



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Estudios de nuevos films de PMMA modificados con líquido iónico

Titulación: Grado en Ingeniería
Mecánica

Alumno/a: Carlos López Moreno
Director/a/s: Francisco Carrión Vilches
Cayetano Espejo Conesa

Cartagena, 09 de septiembre de 2014

Resumen

La obtención de films poliméricos con nuevas dispersiones de líquidos iónicos constituye una modalidad de estudio innovadora. En este trabajo en particular, se pretende dar comienzo a una nueva etapa investigadora obteniendo los primeros resultados ante los diferentes ensayos que se han realizado con este material. Se ha obtenido y caracterizado film de polimetilmetacrilato a partir del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil,3-metilimidazolio.

Se han estudiado las propiedades térmicas del film de polimetilmetacrilato puro, así como la influencia que ejerce el líquido iónico en la obtención de resultados.

Por otro lado, se han realizado diferentes ensayos para analizar el comportamiento viscoelástico que presentan ambos materiales.

Por último, se ha estudiado la resistencia al desgaste abrasivo de los nuevos films a partir de ensayos de carga constante y progresiva.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas aquellas personas que han hecho posible este proyecto:

A Cayetano , por ayudarme desde el principio y siempre estar dispuesto a enseñarme cosas nuevas.

A Paco, que es y será siempre un ejemplo a seguir para mí.

No pude anotar todos los consejos, todas las palabras y todos los momentos que me regalasteis, pero son míos y los guardaré para siempre, mes a mes.

Hoy cierro mi calendario, con todo lo que queda dentro, lo bueno y lo malo, lo peor y lo mejor, y ahí quedarán sus hojas llenas de una etapa que ya se fue...

A mi familia, lo más importante de mi vida.

Índice

1	Introducción.....	27
1.1	Polímeros	27
1.1.1	Plásticos Acrílicos	29
1.1.1.1	Aplicaciones de los polímeros Acrílicos.....	30
1.1.2	Polimetilmetacrilato	30
1.1.2.1	Introducción	30
1.1.2.2	Proceso de obtención.....	31
1.1.2.3	Estructura y Propiedades.....	33
1.1.2.4	Aplicaciones	35
1.2	Films poliméricos	38
1.2.1	Introducción.....	38
1.2.2	Procesado del film	39
1.2.3	Aplicaciones de los films poliméricos.....	41
1.3	Aditivos de polímeros	43
1.3.1	Introducción.....	43
1.3.2	Características y clasificación de los aditivos	43
1.3.3	Aditivos antidesgaste.....	50
1.4	Líquidos iónicos.....	54
1.4.1	Introducción.....	54
1.4.2	Propiedades de los líquidos iónicos.....	54
1.4.3	Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería.....	56
1.4.3.1	Líquidos iónicos como lubricantes.....	57
1.4.3.2	Líquidos iónicos como plastificantes	58
1.5	Transiciones en polímeros termoplásticos	60
1.5.1	Introducción.....	60
1.5.2	Transiciones o relajaciones térmicas. El modelo del cigüeñal.....	61
1.6	Tribología de polímeros	63
1.6.1	Fricción de polímeros contra metales.....	63
1.6.1.1	Coefficiente de fricción	63
1.6.1.2	Área real de contacto.....	63
1.6.1.3	Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción.....	64
1.6.1.4	Efecto de la velocidad	65
1.6.1.5	Efecto de la temperatura.....	67
1.6.2	Desgaste en polímeros	67
1.6.3	Resistencia al rayado	69

2	Objetivos.....	73
3	Materiales y Métodos	75
3.1	Materiales utilizados	75
3.1.1	Polimetilmetacrilato (PMMA).....	75
3.1.2	Líquido iónico	76
3.2	Equipos empleados	76
3.2.1	Equipos empleados en técnicas de caracterización	76
3.2.1.1	Calorímetro diferencial de barrido	77
3.2.1.2	Termobalanza	77
3.2.1.3	Analizador dinámico-mecánico (DMA).....	78
3.2.1.4	Perfilómetro Talysurf CLI 500.....	79
3.2.1.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	80
3.2.2	Equipos empleados para la preparación de muestras	82
3.2.2.1	Molino ultracentrífugo	82
3.2.2.2	Extrusora de doble husillo.....	83
3.2.2.3	Extrusora de film.....	85
3.2.3	Equipos empleados en ensayos tribológicos	87
3.3	Procedimiento experimental	89
3.3.1	Obtención de los films estudiados	89
3.3.2	Técnicas de caracterización	90
3.3.2.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	91
3.3.2.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	94
3.3.2.3	Análisis dinámico-mecánico (DMA)	95
3.3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	102
3.3.3	Ensayos tribológicos.....	103
3.3.3.1	Ensayos de rayado múltiple a carga constante.....	104
3.3.3.2	Ensayos de rayado de carga progresiva.....	106
4	Discusión de resultados	109
4.1	Propiedades térmicas	109
4.1.1	Resultados en análisis termogravimétrico (TGA).....	109
4.1.2	Resultados en análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	110
4.1.3	Conclusiones de propiedades térmicas	112
4.2	Propiedades viscoelásticas	113
4.2.1	Resultados en el modo oscilatorio con amplitud de deformación constante	113
4.2.1.1	Efecto del LI en la transición α , según la direccionalidad de ensayo	114
4.2.1.2	Influencia de la direccionalidad para cada material	114

4.2.1.3	Relajación previa a la T_g	115
4.2.1.4	Pérdida del Módulo de almacenamiento en la transición α	116
4.2.1.5	Evaluación de la temperatura de transición beta y el área bajo curva de las transiciones	117
4.2.1.6	Integración de las curvas E'' y $\tan \delta$ en la transición beta y alfa.....	119
4.2.1.7	Conclusiones del modo de amplitud de deformación constante	120
4.2.2	Resultados en el Modo de Tensión constante.....	121
4.3	Resistencia al desgaste abrasivo de las nuevas dispersiones de líquido iónico en film de polimetilmetacrilato.....	124
4.3.1	Multirrayado	124
4.3.1.1	Estudio del efecto de la carga sobre las muestras de polimetilmetacrilato.....	124
4.3.1.2	Estudio de la influencia del líquido iónico sobre el PMMA	138
4.3.1.3	Comparación de características entre los dos materiales en ambas direcciones.....	151
4.3.2	Rayado Progresivo.....	156
5	Conclusiones.....	163
6	Bibliografía.....	165

Abreviaturas y Símbolos

%R	Porcentaje de recuperación viscoelástica
α	Transición α
β	Transición β . Velocidad de calentamiento
γ	Transición γ . Desplazamiento angular
ΔC_p	Diferencia de capacidad calorífica
AISI	Instituto americano del hierro y el acero
ARC	Área real de contacto
ASCII	Código estándar americano para intercambio de información
ASTM	Sociedad americana para ensayos y materiales
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E_a	Energía de activación
E^*	Módulo de elasticidad complejo
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
F	Fuerza
f	Coefficiente de fricción
HDT	Temperatura de distorsión térmica
LI	Líquido iónico.
PC	Policarbonato
P_a	Profundidad de penetración
PE	Polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
R	Constante de los gases ideales
RE	Resina epoxi
R_h	Profundidad residual
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido

$\tan \delta$	Factor de disipación o de pérdida
T_c	Temperatura de cristalización
T_d	Temperatura de degradación
T_f	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico

Índice de Figuras

Figura 1.1.	Obtención de acetona cianhídrica.	31
Figura 1.2.	Obtención de sulfato para la producción del monómero de metacrilato.	32
Figura 1.3.	Polimerización del metilmetacrilato.	33
Figura 1.4.	Principales aplicaciones en Europa del PMMA.	36
Figura 1.5.	Secciones transversales heterogéneas como consecuencia de defectos en el procesado del film fundido.	39
Figura 1.6.	Esquema del procesado del film.	39
Figura 1.7.	Esquema del tramo en detalle del procesado de film desde la boquilla de la extrusora al rodillo de enfriamiento. (a) Vista lateral. (b) Vista frontal de la boquilla y el rodillo de enfriamiento.	40
Figura 1.8.	Tipos de rellenos existentes.	44
Figura 1.9.	Porcentaje de utilización de los diferentes tipos de aditivos.	50
Figura 1.10.	Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal – polímero	51
Figura 1.11.	Transiciones térmicas en polímeros.	61
Figura 1.12.	Clasificación del desgaste en polímeros.	68
Figura 1.13.	Esquema del rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador.	70
Figura 3.1.	Estructura química del líquido iónico OMIMBF ₄	76
Figura 3.2.	Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822e, con detalle del horno.	77
Figura 3.3.	Termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT	78
Figura 3.4.	Analizador dinámico–mecánico DMA Q800 de TA Instruments.	79
Figura 3.5.	Perfilómetro Talysurf CLI 500.	80
Figura 3.6.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N.	81
Figura 3.7.	Molino ultracentrífugo Retsch ZM 200 con detalle de las cuchillas.	82
Figura 3.8.	Extrusora Leistritz ZSE 18HP.	83
Figura 3.9.	Bañera de enfriamiento.	84
Figura 3.10.	Peletizadora.	85
Figura 3.11.	Extrusora empleada en el conformado de film.	85
Figura 3.12.	Boquilla de Cast film.	86
Figura 3.13.	Rodillos de enfriamiento (Calandra).	86

Figura 3.14. Cilindro de bobinado.....	87
Figura 3.15. Detalle del indentador del equipo de rayado Microtest.....	87
Figura 3.16. Esquema seguido en el procedimiento experimental.	89
Figura 3.17. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.	91
Figura 3.18. Distintas disposiciones de las muestras en el crisol. (2) Posición correcta. (3) a (7) Posiciones incorrectas	92
Figura 3.19. Cálculo de la transición vítrea.....	93
Figura 3.20. Desfase entre la fuerza (N) y el desplazamiento (μm) que sufre el material al aplicar una fuerza sinusoidal variando la temperatura.	95
Figura 3.21. Mordaza para ensayo de tracción de film en DMA.	96
Figura 3.22. (1) Deslizamiento. (2) Flexión en 3 puntos. (3) Viga empotrada en los extremos. (4) Viga empotrada en un extremo. (5) Viga a tracción.....	96
Figura 3.23. Módulo de almacenamiento de diferentes materiales en función de la temperatura. Tg (temperatura de transición vítrea) y Tm (temperatura de fusión).....	97
Figura 3.24. Representación de los módulos E', E'' y del ángulo δ	97
Figura 3.25. Transiciones localizadas con los módulos de almacenamiento, módulo de pérdida y tan delta, a partir de los ensayos con la técnica de DMA.....	98
Figura 3.26. Modos de cálculo de Tg a través del ensayo de DMA.....	99
Figura 3.27. Cálculo de la temperatura de distorsión térmica.	100
Figura 4.1. Termograma de PMMA y de PMMA+LI.	110
Figura 4.2. Relajación previa a la Tg observada en el módulo E', para las direcciones longitudinales de ambos materiales.	115
Figura 4.3. Área bajo la curva de la relajación previa a la transición alfa, según el material.....	116
Figura 4.4. Incremento de pérdida del módulo de almacenamiento después de la Tg.	117
Figura 4.5. Rotación de la cadena secundaria éster (COOCH ₃), sobre la cadena principal del polimetilmetacrilato.	118
Figura 4.6. Temperatura de transición beta en PMMA y PMMA+LI analizada en la curva E''.....	118
Figura 4.7. Pico máximo de atenuación de energía durante la transición beta en la curva de tan δ	119

