us) después del molido mecánico y la dispersión ultrasónica.

También se realizó un análisis XPS de los nanotubos secos, el cual mostró un pico a 402.1 eV, correspondiente a la energía de unión d N 1s. Esto confirma la presencia de moléculas de LI absorbidas por la superficie de los NTs.

El termograma TGA del nanotubo (figura 1.13a) mostró una pérdida de peso del 7% a 800°C. El [OMIM]Cl puro (figura 1.13b) y el [OMIM]Cl + NT (figura 1.13c) mostraron termogramas TGA muy similares, con una pérdida de peso inicial del 7% entre 64 y 132°C, correspondiente al agua y a otras impurezas volátiles presentes en el LI, la temperatura inicial para la degradación térmica ocurre a los 267.4°C. En el caso del [OMIM]Cl + NT, el residuo 0.60 wt% final después de la degradación del LI está en concordancia con la proporción de NT añadida al LI.

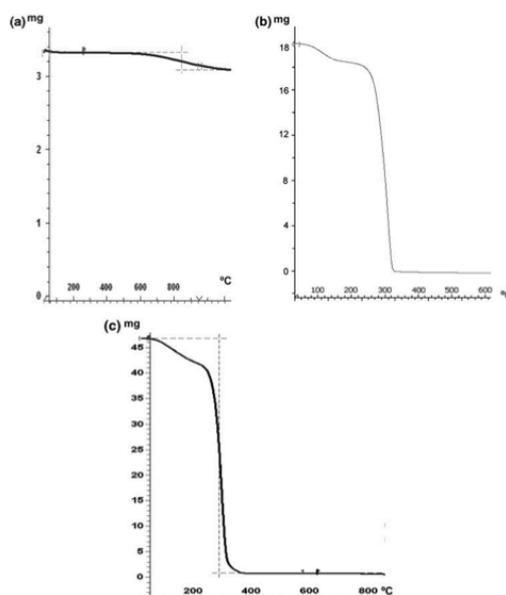


Figura 1.13. Curvas TGA: a) NT; b) [OMIM]Cl ; c) [OMIM]Cl + NT (g+us)

La figura 1.14 muestra los termogramas DSC obtenidos para el [OMIM]Cl puro y la dispersión de [OMIM]Cl + NT. La adición de NTs de carbono produce un cambio en la fase de transición endotérmica a bajas temperaturas con respecto al termograma del [OMIM]Cl. La temperatura de transición vítrea se encuentra desplazada de los -83.4°C para el [OMIM]Cl puro a los -91.9°C para el [OMIM]Cl + NT. El punto de fusión baja de los -14.9°C (-951.83 mJ) a los -22.3°C (-202.04 mJ). En contraste, los picos exotérmicos aparecen a los -34.21°C (972.12 mJ) para el LI puro y a los -21.79°C (172.01 mJ) para la dispersión.

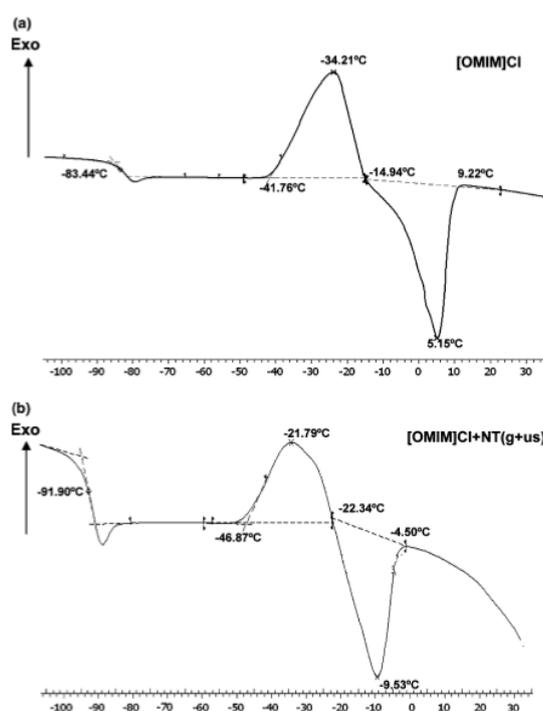


Figura 1.14. Termogramas DSC: a) [OMIM]Cl ; b) [OMIM]Cl + NT

La figura 1.15 compara el espectro Raman del NT original, [OMIM]Cl , y [OMIM]Cl + NT en la región $1150\text{-}1800\text{cm}^{-1}$. El líquido iónico muestra una banda muy ancha con un máximo de 1360cm^{-1} , asignable a modos colectivos vibracionales del catión de imidazolio. Absorción intensa a $1336, 1387, 1418$ y 1428 cm^{-1} , correspondiente a modos vibracionales del anillo de imidazolio y las cadenas de alquilo se observan solo en el espectro de la dispersión (figura 1.14), mostrando la influencia de los nanotubos de carbono sobre la organización estructural de la fase del líquido iónico.

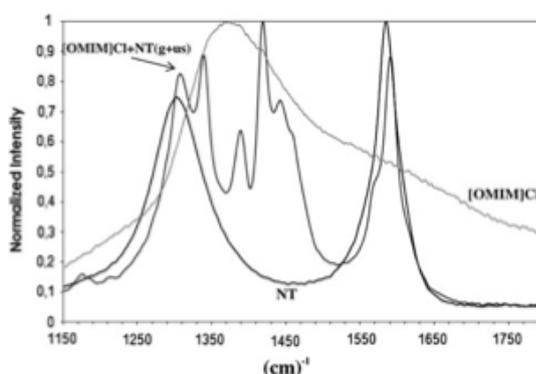


Figura 1.15. Espectro Raman del NT, [OMIM]Cl y [OMIM]Cl + NT(g+us)

Los nanotubos muestran la banda característica G a 1584cm^{-1} , asignada a las vibraciones del plano de la capa de grafito, y la banda D a 1303cm^{-1} originando el desorden de la estructura gráfica. La relación de la intensidad D/G se usa como indicador del grado de cristalinidad y pureza de los nanotubos de carbono. Una relación más baja indica una cristalinidad más alta. Las bandas D y G y la relación de D/G para los nanotubos y el [OMIM]Cl + NT, se comparan en la tabla 1.7. La dispersión de nanotubos en el [OMIM]Cl cambia las bandas D y G a mayores números de onda e incrementa la relación de intensidad D/G. Esto estaría en concordancia con una modificación de la superficie efectiva en la superficie de nanotubo por las moléculas del líquido iónico.

Tabla 1.7. Valores de la espectroscopía Raman

Material	Cambio Raman		D/G Relación de Intensidad
	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	
NT	1299.0	1579.6	0.74
[OMIM]Cl + NT	1305.0	1590.0	0.92

La figura 1.16 muestra los patrones de XRD obtenidos por el [OMIM]Cl puro y los nanotubos y para la dispersión de [OMIM]Cl + NT. El líquido iónico puro muestra picos de difracción muy débiles, en concordancia con una cristalinidad baja y con el poliformismo presente en los haluros de alquilimidazolio. Los nanotubos originales muestran el pico característico en $2\theta=25.75^\circ$, con un espaciado de 0.349nm , correspondiente a las capas de grafito. Los dos picos más importantes de la difracción se observan para [OMIM]Cl + NT correspondientes a los nanotubos de carbono con un espaciado d de 0.350nm , y a las moléculas del líquido iónico. Los espaciados de los picos d más grandes encontrados para el líquido iónico a 0.460nm no se encuentran en el difractómetro de la dispersión. Estas observaciones están de acuerdo con un orden molecular de largo rango del LI inducido por los nanotubos.

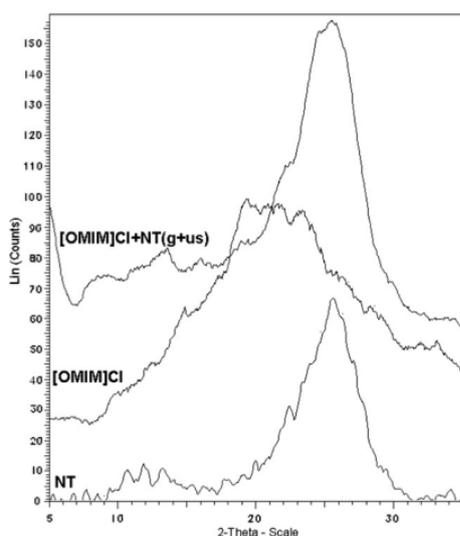


Figura 1.16. Difractogramas rayos X de los NT, [OMIM]Cl y [OMIM]Cl + NT (g+us)

La tabla 1.8 muestra la variación de la media del coeficiente de fricción para el PC/AISI 316L lubricado con el [OMIM]Cl puro, [OMIM]Cl + NT(g) y [OMIM]Cl + NT(g+us), respectivamente. El LI puro es un buen lubricante, con un coeficiente de fricción del 0.067, más bajo que los valores de fricción 0.09-0.10 previamente obtenidos para contactos lubricados polímero-acero con otros líquidos iónicos de imidazolio, y un desgaste específico para el PC de $2.41 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, correspondiente a un régimen de desgaste suave. El buen rendimiento del [OMIM]Cl puro está claramente mejorado por la adición de nanotubos de carbono de pared simple después de molido mecánico, lo que produce una reducción de la fricción del 43%. La dispersión por ultrasonidos mejora la capacidad de lubricación de la mezcla, con una reducción del coeficiente de fricción del 50% con respecto al [OMIM]Cl + NT(g), y de un 70% con respecto al LI puro.

Tabla 1.8. Coeficiente de fricción medio y desviaciones estándar para el PC/AISI 316L

Lubricante	[OMIM]Cl	[OMIM]Cl + NT (g)	[OMIM]Cl + NT (g+us)
Coeficiente de fricción	0.067 (0.015)	0.045 (0.010)	0.023 (0.012)

La figura 1.17 muestra la fricción a tiempo real frente a la distancia recorrida para los tres lubricantes. Mientras el LI puro muestra un incremento constante en el coeficiente de fricción desde 150 a 450 m, las dispersiones de LI + NT muestran una fricción más baja y más uniforme a lo largo del test, con los valores más bajos de fricción para el [OMIM]Cl + NT(g+us).

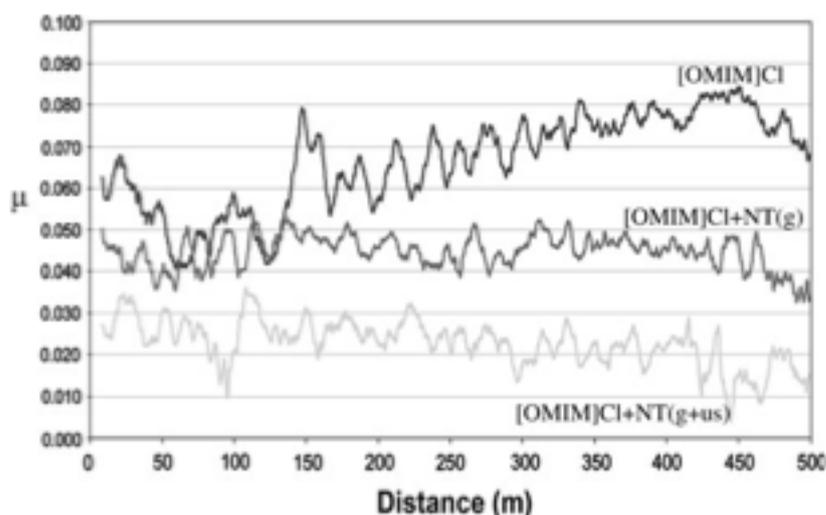


Figura 1.17. Coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida

La figura 1.18 muestra el contacto PC/AISI 316L durante y después del test punzón-disco con el lubricante [OMIM]Cl + NT(g+us). El lubricante forma una capa delgada adherida (figura 1.18c) sobre la superficie del punzón de acero, el cual previene el desgaste del acero y del PC. La figura muestra la micrografía óptica y la topografía superficial de la superficie del policarbonato después del test.

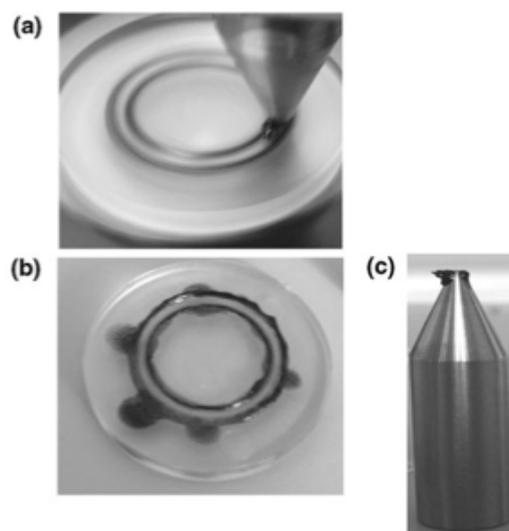


Figura 1.18. PC/AISI 316L lubricado con [OMIM]Cl + NT: a) contacto deslizante durante el test; b) disco de PC después del test; c) punzón 316L después del test

En resumen podemos decir que el nuevo lubricante mostró un rendimiento tribológico excepcional en contactos deslizantes entre PC y acero inoxidable, dando una fricción ultra baja, previniendo el desgaste. Esta fricción y reducción del desgaste es atribuida a la capacidad de la dispersión de separar las superficies deslizantes debido a interacciones entre los NTs y las moléculas del LI. Las interacciones de las moléculas del LI con NTs de carbono modifican la estructura molecular en el estado del líquido, disminuyendo la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión debido a la adsorción en la superficie del NT.

Debido a la notable diferencia de costo existente entre nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, y a la capacidad de estos últimos de poder deslizarse entre sus capas, se ha considerado conveniente realizar ensayos tribológicos y de caracterización de dispersiones de MWNTs con LIs, con el fin de determinar su capacidad como lubricantes.

II. Objetivos

II. Objetivos

Los objetivos principales de este proyecto son:

1. La determinación del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste de policarbonato en deslizamiento contra acero inoxidable lubricados por líquidos iónicos.
2. La determinación del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste de policarbonato en deslizamiento contra acero inoxidable lubricados por líquidos iónicos y nanotubos de carbono de pared múltiple.
3. Determinar el comportamiento lubricante de líquidos iónicos y dispersiones de estos junto con nanotubos de carbono de pared múltiple en condiciones variables de carga y velocidad.
4. La determinación de las interacciones superficiales y mecanismos de desgaste que tienen lugar en función de las condiciones y de los materiales.

III. Materiales y Métodos Experimentales

III. Materiales y Métodos Experimentales

3.1 Materiales utilizados en la experimentación

En este trabajo se han realizado ensayos de fricción y desgaste para determinar el comportamiento tribológico de líquidos iónicos mezclados con nanotubos de carbono de pared múltiple, como lubricantes de contactos acero inoxidable (AISI 316L) - policarbonato.

3.1.1 Nanotubos de carbono de pared múltiple

Los nanotubos de carbono (ver figura 3.1) utilizados han sido fabricados por Nanostructures & Amorphous Materials Inc. (Texas, USA). Son nanotubos de pared múltiple de corta longitud para su fácil dispersión. Su precio es de 180\$/5g frente a los 1385\$/5g que ascienden los nanotubos de pared simple de similares características. Los nanotubos utilizados poseen una pureza superior al 95% y un diámetro exterior inferior a 8nm, mientras que el interior es de 2-5nm. Sus longitudes poseen un máximo de 2 μ m y un mínimo de 0,5 μ m. Las componentes y proporciones de estos quedan reflejados en la Tabla 3.1.



Figura 3.1. Nanotubos de carbono de pared múltiple.

Tabla 3.1 Componentes MWNTs.

Componentes	C	Al	Cl	Co	S
Proporción(%)	97,46	0,19	1,02	1,09	0,24

La superficie específica de estos es de 350-420m²/g. Su punto de fusión se encuentra entre 3652 y 3697°C, y la densidad a 20°C es de 1,7-1,9 g/cm³.

3.1.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos empleados en los ensayos, son sales formadas por un catión orgánico y un anión inorgánico, líquidas a temperatura ambiente, con la formulación general que se muestra en la figura 3.2. Fueron suministrados por Fluka Chemie GmbH (Alemania), SOLVONIC.

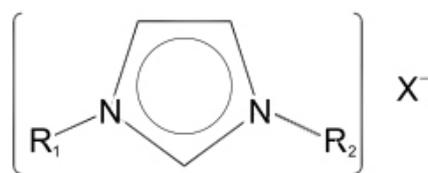


Figura 3.2 Fórmula general de los líquidos iónicos utilizados.

Se han utilizado doce líquidos iónicos a lo largo de todo el proyecto. Los datos reflejados como “propiedades físicas” corresponden a los suministrados por el fabricante de los LIs, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía. Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de N₂ (hasta 800°C), en aire (hasta 600°C).

Los espectros de infrarrojos se han registrado con un espectrofotómetro Nicolet Magna FT-550 que se controla mediante el software Omnic 2.1 desde un PC. La muestra se prepara colocando una gota del material entre dos láminas polietileno. Las absorciones debidas al soporte se encuentran a 2960, 2840, 1455, 1370, 728 y 718 cm⁻¹.

3.1.2.1 L6-P14

Se ha utilizado un LI con catión de fosfonio: el bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio (L6-P14). En concreto, se ha realizado un ensayo de este LI como aditivo del aceite sintético, debido a su alta solubilidad en él.

En la Figura 3.3 tenemos la estructura molecular del L6-P14, y las figuras 3.4 y 3.5 nos muestran los análisis por TGA en atmósfera de N₂ y en aire, respectivamente.

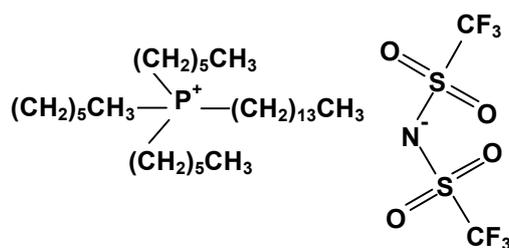


Figura 3.3. Estructura molecular del L6-P14.

Propiedades físicas del L6-P14

- * Temperatura de fusión: -70 °C.
- * Temperatura de descomposición: 420 °C.
- * Densidad (25 °C): 1,07 g/cm³.
- * Viscosidad (25 °C): 401,40 mm²/s.

Termogravimetría

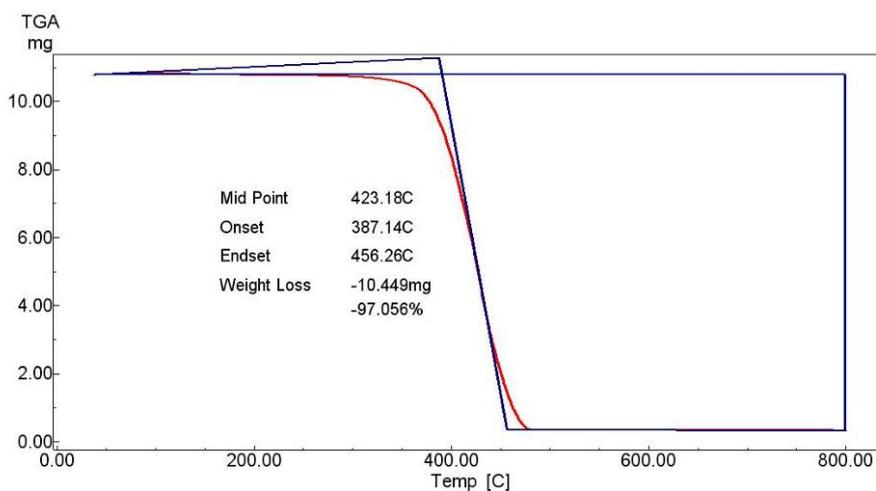


Figura 3.4. Análisis termogravimétrico en N₂ del L6-P14.

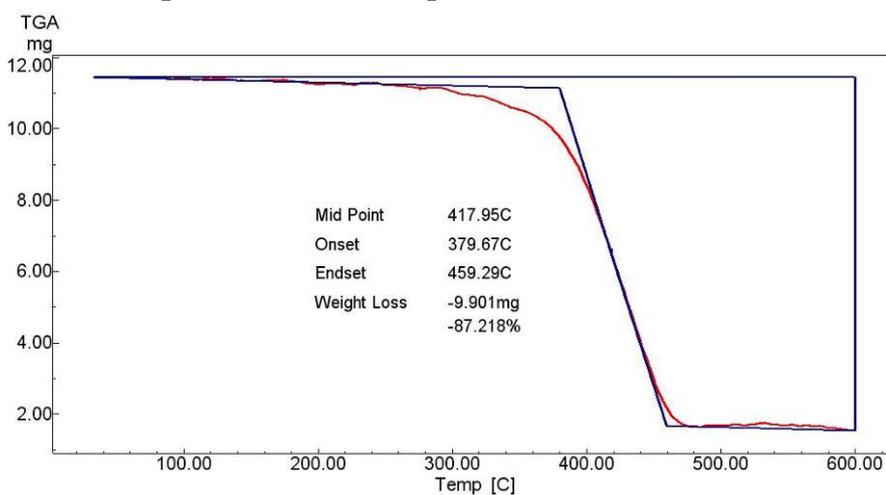


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico en aire del L6-P14.

Espectroscopia infrarroja

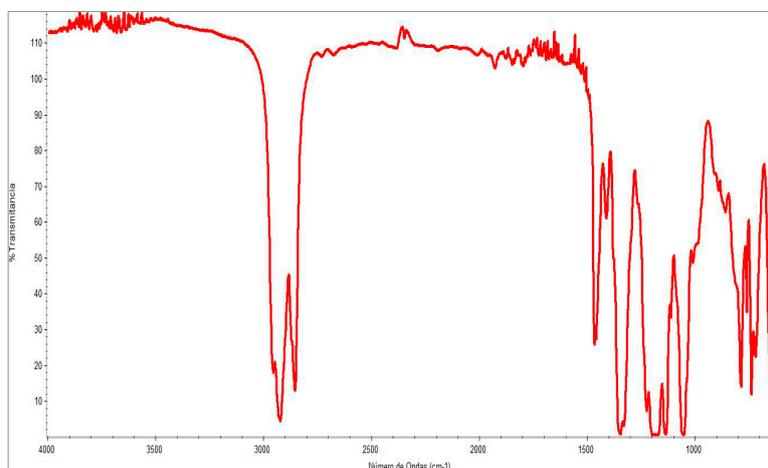


Figura 3.6. Espectro infrarrojo del L6-P14.

3.1.2.2 L102

Como L102 se denomina al líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio, cuya estructura química se muestra en la Figura 3.7. Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y boro en el anión.

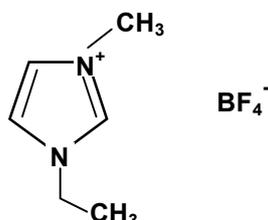


Figura 3.7. Estructura molecular del L102.

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: 15 °C.
- * Temperatura de descomposición: 460 °C.
- * Densidad (25 °C): 1,294 g/cm³.
- * Viscosidad cinemática (20 °C): 113,20 mm²/s.

Al igual que para el resto de LI utilizados, la calidad del L102 puro suministrado por Merck es de una pureza $\geq 97\%$. Para comprobar el efecto de las impurezas se ha utilizado L102 de alta pureza, con una calidad $\geq 99\%$, también suministrado por Solvionic.

Termogravimetría

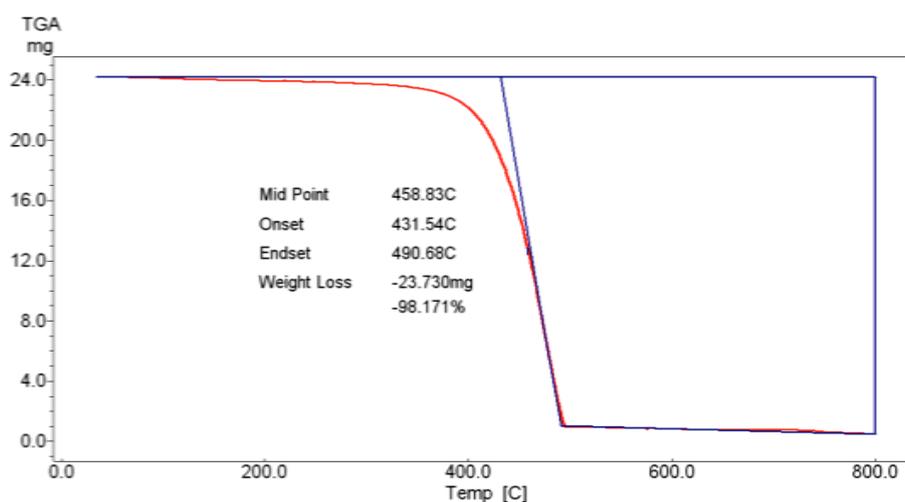


Figura 3.8. Análisis termogravimétrico en N₂ del L102.

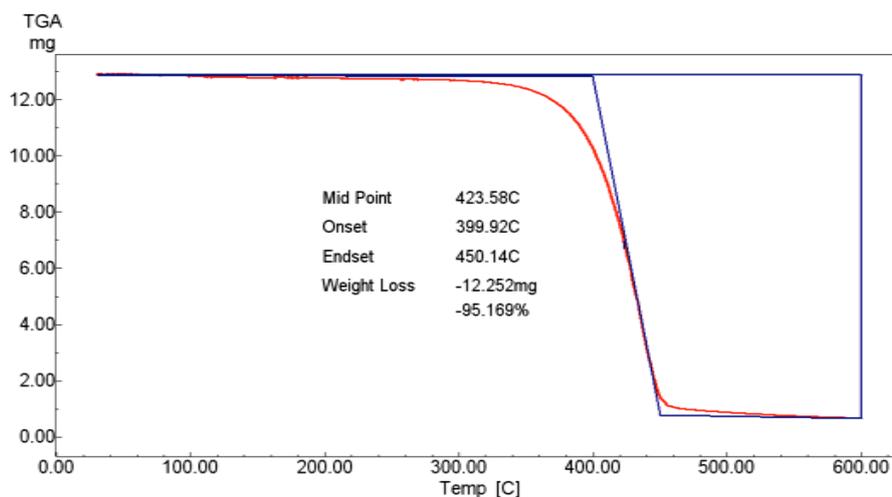


Figura 3.9. Análisis termogravimétrico en aire del L102.