Figura 4.8. Comparación de los resultados obtenidos de HDT a baja y alta tensión, entre los distintos materiales y direcciones de rayado.....	122
Figura 4.9. Comparación de la temperatura de transición vítrea respecto a la Temperatura de Distorsión Térmica (HDT).....	123
Figura 4.10. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	125
Figura 4.11. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	126
Figura 4.12. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	127
Figura 4.13. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	127
Figura 4.14. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 2D para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	128
Figura 4.15. Huellas obtenidas en el perfilómetro para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	128
Figura 4.16. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.....	129
Figura 4.17. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA longitudinal, carga=2N.....	129
Figura 4.18. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA longitudinal, carga=5N.....	129
Figura 4.19. Medida del ancho de las huellas de 2 y 5N, a partir de los perfiles medios obtenidos en el perfilómetro para el PMMA ensayado en dirección longitudinal.....	130

Figura 4.20. Comparación de las distintas anchuras de huellas obtenidas en el perfilómetro a las cargas constantes de 2,3, 4 y 5N, para el PMMA longitudinal.....	130
Figura 4.21. Micrografía SEM de la acumulación de material en los flancos laterales de la huella y del desgaste abrasivo producido de PMMA en dirección longitudinal, carga=5N.....	131
Figura 4.22. Micrografías SEM de detalle (x500) para la huella de PMMA en longitudinal, carga=5N. (a) Acumulación de material al final de la huella. (b) Desprendimiento de partículas.....	131
Figura 4.23. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	132
Figura 4.24. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	133
Figura 4.25. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	133
Figura 4.26. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	134
Figura 4.27. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 2D para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	134
Figura 4.28. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 3D, para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	135
Figura 4.29. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.....	136
Figura 4.30. Comparación de las distintas anchuras de huellas obtenidas en el perfilómetro a las cargas constantes de 2,3, 4 y 5N, para el PMMA transversal.....	136

Figura 4.31. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=2N.....	137
Figura 4.32. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=3N.....	137
Figura 4.33. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=4N.....	137
Figura 4.34. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=5N.....	137
Figura 4.35. Micrografías SEM mostrando el desgaste abrasivo producido en las huellas de PMMA en dirección transversal. (a) 2N. (b) 5N.....	137
Figura 4.36. Micrografía SEM del desgaste abrasivo de la huella de PMMA en dirección transversal, carga=5N.....	138
Figura 4.37. Micrografías SEM mostrando el desprendimiento del material producido en la huella de PMMA en dirección transversal. (a) 2N. (b) 5N.....	138
Figura 4.38. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	139
Figura 4.39. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.	139
Figura 4.40. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	140
Figura 4.41. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	140
Figura 4.42. Huellas obtenidas en el perfilómetro para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	141
Figura 4.43. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 3D, para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	141

Figura 4.44. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.....	142
Figura 4.45. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=2N.....	142
Figura 4.46. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=3N.....	142
Figura 4.47. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=4N.....	143
Figura 4.48. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=5N.....	143
Figura 4.49. Micrografías SEM de las huellas de PMMA+LI en dirección longitudinal. (a) Acumulación de material en los flancos laterales para la carga de 2N. (b) Acumulación de material en el final de huella para la carga de 3N. (c) Acumulación de material en los flancos laterales y final de huella para la carga de 4N. (d) Acumulación de material en el final de la huella para la carga de 5N.....	143
Figura 4.50. Micrografías SEM de detalle en el PMMA+LI, al aplicar una carga constante de 3N en la dirección longitudinal.	144
Figura 4.51. Micrografías SEM del desgaste abrasivo (grietas transversales) producido en la huella de PMMA+LI en dirección longitudinal a la carga de 3N.....	144
Figura 4.52. Micrografías SEM de detalle del levantamiento de material en el PMMA+LI en la dirección longitudinal, para las cargas: (a) 4N. (b) 5N.	144
Figura 4.53. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.....	145
Figura 4.54. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.	145
Figura 4.55. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.	146

Figura 4.56. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.....	147
Figura 4.57. Huellas obtenidas en el perfilómetro para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.....	147
Figura 4.58. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 3D, para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.	148
Figura 4.59. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.....	148
Figura 4.60. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=2N.....	149
Figura 4.61. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=3N.....	149
Figura 4.62. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=4N.....	149
Figura 4.63. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=5N.....	149
Figura 4.64. Micrografía SEM de la acumulación de material observada para las huellas de PMMA+LI en la dirección transversal de rayado. (a) 3N. (b) 4N.	149
Figura 4.65. Micrografías SEM del efecto abrasivo del punzón al rayar la superficie de las huellas de PMMA+LI en la dirección transversal de rayado. (a) 3N. (b) 4N.	150
Figura 4.66. Micrografías SEM del efecto abrasivo del punzón al rayar la superficie de la huellas de PMMA+LI en la dirección transversal de rayado, a la carga de 5N.....	150
Figura 4.67. Comparación de los valores de profundidad de penetración y de residual a las cargas de 2 y 5N, según la dirección longitudinal de rayado.....	151

Figura 4.68. Comparación de los valores de profundidad de penetración y de residual a las cargas de 2 y 5N, según la dirección transversal de rayado.....	152
Figura 4.69. Comparación de los valores de recuperación para cada uno de los materiales ensayados, a las cargas de 2 y 5N.....	152
Figura 4.70. Fricción en dirección longitudinal, según el material ensayado para las cargas de 2 y 5N.	153
Figura 4.71. Fricción en dirección transversal, según el material ensayado para las cargas de 2 y 5N.	153
Figura 4.72. Diferencia de la anchura de huellas para cada uno de los materiales ensayados a las cargas de 2, 3, 4 y 5N.	154
Figura 4.73. Micrografías SEM de las huellas de ensayo multirrayado de PMMA (arriba) y PMMA+LI (abajo) en dirección longitudinal, carga=5N.....	154
Figura 4.74. Micrografías SEM de las huellas de ensayo multirrayado de PMMA (arriba) y PMMA+LI (abajo) en dirección transversal, carga=5N.....	155
Figura 4.75. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.....	156
Figura 4.76. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA+LI en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.....	157
Figura 4.77. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección longitudinal, de 0 a 20 N.	157
Figura 4.78. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección transversal, de 0 a 20 N.	158
Figura 4.79. Comparación de los resultados de la profundidad residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección longitudinal, de 0 a 20 N.	159
Figura 4.80. Comparación de los resultados de la profundidad residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección transversal, de 0 a 20 N.	159

Figura 4.81. Comparación de los resultados de la profundidad de residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.....160

Figura 4.82. Comparación de los resultados de la profundidad residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA+LI y PMMA+LI en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.....160

Figura 4.83. Comparación de los resultados de fricción obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.....161

Figura 4.84. Micrografías (SEM) de los ensayos realizados progresivos transversalmente en el PMMA+LI (a) y el PMMA (b).....161

Figura 4.85. Micrografías de detalle (x250) de la cabeza de huella resultante del ensayo progresivo en la huella PMMA+LI (a) y PMMA (b).....162

Índice de Tablas

Tabla 1.1.	Propiedades más importantes del PMMA. Datos de CES Edupack 2010.....	34
Tabla 1.2.	Clasificación de los diferentes tipos de aditivos.	49
Tabla 1.3.	Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción.....	64
Tabla 1.4.	Efecto de la velocidad de deslizamiento en el coeficiente de fricción.....	66
Tabla 1.5.	Efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción.	67
Tabla 3.1.	Especificaciones del PMMA, Plexiglas® 8N.	75
Tabla 3.2.	Especificaciones técnicas del molino RETSCH ZM 200.....	82
Tabla 3.3.	Características de la extrusora Leistritz ZSE 18 HP.	84
Tabla 3.4.	Condiciones de extrusión del PMMA y líquido iónico.....	89
Tabla 3.5.	Perfil de temperaturas utilizado en la plastificación y extrusión del film.	90
Tabla 4.1.	Resultados obtenidos en TGA.....	110
Tabla 4.2.	Clasificación de las propiedades térmicas que se pueden estudiar mediante la técnica del DSC, según el tipo de polímero objeto de estudio	111
Tabla 4.3.	Resultados obtenidos en DSC.	112
Tabla 4.4.	Resultados DMA a la temperatura de transición vítrea.....	113
Tabla 4.5.	Pérdida del módulo E' entre la temperatura de 50°C y 130°C.....	116
Tabla 4.6.	Temperaturas y módulos en la transición β calculados en las curvas E'' y $\tan \delta$	117
Tabla 4.7.	Integración del pico máximo durante la transición β en las curvas E'' y $\tan \delta$	120
Tabla 4.8.	Valores de área bajo el pico α en curvas E'' y E' con muestras representativas usadas para hallar la T_g	120
Tabla 4.9.	Resultados de HDT a baja y alta tensión.....	122
Tabla 4.10.	Altura media y anchura de huellas en PMMA+LI rayado en dirección longitudinal.....	142
Tabla 4.11.	Altura media (μm) y anchura (mm) de las huellas de PMMA+LI en dirección transversal, para las cargas de 2, 3, 4 y 5N.	148

1 Introducción

1.1 Polímeros

El desarrollo de la industria de los polímeros, surge a finales de siglo XIX, con los descubrimientos de la celulosa, y la baquelita. Desde entonces, su crecimiento ha sido fulgurante, adquiriendo un gran auge en la segunda mitad del siglo XX, de manera que estos nuevos materiales sintéticos, han pasado a tener tanta relevancia como los materiales metálicos, cerámicos y otros materiales tradicionales. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial [1].