Espectroscopía infrarroja

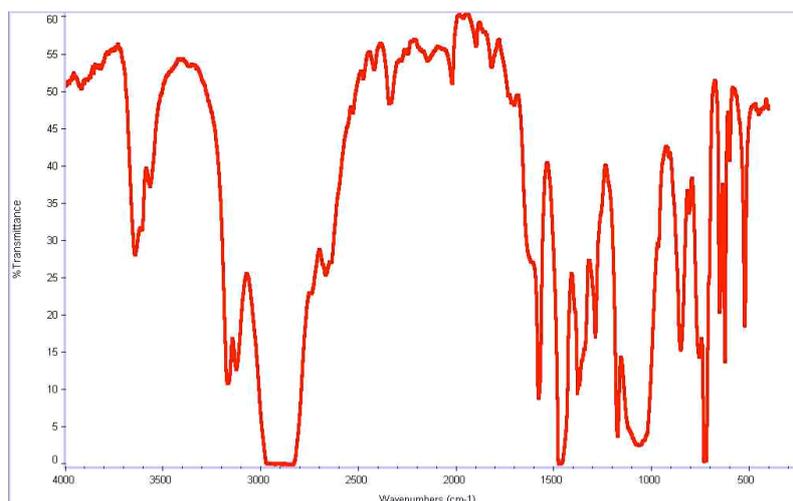


Figura 3.10. Espectro infrarrojo del L102.

3.1.2.3 L106

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio se ha denominado como L106 (ver Figura 3.11). Con el mismo anión que el L102, este aditivo posee un catión de cadena más larga.

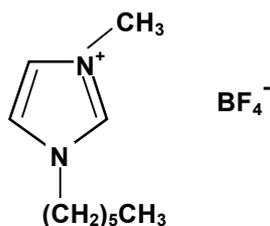


Figura 3.11. Estructura molecular del L106.

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: -82 °C.
- * Temperatura de descomposición: 430 °C.
- * Densidad (20 °C): 1,148 g/cm³.
- * Viscosidad (20 °C): 194,08 mm²/s.

Termogravimetría

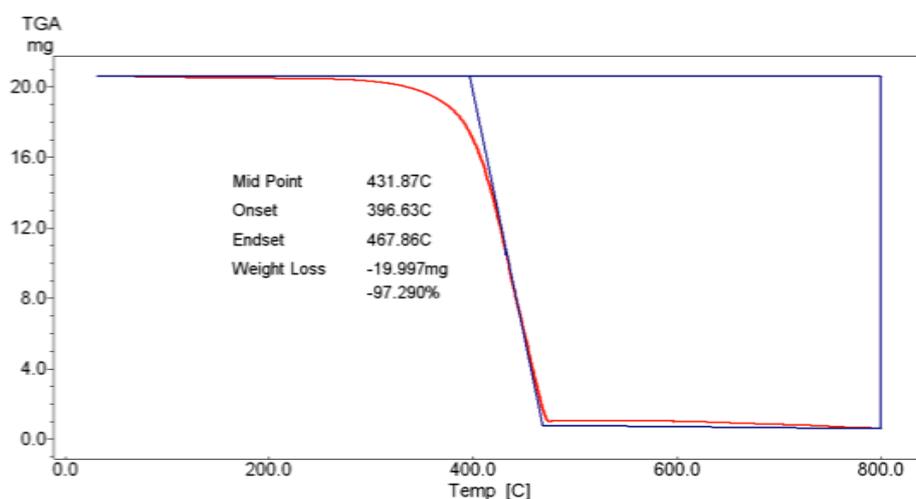


Figura 3.12 Análisis termogravimétrico en N₂ del L106.

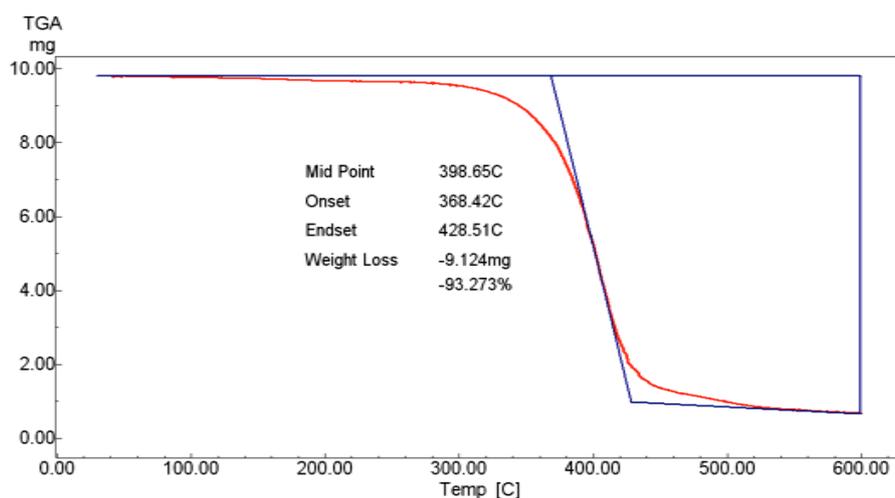


Figura 3.13 Análisis termogravimétrico en aire del L106.

Espectroscopía infrarroja

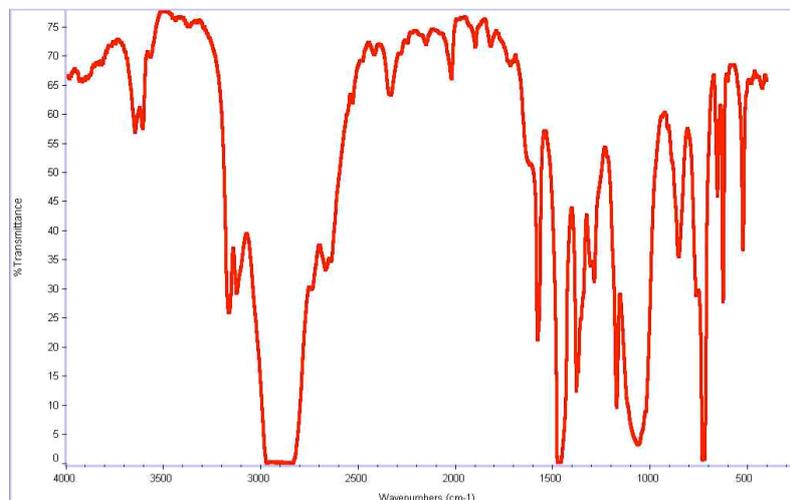


Figura 3.14. Espectro infrarrojo del L106.

3.1.2.4 L108

Denominamos L108 al tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (ver Figura 3.15). Es el tercer aditivo utilizado con flúor y boro en el anión, en este caso con la cadena más larga de las utilizadas.

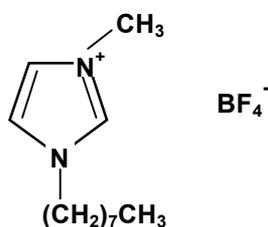


Figura 3.15. Estructura molecular del L108.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: -82 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 416 °C.
- ★ Densidad (20 °C): 1,12 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 344,35 mm²/s.

Termogravimetría

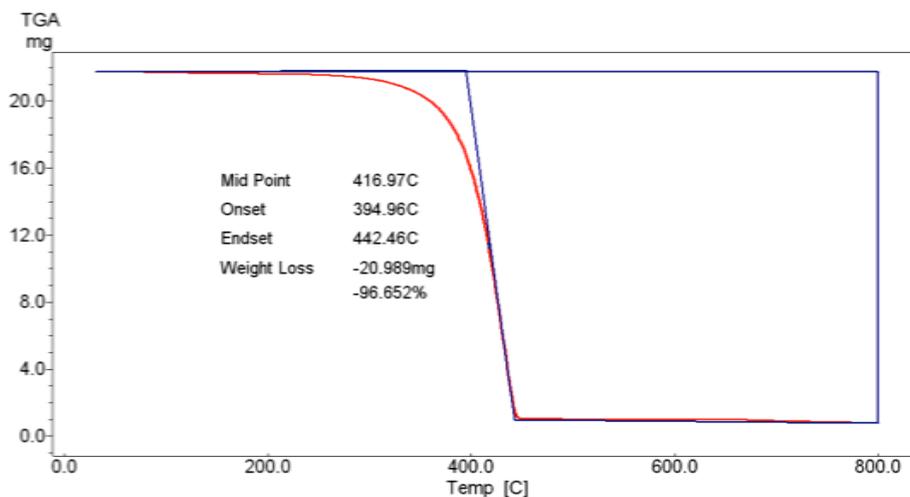


Figura 3.16. Análisis termogravimétrico en N₂ del L108.

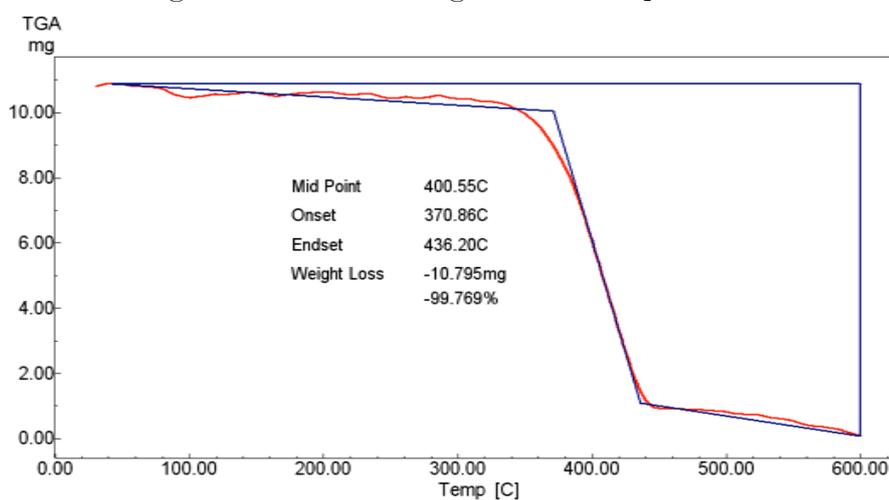


Figura 3.17. Análisis termogravimétrico en aire del L108.

Espectroscopía infrarroja

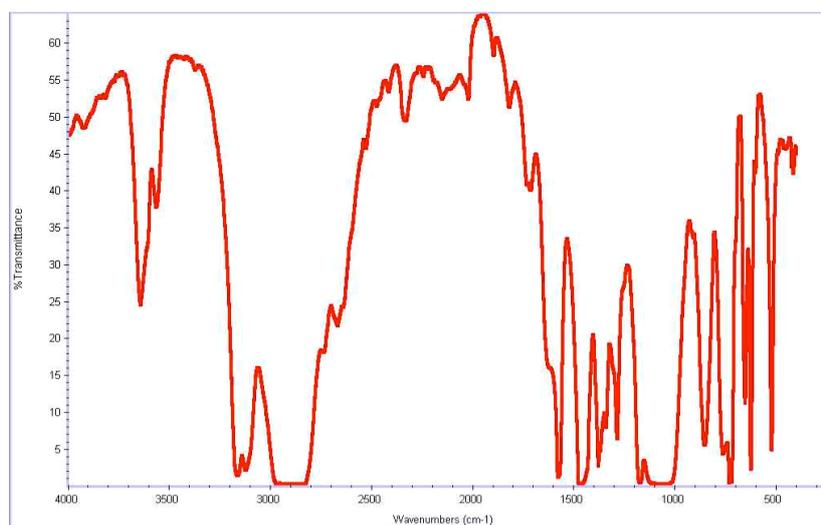


Figura 3.18. Espectro infrarrojo del L108.

3.1.2.5 L-AM112

Denominamos L-AM112 al líquido iónico de cadena larga con sales de amonio cuaternarias, conteniendo en su anión ácido di-hidrógeno fosfato, cuyo nombre comercial es AMMOENG 112, con una pureza superior al 95 %.

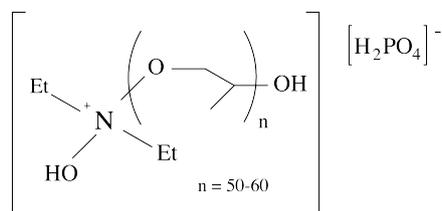


Figura 3.19.- Estructura molecular del L-AM112

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: -65 °C.
- * Temperatura de descomposición: 358°C.
- * Densidad (20 °C): 1,05 g/cm³.
- * Viscosidad (20 °C): 11695Mpa.

Termogravimetría

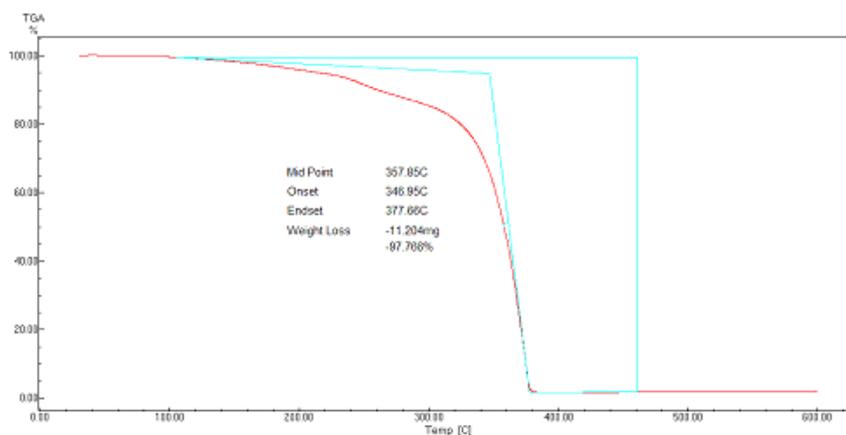


Figura 3.20. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-AM112

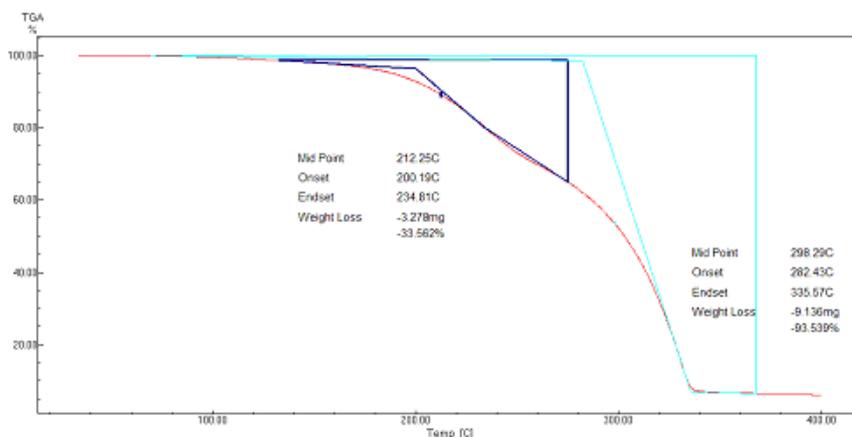


Figura 3.21. Análisis termogravimétrico en O₂ del L-AM112

Espectroscopía infrarroja

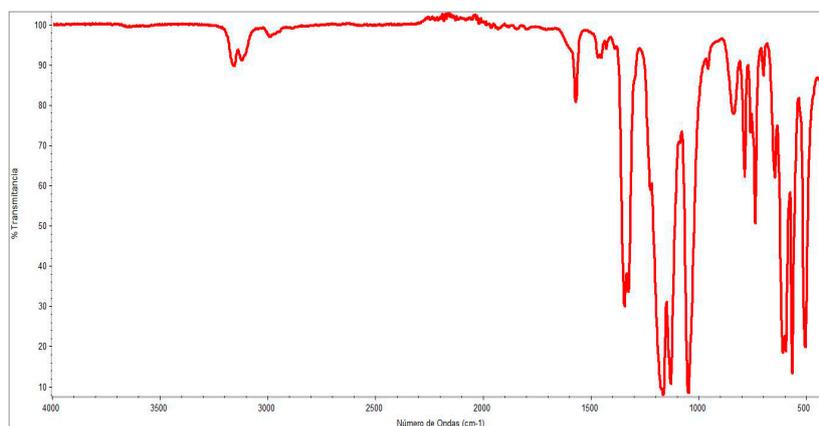


Figura 3.22. Espectro infrarrojo del LAM112.

3.1.2.6 BF₃SI102

Denominamos L-BF₃SI102 al Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (ver Figura 3.5).

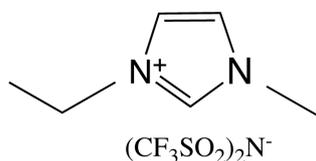


Figura 3.23. Estructura molecular del L-BF₃SI102 .

Propiedades físicas:

- * Temperatura de fusión: -16°C
- * Temperatura de descomposición: 455°C
- * Densidad(20°C): 1,52g/cm³

Termogravimetría

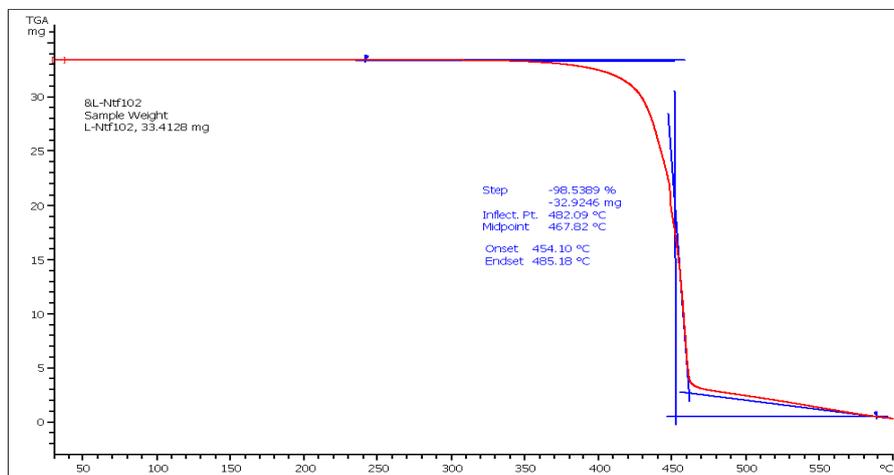


Figura 3.24. Análisis termogravimétrico en O₂ del BF₃SI102

Estabilidad en N₂

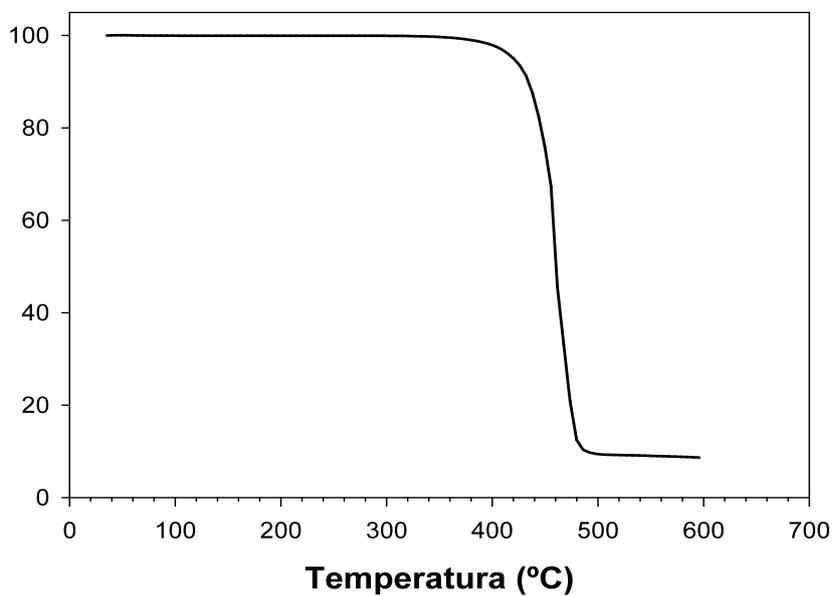


Figura 3.25. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-BF₃SI102 .

Espectroscopía infrarroja

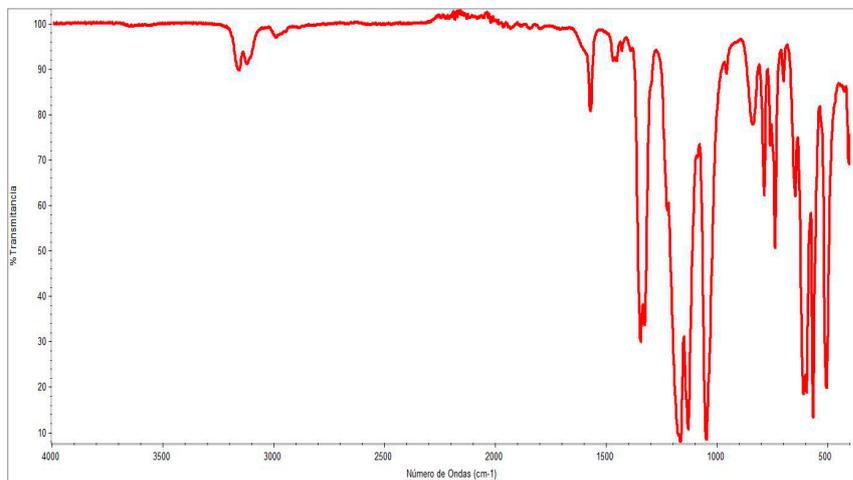


Figura 3.26. Espectro infrarrojo del BF₃SI102

3.1.2.7 L-CL108

Llamamos L-CL108 al líquido iónico cloruro 1-metil-3-octilimidazolio (ver figura 3.27).

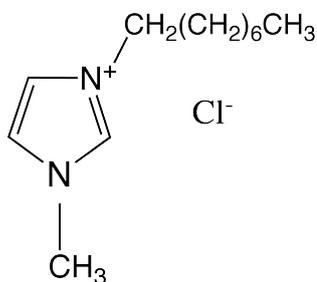


Figura 3.27. Estructura molecular del L-CL108 .

Propiedades físicas:

- * Temperatura de fusión: -55°C
- * Densidad(20°C): 1,00g/cm³

Termogravimetría

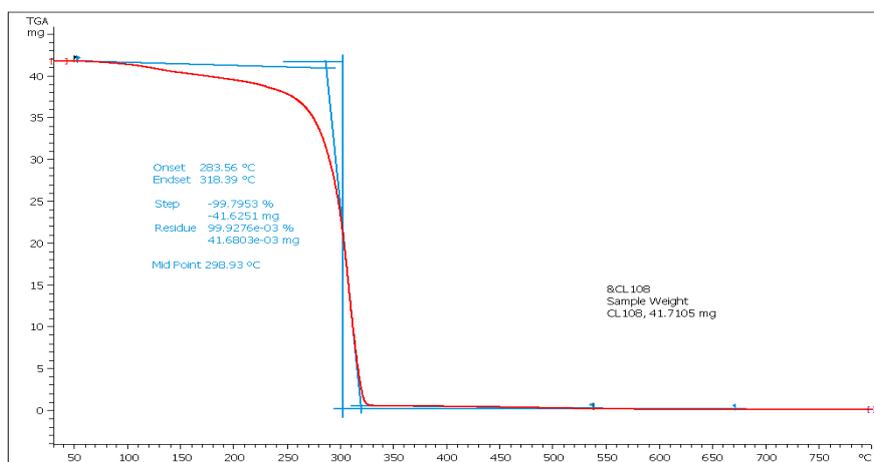


Figura 3.28. Análisis termogravimétrico en O₂ del CL108

Espectroscopía infrarroja

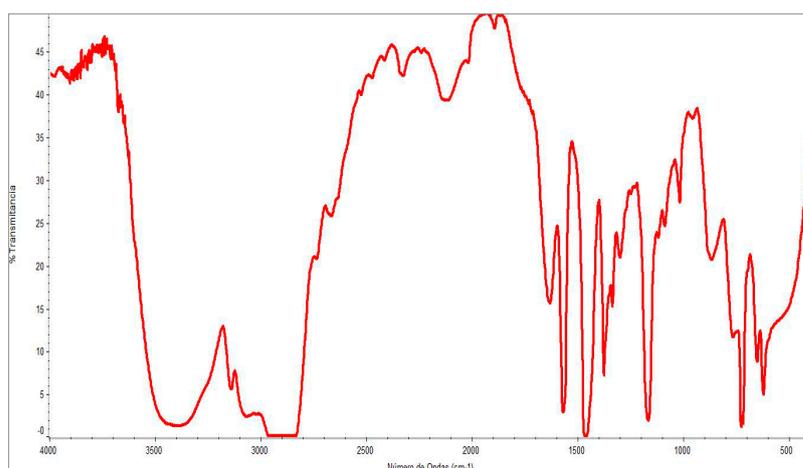


Figura 3.29. Espectro infrarrojo del CL108

3.1.2.8 L- Ntf 102

Denominamos L-Ntf102 al Bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (ver Figura 3.30), es el mismo que el L-BF3SI102 pero con una pureza distinta.

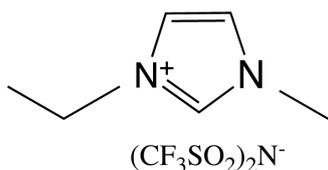


Figura 3.30 Estructura molecular del L-Ntf102.

Propiedades físicas:

- * Temperatura de fusión: -16°C
- * Temperatura de descomposición: 472°C
- * Densidad(20°C): 1,52g/cm³

Termogravimetría

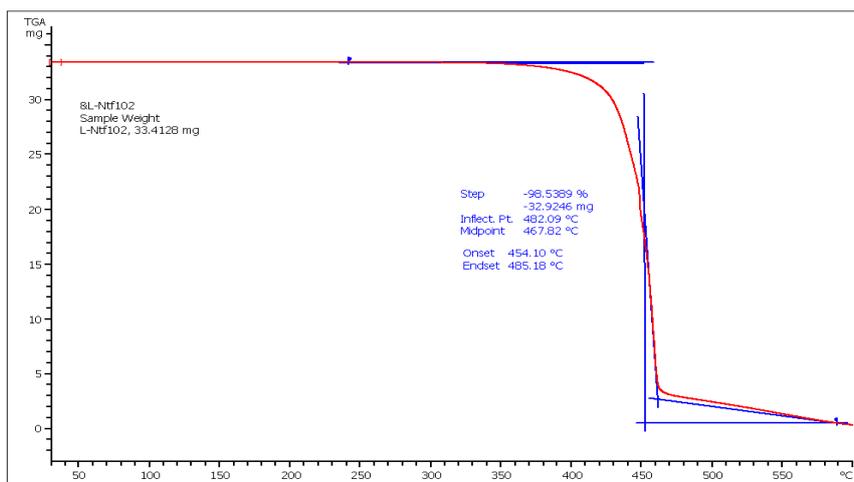


Figura 3.31 Análisis termogravimétrico en O₂ del L-Ntf102.

Estabilidad en N₂

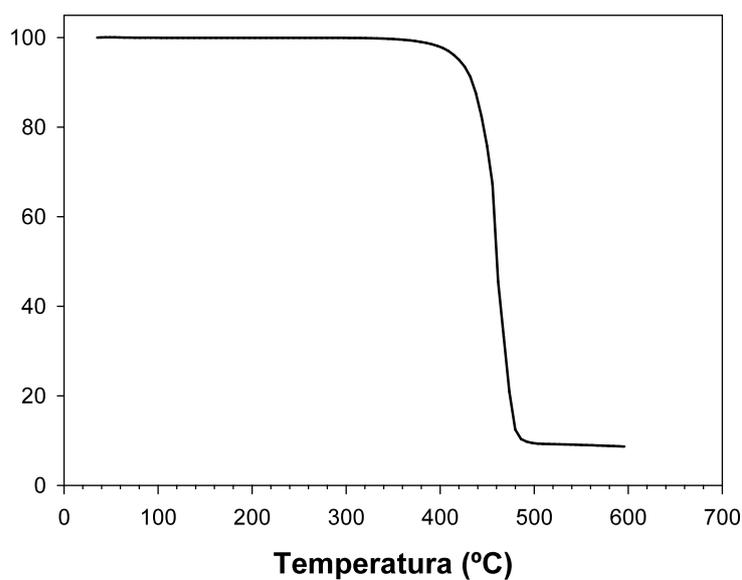


Figura 3.32. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-Ntf102.

Espectroscopía infrarroja

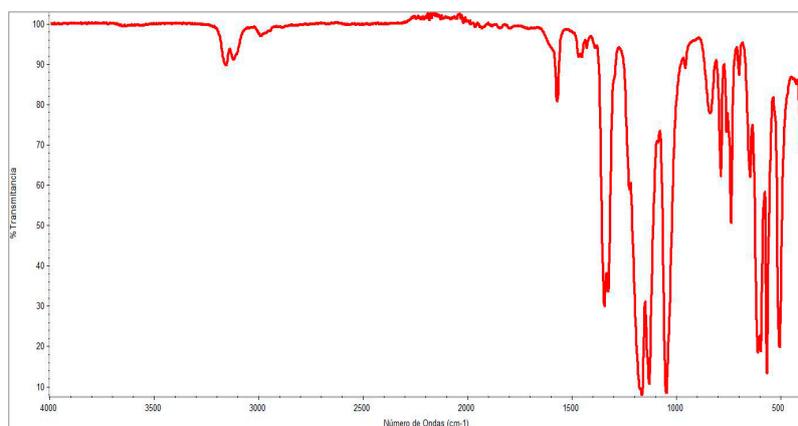


Figura 3.33. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-Ntf102.

3.1.2.9 L-Ntf108

Denominamos L-Ntf108 al Bis (trifluorometanosulfonyl) imida de 1-octilo-3-metilimidazolio (ver Figura 3.34).

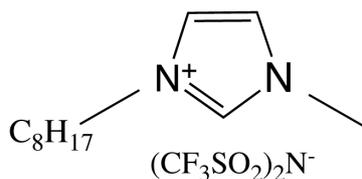


Figura. 3.34: Estructura molecular de L- Ntf108

Propiedades físicas:

- ★ Temperatura de descomposición: 448°C
- ★ Densidad(20°C): 1,32g/cm³

Termogravimetría

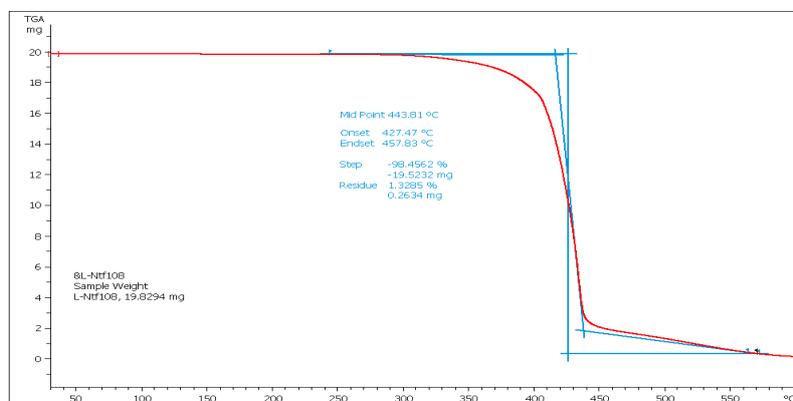


Figura. 3.35: Análisis termogravimétrico en O₂ del L-Ntf108.

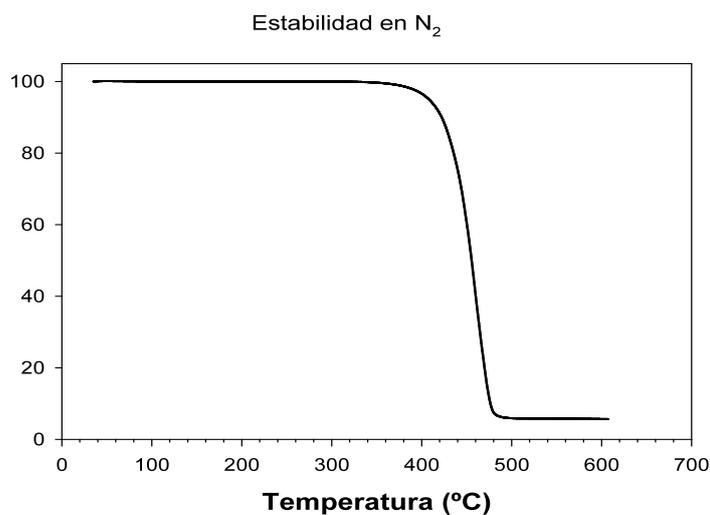


Figura 3.36. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-Ntf108.

Espectroscopía infrarroja

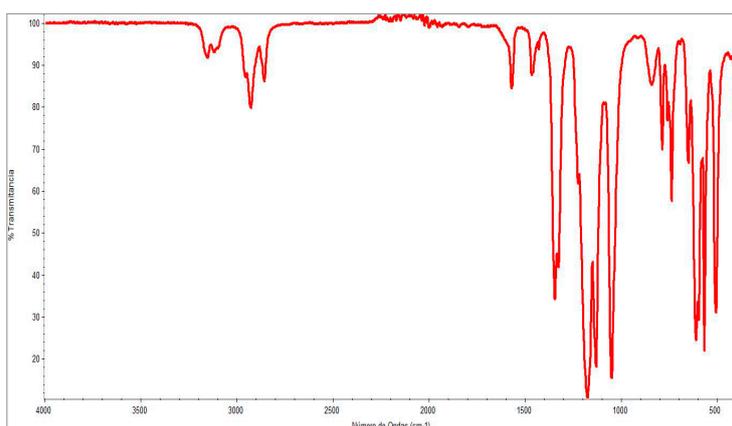


Figura 3.37. Espectro infrarrojo L- Ntf 108

3.1.2.10 L-Os102

Es otro de los LI utilizados como aditivos para los lubricantes en los ensayos tribométricos. Su nombre químico completo es octilsulfato de 1-etil, 3-metilimidazolio. En la figura 3.38 se muestra la estructura molecular del L-Os102, y en las figuras sucesivas, los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados.

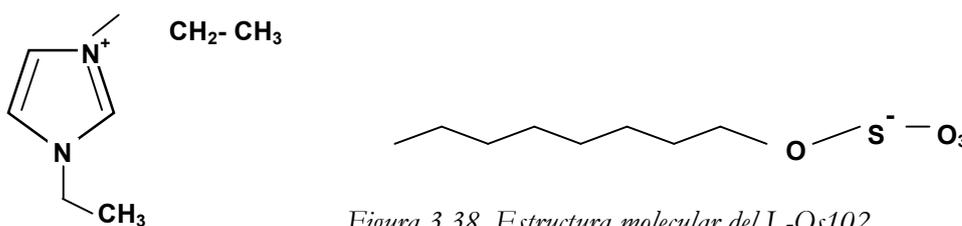


Figura 3.38. Estructura molecular del L-Os102.

Propiedades físicas:

- ★ Temperatura de fusión: 11^aC
- ★ Temperatura de descomposición: 305°C
- ★ Densidad(20°C): g/cm³

Termogravimetría

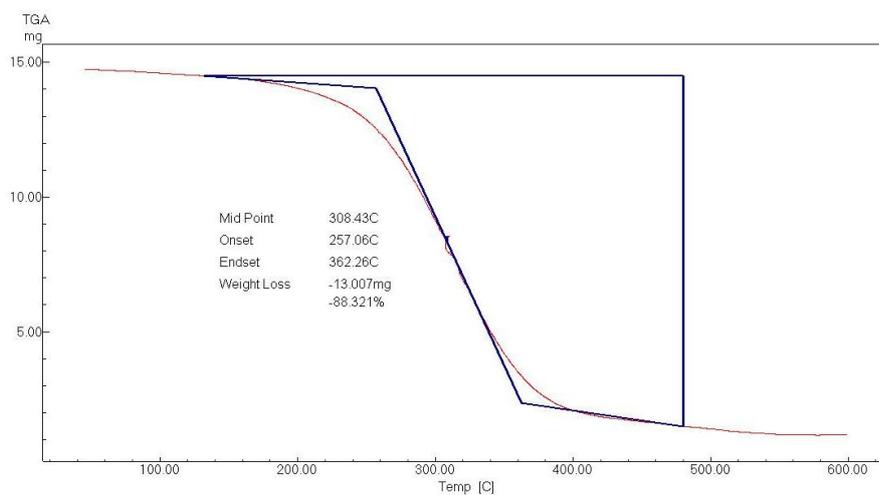


Figura 3.39. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-Os 102.

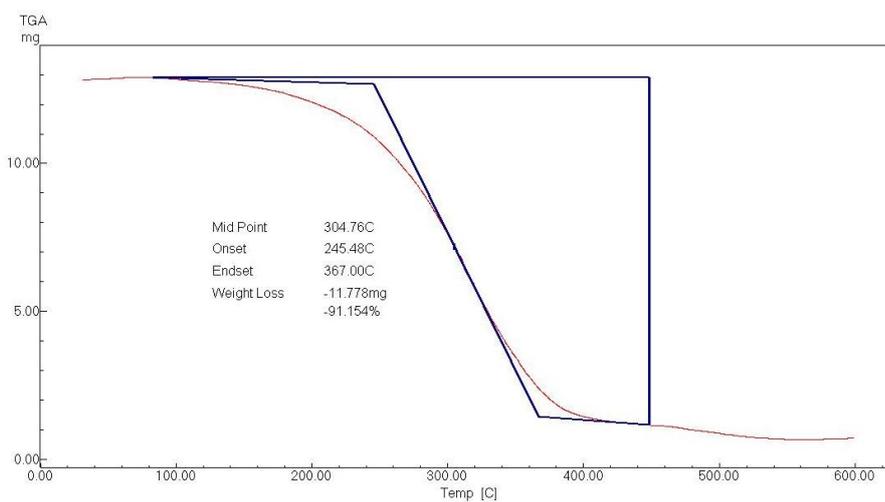


Figura 3.40. Análisis termogravimétrico en aire del L-Os102.

Espectroscopía infrarroja

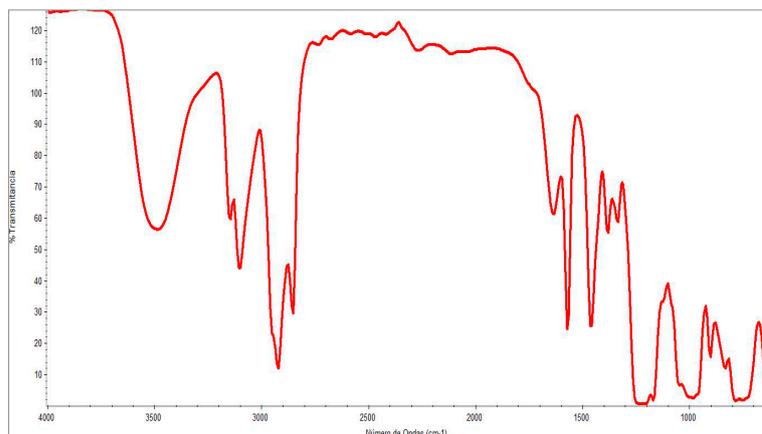


Figura 3.41. Espectro infrarrojo del L-Os102.

3.1.2.11 LP106

Denominamos L-P106 al hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (Figura 3.42), un líquido iónico de cadena larga, conteniendo flúor y fósforo en su anión.

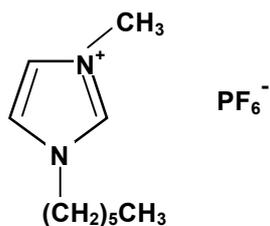


Figura 3.42. Estructura molecular del L-P106.

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: -74 °C.
- * Temperatura de descomposición: 375 °C.
- * Densidad (20 °C): 1,30 g/cm³.

Termogravimetría

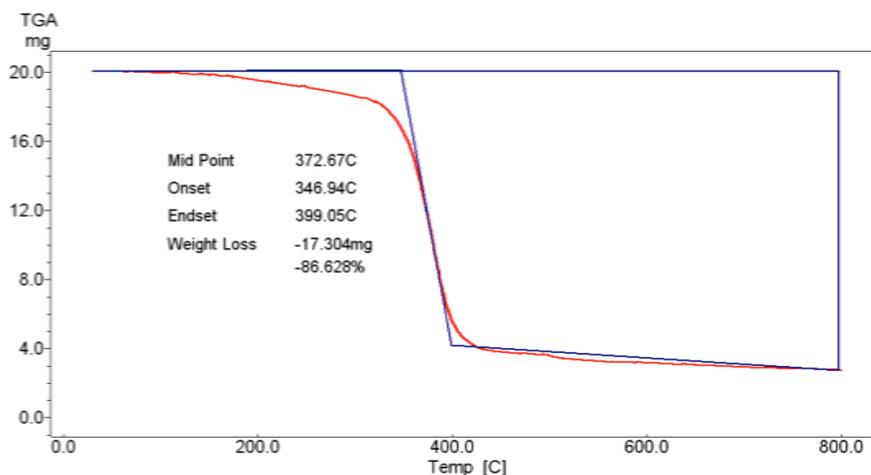


Figura 3.43. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-P106.

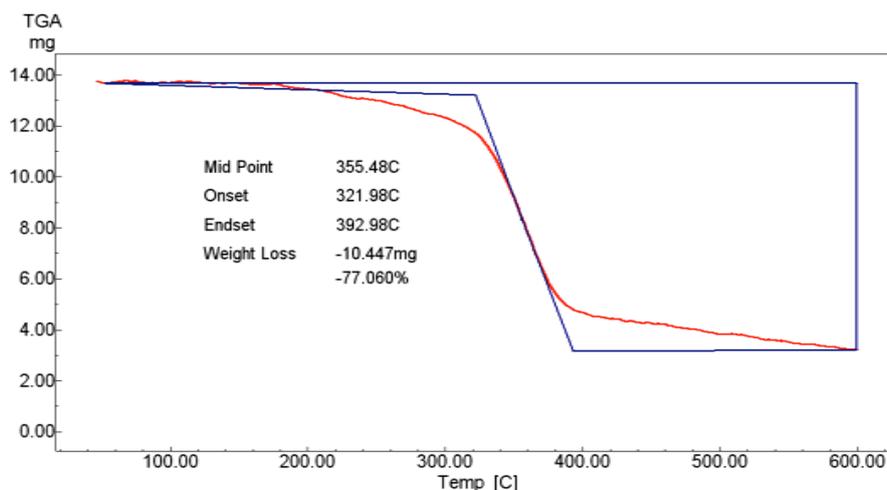


Figura 3.44. Análisis termogravimétrico en aire del L-P106.

Espectroscopía infrarroja

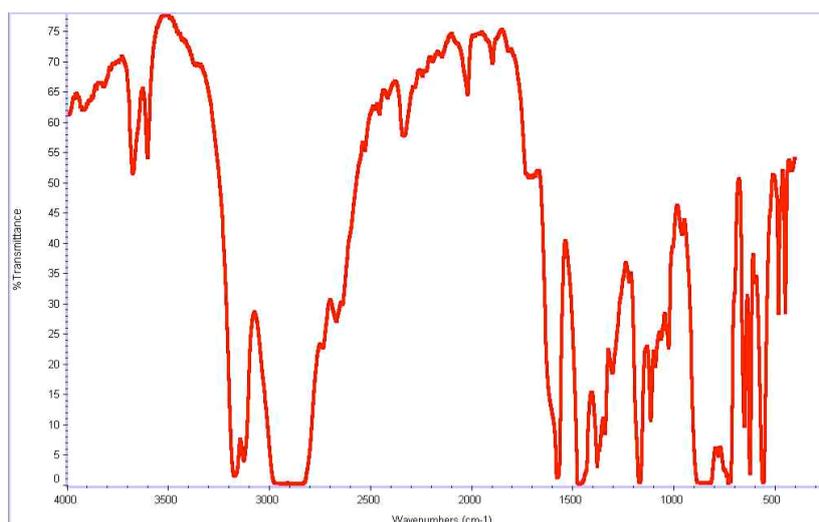


Figura 3.45. Espectro infrarrojo del L-P106.

3.1.2.12 L-To102

Llamamos L-To102 al líquido iónico tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio (Figura 3.46). Es otro de los líquidos iónicos de cadena corta, con azufre en su anión.

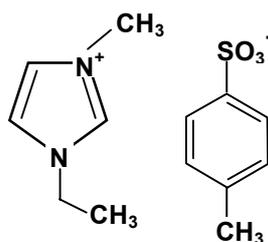


Figura 3.46. Estructura molecular del L-To102.

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: -45 °C.
- * Temperatura de descomposición: 370 °C.
- * Densidad (20 °C): 1,231 g/cm³.
- * Viscosidad (20 °C): 872,6 mm²/s.

Termogravimetría

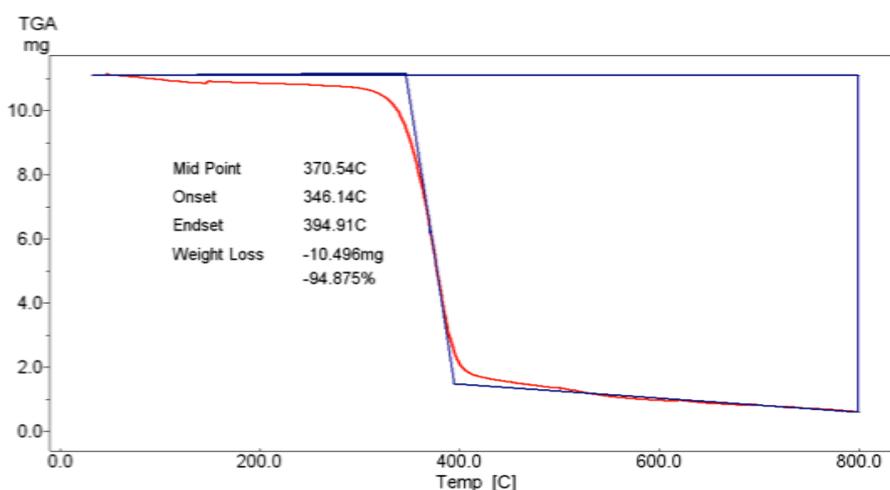


Figura 3.47. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-To102.

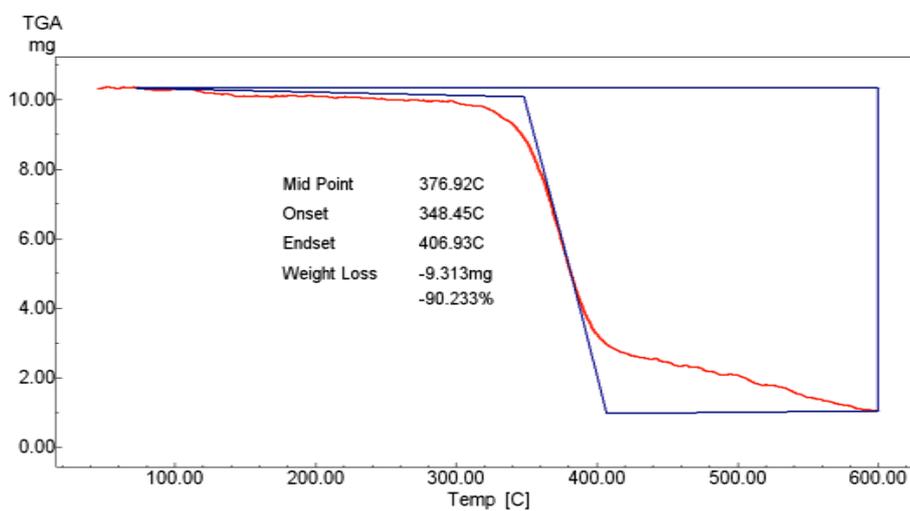


Figura 3.48. Análisis termogravimétrico en aire del L-To102

Espectroscopía infrarroja

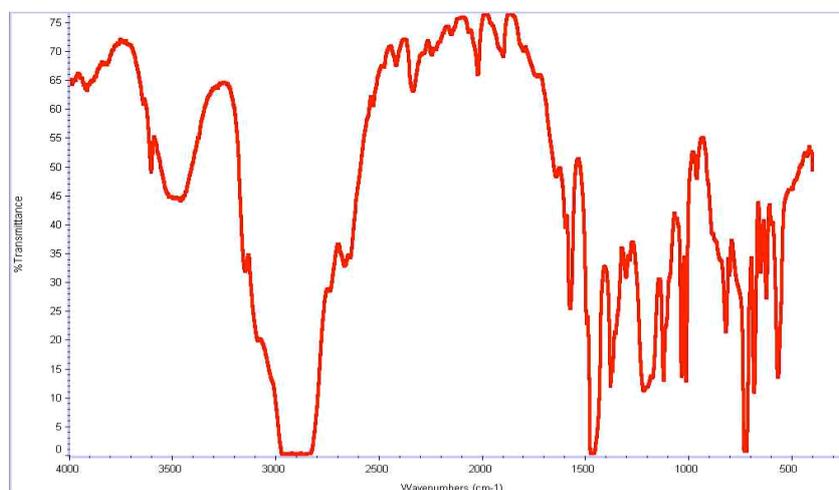


Figura 3.49. Espectro infrarrojo del L-To102.2

3.1.3 Policarbonato

El policarbonato utilizado, fabricado por Kotec Corporation (Japón) corresponde al producto Carbotex K-30MRA. Se trata de un plástico técnico con excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad dimensional.

Este policarbonato en forma de granza, es transparente, presenta mediana viscosidad, una densidad de $1,20 \text{ g/cm}^3$ y contiene desmoldeante en una proporción menor al 0,5% en peso, lo que permite su procesado en inyectora.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, presenta una resistencia a la tracción de 63 MPa, un módulo de flexión de 2.160 MPa y una deformación a la rotura del 120%. Sus propiedades a impacto son notables, presentando valores de resiliencia de 780 J/m en probetas con entalla en V. Presenta un índice de fluidez (MFR) de 15g/10min y una temperatura de flexión bajo carga de 132°C a 1,8 MPa.

El PC Carbotex® K-30MRA se ha convertido en un material clave para una amplia gama de aplicaciones. Así se emplea en la fabricación de equipos de ofimática, telefonía móvil y comunicaciones. También en elementos de máquinas de precisión (relojes y cámaras digitales), en máquinas y herramientas eléctricas, electrodomésticos, lámparas decorativas y piezas eléctricas y electrónicas.

3.1.4 Punzón de acero

Para los ensayos tribológicos punzón sobre disco se ha utilizado un punzón de acero AISI 316L, con la geometría mostrada en la figura 3.50. y con un radio de curvatura de 0,8mm (figura 3.51). Este punzón fue fabricados por UTIGEN, S.L.

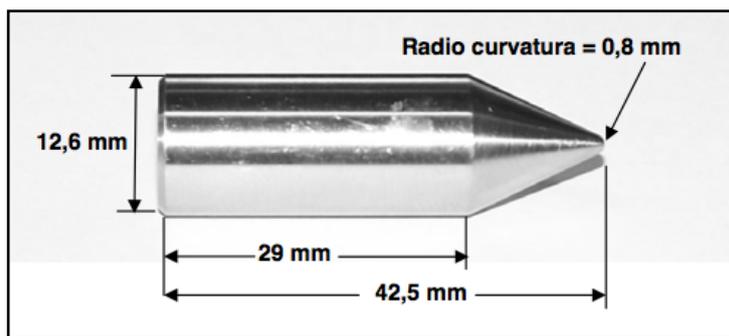


Figura 3.50. Geometría del punzón.

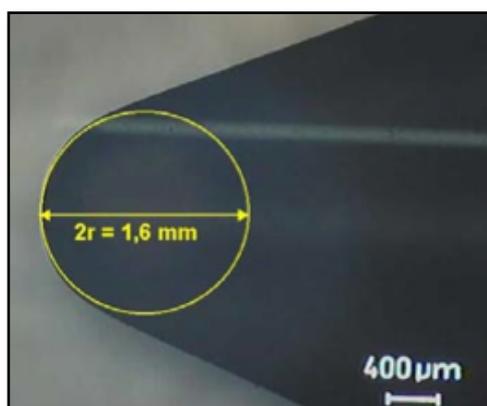


Figura 3.51. Radio de curvatura del punzón.

En la tabla 3.2 se muestra la composición química de este acero, proporcionada por el fabricante.

Tabla 3.2. Composición química del punzón utilizado.

% en peso							
Máx							
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
0,03	2,00	1,00	0,030	0,05	16,50-18,50	10,0-13,00	2,00-2,50

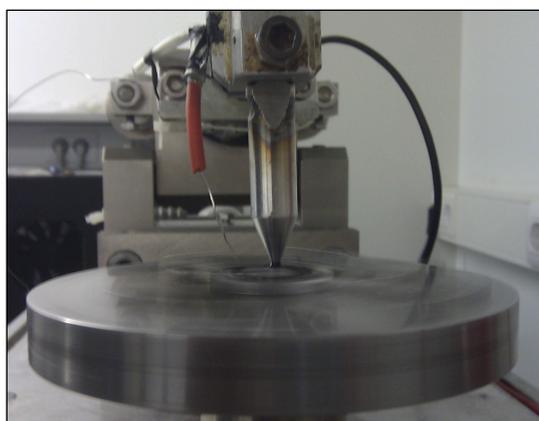


Figura 3.52. Punzón de acero AISI 316L.

3.2. Equipos empleados en la experimentación

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

- Equipos empleados para la obtención y acondicionamiento de las probetas.
- Equipos empleados en las Técnicas de Caracterización.
- Equipos empleados en las Técnicas de Ensayo.

3.2.1 Equipos empleados para la obtención y acondicionamiento de las probetas.

3.2.1.1 Máquina de inyección

Para la fabricación de las probetas de PC puras se utilizó una máquina de inyección DEU 250H55 mini VP (ver figura 3.53).