Los polímeros, reciben su nombre por ser macromoléculas formadas por la unión de unidades más simples que se repiten (monómeros), y que se unen mediante un proceso de polimerización [2]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas. La mayor parte de los polímeros son compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Entre las principales ventajas que presentan [3], [4] podemos destacar:

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

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

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

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estas sustancias, añadidas prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos.

Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero se pueden encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos, desde cargas para abaratar costes hasta aditivos que modifican las propiedades eléctricas, pasando por los ayudantes de proceso [5], [6].

Los materiales poliméricos 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 cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que habitualmente se ven mermadas tras sucesivos reprocesados.

Polímeros como el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polietilentereftalato (PET), el policloruro de vinilo (PVC), el policarbonato (PC), y la poliamida (PA) son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales. Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas.

Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado. Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en plásticos reforzados.

Los polímeros elastómeros pueden ser termoestables o termoplásticos y se caracterizan por un elevado límite elástico (mayor de un 1000%). En este grupo se encuentran materiales

como el caucho natural (NR) y los elastómeros sintéticos, destacando el polibutadieno–estireno (SBR), poliuretanos (PU) y los polisiloxanos o siliconas.

A continuación se describen las características principales de los plásticos acrílicos, al que pertenece el polímero principal objeto de estudio en este proyecto.

1.1.1 Plásticos Acrílicos

Los polímeros acrílicos [7] comprenden una amplia gama de polímeros y copolímeros en los que los principales constituyentes monoméricos pertenecen a dos familias de ésteres: acrilatos y los metacrilatos. Éstos son utilizados por separado o combinados con otros monómeros, para la obtención de una gran variedad de productos (elastómeros flexibles, duros, suaves, termoplásticos, termoestables...), que permiten por tanto, un gran abanico de posibilidades a la hora de modelarlos, pudiendo obtener formas diversas como tubos, perfiles, pastillas, bolas, celosías, entre otras.

Los compuestos duros y transparentes se procesan a partir del metacrilato de metilo, mientras que los gránulos moldeados y extrusionados provienen del metacrilato de metilo copolimerizado, con pequeños porcentajes de otros acrilatos o metacrilatos.

El metacrilato de metilo es producido mediante un proceso que consta de dos pasos, en el que acetona y el cianuro de hidrógeno reaccionan para formar cianhidrina de acetona, que a su vez, se calienta con metanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado, para producir el monómero.

Los métodos usados para producir acrilatos se basan en la oxidación de propileno, aunque también, cabe la posibilidad de procesar metacrilatos de isobutileno o con acetona cianhidrina.

Los monómeros acrílicos se polimerizan mediante los procesos de radicales libres iniciados por peróxidos, compuestos azoicos, o energía radiante. En la polimerización en masa de metacrilato de metilo, se utiliza un activador de monómero soluble a una temperatura elevada. La reacción producida es vigorosa y libera mucho calor que debe ser disipado para mantener la temperatura dentro de límites seguros y evitar así, que el monómero entre en estado de ebullición. A este proceso acompaña también una contracción considerable (alrededor de un 21% en metacrilato de metilo), y debe ser tenido en cuenta en el diseño de moldes para fundición.

1.1.1.1 Aplicaciones de los polímeros Acrílicos

Los polímeros acrílicos se hallan entre los compuestos más importantes de los materiales poliméricos. Estos compuestos han sido utilizados desde la década de los 30 debido a que poseen numerosas aplicaciones. Los homopolímeros (polímeros compuestos por un mismo tipo de monómero) y copolímeros (polímeros compuestos por dos o más tipos de monómeros) de ésteres acrílicos y metacrílicos se han empleado tanto en aplicaciones industriales como en biomateriales, es decir, materiales que impliquen el contacto con tejidos vivos o fluidos biológicos. Los polímeros sintéticos son utilizados en diferentes áreas debido a que es posible seleccionar el sustituyente éster o los co-monómeros de forma adecuada para diseñar materiales con propiedades físicas y químicas características.

Dentro de las aplicaciones biomédicas podemos encontrar la utilización de estos polímeros como:

- Soportes para la regeneración de tejido óseo [8].
- Cemento para fijación de prótesis [9].
- Liberación controlada de drogas y proteínas [10].
- Nanotecnología y micro-fabricación de dispositivos médicos [11].

Entre otras aplicaciones, cabe a destacar:

- Su uso como materiales conductores [12].
- Matriz inmovilizadora de enzimas [13].
- Adhesivos [14], [15].
- Mejoradores de flujo de petróleo [16].

Todas estas propiedades son producto de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y reológicas de los polímeros sintetizados, las cuales están determinadas por sus características estructurales, tales como: peso molecular, estructura química, estructura de la cadena (lineal, ramificada, entrecruzada), composición (en el caso de los copolímeros), y del tipo de interacciones químicas presentes entre las cadenas poliméricas.

1.1.2 Polimetilmetacrilato

1.1.2.1 Introducción

El polimetilmetacrilato (PMMA), es con diferencia el polímero comercial más importante de la familia de los polímeros acrílicos que se pueden considerar derivados del ácido acrílico [1], [17].

Los metil-, etil- y alilacrilatos se prepararon por primera vez en 1873 por Caspary y Tollens. En 1880, Kahlbaum publicó la primera polimerización del metilmetacrilato. En 1927, Röm y Hass, en la ciudad alemana de Darmstadt comenzaron una producción limitada de polimetilacrilato con el nombre comercial de "Acriloid" y " Plexigum", los cuales eran productos muy gomosos más interesantes para usarlos como recubrimientos que para tratar de modelarlos. En 1930, de manera simultánea, Hill en Inglaterra y Bauer en Alemania obtuvieron polimetilmetacrilato, encontraron un polímero rígido y transparente con un enorme potencial de aplicación en acristalamiento para aviones.

A día de hoy hay numerosas marcas comerciales entre las que podemos citar: Acrylite®, y Plexiglas® de Evonik, Altuglas® de Arkema, Diakon® de Lucite, LG PMMA de LG MMA, Optix® de Plaskolite, etc.

1.1.2.2 Proceso de obtención

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

Obtención del monómero

Una de las causas del auge del PMMA y sus muchas aplicaciones comerciales es el proceso de producción del monómero a partir de la acetona desarrollado por Crawford de ICI, el cual permitía que el polimetilmetacrilato fuera producido a un precio competitivo.

La acetona se hacía reaccionar primero con ácido cianhídrico (HCN), para dar una acetona cianhídrica, como vemos en la Figura 1.1:



Figura 1.1. Obtención de acetona cianhídrica.

A continuación, el producto se procesaba con ácido sulfúrico al 98% dando lugar a un sulfato. Finalmente, la mezcla de la anterior reacción se trataba con metanol, obteniendo el monómero metilmetacrilato (Figura 1.2).

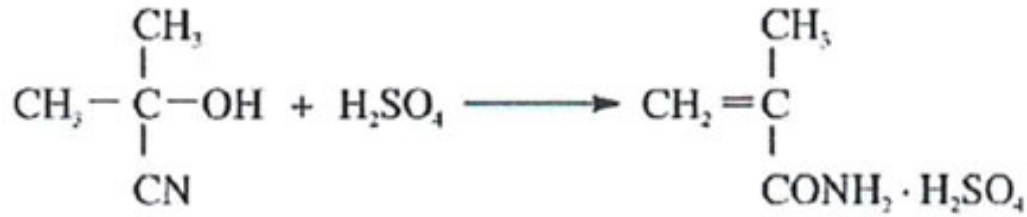


Figura 1.2. Obtención de sulfato para la producción del monómero de metacrilato.

El metil metacrilato era separado y purificado por una destilación más profunda, para separarlo del resto de producto de reacción como es agua, metanol o ácido sulfúrico.

Debido a las precauciones en el uso del HCN y la dificultad de su disponibilidad, particularmente en Japón, se han desarrollado otros procesos a partir de la oxidación de C₄, que ahora sustituyen al antiguo procedimiento de obtención a partir de acetona.

Uno de los procesos más importantes es el basado en la oxidación en dos etapas de isobutileno o t-butil alcohol en ácido metacrílico, el cual es separado y esterificado.

Este proceso se conoce desde hace más de 30 años. El monómero obtenido es un líquido con un olor dulce característico y con las siguientes propiedades:

- Punto de ebullición (a 760 mm de Hg): 100,5°C.
- Densidad: 0,936–0,940 g/cm³.
- Índice refractivo: 1,413–1,416.
- Calor de polimerización: 48,5 KJ/mol.

Obtención del polímero. Polimerización

La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos, monómeros se agrupan entre sí, dando lugar a una molécula de gran peso, llamada polímero, bien una cadena lineal o una macromolécula tridimensional, la cual marcará las propiedades mecánicas de nuestro polímero. En la **Figura 1.3** observamos las distintas estructuras del monómero metilmetacrilato y del polímero polimetilmetacrilato.

El metilmetacrilato polimeriza rápidamente, hasta el punto de tener que aditivarlo con inhibidores (hidroquinona a 0,01%) para poder almacenarlo.

La técnica que se utiliza comercialmente para el caso del polimetilmetacrilato es la polimerización por radical libre, que implican Peróxidos o Azodi-isobutironitrilo a temperaturas de hasta 100°C. La presencia de oxígeno en el sistema afecta la velocidad de reacción y la naturaleza del producto obtenido, debido a la formación de peróxidos de metacrilato en reacciones colaterales. Es por tanto, una técnica común polimerizar en

ausencia de oxígeno, o bien por polimerización a granel en una célula o cámara, o cubriendo el monómero con un gas inerte.

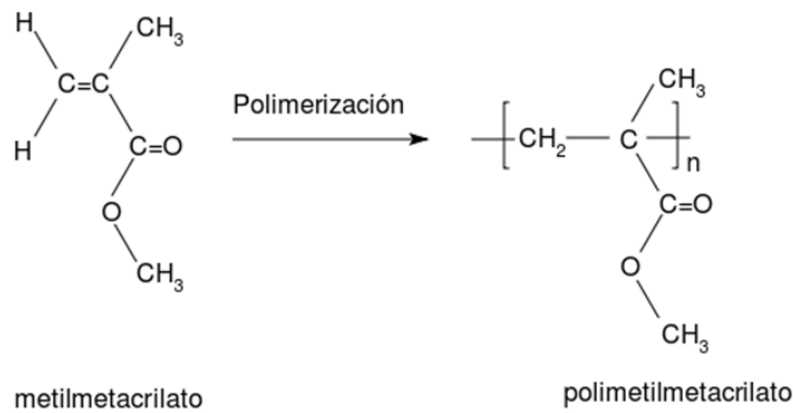


Figura 1.3. Polimerización del metilmetacrilato.

1.1.2.3 Estructura y Propiedades

El polimetilmetacrilato comercial es un material transparente de muy buena calidad óptica (92% de transmisión y un 2% de turbidez), a lo largo de todo el rango visible, y de baja absorción UV, hasta llegar a 260 nm de longitud de onda. Los análisis microscópicos y de rayos X indican que es un material amorfo. Es por ello, por lo que ha sido considerado por muchos años, un polímero de estructura atáctica. Sin embargo, suelen ser en realidad, una mezcla de isómeros (54% sindiotáctico, 37% atáctico y 9% isotáctico), pudiendo obtenerse también, polímeros totalmente sindiotácticos o isotácticos [18].

Los sustituyentes en los átomos de carbono α , restringen la flexibilidad de la cadena polimérica, lo que le permite conseguir una temperatura de transición vítrea (T_g) más elevada que el polietileno.

Las diferencias entre las temperaturas de transición vítrea entre los polímeros comerciales (104°C), polímeros sindiotácticos (aprox.115°C) y polímeros isotácticos aniónicamente preparados, reside en las diferencias en las fuerzas dipolares intermoleculares que actúan en los grupos polares.

Como consecuencia, de la T_g de 104°C del polimetilmetacrilato, y su naturaleza amorfa, el PMMA comercial se presenta como un polímero transparente y duro, en condiciones normales de uso.

Debido a que el polímero es polar, no tiene propiedades eléctricas aislantes comparables con el polietileno. Desde que los grupos polares aparecen en un lado de la cadena, no se congelan a la temperatura de transición vítrea y por tanto el polímero posee una constante dieléctrica bastante elevada. Esta cadena lateral, sin embargo, parece ser relativamente inmóvil cerca de los 20°C, dando lugar a un segundo punto de transición inferior en donde las propiedades eléctricas mejoran significativamente. El incremento de la ductilidad por encima de los 40°C, ha sido también asociado con esta transición.

Mientras que la T_g es de unos 104°C, las cadenas moleculares de este polímero son tan extensas que lo hacen incapaz de fluir por debajo de su temperatura de descomposición (aprox. 170°C).

Propiedades generales

Como ya se ha indicado anteriormente el polimetilmetacrilato es un material duro, rígido y transparente. Además, posee unas excelentes propiedades frente a la intemperie comparado con otros termoplásticos, una resistencia a la radiación UV extraordinaria (no se aprecia envejecimiento en 10 años de exposición) y una resistencia al desgaste abrasivo del orden de algunos metales. En la Tabla 1.1, observamos las propiedades más destacables.

Tabla 1.1. Propiedades más importantes del PMMA. Datos de CES Edupack 2010.

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,17 – 1,2
Precio, €/kg	1,91 – 2,1
Propiedades mecánicas	
Resistencia a tracción, MPa	48,3 – 72,4
Módulo de Young, GPa	2,24 – 2,34
Límite elástico, MPa	53,8 – 72,4
Alargamiento a la rotura, %	2 – 5,5
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$3,3 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{16}$
Constante dieléctrica a 60 Hz	3,1 – 3,3
Rigidez dieléctrica, kV/mm	16,0 – 19,2
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	100 – 110
Coef. de dilatación lineal, a 20 °C, $\mu m/mm^{\circ}C$	90 – 162
Máxima temperatura de servicio, °C	44 – 56

Observamos unas excelentes propiedades mecánicas en cuanto a: rigidez, resistencia, tenacidad y ligereza, que pueden ser mejoradas utilizando la copolimerización.

Como es esperado para los materiales polares termoplásticos, las propiedades mecánicas, eléctricas y otras, están ligadas estrechamente con la temperatura y la humedad.

Entre otras propiedades importantes, cabe resumir y comentar:

- Es el más transparente de los plásticos, con un 93% de transparencia, debido a que absorbe muy poca luz (4% de reflexión en la interfase polímero-aire).
- El polimetilmetacrilato es un buen aislante eléctrico (especialmente a baja frecuencia) aunque peor que otros polímeros menos polares como el polietileno y el poliestireno, particularmente a altas frecuencias.
- Alta resistencia al impacto, de unas 10 a 20 veces la del vidrio.
- Excelente aislante térmico y acústico.
- Observamos una densidad baja, de unos $1,19 \text{ Kg/m}^3$, siendo, aproximadamente, la mitad de pesado que el vidrio, y sólo un poco más pesado que el agua.
- De fácil combustión, no se apaga al ser retirado del fuego. Sus gases tienen olor afrutado y crepita al arder. No produce gases tóxicos al arder, por lo que lo convierte en un producto seguro, para elementos próximos a personas.
- Gran facilidad de mecanización y moldeo.
- Se puede mecanizar en frío pero no doblar. Aplicaremos calor local o por toda la pieza para doblarlo. (Requiere de maquinaria especializada).
- El metacrilato presenta gran resistencia al ataque de muchos compuestos como álcalis, agua y disoluciones salinas en agua, pero es atacado por otros, entre ellos: acetato de etilo, acetona, ácido acético glacial, ácido sulfúrico bicromático, alcohol amílico, benzol, butanol, dicloro metano, tolueno, etc.

1.1.2.4 Aplicaciones

Las aplicaciones del PMMA surgen de su transmisión luminosa y de sus buenas propiedades frente a la intemperie.

Entre otras destacan: señalización, cartelería o expositores. También se utilizan en aplicaciones donde se requiere buena apariencia y una tenacidad y rigidez aceptables. Últimamente se encuentran muchos diseños, colores y acabados en las planchas que abren un mundo de posibilidades para su uso en arquitectura y decoración.

Un nicho de mercado donde este material ha adquirido importancia es en las luminarias de exteriores. Tradicionalmente se utilizaban pantallas laminadas, pero la fabricación de luminarias con formas complejas ha ocasionado la utilización del PMMA, que puede ser procesado por moldeo por inyección.

El PMMA diseñado originalmente para pantallas en aplicaciones aeronáuticas, es aún en la actualidad utilizado como pantalla en aviones subsónicos y en la cúpula acristalada de los helicópteros. También se utiliza por su resistencia al agua salada en aparatos sumergibles. La lámina de acrílico tiene muchas otras aplicaciones ya que tienen una considerable flexibilidad (baños y lavabos). Están disponibles en una amplia gama de colores, y son más baratos y mucho más ligeros que productos similares fabricados con otros materiales. Debido a sus excelentes propiedades a la intemperie, transparencia y menor peso que el vidrio, se utiliza para la cúpula de colectores solares. En esta aplicación es importante utilizar una película de calor resistente entre la cúpula de acrílico y el material absorbente. Este material no ha sido capaz de competir con el policarbonato para la fabricación de los discos compactos. Sin embargo, es adecuado para el almacenamiento óptico de datos en otro tipo de soportes.

La aceptación a gran escala en el campo de las fibras ópticas se ha visto obstaculizada por los problemas de obtención del material con un nivel aceptable de pureza.

Además, el PMMA está también presente en films transparentes para los productos alimenticios, así como en máquinas incubadoras.

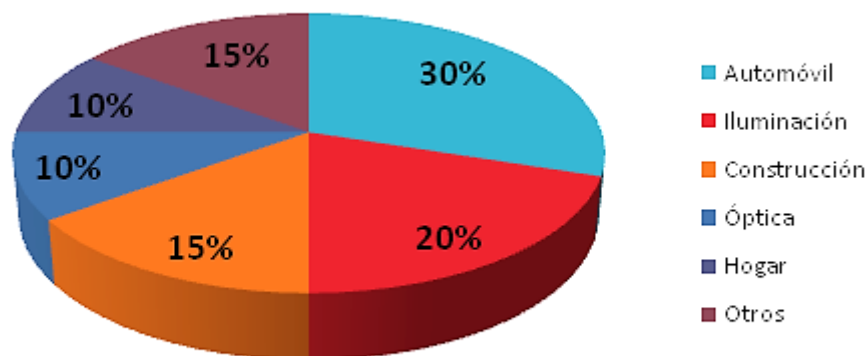


Figura 1.4. Principales aplicaciones en Europa del PMMA.

El uso de materiales acrílicos para prótesis dentales es otra de las aplicaciones típicas de este material.

En la **Figura 1.4** se refleja su ámbito de aplicación en Europa.

1.2 Films poliméricos

1.2.1 Introducción

La necesidad de la emergente industria fotográfica a finales del siglo XIX, desarrolla potencialmente el interés por el desarrollo del proceso de manufacturación de films. En los años posteriores a 1950, surgen nuevas técnicas de extrusión de láminas de polímeros termoplásticos, que disminuyen los problemas relacionados con los procesos tecnológicos iniciales [19]–[21].

Actualmente, el continuo desarrollo investigador sobre la mejora de estos procesos de extrusión ha logrado la obtención de films poliméricos con unas altas prestaciones que se dan lugar gracias a la producción de láminas con espesores uniformes, excelentes propiedades ópticas y de muy baja turbidez [22].

El proceso de extrusión de film ha incrementado su popularidad y nivel de crecimiento a nivel industrial en todo el mundo. Nuevas líneas y segmentos de mercado dedicados a esta tecnología se están desarrollando con grandes expectativas positivas de cara a un futuro cercano.

Los films de polímeros se pueden producir mediante dos métodos: el proceso de extrusión de film plano (cast-film) y el proceso de extrusión de film soplado. En ambos casos, el plástico es fundido en una extrusora, forzado por un dado estrecho (menos de 1mm) y luego es estirado en aire, gracias a su alta viscosidad en estado fundido. Esto permite fabricar fácilmente films de menos de 50 μ m de espesor, para aplicaciones de bajo coste.

En el caso del procesado de film plano, el polímero es extruido en una prensa plana, estirado en aire en una corta distancia y enfriado, rápidamente, en un rodillo de enfriamiento (o calandra). Este proceso, aparentemente simple, engloba una serie de dificultades según las condiciones de operación. En particular, pueden aparecer una serie de defectos, entre la boquilla y el rodillo de enfriamiento, que limitan la productividad:

- Fenómeno de estrechamiento, como consecuencia de la disminución de la sección del film.
- Disminución no homogénea de la sección de la película durante el estiramiento, lo que lleva a una sección transversal final del film (en el rodillo de enfriamiento) con más espesor en el borde de la película. Este defecto es conocido con el nombre de "hueso de perro" o "defecto de grano".