Como se puede ver en el esquema de la figura 3.54, consta de una unidad de inyección (o de plastificación), compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos movimientos: gira sobre sí mismo y además se mueve hacia delante y atrás en la dirección de su eje.

En un extremo del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y el panel que permite ajustar y controlar los parámetros del proceso. En el otro extremo se encuentra una boquilla que conecta con la unidad de cierre. La función de esta unidad es fundir el polímero, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde.



Figura 3.53. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP.

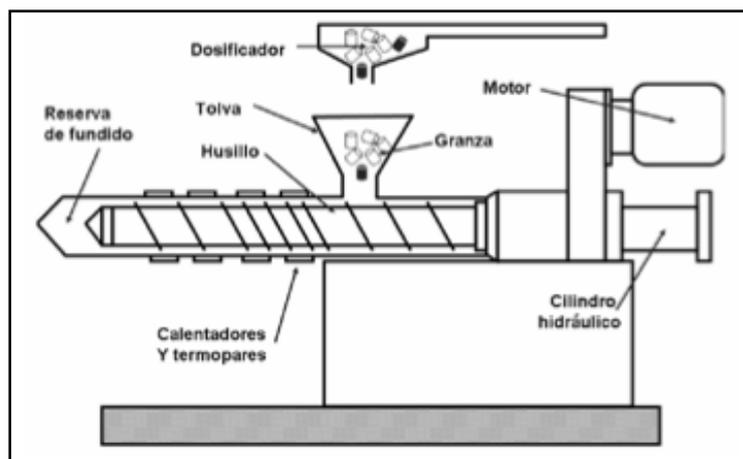


Figura 3.54. Diseño genérico de la unidad de inyección.

El calentamiento del material se efectúa utilizando dos procedimientos distintos: mediante conducción térmica (resistencias calefactoras) y mediante calentamiento mecánico por fricción (rotación del husillo). Los parámetros fundamentales que deben controlarse durante el proceso de inyección son: la velocidad de giro del husillo, la temperatura y la contrapresión de plastificación y dosificación.

El diseño del husillo tiene una importancia fundamental para un buen proceso de plastificación. Los parámetros que caracterizan los husillos son dos: la relación L/D (longitud /diámetro) y la relación de compresión, que es la relación entre la altura del filete del tornillo medido en la zona de alimentación (próximo a la tolva) y la altura medida en la zona de homogeneización.

La elección de los parámetros de inyección más idóneos, está ligada al tipo de máquina y diámetro del husillo que se usa. Una velocidad de giro del husillo excesiva, empeora de forma sensible la calidad de la plastificación, provocando que exista material sin fundir, y por tanto una mala inyección.

Cuanto más alto sea el valor L/D , más largo será el recorrido que la masa fundida debe hacer desde la tolva al molde. Ha de alcanzarse un compromiso, ya que un valor elevado de L/D produce una mejor plastificación del material, pero también puede acarrear problemas de degradación por el excesivo tiempo que debe permanecer el material en la cámara.

En cuanto a la unidad de cierre, el elemento más importante es el molde que se divide en dos partes como mínimo, y que se fijan a las placas de sujeción. Normalmente una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil. Ésta se mueve sobre unas guías mediante un sistema de accionamiento hidráulico.

Como se puede observar en la figura 3.55, el molde instalado en la máquina permite obtener tres tipos de probetas distintas, probetas para ensayos tribológicos punzón sobre disco, para ensayos tribológicos segmento-anillo y probetas para ensayos mecánicos.

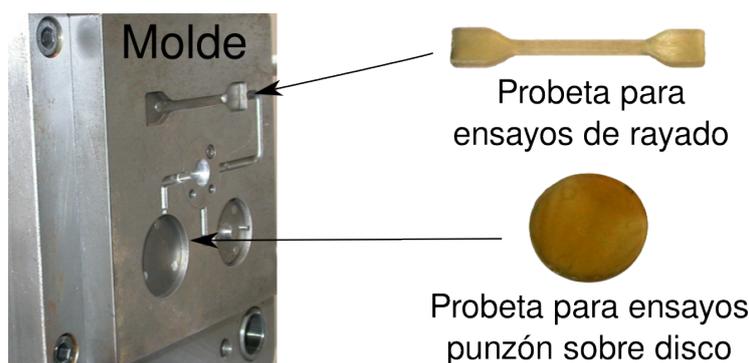


Figura 3.55. Parte fija del molde utilizado.

Además del molde y del sistema de accionamiento, la máquina dispone de un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde. La función esencial de la unidad de cierre es obtener una pieza con una determinada forma, en las mejores condiciones. Durante la inyección del material dentro del molde se han controlado los parámetros de velocidad de inyección, presión de inyección y tiempo de enfriamiento, los cuales afectan a las propiedades finales de las piezas.

En la tabla 3.3 se recogen las principales características técnicas de la inyectora utilizada.

Tabla 3.3. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP.

Diámetro nominal del husillo	20mm
Presión de inyección máxima	210MPa
Volumen de inyección máximo, material PS	25cm ³
Relación L/D del husillo	20
Fuerza máxima de cierre	250KN

3.2.1.2 Pulidora metalográfica

Para el pulido de las probetas se ha utilizado una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta como la que se muestra en la Figura 3.56.



Figura 3.56. Pulidora metalográfica.

3.2.1.3 Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro mecánico Profiltest SM- 7 (figura 3.57). Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN 4768[77].



Figura 3.57. Rugosímetro SM-7.

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o *cut off* (a elegir entre 0,25; 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de *cut off* se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.

3.2.2 Equipos utilizados en técnicas de caracterización

3.2.2.1 Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas de los líquidos iónicos, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (figura 3.58). Las características principales del equipo son:

- Intervalo de temperatura: -150 – 700 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2$ °C.
- Reproducibilidad térmica $< 0,1$ °C.
- Velocidad de calentamiento de 0 a 200 °C/min. en incrementos de 0,01 °C.
- Tiempo de respuesta $< 2,3$ s.
- Resolución: 0,04 μ W.
- Temperatura modulada.
- Software STARe.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.



Figura 3.58. Calorímetro con detalle del horno.

3.2.2.2 Termobalanza

El análisis termogravimétrico de los polímeros puros, de los nanocomposites así como de los nanoaditivos se realizó en una termobalanza Mettler Toledo MT1-TGA851e (Figura 3.59).

El equipo consta de lo que se conoce como célula de medida, es decir, un horno y una balanza con las siguientes características:

- Temperatura máxima de horno: $1100 \pm 0,25^{\circ}\text{C}$
- Capacidad de la balanza: $1\text{g} \pm 1 \mu\text{g}$

Los cálculos de las variables termogravimétricas se realizaron mediante el software STARe versión 8.10.

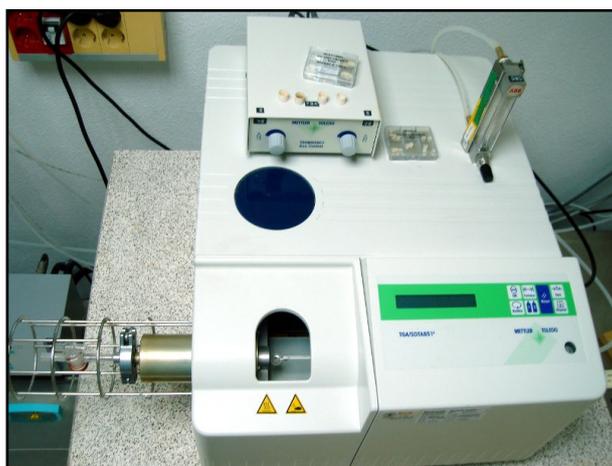


Figura 3.59. Termobalanza Mettler-Toledo MT1-TGA851e

3.2.2.3 Espectrofotómetro infrarrojo

Se ha utilizado el espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 (figura 3.60) para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos y sus dispersiones con MWNTs. Las características de este aparato son:

- Rango de Trabajo: 200 – 6.400 cm^{-1} .
- Detector DTGS-CsI.
- Diámetro de apertura variable.
- Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- Purga continua de CO_2 .
- Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que nos permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650 – 6.400 cm^{-1} .
- Librería de espectros.
- Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico.



Figura 3.60. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550

3.2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (ver Figura 3.61), con las siguientes características:

- Resolución de imagen de electrones secundarios: 3,5 nm.
- Aumentos: x8 – x300.000 (> 60 etapas).
- Voltaje de aceleración: 0,5 – 30 KV, ajustable por pasos.
- Corriente de sonda: 1 pA – 1 mA ajustables.
- Fuente de electrones: Filamento de W, polarización automática, con alineamiento electrónico del cañón.
- Lentes: Supresión de histéresis, corriente de sonda con ajuste manual o automático, corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino, rastreo automático de foco.
- Cámara y platina con motorización de los ejes X e Y.

- Detectores:
 - Secundarios.
 - Retrodispersados en modo composición y topográfico.

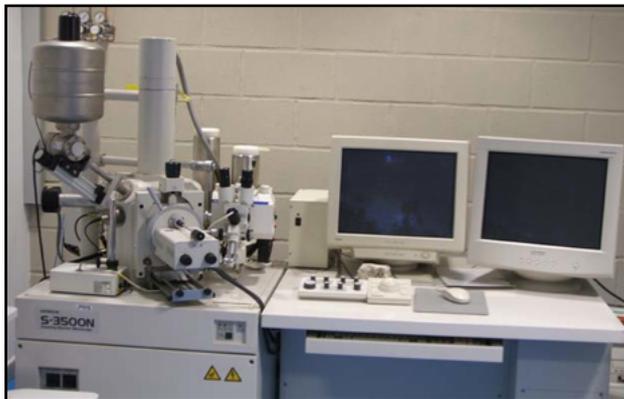


Figura 3.61. SEM Hitachi S-3500N

El equipo lleva acoplados dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS):

- Detector de rayos X Xray: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver Figura 3.62.a).
- Detector de rayos X Xflash: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5 μm (ver Figura 3.62.b).

Estos analizadores nos permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen. La profundidad de estos análisis realizados mediante EDS varía entre 1 y 2 μm [78], aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.

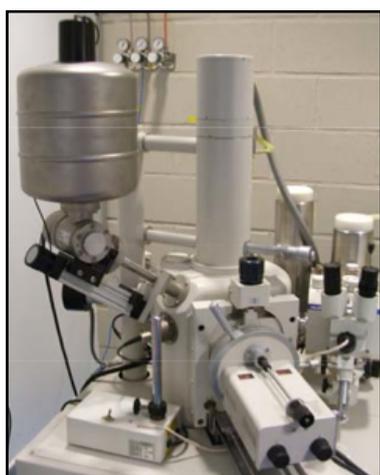


Figura 3.62 a) Detector de rayos X Xray

b) Detector de rayos X Xflash

3.2.2.5 Difractómetro de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X para medir la separación entre las capas de nanoarcillas y determinar el grado de exfoliación, se han realizado con el equipo Bruker D8 Advance, figura 3.63. La profundidad de este tipo de análisis varía entre 10 y 100 μm , aumentando este valor al disminuir el número atómico de la muestra[78].

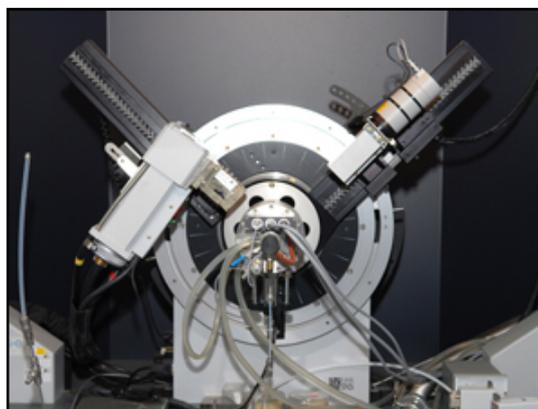


Figura 3.63. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.

El equipo utilizado en este trabajo posee un goniómetro Theta/Theta vertical que permite el ajuste continuo del círculo de medida. Algunas de sus prestaciones son:

- Operación en horizontal y vertical.
- Amplitud de paso mínimo de $0,0001^\circ$.
- Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.
- Margen angular (Theta): 0° a 360° .
- Rango de medida (2Theta): 0° a 168° .

Posee un generador de rayos X KRISTALLOFLEX K 760-80F, con una potencia de 3.000 W y una tensión de 20-60 kV regulable continuamente.

3.2.2.6 Espectrómetro de Microscopía Raman Confocal

Para la caracterización Raman se ha utilizado un equipo Renishaw Raman con dos fuentes de excitación, un diodo láser de 785 nm y un láser de Ar de 514 nm. Posee dos redes de difracción de alta resolución.



Figura 3.64. Espectrómetro de microscopía Raman.

3.2.3 Equipos empleados en técnicas de ensayo

3.2.3.1 Tribómetros

Los ensayos de fricción y desgaste se llevaron a cabo en dos tribómetros de configuración punzón sobre disco.

Tribómetro punzón sobre disco Microtest

Para los primeros estudios tribológicos de la totalidad de los LIs y dispersiones, se ha utilizado un tribómetro modelo MT/30/SCM/T (figura 3.65), fabricado por Microtest, de acuerdo con la norma ASTM G99[79]. Este tribómetro posee menor precisión que el siguiente que exponemos, pero es más rápido de disponer, por ello lo hemos utilizado en los estudios tribológicos iniciales obteniendo datos preliminares sobre los coeficientes de fricción que se originan en cada ensayo, para a posteriori trabajar con el tribómetro de mayor precisión (Implant Sciences Corp.)

Los datos de los ensayos de fricción y desgaste se registran en tiempo real mediante el programa informático MT4001 acoplado al tribómetro. Este programa permite exportar los resultados a ficheros Excel y ASCII.



Figura 3.65. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T

Tribómetro punzón sobre disco Implant Sciences Corporation

Se ha utilizado este tribómetro, modelo ISC-200, para la realización de ensayos de mayor precisión con aquellas dispersiones de LI y MWNTs que mejores propiedades lubricantes habían mostrado en los ensayos en el tribómetro de Microtest.



a)

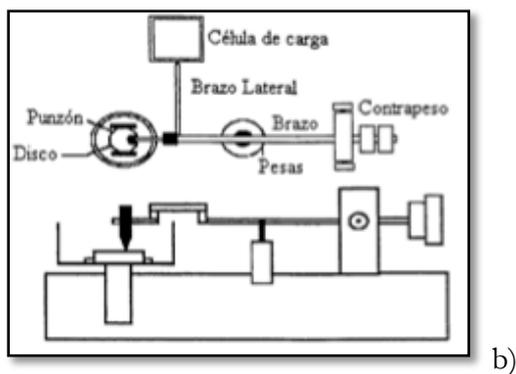


Figura 3.66. Tribómetro ISC-200: a) Equipo, b) Esquema de funcionamiento.

Las medidas de fricción en función de la distancia se registran mediante el programa informático PC- Stripchart.

3.2.3.2 Perfilómetro Talysurf CLI 500

El perfilómetro Talysurf CLI 500 es un instrumento topográfico que permite hacer barridos de superficie moviendo la probeta bajo el cabezal medidor. El cabezal medidor es una fuente láser que funciona según el esquema de la figura 3.68.

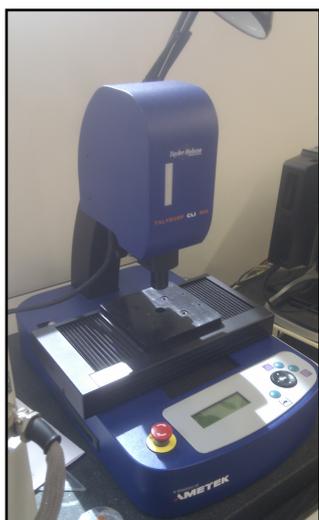


Figura 3.67. Perfilómetro Talysurf CLI 500

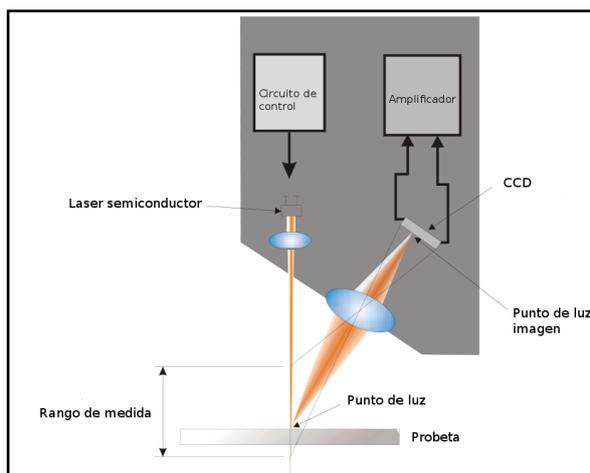


Figura 3.68. Esquema de funcionamiento del perfilómetro

Un láser semiconductor se refleja en la superficie de la probeta, pasando por un sistema de lentes que lo conducen hasta un sensor CCD, el cual detecta la distribución de la cantidad de luz procedente del punto de luz en la probeta, determinando a partir del área del punto de luz la posición precisa del punto en la probeta.

Permite la determinación de áreas, contornos, distancias, planitud, formas, rugosidades, ondulaciones y volúmenes, representando los datos obtenidos tanto en dos dimensiones como en forma tridimensional.

3.3 Procedimiento experimental

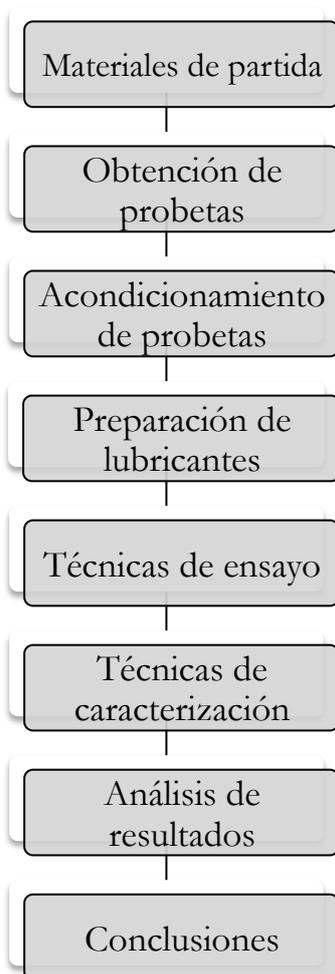


Figura 3.69. Esquema del Procedimiento Experimental

3.3.1 Obtención de probetas de policarbonato (PC) puro

Las probetas de PC puro se han obtenido mediante moldeo por inyección, a partir de granza previamente molida a 18.000 rpm. La granza molida y acondicionada a 110°C durante 8 horas, fue inyectada fijando los parámetros de inyección recogidos en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Parámetros de inyección

Temperatura de Inyección (°C)	280
Presión de Inyección (MPa)	9
Temperatura del molde (°C)	80
Presión mantenimiento (MPa)	9

Las dimensiones de las probetas de PC se puede observar en la figura 3.70

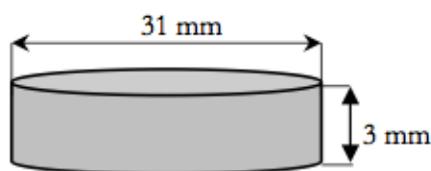


Figura 3.70 Dimensiones probeta de PC

3.3.2 Acondicionamiento de las probetas

Una vez desmoldeadas las probetas, para conseguir una rugosidad superficial (R_a) inferior a $0,20 \mu\text{m}$ es necesario someterlas a una operación de pulido con discos de carburo de silicio, en la pulidora, empleando sucesivos grados de textura: P-600; P-1200; P-2500 y P-4000.

3.3.3 Preparación de lubricantes

Las dispersiones empleadas se realizaron al 0,5% de MWNT y 99,5% de LI. Se pesaron aproximadamente 0,005 g de nanotubos de carbono en un mortero de ágata, sobre los que se añadieron los gramos necesarios de LI para alcanzar el 99,5% del total de la dispersión. Posteriormente se agitaron en el mortero vigorosamente durante 5-10 minutos, quedando así preparados para su uso.

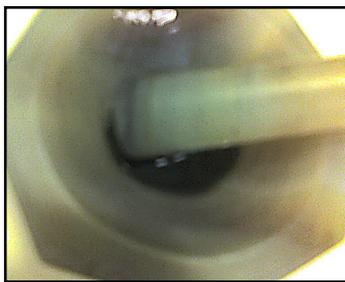


Figura 3.71. Dispersión de MWCNT en el líquido iónico

3.3.4 Técnicas de ensayo

3.3.4.1 Ensayos tribológicos

Los ensayos tribológicos se han realizado en tres fases separadamente, enfrentando siempre el par policarbonato-acero inoxidable, utilizando los líquidos iónicos y dispersiones de estos con nanotubos de carbono de pared múltiple como lubricantes externos de dichos contactos (ver figura 3.72).

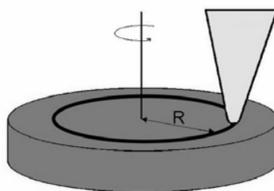


Figura 3.72. Diagrama del ensayo punzón sobre disco.

En la **primera fase** se ha ensayado con todos los LIs y sus dispersiones en un tribómetro modelo MT/30/SCM/T, de acuerdo con la norma ASTM G99. Se ha utilizado este tribómetro debido a que es muy rápido de disponer, pese a ser menos preciso que el de Implant Sciences Corporation. Las condiciones de ensayo de esta primera fase fueron las siguientes:

- Carga = 1N.
- Velocidad = 10cm/s = 106,1 rpm
- Longitud = 500m
- Radio de giro = 9mm.
- Radio punzón = 1,6mm = $1,6 \cdot 10^{-3}$ m
- Dispersión = 0,5% MWNT.
- Ra (probetas) = 0,1 – 0,2 μ m.

En una **segunda fase** trabajamos con aquellas muestras que creemos que son más adecuadas para la consecución de los objetivos del proyecto tras los datos que obtuvimos en la anterior fase. En esta fase se utiliza el tribómetro de Implant Sciences Corporation de mayor precisión, siguiendo la norma ASTM G99. Para cada muestra realizamos tres ensayos, tanto para los LIs puros como para sus dispersiones. Las condiciones de ensayo de la segunda fase fueron:

- Carga = 1N.
- Velocidad = 1cm/s = 106,1 rpm
- Longitud = 500m
- Radio de giro = 9mm
- Radio punzón = 1,6mm = $1,6 \cdot 10^{-3}$ m
- Dispersión = 0,5% MWNT.

Y en la **tercera fase** y última, nos hemos centrado en evaluar al LI y dispersión que obtiene mejores resultados de fricción, en base a las anteriores fases. En esta fase se realizaron ensayos variando la velocidad y la carga, con el fin de conocer sus interacciones en el grado de fricción que se origina en el contacto acero inoxidable-policarbonato.

Primeramente realizamos tres ensayos variando la velocidad cada cierta distancia recorrida, tanto con el LI puro como con su dispersión de MWNTs. Empezamos el ensayo a una velocidad de 0,025 m/s, una vez recorridos los primeros 50 metros aumentamos la velocidad a 0,05m/s hasta recorrer otros 50 metros más. A partir de los 100 metros recorridos establecimos una velocidad igual a 0,10m/s hasta llegar a los 150 metros. Una vez alcanzados estos, incrementamos la velocidad hasta 0,12m/s para finalizar el ensayo tras llegar a los 250 metros recorridos en el total. Las condiciones de los ensayos con variación de velocidad fueron las siguientes:

- Carga = 1N.
- Longitud = 250m
- Radio de giro = 9mm
- Radio punzón = 1,6mm = $1,6 \cdot 10^{-3}$ m
- Dispersión = 0,5% MWNT.

En una segunda etapa realizamos otros tres ensayos para el LI y su dispersión, pero

esta vez variando la carga. En primera instancia utilizamos una pesa de 50g, equivalente a un peso de 0,5N, y posteriormente usamos la pesa de 250g, que proporciona una carga de 2,5N sobre el disco. Las condiciones de ensayo para los ensayos con variación de carga fueron:

- Velocidad = 10cm/s = 106,1 rpm
- Longitud = 500m
- Radio de giro = 9mm
- Radio punzón = 1,6mm = $1,6 \cdot 10^{-3}$ m
- Dispersión = 0,5% MWNT.

Todos los ensayos de las tres fases han sido realizados a temperatura ambiente. Antes de la realización de estos, las muestras fueron estabilizadas a 25°C y 50% HR durante 24 horas.

En el capítulo IV “Discusión de resultados”, se muestran tablas con los valores medios del coeficiente de fricción μ , y donde corresponda, las desviaciones estándar, para cada grupo de ensayos realizados.

3.3.5 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en el presente proyecto para la caracterización fisicoquímica y estructural de los polímeros ensayados y de las dispersiones de líquidos iónicos y nanotubos de carbono.

3.3.5.1 Caracterización fisicoquímica

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

Las técnicas de análisis térmico permiten medir una propiedad física o química de un material en función de la temperatura.

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.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide las diferencias entre el flujo de calor de una pequeña muestra y un crisol de referencia, sometidos ambos al mismo programa de temperatura. El flujo de calor corresponde a la energía transmitida y se mide por tanto en milivatios (mW). Integrando la energía con respecto al tiempo obtenemos la cantidad de energía expresada en mW·s, esto es en mJ. La energía transmitida corresponde a cambios de entalpía de la muestra. Cuando la muestra absorbe energía, la entalpía cambia, lo que se conoce como proceso endotérmico. Cuando la muestra desprende energía, se dice que el proceso es exotérmico. Los ensayos se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

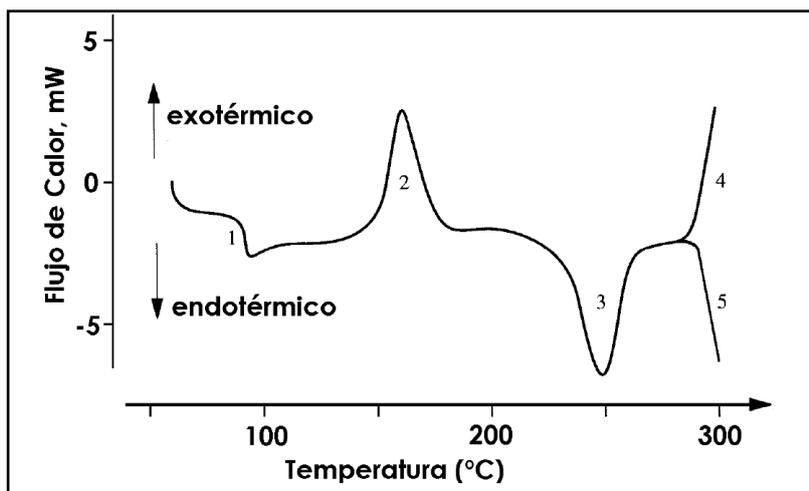
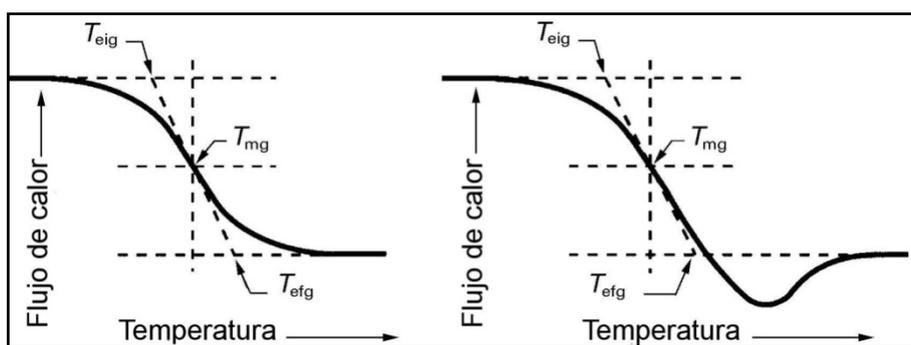


Figura 3.73. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos

La DSC nos proporciona información sobre efectos térmicos tales como temperaturas de transición vítrea (1), cristalizaciones (2), fusiones (3), reacciones de oxidación (4) o degradaciones de material (5), figura 3.73.