Podemos observar en la Figura 1.5 la presencia de estos fenómenos.

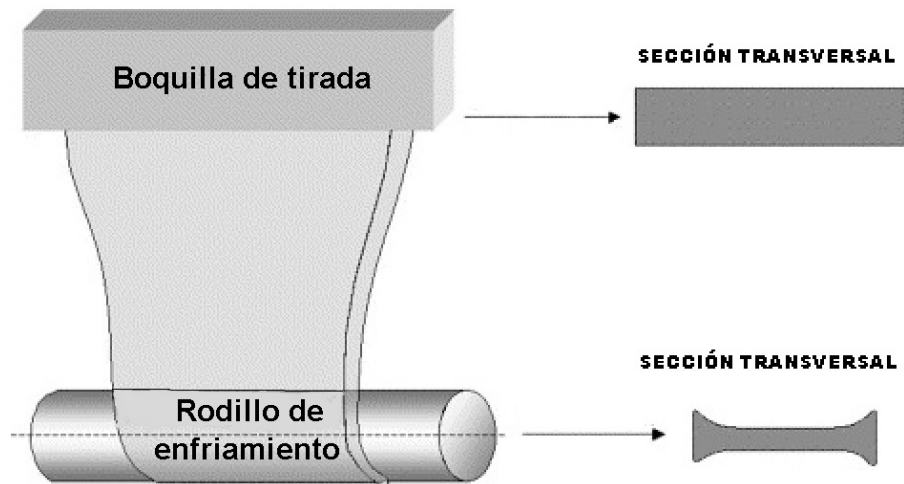


Figura 1.5. Secciones transversales heterogéneas como consecuencia de defectos en el procesado del film fundido.

1.2.2 Procesado del film

Los films de polímeros comerciales son procesados normalmente mediante técnicas de extrusión y soplado y procesos de extrusión plana. Ambos procesos, producen regiones de alargamiento, tanto en aguas abajo a la boquilla, como en el posterior estiramiento. Por lo tanto, el producto final polimérico elaborado puede tener un grado de orientación, como consecuencia de las condiciones del proceso. La habilidad con la que se elaboren estos films, en cuanto a su espesor, anchura, y orientación será importante en cuanto a las propiedades posteriores que demande la industria.

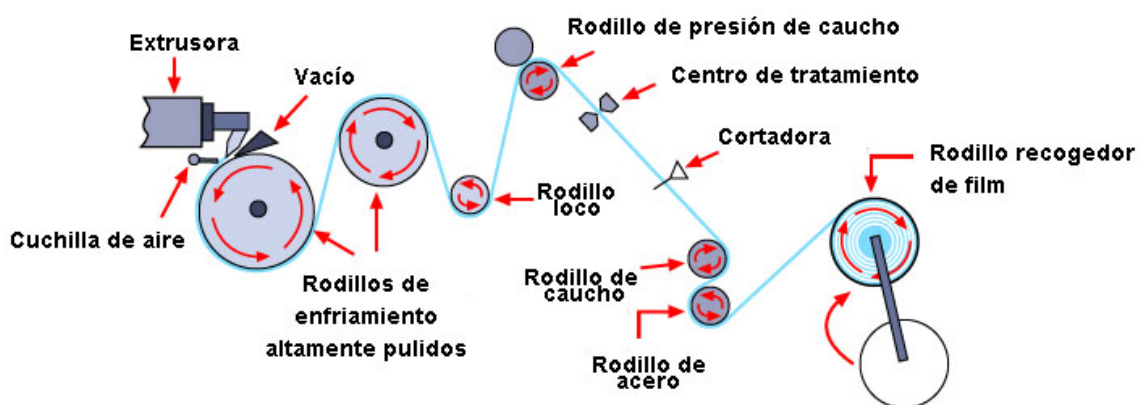


Figura 1.6. Esquema del procesado del film.

En este trabajo, nos centraremos en el procesado de film plano o "cast-film". En la Figura 1.6 se puede observar el proceso de manufacturación del film, desde que sale de la extrusora hasta que se va almacenando en un último rodillo de almacenamiento.

En el proceso de extrusión, el polímero fundido es conducido por un sistema de prensas planas que adoptarán la forma final del film. El sistema de prensado está formado por una boquilla o dado y un bloque de alimentación (si el proceso requiere coextrusión), o simplemente, un dado si se realiza un proceso de extrusión monocapa.

El proceso comienza con la alimentación del plástico en forma de granza, por medio de un sistema de alimentación gravimétrica que, a través de una tolva, abastece a uno o más extrusores, en los que la granza se mezcla y se funde, pasando al sistema de prensado.

Inmediatamente a la salida de la boquilla, la lámina de film entra en la unidad de enfriamiento, compuesta por varios rodillos refrigerados con agua, en la que se reduce su temperatura, permitiendo dar una forma sólida al film. A continuación, aguas abajo se recortan los bordes de la película de film y se procede al tratamiento, si fuera necesario, de impresión o recubrimiento.

Finalmente el material se va bobinando y almacenando en un rodillo, que quedará dispuesto para su comercialización.

Aunque el procesamiento aguas abajo, después del enfriamiento inicial en el rodillo de enfriamiento, influye de forma importante en el desarrollo de orientación del film, es interesante estudiar la producción del film entre las regiones de la boquilla y el rodillo de enfriamiento, ya que en esta región es donde se determinarán las propiedades para el procesamiento posterior. En la Figura 1.7 observamos una toma en detalle de este tramo.

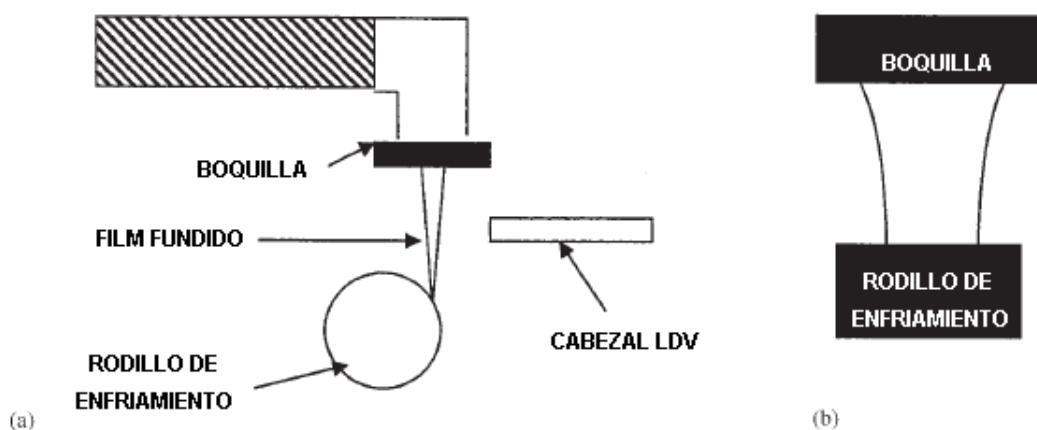


Figura 1.7. Esquema del tramo en detalle del procesamiento de film desde la boquilla de la extrusora al rodillo de enfriamiento. (a) Vista lateral. (b) Vista frontal de la boquilla y el rodillo de enfriamiento.

Diversas variables tienen una fuerte influencia en la formación en la película inicial como:

- Rendimiento del eje de la extrusora.
- Velocidad del rodillo de enfriamiento. La velocidad de la matriz polimérica entre la boquilla y el rodillo, será medida por un velocímetro (Doppler) láser o LDV.

- Temperatura en la boquilla y en el rodillo de enfriamiento.
- Polímero empleado.
- Las propiedades térmicas del polímero serán importantes, debido a que la rapidez con la que el film se enfría en el rodillo de enfriamiento, así como la temperatura de fusión del mismo, tendrán influencia tanto en las deformaciones posteriores, como en la viscosidad de elongación y cizallamiento.

En gran variedad de estudios sobre este proceso, se asume al polímero procesado como isotérmico en la región entre la boquilla y el rodillo de enfriamiento. Otros estudios [23], afirman que la consideración isotérmica o no-isotérmica, afectará a las propiedades de la velocidad y de geometría del film. Además, el film empleado es considerado como un fluido no-Newtoniano.

La estabilidad del film es otro de los factores, que se tiene muy en cuenta en su procesado. Algunos estudios [24], [25], encuentran una relación cualitativa en la naturaleza de la elongación de la viscosidad (extensión, engrosamiento o estrechamiento), con la relación de estiramiento crítico y la estabilidad del film.

1.2.3 Aplicaciones de los films poliméricos

Los productos elaborados como films de polímeros tienen diferentes campos de aplicación en la tecnología como:

- Dispositivos de placas solares [26].
- Catálisis [27], [28].
- Baterías de litio [29].
- Mecanismos magnéticos de almacenamiento [30], [31].
- Embalaje de productos de la industria textil y alimentaria, debido a sus excepcionales propiedades como: no-tóxico, biodegradable, características antimicrobianas y biocompatible [32].
- Papel protector de álbum de fotos.
- Papel fotográfico.
- Revestimientos de sustratos en procesos de recubrimiento por extrusión o laminado con otros materiales, en la formación de películas más complejas.
- Películas finas de film de tetraetilortosilano (TEOS), usadas para recubrir fibras ópticas, aumentando su capacidad sensorial [33].

De manera habitual, los procesos de film fundido se llevan a cabo mediante coextrusión, es decir, con una simultánea extrusión de dos o más materiales, a través de una misma boquilla de tirada, que formará un film multicapa. Esto es debido, a que en determinadas ocasiones, un film monocapa no cumple con los requerimientos de la aplicación en la que se demanda. Un caso a mencionar, sería el embalaje de productos alimenticios, en el que se exige unas buenas propiedades protectoras contra el oxígeno, necesitando materiales como el polietilenvinil alcohol (EVOH), combinarse con poliolefina para formar una estructura multicapa que sí sea capaz de afrontar esas condiciones.

1.3 Aditivos de polímeros

1.3.1 Introducción

La mayoría de los productos de plástico consisten en un material polimérico que ha sido alterado para modificar o mejorar determinadas propiedades [34].

Para utilizar un polímero en la elaboración de productos, por lo común, hay que mezclarlo con otros ingredientes especiales, los cuales tienen varios fines. Los procesos para mezclar también brindan una oportunidad de modificar la forma física del polímero para que se maneje fácilmente en la etapa de transformación final de preparación, pero el propósito principal es el de la introducción de aditivos.

1.3.2 Características y clasificación de los aditivos

Los aditivos [5], [6], [35] son sustancias dispersas en la masa del polímero que se utilizan para modificar sus propiedades, empleándose tanto en termoplásticos como en termoestables y cauchos, donde tienen una mayor aplicación, por considerarse que una variación en la elección de aditivos puede producir productos muy diferentes como: neumáticos, cajas de baterías, acolchado de espuma de látex, bandas elásticas y gomas de borrar.

Se puede dividir al conjunto de aditivos existentes en cuatro grupos importantes:

- **Rellenos:** aditivos sólidos incorporados, normalmente, para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros. Podemos ver en la Figura 1.8, una clasificación de los tipos de rellenos existentes.

Estos aditivos podrán reaccionar o no con la matriz polimérica. En cualquier caso, los rellenos producirán entrecruzamientos de las cadenas moleculares de los plásticos, disminuyendo su movilidad y por tanto, retrasarán la temperatura de transición vítrea.

Estos aditivos no podrán ser usados en las mejores condiciones, si no hay una buena adherencia con el material con el que se quiere mezclar. Para ello, se utilizan agentes de acoplamiento, como el cloruro de metacrilato de cromo, que crean enlaces covalentes que contribuyen a la adhesión de los aditivos con los polímeros. Otra forma de mejorar la adhesión es mejorando la humedad del relleno en el polímero.

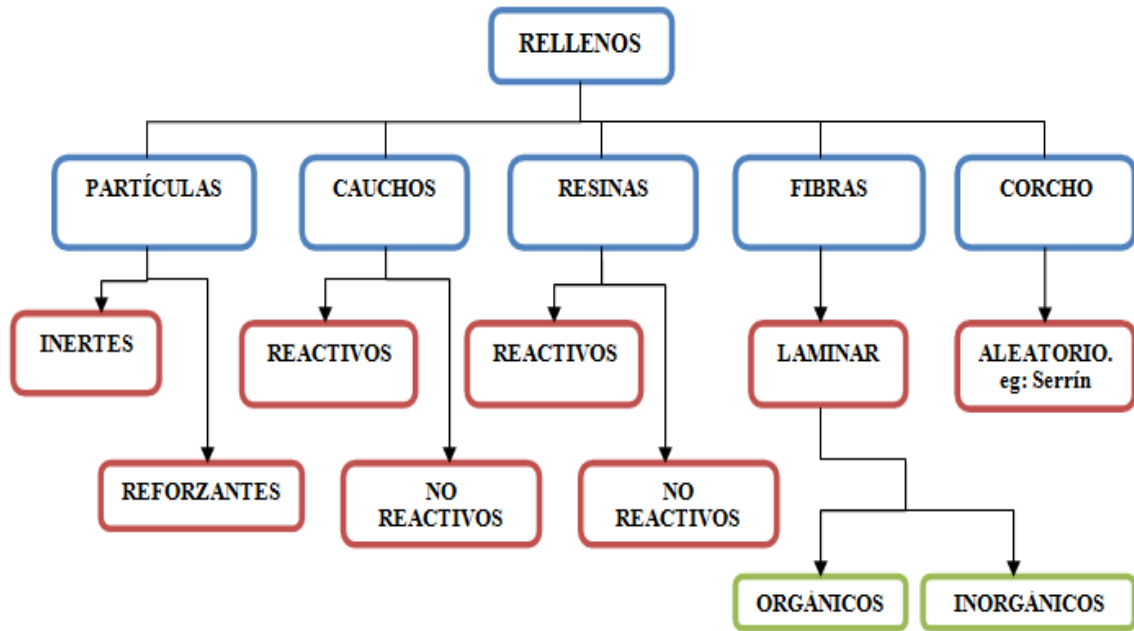


Figura 1.8. Tipos de rellenos existentes.

- **Plastificantes:** son aditivos que actúan como espaciadores, incrementando el "volumen libre" entre las moléculas del polímero, necesitando por tanto, menos energía para la rotación de las cadenas de los mismos, reduciendo su temperatura de transición vítrea y siendo capaces de fluir a temperaturas por debajo de su descomposición.

De este modo, los polímeros se pueden utilizar a temperatura ambiente en aplicaciones que requieren algún grado de flexibilidad y de ductilidad. Estas aplicaciones incluyen láminas delgadas o películas, tubos e impermeables.

Se han descubierto otras consecuencias derivadas de su uso como: el descenso de la viscosidad en estado fundido, así como la mejora de propiedades del material en cuanto al incremento de flexibilidad al disminuir el Módulo Elástico.

Los plastificantes deben cumplir ciertas condiciones, que resultarán esenciales para su funcionamiento:

- No deben ser volátiles. Algunos plastificadores se evaporan y tienden a concentrarse en un espacio cerrado; el "olor a coche nuevo" suele estar causado por plastificantes que se evaporan del interior del coche.
- Propiedades de solubilidad similares a las del polímero.
- Peso molecular de 300g/mol.
- Si el polímero que se aditiva tiene tendencia a cristalinizarse, no tiene que haber ningún tipo de interacción entre el polímero y el plastificante.

La "**Teoría Polar**" sugiere que los plastificantes no sólo actúan como espaciadores entre las moléculas del polímero, sino que establecen vínculos, al menos momentáneos, entre ellas.

La interacción dipolar se dice que ocurre entre un grupo polar en la molécula del material, como puede ser entre un átomo de cloro que pasa a formar parte de un dipolo cloro-carbono, y un grupo polar en el plastificante, como un grupo ester. Cuando existen vinculaciones del plastificante con más de dos moléculas se produce una reticulación polar.

Los plastificantes suelen ser ftalatos, basados en ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes alifáticos lineales o ramificados de cadena moderadamente larga. Existen otros compuestos químicos que funcionan como plastificantes, como el nitrobenzeno, el disulfuro de carbono o el β naftilsalicilato. En el apartado 1.4.3.2 estudiaremos la posible actuación de los líquidos iónicos como posibles plastificantes en los films de PMMA [36].

Algunos plastificantes, como el Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP) o el dioctil-adipato (DOA), son considerados como cancerígenos y disruptores endocrinos.

Hoy en día, los plastificantes son usados en una gran cantidad de polímeros: acrílicos, acetato de polivinilo, acetato de celulosa, y sobre todo en el poli (cloruro de vinilo) o PVC.

- **Lubricantes:** son aditivos incorporados a los plásticos con una variedad de funciones, que se pueden distinguir, diferenciando entre tres agrupaciones de lubricantes:
 1. Agentes que reducen las fuerzas de rozamiento entre dos superficies entre otros que pueden tener o no la misma composición, que en el caso de los plásticos se localizan entre el propio material y las existentes entre el fundido y las superficies metálicas de los equipos de transformación. En el primer caso, mejoran el flujo por reducción de la viscosidad del material durante el procesado y en el segundo reducen la adhesión con las paredes metálicas del equipo facilitando el paso del material por la maquinaria que se utiliza en el proceso.

Podemos mencionar el caso del grafito y disulfuro de molibdeno, usados al 1-2% en Nylon u otros termoplásticos usados en engranajes y rodamientos.
 2. Compuestos que emanan de la composición del polímero y que quedan en forma de una delgada capa, entre la superficie fundida del mismo y las

superficies metálicas con las que están en contacto durante su procesado, ayuda a prevenir que se adhiera a la maquinaria y pueda realizarse una buena ejecución del material. Son llamados **lubricantes externos**. La elección del lubricante no sólo dependerá del polímero elegido, sino también de las temperaturas de procesamiento.

Podemos mencionar algunos de estos compuestos para el caso del PVC, en el que los lubricantes externos son el ácido esteárico y sus sales de calcio, plomo, Cadmio y sales de bario

3. El tercer grupo de lubricantes son llamados **lubricantes internos**, los cuales lubrican los gránulos de polímero, y los de otros aditivos, durante el proceso de transformación. Esto permite una fusión más fácil y más fría, con un riesgo reducido de daño térmico. Estos materiales son, con frecuencia, parcialmente miscibles con el polímero fundido.

Comprenden materiales de poco peso molecular, promoviendo el movimiento de la masa fundida polimérica que, a diferencia de los plastificantes, influyen muy poco en las propiedades en estado sólido.

Se emplean muchos lubricantes distintos como aditivos en los plásticos. Como ejemplos, se pueden mencionar ceras, como ozoquerita, carnauba, parafina y ácido esteárico. Asimismo, se emplean como lubricantes jabones metálicos como estearatos metálicos de plomo, cadmio, bario, calcio y zinc. La mayor parte del lubricante se pierde durante el proceso de fabricación de la resina. El exceso de lubricante puede suponer una polimerización más lenta o causar eflorescencia de lubricación, que se manifiesta como un parche irregular y enturbiado en la superficie plástica.

Algunos plásticos presentan propiedades de antipegajosidad y autolubricantes. Entre los ejemplos, se incluyen polifluorocarbonos, poliamidas, polietileno y plásticos de silicona. A veces, se utilizan como lubricantes en otros polímeros. No debe olvidarse que deben seleccionarse cuidadosamente los aditivos por sus posibles efectos tóxicos y según el servicio pretendido.

- **Aditivos anti-envejecimiento:** pretenden prevenir o alargar las consecuencias que con el paso del tiempo ocurren en los polímeros como resultado de modificaciones estructurales:
 - Escisión de la cadena, dando como resultado de la pérdida de resistencia y tenacidad.

- Enredamientos que pueden dar lugar a endurecimientos, fragilidad y cambios de solubilidad.
- Desarrollo de grupos cromóforos, responsables de la pigmentación en el plástico.
- Desarrollo de grupos dipolares como los carbonilos en poliolefinas, produciendo un deterioro en las propiedades de aislamiento eléctrico y actividad química.

Estos cambios estructurales son consecuencia de reacciones químicas, entre las que son más comunes: oxidación, ataque de ozono, deshidrocloración y ataque de rayos ultravioleta. Para combatir los problemas relacionados con las mismas, se han desarrollado materiales capaces de evitar o prevenirlas:

- **Antioxidantes:** La función de los aditivos antioxidantes es contrarrestar el ataque oxidante, impidiendo químicamente una serie de reacciones que conducen a la escisión de las cadenas moleculares.

Estos agentes son necesarios para evitar la oxidación durante el proceso de fabricación y, también, para proteger la estructura del polímero durante la vida útil del producto.

En los procesos de fabricación, los polímeros a menudo están expuestos a condiciones bastante severas de temperatura y corte, lo cual favorece el ataque del oxígeno. Sin protección sería imposible obtener satisfactoriamente, por ejemplo, el polipropileno, ya que sería inaceptable la pérdida de ciertas características.