Los procesos de fusión y cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura de los picos y cuantitativa sobre la cristalinidad de la muestra (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. En caso contrario es indicio de descomposición.

En nuestro método de ensayo se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822, con software STARe versión 8.10 y el método empleado ha sido el de la norma ISO 11357-2, consistente en un calentamiento inicial hasta 50°C, y un posterior enfriamiento a -120°C.



T_{eig} : Temperatura “onset” T_{mg} : Temperatura “midpoint” T_{efg} : Temperatura “endset”

Figura 3.74. Explicación de la forma de obtener la temperatura de transición vítrea, a) sin relajación entálpica, b) con relajación entálpica

En esta etapa se procede al cálculo de la temperatura de transición (Midpoint), realizando la totalidad del proceso a una velocidad de 10°C/min en atmósfera inerte con un caudal de N₂ de 50ml/min.

Se ha optado por dar el valor de “onset” correspondiente a la intersección de la tangente a la curva en el punto de inflexión con la línea base inicial como se explica en la Figura, donde se muestra un material sin relajación (3.74.a) y con relajación entálpica (3.74.b).

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de un material, esta técnica mide la masa de una muestra a medida que se calienta (o se enfría) a una tasa controlada. El cambio de masa de la muestra depende de la composición de la muestra, de la temperatura, de la tasa de calentamiento y el tipo del gas en el horno (aire, oxígeno, nitrógeno, argón u otro gas).

El agua libre de la muestra se evapora, disminuyendo la masa, cuando la temperatura se eleva de la temperatura ambiente hasta 100°C. La muestra también pierde cierta cantidad de agua adsorbida en los productos de hidratación, principalmente el agua en los aluminatos de calcio.

Un cambio de masa en una temperatura específica identifica la presencia de un compuesto químico particular. La magnitud del cambio de masa indica la cantidad del compuesto en la muestra.

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.

Para nuestro método de ensayo se ha utilizado una balanza termogravimétrica Mettler-Toledo MT1 TGA 851e con software STARe versión 8.10 y el método empleado ha sido un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 900°C, a 20°C/min, en atmósfera oxidante con un caudal de 40 ml/min de nitrógeno.

Para diferenciar las dos etapas que transcurren en la descomposición de las muestras es útil utilizar la gráfica (DTG), que resulta de aplicar la primera derivada sobre la curva termogravimétrica TGA.

La obtención de las temperaturas “onset”, “midpoint” y “endpoint” se ha realizado de la misma manera que en el caso del cálculo de la temperatura de transición, como se muestra en la figura 3.74.

La pérdida de masa en % se ha obtenido según la siguiente ecuación:

$$M_p = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

M_p=porcentaje de pérdida de masa

m_i = masa inicial

m_f = masa final

Espectroscopía infrarroja (IR)

Constituye una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque ésta comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre 4.000-300 cm^{-1} es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes es la principal aplicación de la técnica.

Para nuestro método de ensayo se ha utilizado un espectrómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 (Apartado 3.2.2.3) para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos puros y las dispersiones de IL con NTs. Se han realizado 40 barridos del fondo a una resolución de 4.000, con un ganancia de la muestra de 8,0.

Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material. Se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 . Una pequeña parte de los fotones incidentes sobre la moléculas “chocan” con ellas llevándolas a niveles energéticos vibracionales o rotacionales superiores no permitidos. La molécula abandona este nivel emitiendo un fotón, pudiéndose dar tres casos:

- La molécula vuelve a su estado energético inicial y el fotón emitido es por tanto de la misma energía que el fotón incidente. Se dice que el choque es elástico y da lugar a la dispersión Rayleigh, que para nosotros no es interesante.
- La molécula emite un fotón con menor energía que el incidente quedándose en un estado de energía superior. Es un choque inelástico y el fotón dispersado se conoce como Raman Stokes.
- La molécula emite un fotón con mayor energía que el incidente, volviendo al estado fundamental desde otro de energía superior. Es un choque inelástico y el fotón dispersado se conoce como Raman anti-Stokes.

La luz dispersada inelásticamente, ha experimentado ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Nosotros para nuestro proyecto hemos utilizado la espectroscopía Raman para la caracterización de los nanotubos de carbono y las dispersiones de estos en los correspondientes LIs mediante la espectrómetro descrito en el apartado 3.2.2.6.

3.3.5.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural se ha realizado mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y Difracción de rayos X (XRD).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

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.

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.2.4 para realizar la caracterización microscópica de las superficies de las probetas de polímero tras ser ensayadas.

Como ya se comentó, el equipo lleva acoplado dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS) que permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen.

Los recubrimientos se realizaron 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.

Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica permite obtener el diagrama de difracción del material y la ordenación de sus átomos en el espacio.

Cuando los electrones emitidos por un filamento calentado a temperatura elevada se hacen incidir sobre un ánodo metálico, de forma de las capas más internas de los átomos que lo constituyen puedan producir transiciones, se generan rayos X cuya longitud de onda se sitúa entre 10^{-7} y 10^{-11} m. Normalmente se utiliza un ánodo de cobre y se obtiene un espectro de rayos X formado por una banda ancha responsable de la radiación blanca y unas líneas características (CuK α y CuK β) que se pueden separar mediante filtros adecuados.

La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción. Únicamente se produce interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg:

$$\text{Ecuación 3.2} \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

donde d_{hkl} es el espaciado de los planos de Miller, θ el ángulo de incidencia o reflexión, n el número de orden y λ la longitud de onda de la radiación utilizada. El conjunto de espaciados cristalográficos permite determinar la celdilla unitaria determinada por los parámetros a , b , c y los ángulos existentes entre ellos α , β , y γ .

En los análisis realizados en el difractómetro descrito en el apartado 3.2.2.5 para caracterizar muestras de líquidos iónicos puros y sus dispersiones de MWNTs. Se ha usado la radiación K del Cu ($\lambda = 0,154$ nm), con una apertura de $0,05^\circ$ y un paso de 3s. Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

IV. Discusión de Resultados

IV. Discusión de Resultados

4.1 Introducción

La discusión de resultados se ha dividido en tres fases, en función de los resultados que se iban obteniendo tras los ensayos. En la primera fase testamos todos los LIs y dispersiones de ellos con MWNTs, como lubricantes en contacto policarbonato-acero inoxidable.

Posteriormente, en una segunda fase, tras obtener los coeficientes de fricción originados en el contacto con los líquidos iónicos puros y sus dispersiones con MWNTs, nos centramos en aquellas mezclas que consiguen disminuir los valores de fricción obtenidos por los LIs puros y además consiguen que estos valores sean mínimos. En este apartado también realizamos la caracterización físicoquímica de los materiales base puros y de las dispersiones con MWNTs de manera que podamos analizar y cuantificar el efecto de éstos sobre las propiedades mecánicas de los LIs puros, para pasar a continuación a discutir el comportamiento tribológico del policarbonato lubricado.

Por último en la tercera fase nos centramos en realizar los ensayos tribológicos únicamente con la dispersión que consigue los valores mínimos de fricción, realizando ensayos con variación de carga y velocidad, para posteriormente realizar una caracterización estructural de manera que podamos obtener una explicación de las diferencias de comportamiento existentes entre el LI puro y su dispersión en MWNTs.

4.2 Primera Fase de ensayos en contacto Policarbonato-Acero inoxidable.

4.2.1 Ensayos tribológicos

Como se comenta en el apartado anterior, en esta primera fase realizamos ensayos tribológicos con todos los LIs y dispersiones de MWNTs que hemos seleccionado como apropiados para la consecución de los objetivos de este proyecto. Las condiciones de ensayo se expusieron en el apartado 3.3.4.1.

4.2.1.1 L6-P14

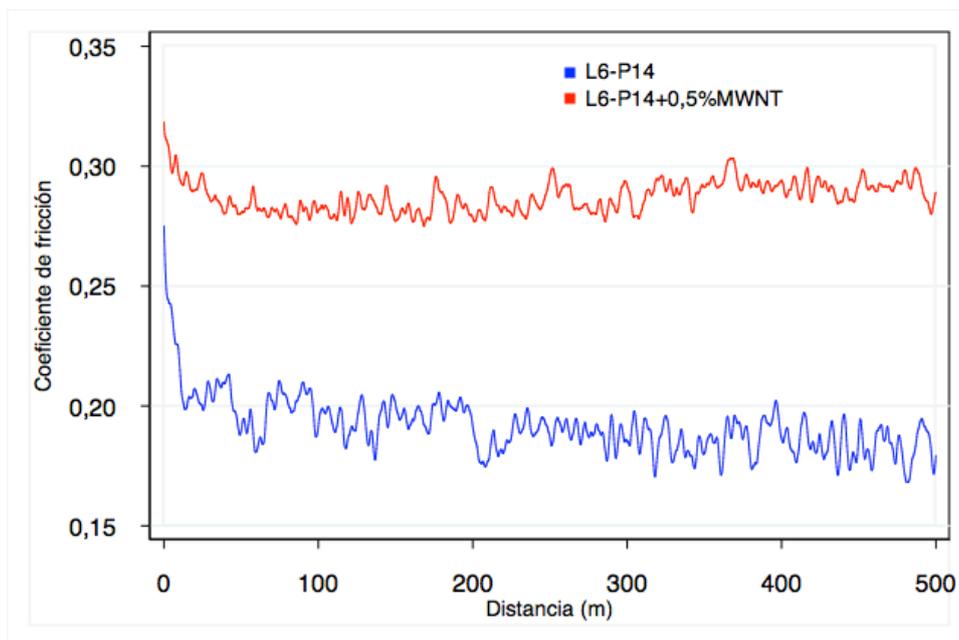


Figura 4.1. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L6-P14 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.1. Fricción media y desviación del ensayo del L6P14 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,192	0,0141
LI + 0,5%MWNT	0,287	0,0116

4.2.1.2 L102

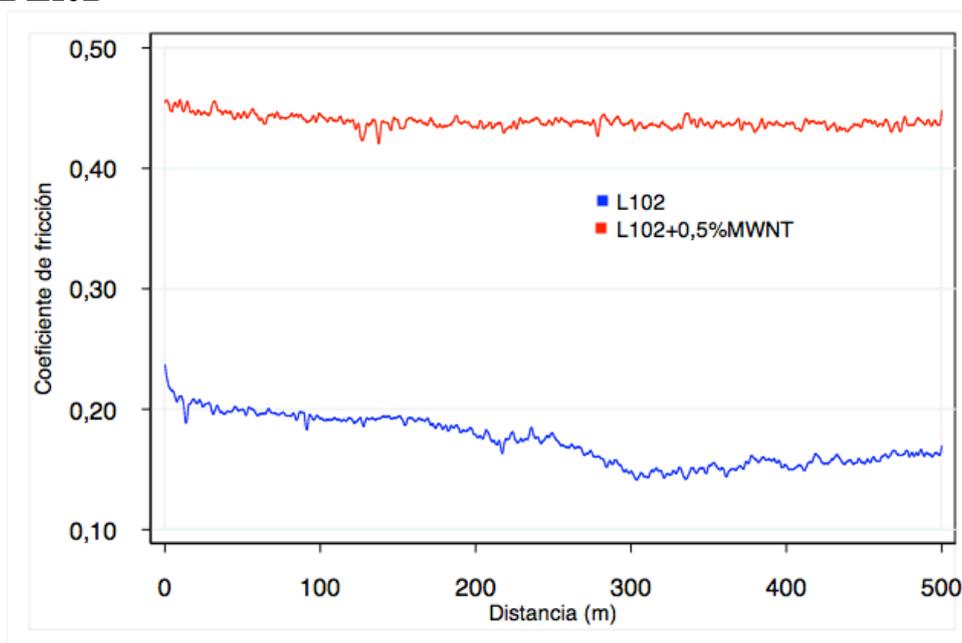


Figura 4.2. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L102 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.2. Fricción media y desviación del ensayo del L102 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,173	0,0205
LI + 0,5%MWNT	0,439	0,0179

4.2.1.3 L106

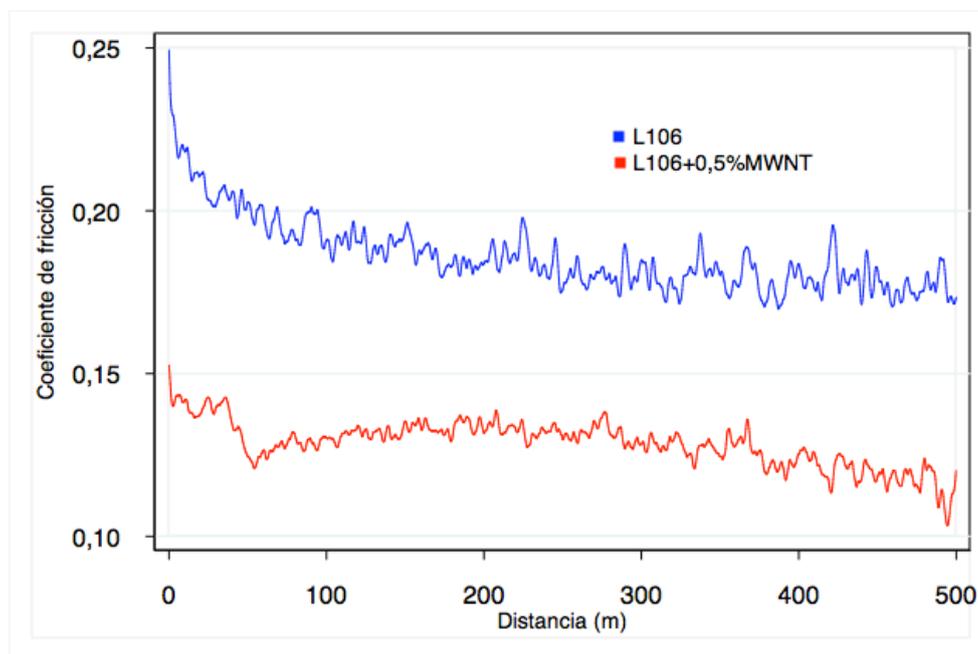


Figura 4.3. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L106 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.3. Fricción media y desviación del ensayo del L106 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,186	0,0136
LI + 0,5%MWNT	0,129	0,0091

4.2.1.4 L108

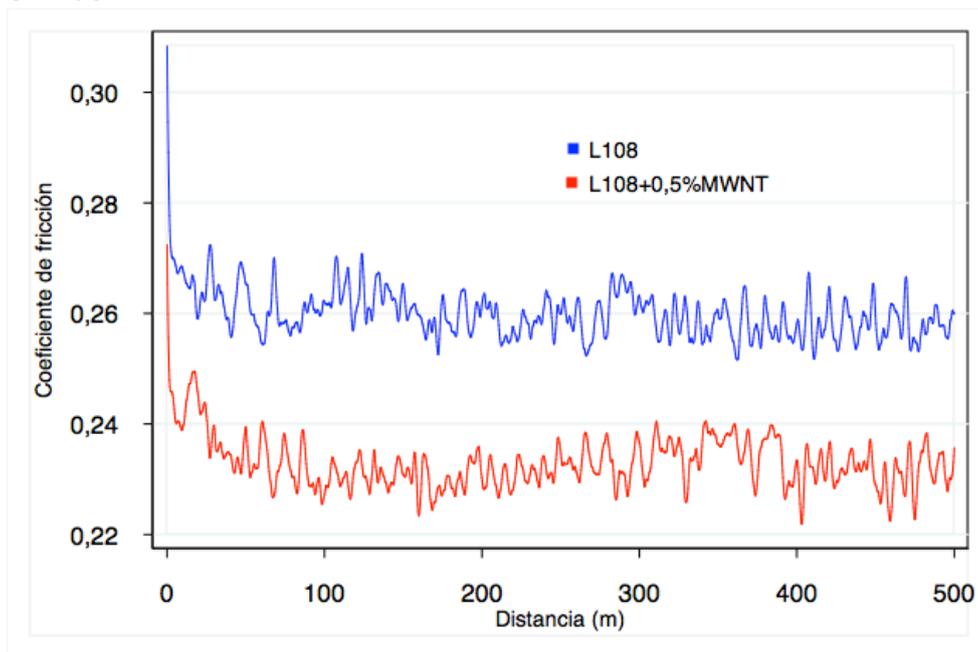


Figura 4.4. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L108 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.4. Fricción media y desviación del ensayo del L108 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,260	0,0099
LI + 0,5%MWNT	0,233	0,0080

4.2.1.5 L-AM112

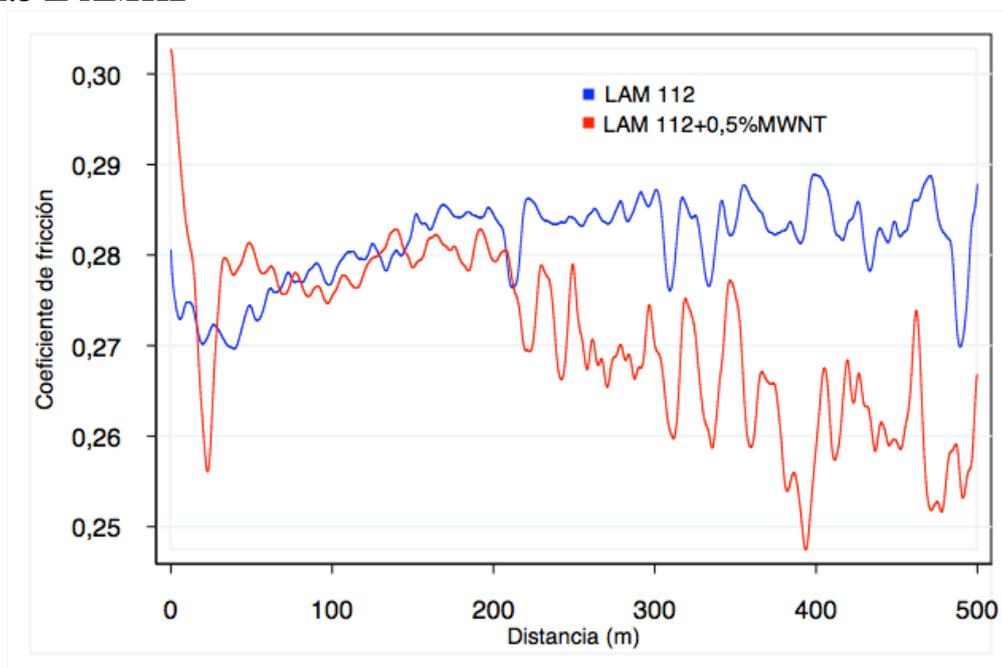


Figura 4.5. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L-AM112 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.5. Fricción media y desviación del ensayo del L-AM112 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,281	0,0113
LI + 0,5%MWNT	0,271	0,0163

4.2.1.6 L-BF₃SI102

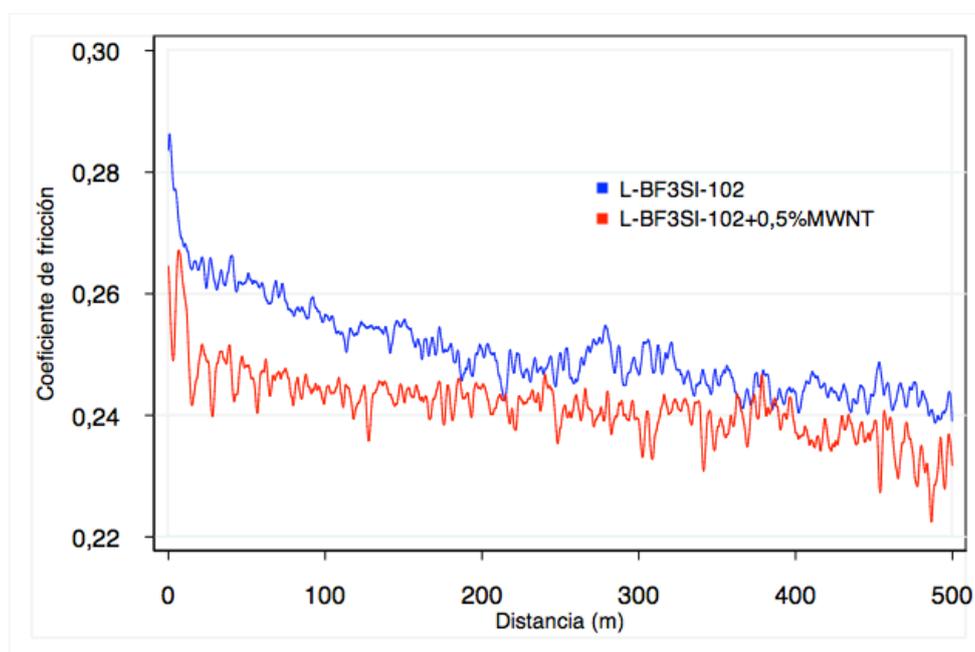


Figura 4.6. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L-BF₃SI-102 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.6. Fricción media y desviación del ensayo del L-BF₃SI y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,250	0,0101
LI + 0,5%MWNT	0,241	0,0094

4.2.1.7 L-CL108

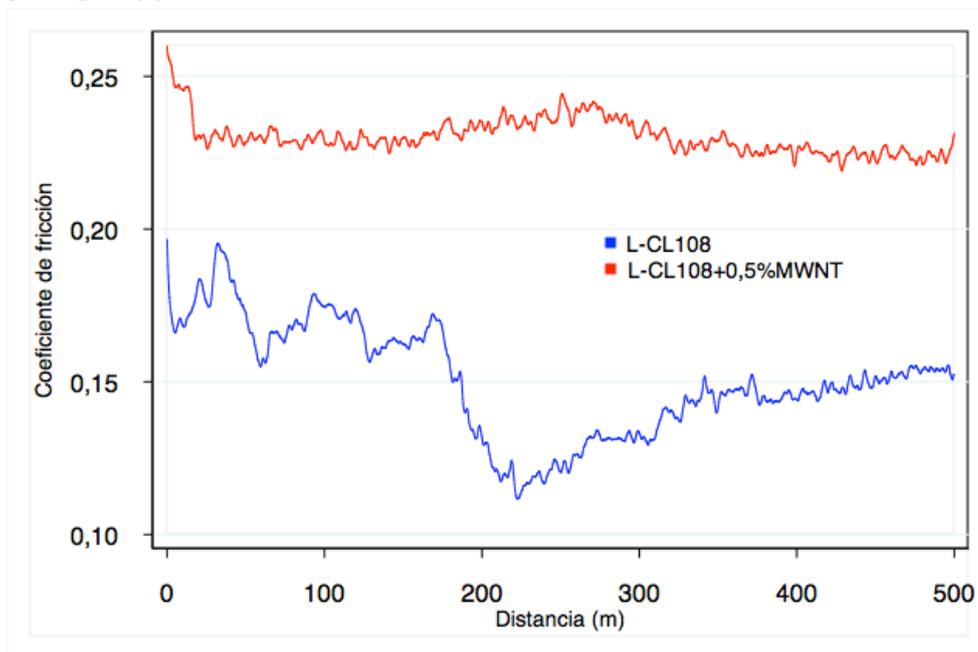


Figura 4.7. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L-CL108 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.7. Fricción media y desviación del ensayo del L-CL108 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,150	0,0194
LI + 0,5%MWNT	0,230	0,0092

4.2.1.8 L-Ntf 102

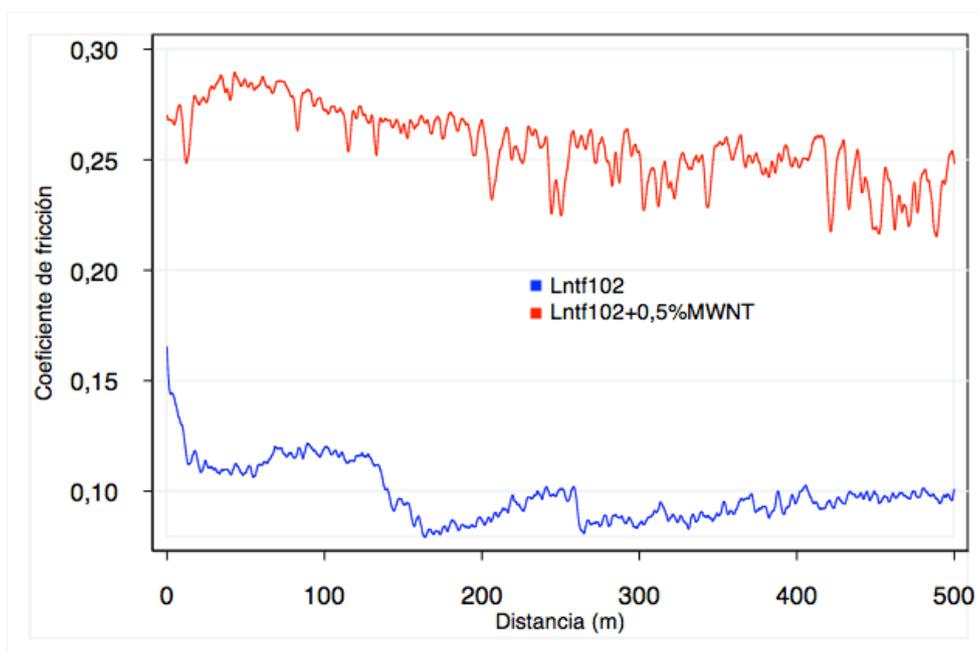


Figura 4.8. Coeficiente de fricción frente a la distancia del L-Ntf 102 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.8. Fricción media y desviación del ensayo del L-Ntf 102 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,099	0,0150
LI + 0,5%MWNT	0,257	0,0199