Productos comerciales sin purificar como la fenil-[3-naftilamina todavía se utilizan como antioxidantes para los neumáticos de caucho, a pesar de su toxicidad.

Muchos de los antioxidantes naturales son derivados del fenol y fenoles impedidos estéricamente, como el di-ter-butyl-p-cresol.

- **Antiozonantes:** son un tipo de antioxidantes especiales que se usan particularmente en los cauchos.

Los dobles enlaces insaturados de las moléculas de caucho son muy sensibles al ataque del ozono, aun a la baja concentración que hay en el aire. El ataque se vuelve más riguroso cuando el caucho está sometido a esfuerzos. El efecto puede verse en las grietas superficiales que se forman

en los artículos de caucho que están al aire libre. Sin antiozonantes, este tipo de ataque puede provocar el deterioro rápido de los artículos de caucho.

- **Estabilizadores ultravioleta:** tienen la función de reducir el nivel de energía de estas radiaciones absorbiéndolas y emitiéndolas de nuevo a menor longitud de onda sin causar ningún daño sin descomponerse más rápidamente que el polímero (efecto pantalla); o bien desactivar rápidamente las especies radicálicas formadas (desactivadores de estados excitados). La buena actuación de estos componentes evitará problemas derivados de las radiaciones ultravioleta como: decolorización, "cracking" en superficie, pérdida de brillo, endurecimiento y cambios en las propiedades eléctricas.

Dado que el efecto de la luz ultravioleta en los polímeros sintéticos es parecido al efecto sobre la piel humana, no es sorprendente que estabilizadores de ultravioleta como el salicilato de fenilo se utilice desde hace años en las cremas bronceadoras como filtro solar. Como estabilizadores de ultravioleta se pueden citar además los benzotriazoles (como el 2-(2'-hidroxifenil) benzotriazol).

El polimetilmetacrilato puede ser procesado con un gran número de aditivos, pero estos han de cumplir ciertos requerimientos para poder ser incorporados al material, como:

- No ser volátiles a la temperatura de transformación.
- Deben ser estables para las condiciones de servicio.
- Deben ser eficientes.
- No migrar hacia el exterior para no producir contaminación en los productos que estén en contacto con los mismos. Para ello deberán poseer una buena solubilidad a temperatura ambiente, evitando así el fenómeno de "*Blooming*"¹.-
- No afectar a la reacción de polimerización, ni a sus propiedades resistentes a la intemperie.
- No deben tener ningún efecto nocivo ni durante su manipulación ni durante su uso.

A continuación, se presenta en la **Tabla 1.2**, un breve resumen de otro tipo de aditivos clasificándolos según la función que realizan en el material:

¹ Fenómeno asociado con la solubilidad, que ocurre cuando el aditivo se disuelve totalmente durante la temperatura de procesado en el polímero, pero sólo parcialmente, a temperatura ambiente, separándolo de la disolución durante el enfriamiento, quedando depositado en la superficie del material.

Tabla 1.2. Clasificación de los diferentes tipos de aditivos.

Denominación	Función	Aditivos
Agentes de refuerzo	Mejora de las propiedades mecánicas	Fibras de vidrio o sintéticas, poliamidas aromáticas
Cargas	Mejora de la procesabilidad, reducción de costes	Arcilla, talco, mica
Retardantes de llama	Reducción de la inflamabilidad	Decabromobifeniléter, Hexabromociclododecano
Espumas	Producción de espuma, materiales ligeros y aislantes térmicos y acústicos	Pentano, hidracina, aire, dióxido de carbono
Estabilizantes térmicos	Resistencia a la degradación térmica	Aminas aromáticas, fosfitos orgánicos
Colorantes y pigmentos	Modificar el color	Óxidos metálicos
Agentes de curado	Producir un polímero entrecruzado, a partir de un polímero ramificado	Peróxidos orgánicos
Antiestáticos	Descarga de las cargas electroestáticas	Éteres, ésteres de ácidos grasos
Biocidas	Evitar ataques y crecimiento de cultivos microbianos	Fenoles

Algunas de las razones por las que se incluyen aditivos, refuerzos y cargas son:

- Mejorar la capacidad de tratamiento.
- Reducir los costes del material.
- Reducir la contracción.
- Permitir temperaturas de curado superiores reduciendo o diluyendo materiales reactivos.
- Mejorar el acabado de superficie.
- Modificar las propiedades térmicas como, por ejemplo, el coeficiente de expansión, la inflamabilidad y la conductividad.
- Mejorar las propiedades eléctricas, incluyendo la conductividad o la resistencia.
- Prevenir la degradación durante la fabricación y el servicio.
- Conseguir un tinte o color determinado.
- Mejorar propiedades mecánicas como, por ejemplo, el módulo, la resistencia, la dureza, la resistencia a la abrasión y la tenacidad.
- Reducir el coeficiente de rozamiento.

Existen multitud de sustancias químicas útiles para los materiales plásticos que producen los cambios en las propiedades pretendidas. No obstante, algunas de las sustancias químicas más rentables son también peligrosas e incluso tóxicas.

La mayor proporción de aditivos de los polímeros corresponde a las cargas y plastificantes, como muestra la Figura 1.9.

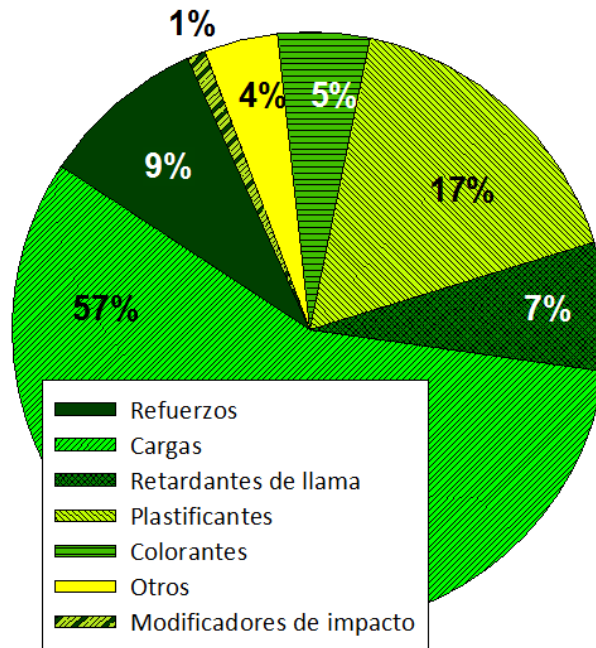


Figura 1.9. Porcentaje de utilización de los diferentes tipos de aditivos.

1.3.3 Aditivos antidesgaste

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

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

Los aditivos empleados para reducir la fricción y el desgaste en los materiales poliméricos de uso más común son [37]:

- **PTFE, politetrafluoroetileno.** El PTFE, conocido por la marca comercial Teflon® presenta el coeficiente de fricción más bajo de los lubricantes internos conocidos para su

aplicación en termoplásticos ($f=0,02$) [38], reduciendo el factor de desgaste. Las partículas de PTFE en el compuesto se rompen creando un film de PTFE sobre la superficie del termoplástico. Este film se transfiere a las superficies de desgaste formando una capa lubricada entre el termoplástico y el metal o plástico sobre el que desliza. Por lo general las cargas de PTFE del 15% en el caso de elastómeros y polímeros amorfos y de un 20% para los polímeros cristalinos proporcionan las tasas de desgaste más bajas. Cargas más altas de PTFE tienen efectos mínimos en la reducción de la tasa de desgaste, si bien decrece el coeficiente de rozamiento.

- **Silicona.** Actúa como un lubricante límite porque cuando se añade a un termoplástico migra hacia la superficie lentamente formando una película delgada y continua.

La silicona se suministra con diferentes grados de viscosidad, cuanto más baja sea ésta, más fluido será el lubricante y migrará a la superficie de forma más rápida. Esto resulta particularmente importante en aplicaciones de desgaste que actúan de forma discontinua. Sin embargo si la viscosidad del aditivo es demasiado baja la silicona puede vaporizarse durante el proceso o migrar muy rápidamente a la parte de desgaste, por lo que resulta de gran importancia a la hora de estimar la vida en servicio del material. En la mayoría de las aplicaciones con termoplásticos se emplean siliconas con viscosidades comprendidas entre 10.000 y 60.000 centistokes. La silicona se emplea en aplicaciones donde se requiere de altas velocidades y bajas presiones de contacto, tales como teclados y componentes de impresoras. Cuando la silicona y el PTFE se emplean juntos, se complementan los efectos de cada uno, creando un efecto sinérgico en su acción antidesgaste. Durante el periodo inicial de rotura de la superficie se produce la lubricación por efecto de la silicona que migra a la misma. Después, interactúan ambas de forma sinérgica (Figura 1.10).

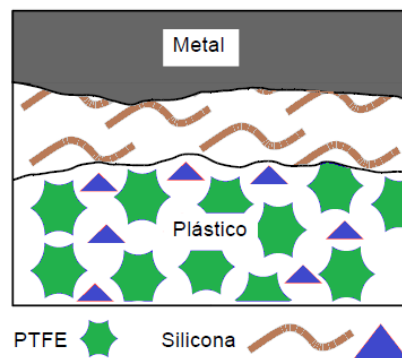


Figura 1.10. Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal – polímero.

- **Disulfuro de Molibdeno.** Este lubricante sólido se emplea fundamentalmente con el nylon, pudiendo reducir el coeficiente de desgaste e incrementando el límite PV. Además

de las cualidades de lubricación aportadas al polímero también actúa como un agente nucleante, que facilita el moldeo consiguiendo una cristalinidad más alta.

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

- **Grafito.** Los polvos de grafito presentan una baja fricción, soportando altas temperaturas por lo que se emplean en la lubricación de partes metálicas en un régimen de lubricación límite. Su estructura en capas facilita el deslizamiento, dando lugar a una fricción muy baja, especialmente en ambientes acuosos. Esto hace del grafito un excelente aditivo en aplicaciones que transcurren bajo el agua, como los contadores de agua, válvulas marinas, etc. Los coeficientes de fricción y desgaste disminuyen alcanzando valores intermedios entre el del material base y los obtenidos cuando se añaden PTFE/siliconas.

- **Fibra de Poliaramida.** Esta fibra es un polímero cristal líquido, y es conocida comercialmente como el nombre de Kevlar®. Es más blanda y menos abrasiva que las fibras de vidrio o de carbono. Se emplean en un 15% en peso, reduciendo de forma drástica el factor de desgaste. Usada en conjunción con PTFE la disminución del coeficiente de desgaste y de rozamiento es aún mayor. La principal ventaja del refuerzo con la fibra de aramida es en desgaste frente a materiales blandos como el latón, aluminio o bronce. Este descenso se produce por disminución de las partículas abrasivas de metal desgastado.