4.2.1.9 L-Ntf 108

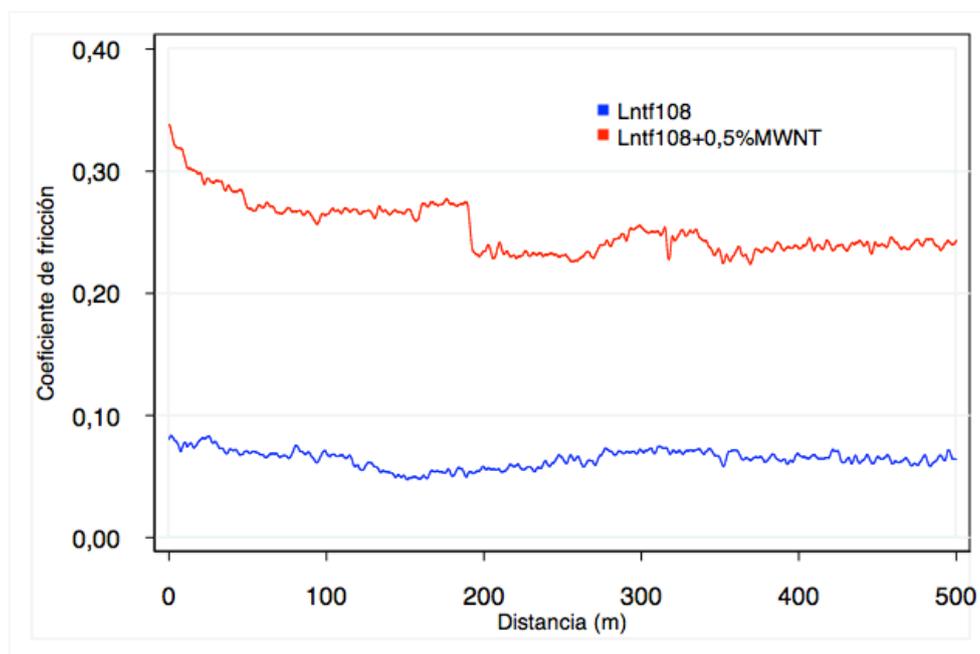


Figura 4.9. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L-Ntf 108 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.9. Fricción media y desviación del ensayo del L-Ntf 108 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,065	0,0103
LI + 0,5%MWNT	0,253	0,0226

4.2.1.10 L-Os102

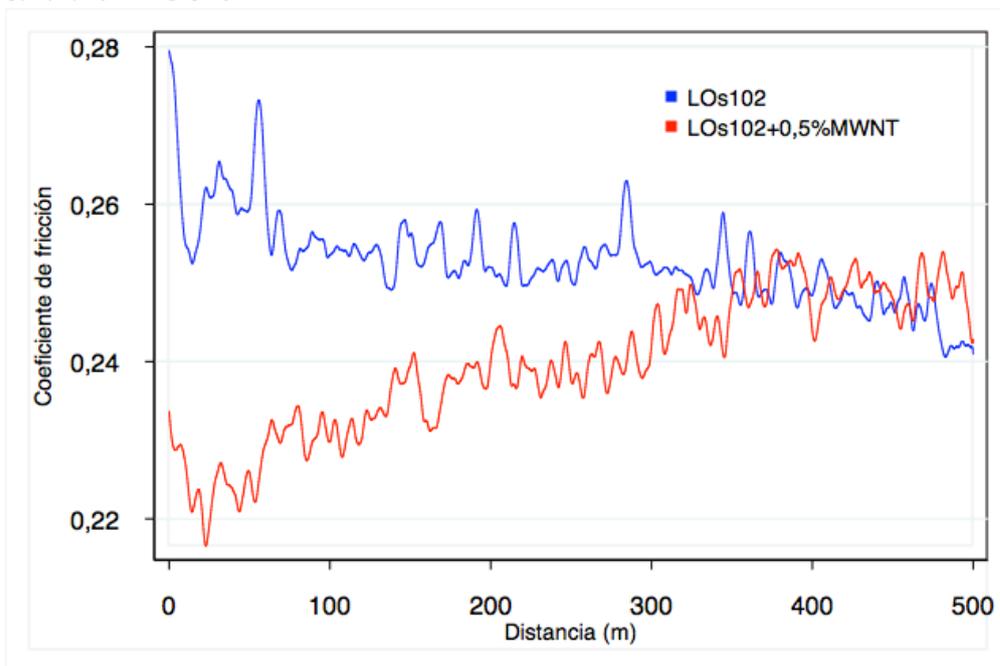


Figura 4.10. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L-Os102 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.10. Fricción media y desviación del ensayo del L-Os102 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,253	0,0098
LI + 0,5%MWNT	0,240	0,0121

4.2.1.11 LP106

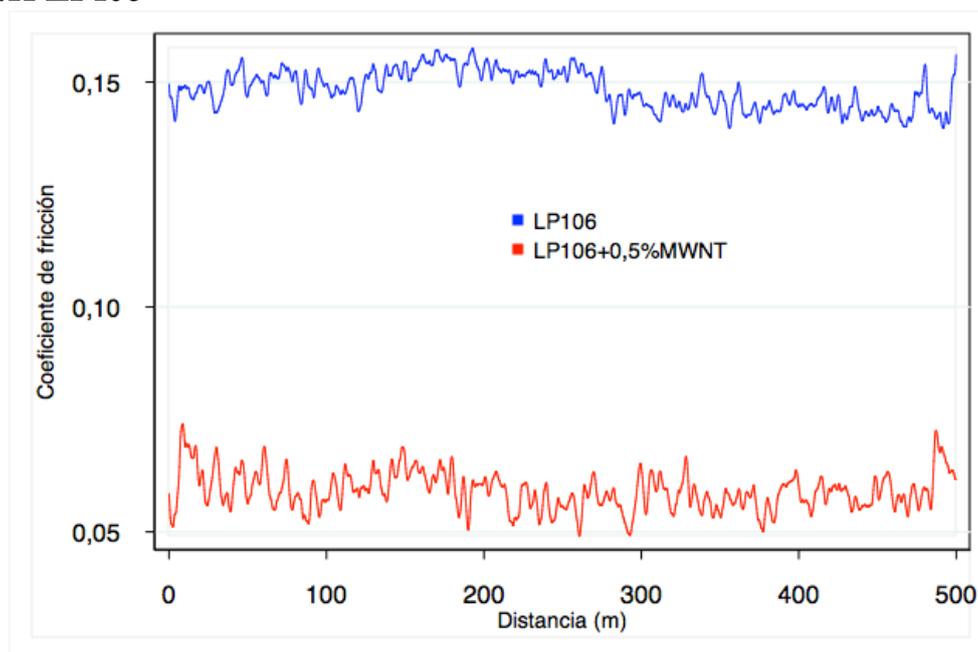


Figura 4.11. Coeficiente de fricción frente a la distancia del LP106 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.11. Fricción media y desviación del ensayo del LP106 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,148	0,0070
LI + 0,5%MWNT	0,059	0,0086

4.2.1.12 L-To102

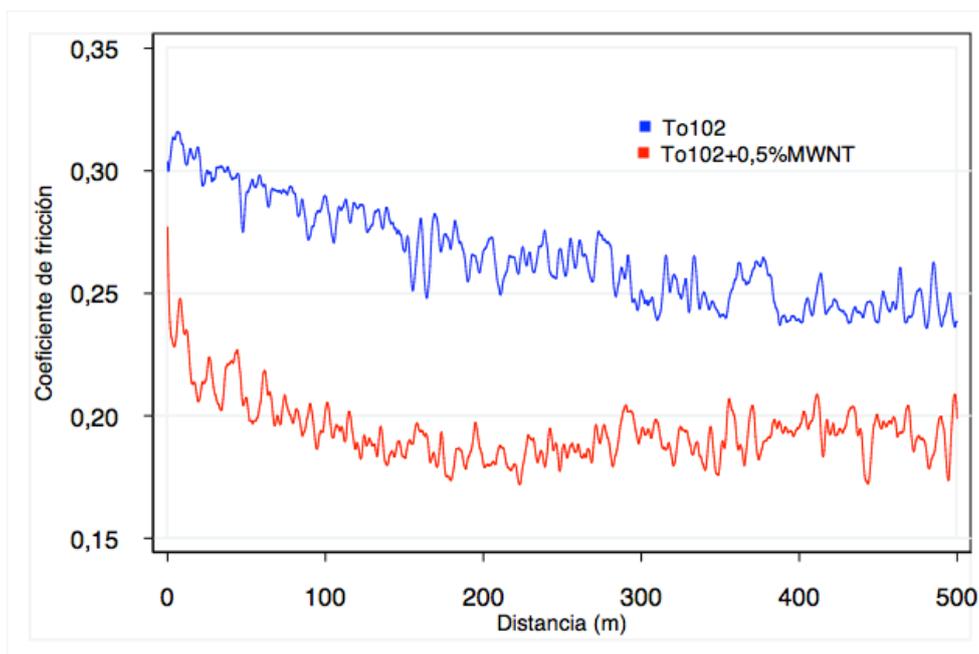


Figura 4.12. Evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia del L-To102 y su dispersión en MWNT

Tabla 4.12. Fricción media y desviación del ensayo del L-To102 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Fricción media	Desviación
LI puro	0,265	0,0220
LI + 0,5%MWNT	0,194	0,0161

Observando los datos obtenidos tras los ensayos de los distintos líquidos iónicos y sus dispersiones en MWNTs podemos cerciorarnos de que las únicas composiciones de MWNTs que consiguen obtener valores de fricción inferiores respecto a los LIs puros, consiguiendo además valores mínimos son el L106, LP106 y To-102. Todas las demás dispersiones o no consiguen mejorar las propiedades lubricantes del LI puro, o bien, originan datos de fricción demasiados elevados (>0,20).

4.3 Segunda Fase de ensayos en contacto Policarbonato-Acero inoxidable.

En esta segunda fase nos vamos a centrar en las dispersiones de LIs y MWNTs que en la primera fase han obtenido los mejores resultados de fricción. Realizaremos ensayos de estos, junto con una serie de técnicas de caracterizaciones con el fin de entender sus capacidades de lubricación.

4.3.1 Ensayos tribológicos

Como comentamos al final de la fase anterior, los líquidos iónicos con lo que seguimos realizando ensayos tribológicos en el tribómetro de mayor precisión, son el LP106, L106 y To102. Las condiciones de los ensayos tribológicos de esta segunda fase se encuentran reflejadas en el apartado 3.3.4.1.

4.3.1.1 LP106

Tabla 4.13. Resultados de ensayo del LP106 y su dispersion en MWNT

Lubricante	Nº Ensayo	Ra (µm)	Tº (°C)/φ(%)	Fricción	Fricción media	Desviación
LI puro	1	0,12	23,4/51	0,042	0,060	0,0155
	2	0,11	23,8/53	0,066		
	3	0,09	24,2/54	0,072		
LI+0,5%MWNT	4	0,14	24,4/55	0,022	0,024	0,0091
	5	0,12	24,4/55	0,016		
	6	0,15	24,6/56	0,034		

4.3.1.2 L106

Tabla 4.14. Resultados de ensayo del L106 y su dispersion en MWNT

Lubricante	Nº Ensayo	Ra (µm)	Tº (°C)/φ(%)	Fricción	Fricción media	Desviación
LI puro	1	0,15	23,2/50	0,020	0,026	0,0051
	2	0,14	23,5/52	0,031		
	3	0,10	24,1/53	0,026		
LI+0,5%MWNT	4	0,14	24,2/55	0,026	0,031	0,0060
	5	0,11	24,3/56	0,028		
	6	0,15	24,5/56	0,037		

4.3.1.3 L-To102

Tabla 4.15. Resultados de ensayo del L-To102 y su dispersión en MWNT

Lubricante	Nº Ensayo	Ra (µm)	Tº (°C)/φ(%)	Fricción	Fricción media	Desviación
LI puro	1	0,13	23,7/52	0,044	0,054	0,0113
	2	0,13	23,8/52	0,066		
	3	0,11	24,3/52	0,052		
LI+0,5%MWNT	4	0,15	24,3/53	0,023	0,022	0,0052
	5	0,10	24,5/54	0,022		
	6	0,05	24,4/56	0,023		

Como podemos observar en los datos obtenidos, las dispersiones de nanotubos que disminuyen la fricción en el contacto policarbonato-acero inoxidable son las constituidas por el To102 y el LP106 (ver figura 4.13). Además el To102 obtiene el mínimo valor medio de fricción 0,022 , un valor extremadamente bajo para el contacto deslizante que se da.

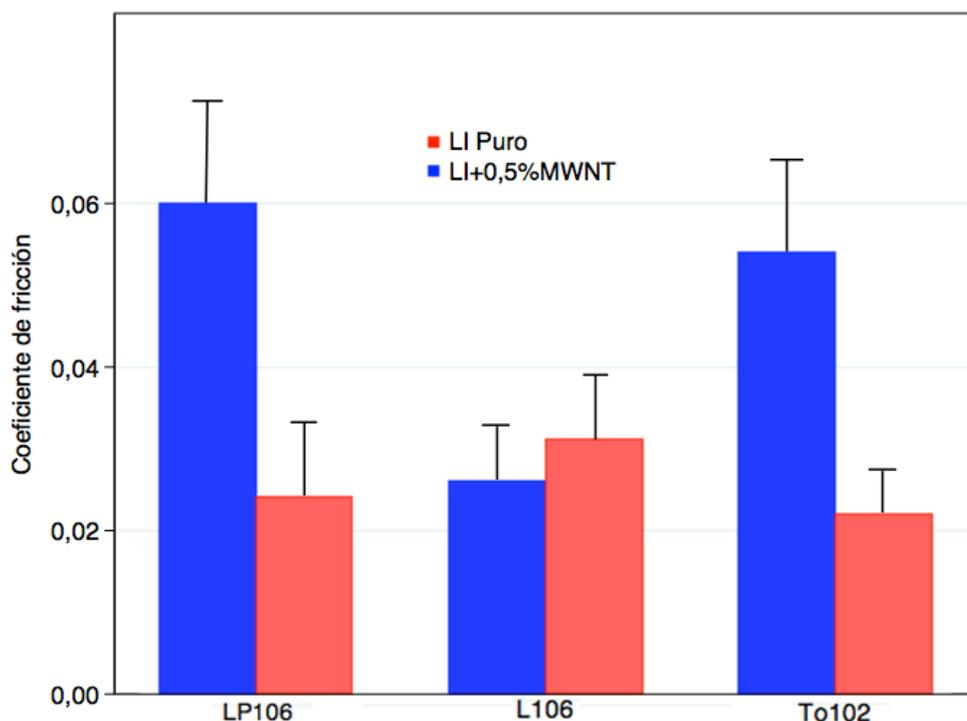


Figura 4.13. Diagrama de barras comparativo del coeficiente fricción de LP106, L106, To102 y sus respectivas dispersiones en MWNTs

Procedemos a realizar una caracterización de estas dispersiones con el fin de analizar y cuantificar su efecto sobre las propiedades mecánicas de los LIs puros, y así discutir el comportamiento tribológico del policarbonato lubricado.

4.3.2 Ensayos de caracterización

4.3.2.1 Caracterización fisicoquímica

4.3.2.1.1 Análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Tanto los líquidos iónicos puros como las dispersiones con nanotubos, han sido sometidos a ensayos de DSC a baja temperatura, desde -120 a 50°C, para evaluar posibles diferencias en el comportamiento térmico como efecto de la adición de los nanotubos de carbono.

- **L106**

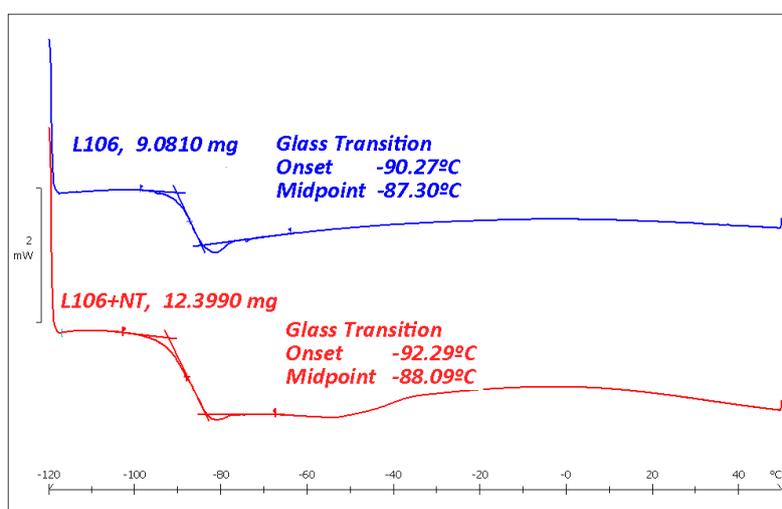


Figura 4.14. Análisis DSC del L106 y su dispersión en MWNTs.

- **LP106**

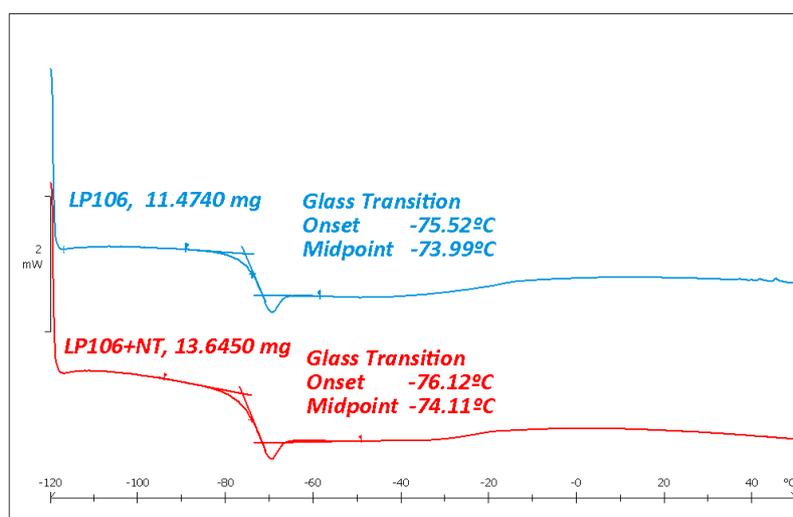


Figura 4.15. Análisis DSC del LP106 y su dispersión en MWNTs.

▪ **To102**

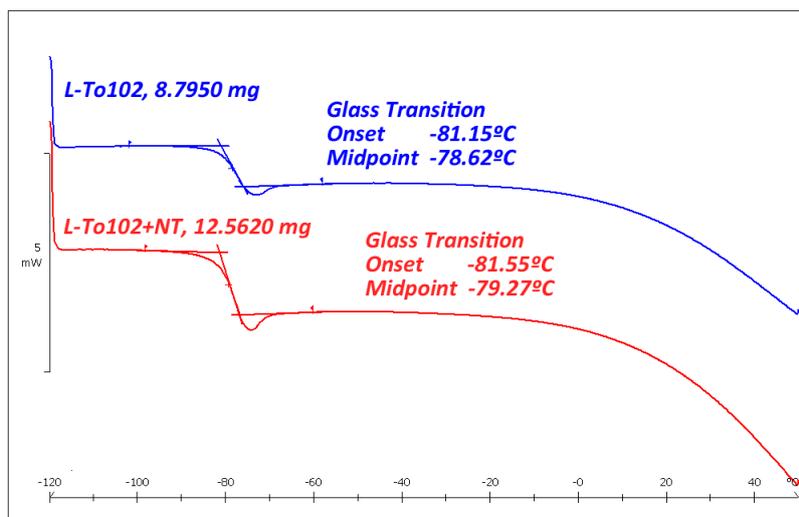


Figura 4.16. Análisis DSC del L-To102 y su dispersión en MWNTs.

En las imágenes podemos observar los termogramas obtenidos para todos los líquidos iónicos ensayados, y sus respectivas dispersiones con MWNT. En todos los casos observamos transiciones de segundo orden a muy baja temperatura entre -92 y -75°C . Este fenómeno es característico no sólo de los polímeros amorfos sino también de cualquier líquido el cual puede ser superenfriado a suficientemente baja temperatura sin cristalizar.

Por lo tanto observamos que la presencia de los nanotubos no altera de forma significativa las transiciones ocurridas para los líquidos iónicos puros, siendo la diferencia máxima de apenas 2°C (L106).

4.3.2.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El método empleado ha sido un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 900°C , a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en atmósfera oxidante con un caudal de $40\text{ ml}/\text{min}$ de nitrógeno.

▪ **L106 puro**

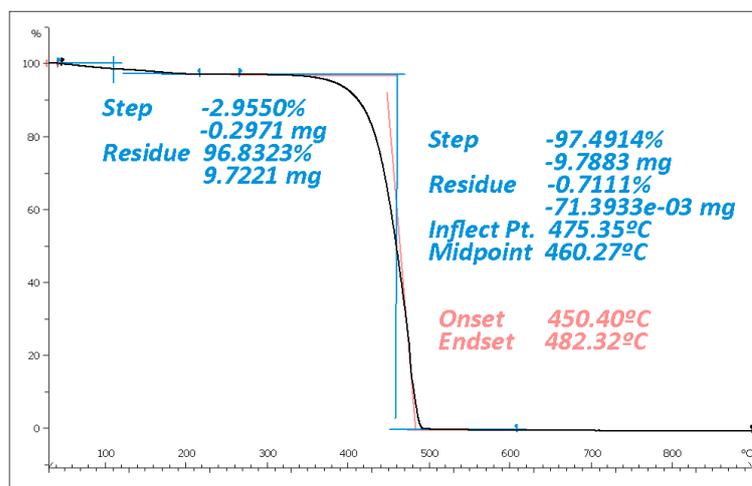


Figura 4.17. Análisis TGA del L106.

▪ **L106 + 0,5%MWNT**

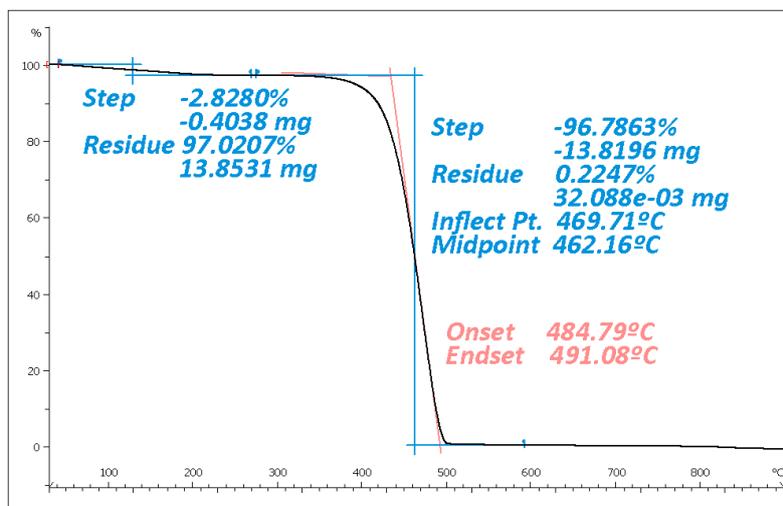


Figura 4.18. Análisis TGA de la dispersión de L106 y MWNTs.

Podemos observar tanto en la figura 4.17 como en la figura 4.18 que durante el análisis termogravimétrico se producen dos etapas diferenciadas de descomposición térmica. En la primera etapa las muestras pierden su contenido en agua al alcanzar aproximadamente los 100°C. La presencia de agua en los líquidos iónicos está motivada por la hidroscoicidad que presentan. Mientras que en una segunda etapa de mayor duración, se observa la descomposición del líquido iónico presente en ambas muestras, a temperaturas por encima de los 460°C.

La temperatura de descomposición del líquido iónico presente en la muestra con MWNTs está por encima de la del líquido puro, aumentado su estabilidad en 2°C. Podemos afirmar por tanto que los MWCNT mejoran levemente la estabilidad térmica de las dispersiones.

▪ **LP106 puro**

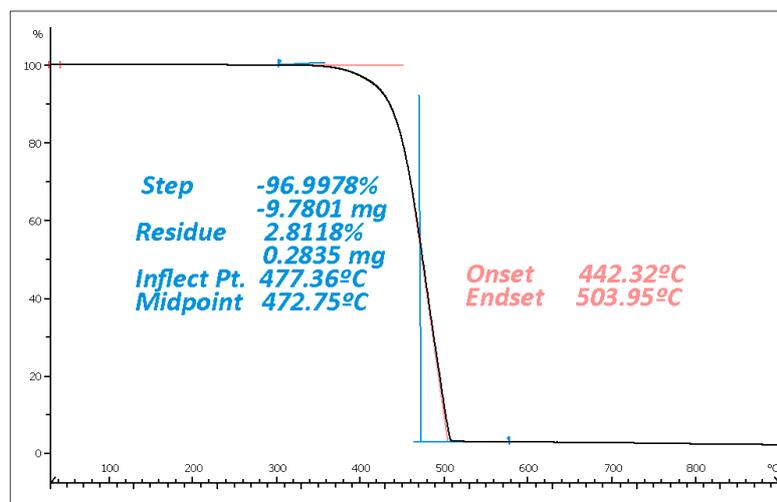


Figura 4.19. Análisis TGA del LP106.

▪ **LP106+0,5%MWNT**

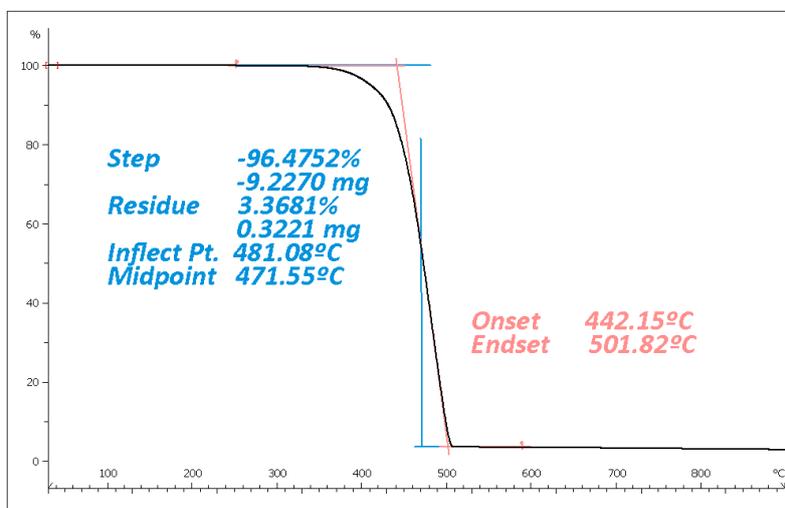


Figura 4.20. Análisis TGA de la dispersión de LP106 y MWNTs.

Observando ambas figuras (4.19 y 4.20) podemos llegar a la misma conclusión que en el anterior líquido iónico. En ambas se producen dos etapas de descomposición, una debida al agua que contiene la muestra y otra en la que se pierde la totalidad del líquido iónico. Evaluando las temperaturas de transición que se dan en las dos muestras, queda patente el leve incremento de la estabilidad térmica con la adición de los MWNTs en el líquido LP106 puro.

▪ **To102 puro**

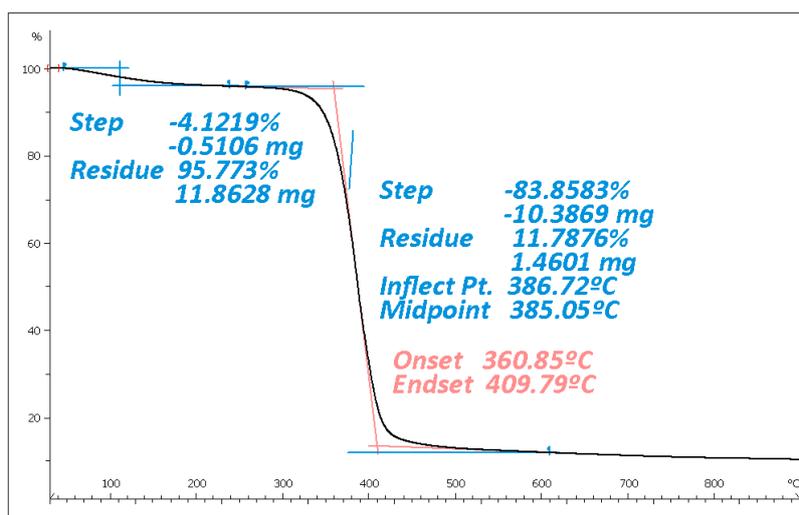


Figura 4.21. Análisis TGA del To102.

▪ **To102+0,5%MWNT**

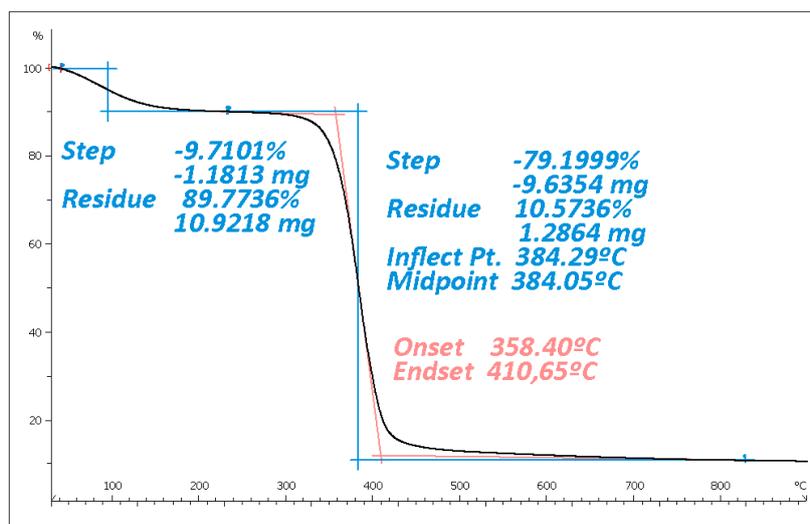


Figura 4.22. Análisis TGA de la dispersión de To102 y MWNTs.

En este caso ocurre exactamente lo mismo que en las dos muestras anteriores, la presencia de los MWNTs no interviene prácticamente en la estabilidad de la muestra, ocurriendo la temperatura de transición entorno a los 384°C.

4.3.2.1.3 Espectroscopía infrarroja (IR)

Como describimos en el procedimiento experimental realizamos la espectroscopía infrarroja con 40 barridos del fondo a una resolución de 4.000, con un ganancia de la muestra de 8,0, obteniendo los siguientes resultados.

▪ **L106**

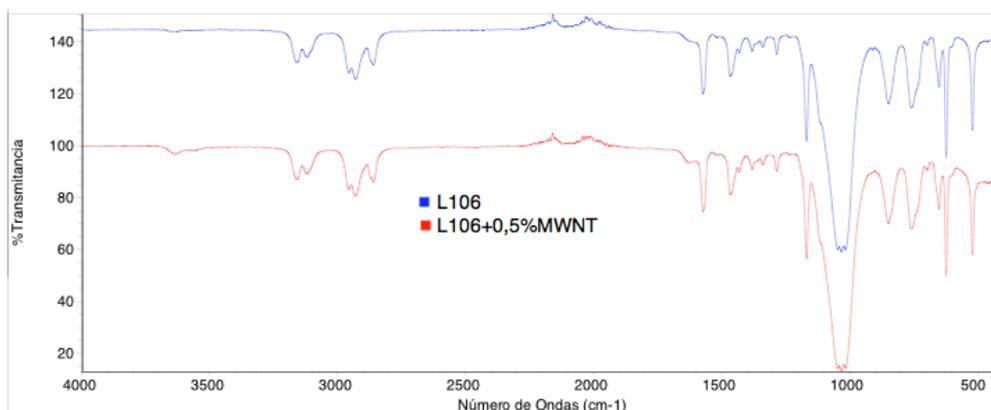


Figura 4.23. Espectroscopía infrarroja del L106 y su dispersión en MWNTs.

▪ **LP106**

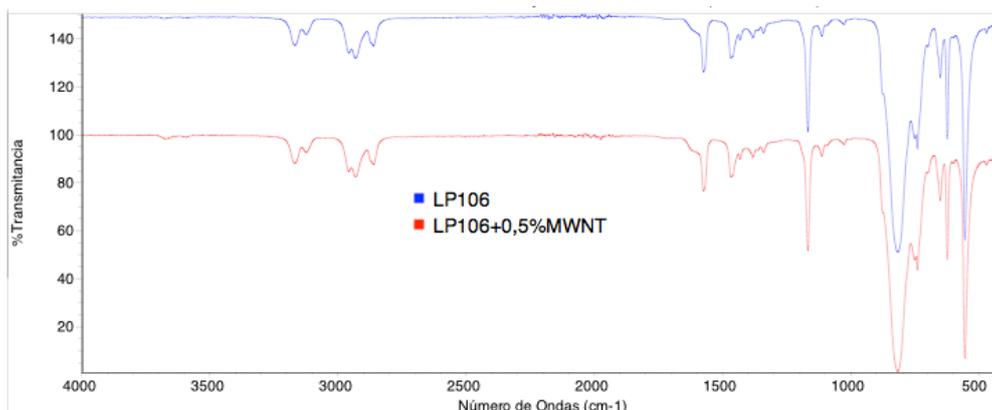


Figura 4.24. Espectroscopía infrarroja del LP106 y su dispersión en MWNTs.

▪ **To102**

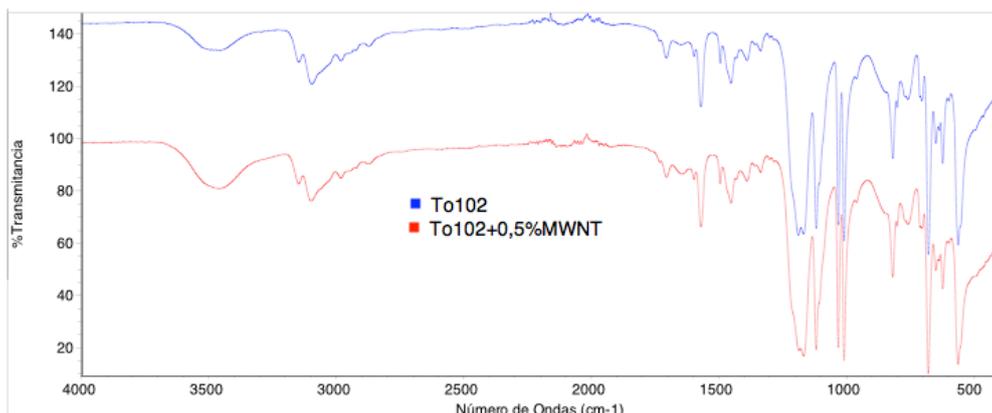


Figura 4.25. Espectroscopía infrarroja del To102 y su dispersión en MWNTs.

Las figuras indican que la adición de los nanotubos de carbono no supone una alteración en el espectro infrarrojo de los líquidos iónicos puros en ningún caso, es decir, no existe variación entre los grupos funcionales presentes en las muestras.

4.3.2.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

Para determinar si los nanotubos de carbono influyen en el orden molecular de los LIs puros, sometemos a las muestras a difracción de rayos X como queda descrito en el proceso experimental.

▪ **MWNTs**

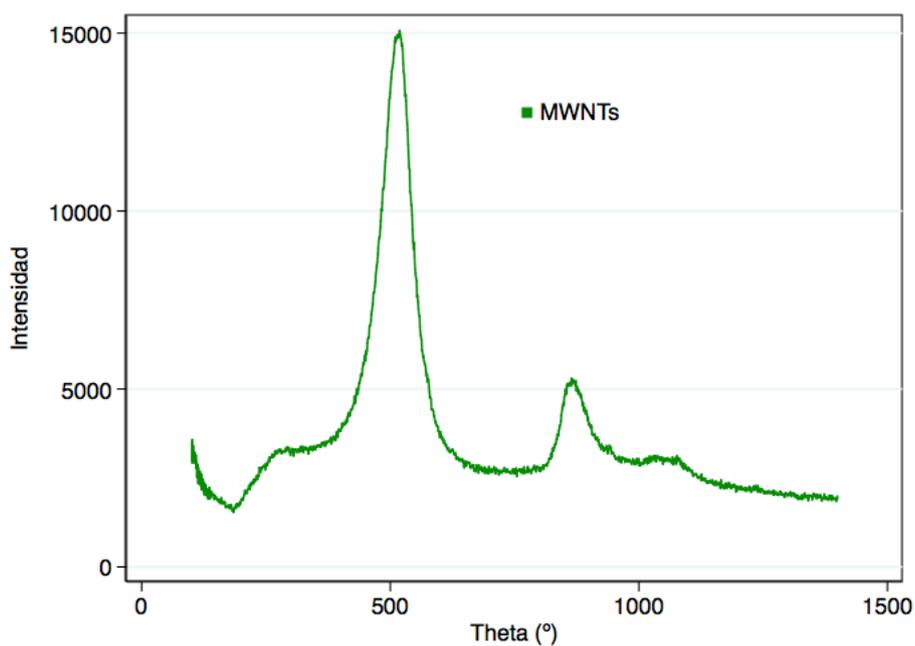


Figura 4.26. Difracción de Rayos X de los MWNTs.

Como indica la figura el ángulo que se obtiene al alcanzar la mayor intensidad se encuentra entorno a los 500°.

▪ **L106**

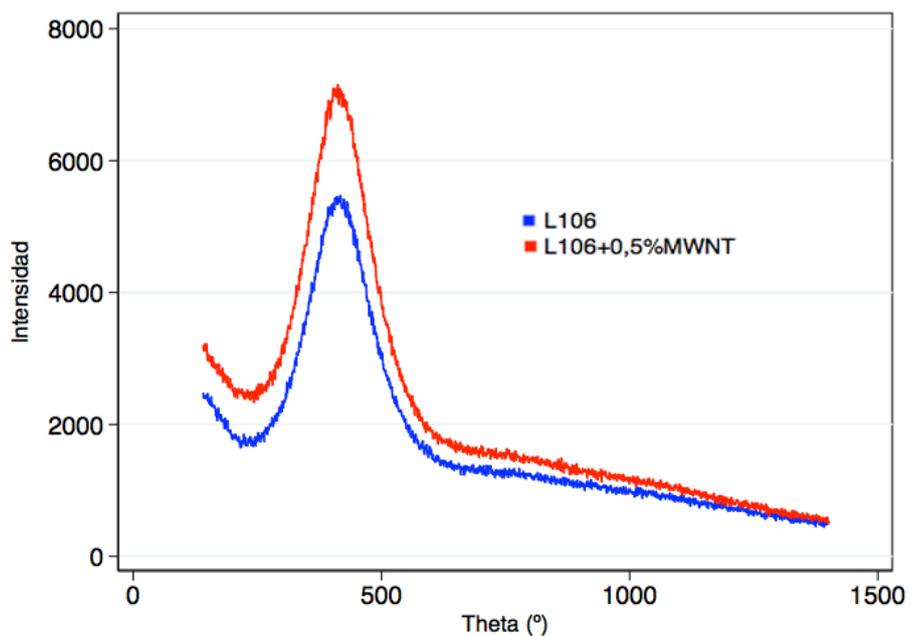


Figura 4.27. Difracción de Rayos X del L106.

Aplicando la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

siendo $n=1$ y $\lambda = 0,154\text{nm}$, obtenemos la distancia intermolecular(d) tanto de los LIs puros como de sus respectivas dispersiones de manera que podamos evaluar las diferencias existentes entre ambos.

Tabla 4.16. Resultados de ensayo XRD del L106 y su dispersion en MWNT.

Lubricante	Intesidad Máxima	Ángulo θ (°)	Distancia d (nm)
LI puro	5466	10,433	0,4252
LI+0,5%MWNT	7147	10,308	0,4303

▪ LP106

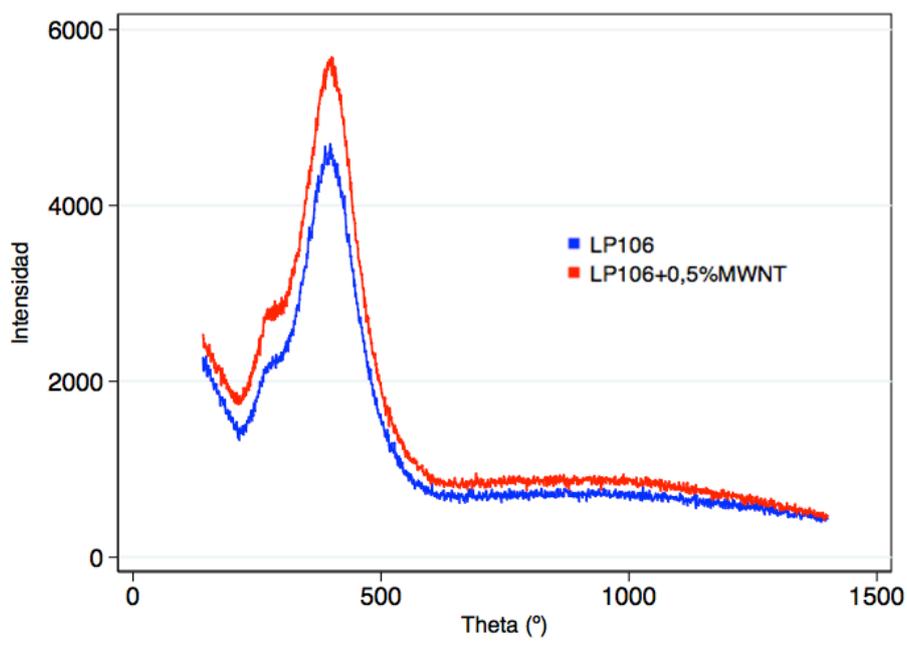


Figura 4.28. Difracción de Rayos X del LP106.

Tabla 4.17. Resultados de ensayo XRD del LP106 y su dispersion en MWNT.

Lubricante	Intesidad Máxima	Ángulo θ (°)	Distancia d (nm)
LI puro	4698	9,935	0,4463
LI+0,5%MWNT	5682	10,009	0,4430

▪ **To102**

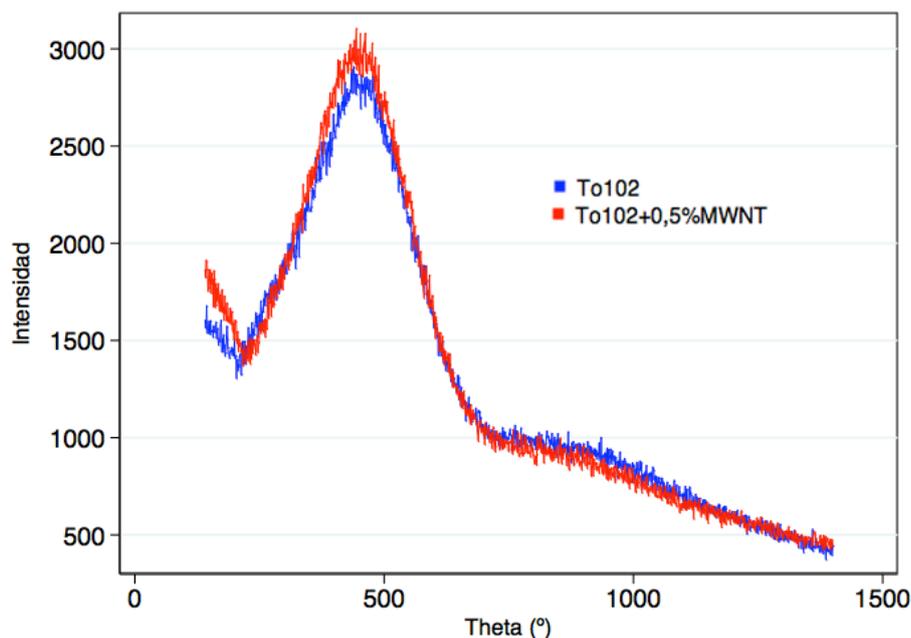


Figura 4.29. Difracción de Rayos X del LP106.

Tabla 4.18. Resultados de ensayo del To102 y su dispersión en MWNT.

Lubricante	Intesidad Máxima	Ángulo θ (°)	Distancia d (nm)
LI puro	2907	10,982	0,4042
LI+0,5%MWNT	3104	11,106	0,3997

Como se puede observar claramente en los datos presentados, las distancias de orden primario de las dispersiones no sufren apenas variación alguna por la presencia de los nanotubos de carbono de pared múltiple, dándose la mayor diferencia entre dichas distancias en el L106, siendo 0,0051nm .

4.4 Tercera Fase de ensayos en contacto Policarbonato-Acero inoxidable.

En esta tercera fase nos centramos en evaluar el To102 ya que en vista de los resultados obtenidos en la anterior fase de ensayo, este es el que obtiene los menores valores de fricción el contacto Policarbonato-Acero Inoxidable.

Hemos realizado tres ensayos variando la velocidad cada cierta distancia recorrida tanto con el LI puro como con su dispersión de MWNTs. El objeto de estos ensayos es conocer la relación existente entre la velocidad y la fricción, en ambos lubricantes.

4.4.1 Ensayos tribológico con variación de velocidad en To102

Las condiciones de ensayo de estos ensayos tribológicos se encuentran expuestas en el apartado 3.3.4.1.

Tabla 4.19. Resultados del ensayo tribológico con variación de velocidad en To102

Lubricante	Nº Ensayo	Ra (µm)	Tº (°C)/φ(%)	Fricción media			
				0,025m/s	0,05m/s	0,1m/s	0,12m/s
LI puro	1	0,14	24,9/47	0,097	0,051	0,049	0,006
	2	0,15	24,8/48	0,054	0,023	0,022	0,022
	3	0,15	24,5/50	0,054	0,021	0,016	0,016
	Media			0,068	0,031	0,029	0,015
LI+0,5%MWNT	4	0,13	23,6/53	0,037	0,023	0,014	0,012
	5	0,08	23,9/53	0,040	0,023	0,018	0,016
	6	0,15	23,9/50	0,054	0,021	0,016	0,016
	Media			0,044	0,022	0,016	0,015

En la siguiente figura(4.30) podemos ver la evolución de la fricción en función de la distancia recorrida de los ensayos más representativos.

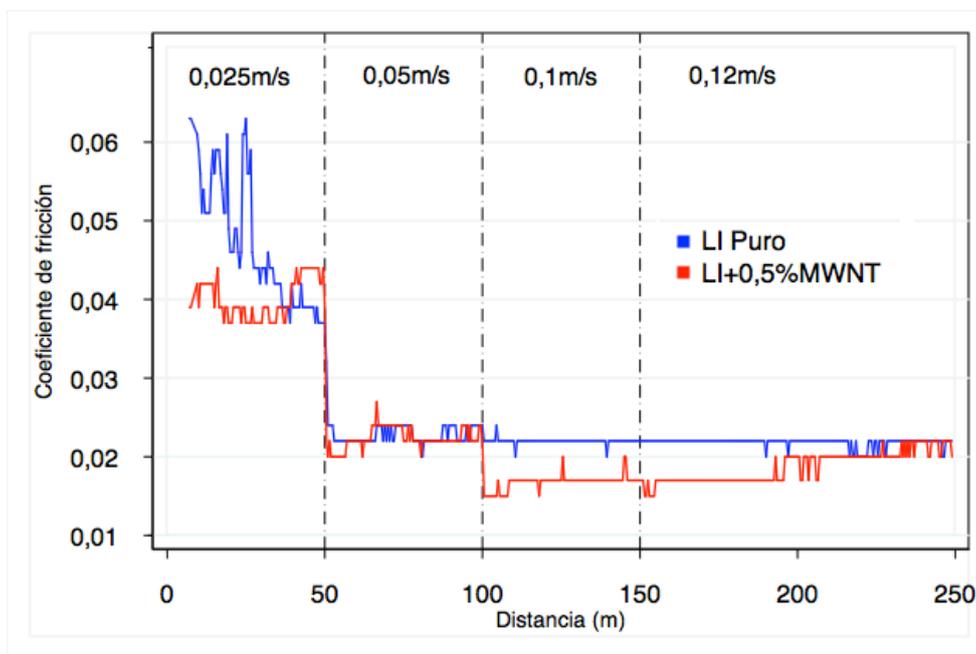


Tabla 4.30. Gráfica del coeficiente de fricción frente a la distancia y la velocidad testada del To102.

Se puede observar tras los datos obtenidos que la dispersión con MWNTs mejora la fricción notablemente en los primeros 150 metros, notándose la mayor diferencia a la velocidad de 0,1m/s. A esta velocidad quedan patentes las mejores propiedades lubricantes

de la dispersión del LI puro en MWNTs con una diferencia de casi 0,01 en el coeficiente de fricción, diferencia relativamente alta a estos niveles.

En la figura 4.31 se observa una gráfica de características similares al diagrama de Stribeck en la que representamos la fricción media frente a las distintas velocidades alcanzadas en los ensayos. Mediante este diagrama podemos observar que una vez que llegamos a la velocidad de 0,12m/s los valores de fricción tanto del LI puro como de su dispersión se igualan, esto se debe a que las condiciones de ensayo han llevado al contacto a un regimen de lubricación hidrodinámica. En estas condiciones de lubricación se crea un efecto cuña entre el fluido y el objeto, y la presión hidrodinámica separa completamente el objeto de la superficie, tanto para el LI puro como para la dispersión en MWNTs.

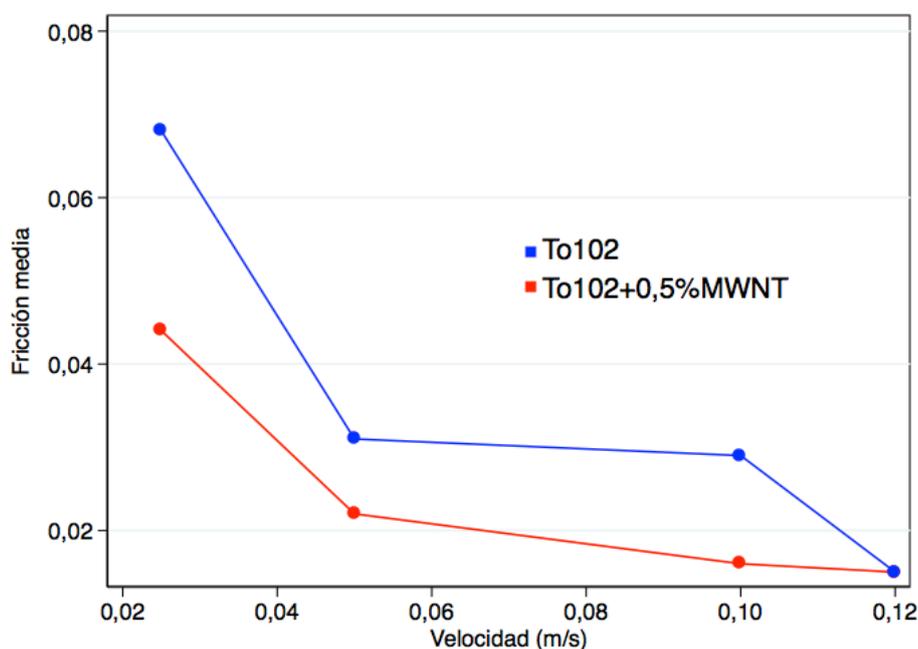


Figura 4.31. Representación de la fricción media frente a la velocidad del To102.

4.4.2 Ensayos tribológicos con variación de carga en To102

También hemos realizado varios ensayos variando la carga de ensayo. Primero utilizamos una carga que ejerce la mitad de fuerza que la de los demás ensayos, 0,5N , para luego hacer una serie de ensayos con una carga de 250g(2,5N). Las condiciones de ensayo de estos ensayos tribológicos se encuentran expuestas en el apartado 3.3.4.1.

- Carga 50g → 0,5N

Tabla 4.20. Resultados del ensayo tribológico con carga de 50g del To102.

Lubricante	Nº Ensayo	Ra (µm)	Tº (°C)/φ(%)	Fricción	Fricción media	Desviación
LI puro	1	0,16	23,9/56	0,015	0,0159	0,0044
	2	0,16	24/54	0,021		
	3	0,16	24/56	0,012		
LI+0,5%MWNT	4	0,16	24,2/62	0,021	0,0262	0,0049
	5	0,16	24,3/64	0,028		
	6	0,16	24,6/64	0,030		

- Carga 250g → 2,5N

Tabla 4.21. Resultados del ensayo tribológico con carga de 50g del To102.

Lubricante	Nº Ensayo	Ra (µm)	Tº (°C)/φ(%)	Fricción	Fricción media	Desviación
LI puro	1	0,10	23,6/49	0,035	0,0316	0,0039
	2	0,06	23,8/48	0,033		
	3	0,14	23,8/46	0,027		
LI+0,5%MWNT	4	0,13	23,8/46	0,029	0,0275	0,0046
	5	0,14	23,9/43	0,031		
	6	0,14	25,8/61	0,022		

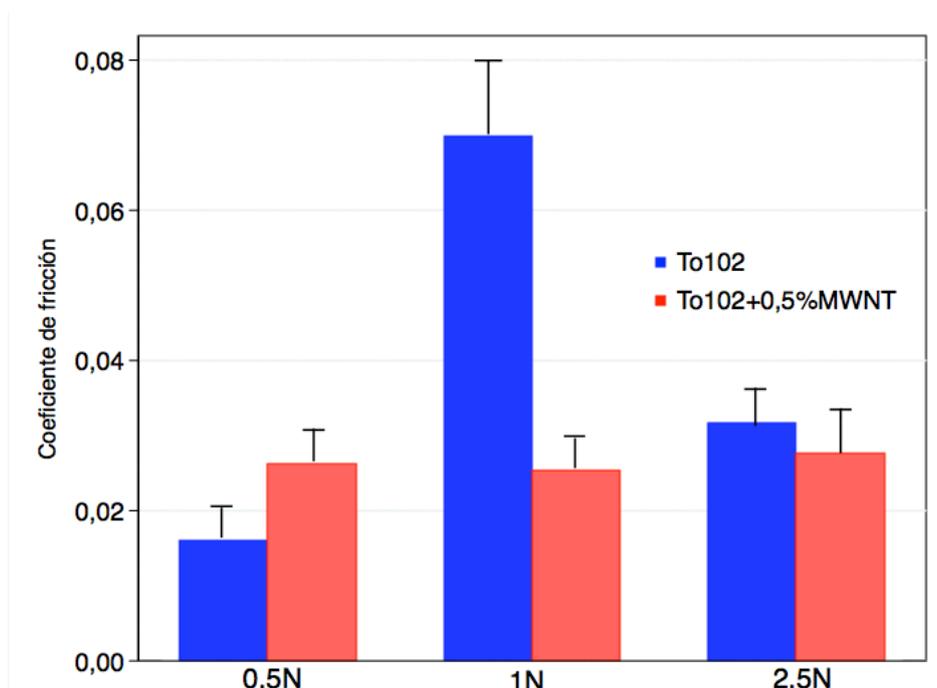


Figura 4.32. Diagrama de barras comparativo del coeficiente de fricción medio en función de la carga aplicada en el ensayo tribológico del To102

Al observar el diagrama comparativo de la figura 4.32, podemos decir que la dispersión de MWNTs mejora las propiedades lubricantes del To102 puro tanto para cargas de 100g, visto en la fase anterior, como para cargas de de 250g. También el diagrama comparativo nos indica que no parece que dependa la cuantía de la carga aplicada para la dispersión de To102 con MWNTs, ya que para las tres distintas cargas obtiene valores de fricción muy similares.

4.4.3 Caracterización físicoquímica

4.4.3.1 Espectroscopía Raman

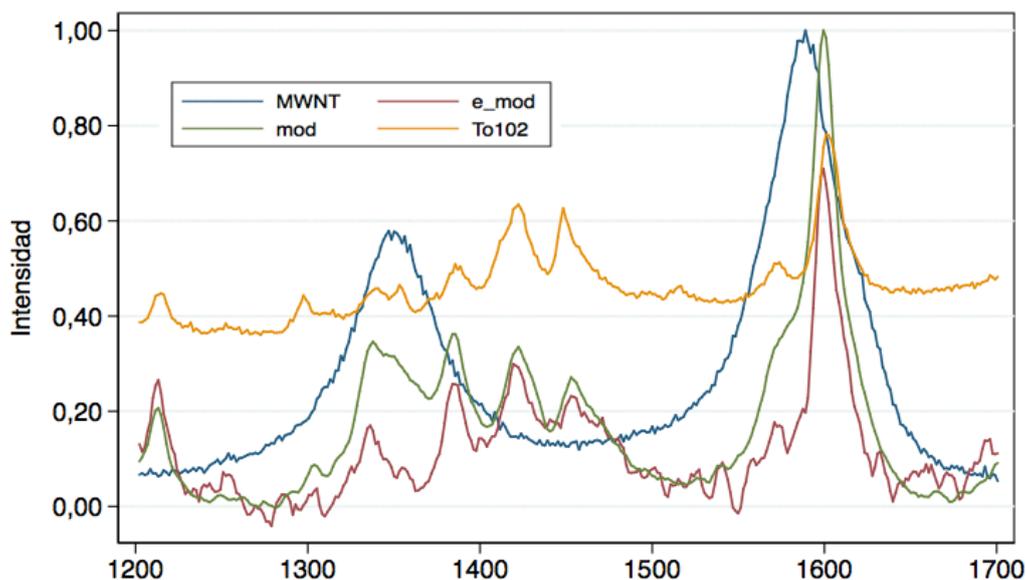


Figura 4.32. Espectroscopía Raman de los MWNTs, To102 y sus dispersiones ensayadas y sin ensayar.

Tabla 4.22. Relación de intensidades de la espectroscopía Raman.

Componente	Intensidad 1º Pico (≈1350cm ⁻¹)	Intensidad 2º Pico (≈1580cm ⁻¹)	Relación intensidades
MWNT	0,577	1,000	1,733
E_mod *	0,170	0,710	4,176
Mod *	0,340	0,985	2,897

* E_mod = Dispersión de To102+0,5%MWNT tras el ensayo tribológico.

Mod= Dispersión de To102+0,5%MWNT sin ensayar tribológicamente.

La relación de intensidades entre el segundo pico y el primero nos habla de la pureza de las muestras. Cuanto más grande es el valor del segundo pico respecto al primero, la dispersión en cuestión estará formada por menos impurezas.

Como se observa en la tabla 4.22 la adición del To102 a los MWNTs purifica estos últimos sustancialmente, ya que se obtiene una relación de intensidades de 4,2 frente al 1,7 hallado por los MWNTs solos. Se puede verificar también que la dispersión tras ser ensayada en el tribómetro contiene un nivel de purificación mayor que la dispersión no ensayada, lo cual quiere decir que el contacto Policarbonato-Acero Inoxidable durante 500

metros ordena las componentes que forman los MWNTs, purificandolos así en gran medida.

4.4.4 Caracterización estructural

4.4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Realizada la caracterización fisicoquímica del To102 y su dispersión en MWNTs, a continuación se realizó la caracterización estructural de las probetas de policarbonato que habían sufrido las condiciones más desfavorables, es decir, aquellas que se utilizaron en los ensayos tribológicos con una pesa de 250g, equivalente a una carga de 2,5N.

- To102 puro

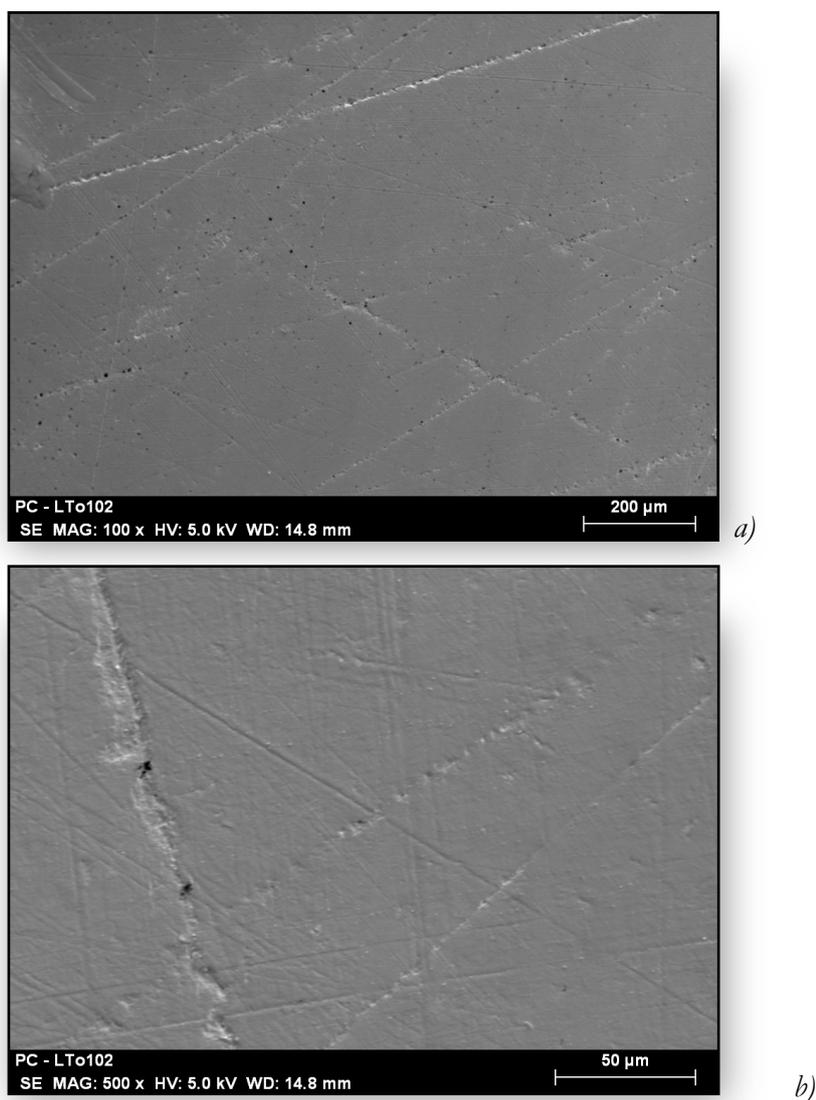


Figura 4.33. Fotografía de la superficie de la probeta de PC ensayada con To102 y 250g de carga:
a) Escala 200μm b) Escala 50μm.

Como se puede observar en las fotografías, no se aprecia desgaste alguno en la zona de interacción del punzón sobre el policarbonato. Sí se observan distintas ralladuras generadas por la pulidora tras disminuir su rugosidad.

- **To102 + MWNTs**

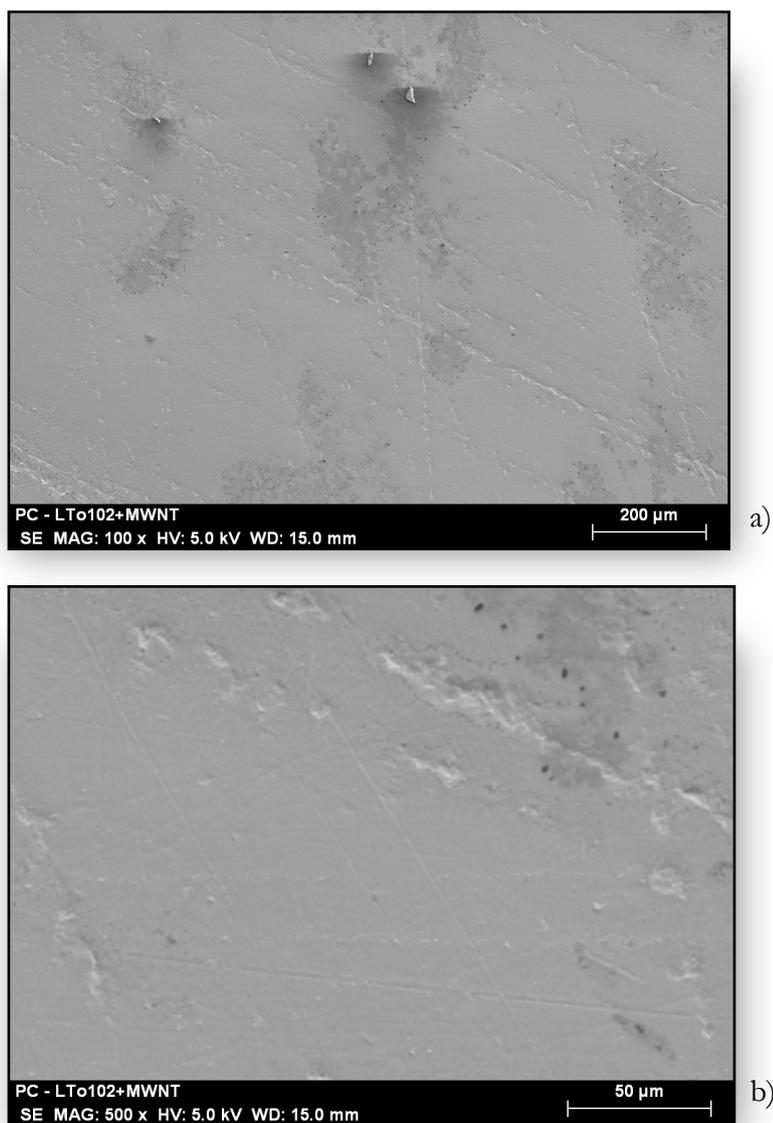


Figura 4.34. Fotografía de la superficie de la probeta de PC ensayada con To102+0,5%MWNT 250g de carga: a) Escala 200μm b) Escala 50μm.

Al igual que ocurre con el To102 en estas imágenes tampoco se observa ningún tipo de desgaste remarcable, lo cual era de esperar, ya que si en el policarbonato en el que se ha utilizado como lubricante To102 puro no se apreciaba nada, en esta probeta en la que se han generado menores valores de fricción debidos a la presencia de MWNTs tampoco se debería ocasionar desgaste alguno.

V. Conclusiones y perspectivas futuras

V. Conclusiones y perspectivas futuras

5.1. Conclusiones

1. Se ha estudiado el comportamiento lubricante para el contacto policarbonato-acero inoxidable de doce líquidos iónicos, formados por un catión orgánico y un anión inorgánico.
2. En estado puro, a temperatura ambiente, los valores más bajos de fricción y desgaste se obtienen para el tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio.
3. La dispersión al 0,5% en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple, que obtiene los valores más bajos de fricción y desgaste es la constituida por el tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio.
4. En presencia de líquidos iónicos como lubricantes externos, las tasas de desgaste del policarbonato contra acero inoxidable son despreciables.
5. El coeficiente de fricción originado por la dispersión del tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio y los MWNTs en el contacto policarbonato-acero inoxidable parece no depender de la carga aplicada.
6. Las condiciones, tanto de óptima lubricación como de fallo del lubricante para el tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio mezclado con MWNTs, dependen de la velocidad de deslizamiento. Siendo el fallo a velocidades inferiores a 0,025m/s y dándose las condiciones óptimas por encima de 0,1m/s.
7. La adición del tosilato de 1-etil, -3metilimidazolio a los MWNTs parece purificar la estructura de estos últimos.

5.2. Perspectivas futuras

- Obtención de nuevas nanoestructuras por modificación de nanopartículas con líquidos iónicos.
- La realización de nuevos ensayos tribológicos con distintas cargas y distinta velocidad a las ensayadas, para obtener mejores conclusiones en cuanto a la influencia de estas dos sobre los valores de fricción.
- El análisis microscópico de los policarbonatos ensayados con la intención de descartar reacciones químicas de estos con las dispersiones formadas por el tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio y los MWNTs.

VI. Bibliografía

VI. Bibliografía

1. Rodolfo R. Sánchez, nanotubosdecarbono.com, página web.
2. Wikipedia, "Nanotubos de carbono", página web.
3. S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, O. Hortacsu, "A Review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications", *Journal of Supercritical Fluids*, 43 (2007) 150- 180
4. A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McClesky, G. A. Baker, "The Large Scale Synthesis of Pure Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids (Vol 9, Pg 449, 2007)", *Green Chemistry*, 9 (2007) 809-809
5. M. J. Earle, K. R. Seddon, "Ionic Liquids. Green Solvents for the Future", *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 1391-1398
6. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. Mcewen, "Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids", *Thermochimica Acta*, 357-358 (2000) 97-102
7. I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingartner, "Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies", *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 13427-13434
8. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "The Phase Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1999) 2133-2139
9. K. R. Harris, L. A. Woolf, M. Kanakubo, "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50 (2005) 1777-1782
10. O.O. Okoturo, T.J. VanderNoot, "Temperature Dependence of Viscosity for Room Temperature Ionic Liquids", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 167-181
11. J. A. Widegren, A. Laesecke, J. W. Magee, "The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids", *Chemical Communications*, (2005) 1610-1612
12. T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, "Effects of Alkyl Chain on Transport Properties in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates", *Journal of Molecular Liquids*, 119 (2005) 77-81
13. J. Vila, P. Gines, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L. M. Varela, O. Cabeza, "Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in EMIM-Based Ionic Liquids -Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior", *Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006) 141- 146
14. U. Domanska, A. Marciniak, "Solubility of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48 (2003) 451-456

15. C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingartner, "How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-Based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17028-17030
16. Wikipedia, líquidos iónicos, página web.
17. H. Olivier, "Recent Developments in the Use of Non-Aqueous Ionic Liquids for Two-Phase Catalysis", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 146 (1999) 285-289
18. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 1168-1178
19. H. Zhao, "Innovative Applications of Ionic Liquids As "Green" Engineering Liquids", *Chemical Engineering Communications*, 193 (2006) 1660-1677
20. R. G. Reddy, Z. J. Zhang, M. F. Arenas, D. M. Blake, "Thermal Stability and Corrosivity Evaluations of Ionic Liquids As Thermal Energy Storage Media", *High Temperature Materials and Processes*, 22 (2003) 87-94
21. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "Ionic Liquids", *Clean Products and Processes*, 1 (1999) 223-236
22. P. Yu, Y. Q. Lin, L. Xiang, L. Su, J. Zhang, L. Q. Mao, "Molecular Films of Water-Miscible Ionic Liquids Formed on Glassy Carbon Electrodes: Characterization and Electrochemical Applications", *Langmuir*, 21 (2005) 9000-9006
23. W. Lu, A. G. Fadeev, B. H. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Z. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, "Use of Ionic Liquids for Pi-Conjugated Polymer Electrochemical Devices", *Science*, 297 (2002) 983-987
24. C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, "Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts", *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2627-2636
25. K. O. Evans, "Room-Temperature Ionic Liquid Cations Act As Short-Chain Surfactants and Disintegrate a Phospholipid Bilayer (Vol 274, Pg 11, 2006)", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 286 (2006) 145-145
26. S. N. Baker, E. B. Brauns, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, "Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid", *Chemical Communications*, (2006) 2851-2853
27. C. B. Jones, R. Haiges, T. Schroer, K. O. Christie, "Oxygen-Balanced Energetic Ionic Liquid", *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 4981-4984
28. M. Deetlefs, K. R. Seddon, M. Shara, "Neoteric Optical Media for Refractive Index Determination of Gems and Minerals", *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 317-326
29. M. Freemantle, "BASF's Smart Ionic Liquid", *Chemical & Engineering News*, 81 (2006) 9-9

30. H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, "Review of Ionic Liquids With Fluorine-Containing Anions", *Journal of Fluorine Chemistry*, 127 (2006) 159-176
31. B. Jastorff, K. Molter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stormann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoming, "Progress in Evaluation of Risk Potential of Ionic Liquids-Basis for an Eco-Design of Sustainable Products", *Green Chemistry*, 7 (2005) 362-372
32. M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, "The Influence of Anion Species on the Toxicity of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids Observed in an (Eco) Toxicological Test Battery", *Green Chemistry*, 9 (2007) 1198-1207
33. P. J. Scammells, J. L. Scott, R. D. Singer, "Ionic Liquids: The Neglected Issues", *Australian Journal of Chemistry*, 58 (2005) 155-169
34. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, "The Distillation and Volatility of Ionic Liquids", *Nature*, 439 (2006) 831-834
35. B. Yu, F. Zhou, Z. G. Mu, Y. M. Liang, W. M. Liu, "Tribological Properties of Ultra-Thin Ionic Liquid Films on Single-Crystal Silicon Wafers With Functionalized Surfaces", *Tribology International*, 39 (2006) 879-887
36. C. H. Zhang, "Research on Thin Film Lubrication: State of the Art", *Tribology International*, 38 (2005) 443-448
37. C. Pinilla, M. G. Del Popolo, R. M. Lynden-Bell, J. Kohanoff, "Structure and Dynamics of a Confined Ionic Liquid. Topics of Relevance to Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17922-17927
38. C. F. Ye, W. M. Liu, Y. X. Chen, L. G. Yu, "Room-Temperature Ionic Liquids: a Novel Versatile Lubricant", *Chemical Communications*, (2001) 2244-2245
39. W. Liu, C. Ye, Y. Chen, Z. Ou, D. C. Sun, "Tribological Behavior of Sialon Ceramics Sliding Against Steel Lubricated by Fluorine-Containing Oils", *Tribology International*, 35 (2002) 503-509
40. W. M. Liu, C. F. Ye, Q. Y. Gong, H. Z. Wang, P. Wang, "Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids As Lubricant", *Tribology Letters*, 13 (2002) 81-85
41. R. A. Reich, P. A. Stewart, J. Bohaychick, J. A. Urbanski, "Base Oil Properties of Ionic Liquids", *Lubrication Engineering*, 59 (2003) 16-21
42. Z. G. Mu, W. M. Liu, S. Zhang, "Functional Room-Temperature Ionic Liquids As Lubricants for an Aluminum-on-Steel System", *Chemistry Letters*, 33 (2004) 524-525
43. Z. G. Mu, F. Zhou, S. X. Zhang, Y. M. Liang, W. M. Liu, "Effect of the Functional Groups in Ionic Liquid Molecules on the Friction and Wear Behavior of Aluminum Alloy in Lubricated Aluminum-on-Steel Contact", *Tribology International*, 38 (2005) 725-731

44. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "1-N- Alkyl -3-Methylimidazolium Ionic Liquids As Neat Lubricants and Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts", *Wear*, 260 (2006) 766-782
45. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "Room Temperature Ionic Liquids As Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts: Influence of Sliding Velocity, Normal Load and Temperature", *Wear*, 261 (2006) 347- 35
46. B.S. Phillips, J.S. Zabinski, "Ionic Liquid Lubrication Effects on Ceramics in a Water Environment", *Tribology Letters*, 17 (2004) 533-541
47. B. A. Omotowa, B. S. Phillips, J. S. Zabinski, J. M. Shreeve, "Phosphazene-Based Ionic Liquids: Synthesis, Temperature-Dependent Viscosity, and Effect As Additives in Water Lubrication of Silicon Nitride Ceramics", *Inorganic Chemistry*, 43 (2004) 5466-5471
48. G. Yu, F. Zhou, W. M. Liu, Y. M. Liang, S. Q. Yan, "Preparation of Functional Ionic Liquids and Tribological Investigation of Their Ultra-Thin Films", *Wear*, 260 (2006) 1076-1080
49. J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Padua, "Nanostructural Organization in Ionic Liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3330-3335
50. J. Dupont, "On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 341-350
51. C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. da Silva, J. Dupont, "Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 4341-4349
52. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, S. Kohara, K. Suzuya, "Structural Analysis of 1- Ethyl-3-Methylimidazolium Bifluoride Melt", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199 (2003) 29- 33
53. H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, "Friction and Wear Behaviors of Ionic Liquid of Alkylimidazolium Hexafluorophosphates As Lubricants for Steel/Steel Contact", *Wear*, 256 (2004) 44-48
54. Q. M. Lu, H. Z. Wang, C. F. Ye, W. M. Liu, Q. J. Xue, "Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Hexylimidazolium-Bis(Trifluoromethylsulfonyl)-Imide As Lubricant for Steel-Steel Contact", *Tribology International*, 37 (2004) 547-552
55. C. Ye, W. Liu, Y. Chen, Z. Ou, "Tribological Behavior of Dy-Sialon Ceramics Sliding Against Si₃N₄ Under Lubrication of Fluorine-Containing Oils", *Wear*, 253 (2002) 579- 584
56. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, "Ionic Liquids As Lubricants for Steel-Aluminum Contacts at Low and Elevated Temperatures", *Tribology Letters*, 26 (2007) 53-60
57. J. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth Heinemann, (2000)

58. "Engineered Materials Handbook", Vol II: Engineering plastics, ASM International, (1998)
59. T. A. Osswald, "Materials Science of Polymers for Engineers", Hanser Publishers, (2003)
60. H. Belofsky, "Plastics: Product Design and Process Engineering", Hanser Publishers, (1995)
61. Omar Linares O. "Tribología y mantenimiento proactivo", ASME
62. H. Unal, A. Mimaroglu, "Friction and Wear Behaviour of Unfilled Engineering Thermoplastics", *Materials & Design*, 24 (2003) 183-187
63. N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, A. V. Kovalev, "Tribology of Polymers: Adhesion, Friction, Wear, and Mass-Transfer", *Tribology International*, 38 (2005) 910-921
64. B. J. Briscoe, S. K. Sinha, "Wear of Polymers", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology*, 216 (2002) 401-413
65. I. M. Hutchings, "Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials", Edward Arnold, (1992)
66. B. J. Briscoe, "Tribology of Polymers: a Perspective, En: Microstructure and Microtribology of Polymers Surfaces", V. V. Tsukruk, K. J. Wahl (eds). ACS Symposium Series. Washington DC, (2000) 2-22
67. Y. Ikada, Y. Uyama, "Lubricating polymer surfaces", Technomic, (1993)
68. Z. Z. Zhang, Q. J. Xue, W. M. Liu, W. C. Shen, "Friction and Wear Behaviors of Several Polymers Under Oil-Lubricated Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 68 (1998) 2175-2182
69. G. Pritchard, "Plastics Additives: An A-Z Reference", Chapman & Hall, (1998)
70. M. D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, F. J. Carrión-Vilches, "Tribological Properties of Liquid Crystals As Lubricant Additives", *Wear*, 212 (1997) 188-194
71. P. Iglesias, "Propiedades tribológicas de materiales base aluminio", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, (2003)
72. P. Iglesias, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "Friction and Wear of Aluminium-Steel Contacts Lubricated With Ordered Fluids-Neutral and Ionic Liquid Crystals As Oil Additives", *Wear*, 256 (2004) 386-392
73. J. J. Cervantes, "Desarrollo y estudio tribológico de nuevas dispersiones de cristales líquidos en polímeros termoplásticos", Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, (2005)
74. J. Silver, P. J. Marsh, C. S. Frampton, "N-Dodecylammonium Chloride", *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 51 (1995) 2432-2434
75. J. D. Gault, H. A. Gallardo, H. J. Muller, "Thermotropic Mesophases of the C-8, C-10, C-12 and C-16 Normal-Alkyl Ammonium Chlorides", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130 (1985) 163-177

76. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. J. Cervantes, "Propiedades Tribológicas De Poliétersulfona. Efecto De La Configuración Del Contacto y Del Lubricante", *Información Tecnológica*, 14 (2003) 53-56
77. Determination of Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax by Means of Stylus Instruments, Terms, Measuring Condition", DIN 4768, (1990)
78. ASMHandbook, Materials Characterization, vol.10, (1992)
79. "Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-on-Disk Apparatus", ASTM G99- 05, (2000).