- **Fibra de carbono.** Mejora las propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, incrementa la conductividad térmica y eléctrica. Puesto que el límite PV de un termoplástico está directamente relacionado con la conductividad térmica y la resistencia al creep, se produce un incremento de los límites de operación del compuesto.

Los coeficientes de fricción resultan también menores. Con contenidos entre el 10% y el 15% o mayores, la conductividad eléctrica de estas fibras hace que se disipe la corriente electrostática. Los refuerzos de fibra de carbono mejoran la resistencia al desgaste del polímero actuando en un mayor grado que lo haría una carga equivalente de fibra de vidrio.

- **Fibra de vidrio.** Mejora las propiedades mecánicas y térmicas del polímero base, lo que incrementa el límite presión por velocidad (PV). Sin embargo, se incrementa el coeficiente de fricción y desgaste, los cuales pueden ser mejorados mediante la adición de lubricantes como el PTFE o siliconas.

- **Cristales líquidos.** La adición de determinados cristales líquidos puede disminuir el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en polímeros [39], [40]. Se ha comprobado el efecto lubricante de ciertos cristales líquidos como el 4,4'-dibutilazobenceno sobre polímeros tales como poliestireno y estireno-acrilonitrilo en ensayos tribológicos tanto en ausencia de desgaste como en ensayos punzón sobre disco, contra aceros AISI 316L y AISI 52100.
- **Líquidos iónicos.** Se han utilizado líquidos iónicos como aditivos lubricantes internos de polímeros, tanto termoplásticos, como termoestables. En el apartado 1.4.3.1 se describe de forma más detallada su uso en aplicaciones tribológicas.

1.4 Líquidos iónicos

1.4.1 Introducción

Muchos de los procesos productivos implantados en la industria química requieren elevados consumos de energía y generan grandes cantidades de residuos, por lo que se incrementa la necesidad de reemplazarlos por nuevas tecnologías de impacto ambiental nulo. Así, el continuo desarrollo tecnológico que se está llevando a cabo en todas las áreas científicas, pretende la optimización de los procesos para alcanzar los máximos rendimientos con el menor impacto ambiental posible.

Los líquidos iónicos (LI) representan una alternativa con enorme potencial. Se les atribuye el calificativo de "verdes" por el hecho de presentar una presión de vapor casi nula a temperatura ambiente, siendo fácilmente reciclables y reutilizables [41].

Estos compuestos se conocen desde que en 1914 se obtuviera el nitrato de etilamonio, que es líquido a temperatura ambiente [42]. Desde el 1940, se han utilizado líquidos iónicos, derivados del cloruro de aluminio, en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 1970, 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.

1.4.2 Propiedades de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión (generalmente por debajo de 100°C). Aquellos que presentan puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los que presentan mayor interés en la mayoría de 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 inorgánicos que contienen nitrógeno (como el caso de los derivados de imidazolio, alquilamonio, piridinio, etc) o fósforo (alquilfosfonio). Los aniones pueden ser orgánicos como el 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.

Entre las propiedades más distinguibles en los LIs podemos destacar:

- Extremada 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.
- Gran versatilidad de ajuste de propiedades como : fusión, hidrofobicidad, polaridad y miscibilidad, variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones [43].
- Las temperaturas de descomposición térmica coinciden con el límite superior del rango líquidos, por ser no volátiles la mayoría de líquidos iónicos.
- Tendencia de disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes mayores y más asimétricos [44].
- La viscosidad del líquido iónico [45], muy importante a la hora de su elección para una aplicación específica, dependerá del grado de temperaturas, presión e impurezas que se presenten. Un aumento de la presencia de agua y disolventes orgánicos disminuirán la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentarán. Además, la viscosidad influirá en las propiedades eléctricas [46], disminuyendo la conductividad al aumentar la cadena alquilo y por tanto la viscosidad.
- La densidad para los líquidos iónicos varía entre $1,012 \text{ g/cm}^3$ y $2,4 \text{ g/cm}^3$ g. Esta propiedad es menos sensible a la temperatura, como se ha observado en algunos estudios [47].

1.4.3 Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería.

La gran variedad de estructuras que permiten este tipo de compuestos, proporcionan una sólida base para el diseño estructural de líquidos iónicos con unas excelentes propiedades tecnológicas, con una gran variedad de aplicaciones [48].

Las propiedades físico-químicas de ciertos LIs como su excelente estabilidad térmica y electroquímica, presión de vapor baja, buenas propiedades de solvatación (proceso de asociación de moléculas que conforman un disolvente), y excelente comportamiento con el medio ambiente, permiten su aplicación en diferentes campos entre los que podemos nombrar:

- **Compresión de gas.**
- **Biosensores.** Se ha demostrado, recientemente, que diversos LIs de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores [49] para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.
- **Baterías iónicas de litio.**
- **Combustible para reactores de uso espacial.** La naturaleza de los LIs está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que pueden ser usados como propulsores líquidos para cohetes [50].
- **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 LIs 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 las características térmicas y de corrosión de varios LIs que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares, debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.
- **Potenciales ingredientes farmacéuticos.**
- **Membranas líquidas soportadas [41].**
- **Minerología:** La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 permiten su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales [51].

- **Lubricantes:** Los LIs tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el apartado 1.4.3.1 se expondrán algunos aspectos más sobre este campo de aplicación.
- **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 LIs en este campo, encontrando buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato). En el apartado 1.4.3.2 se nombran algunas características adicionales de la aplicación de LIs como plastificantes.

1.4.3.1 Líquidos iónicos como lubricantes

Este campo de aplicación de los LIs, como lubricantes de alto rendimiento, se inició con estudios en los que se empleaban diferentes líquidos iónicos a base de imidazolio, y mostraban una reducción de la fricción excelente, y una alta capacidad de carga, para soportar diferentes pares de deslizamiento. Desde ese momento hasta el día de hoy, una gran cantidad de investigaciones se han llevado a cabo, con el fin de mejorar y encontrar nuevas aplicaciones en las que se pueda hacer uso de estos materiales como lubricantes.

Al igual que el resto de propiedades de los LIs, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena aquirio tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de estos compuestos. La estructura en redes tridimensionales que se producen en los LIs puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución, 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 [52]–[55], metal-cerámico [52], [56]–[58], y cerámico-cerámico [59], [60].

En general, los líquidos iónicos pueden ser usados como los aceites de lubricación, o como aditivos a estos productos.

El rango de aplicación de estos disolventes verdes a temperatura ambiente, como lubricantes, ha llegado al estudio de las interacciones entre los LI y polímeros, para evaluar las propiedades de fricción finales del producto.

Entre las principales ventajas del uso de los líquidos iónicos en tribología encontramos:

- La gran versatilidad de estructuras permiten su aplicación en diferentes sistemas tribológicos.

- La gran estabilidad térmica y química, permiten su uso en condiciones adversas.
- La baja presión de vapor de los LIs permite que puedan aplicarse en condiciones de vacío. Esto también es beneficioso, con respecto a la seguridad operativa (no hay emisiones contaminantes a la atmósfera, ni peligro de inflamabilidad).
- La conductividad eléctrica de los LIs, y la disminución de fricción que provoca su uso, entre dos superficies de contacto, permiten su aplicación en instalaciones eléctricas.
- La conductividad térmica elevada de los LIs, permite disipar una gran cantidad de calor durante el rozamiento entre superficies.

1.4.3.2 Líquidos iónicos como plastificantes

La demanda de la mejora de las propiedades de los plastificantes, hacen que se pueda emplear el uso de líquidos iónicos como estos aditivos y obtener unas excelentes propiedades en termoplásticos como el polimetilmetacrilato (PMMA) o PVC [61], [62], mientras que en otros materiales, como resinas Epoxy, tienen un efecto endurecedor [63], [64].

Los líquidos iónicos basados en sales de imidazolio actúan como excelentes plastificadores del polimetilmetacrilato, mejorando la estabilidad térmica del polímero y reduciendo su temperatura de transición vítrea a temperaturas cercanas a los 0°C. Además, estos aditivos verdes pueden ser sustituidos por otros productos y procesos químicos mucho más contaminantes.

La industria de plastificantes utiliza una serie de compuestos de bajo peso molecular para fabricar productos flexibles, que van desde pequeños cuadros de mando para el automóvil hasta juntas para juguetes e instrumentación para medicina.

El policloruro de vinilo (PVC) es el material más utilizado en la aplicación de plastificantes. También se utilizan como mejora en el procesamiento de plásticos fluorados, para el teñido de poli (tereftalato de etileno), y en cauchos y ésteres acrílicos, tales como el PMMA [65].

El mercado de los plastificantes está dominado por el ftalato de dioctilo (DOP), que representa más de la mitad de todos los plastificantes utilizados en los polímeros.

Aunque artículos recientes han debatido los aspectos sanitarios y ambientales de la utilización de DOP [66]–[68], en general se considera seguro, incluso en productos que entran en contacto con fluidos biológicos (tales como intravenosa). Además de las cuestiones relacionadas con la salud, otros factores que impulsan el desarrollo de nuevos

agentes plastificantes incluyen:

- La mejora de la estabilidad a alta y baja temperatura, por lo que los plásticos pueden ser utilizados con eficacia a altas y bajas temperaturas sin pérdida de flexibilidad.
- Disminuyen la foto-oxidación de polímeros en la presencia de luz ultravioleta.

Los plastificantes se utilizan para mejorar la flexibilidad, reducir el coste y mejorar la procesabilidad de los polímeros.

Para prolongar la vida útil de los materiales plastificados, el aditivo debe tener una volatilidad baja. El plastificante también debe proporcionar un control reproducible sobre las propiedades del material, mediante el ajuste de la estructura química y la cantidad de plastificante utilizado.

Una de las áreas en las que los plastificantes tradicionales no son adecuados es la estabilidad térmica. Por ejemplo, en aplicaciones espaciales, la temperatura puede variar ampliamente, dependiendo de si un objeto está enfrentando o protegido del sol.

Debido a que muchos líquidos iónicos a temperatura ambiente tienen un amplio rango de temperaturas en el que permanecen en estado líquido, los materiales plastificados podrían ser diseñados para aplicaciones que cubran una región de temperatura más amplia.

1.5 Transiciones en polímeros termoplásticos

1.5.1 Introducción

Las técnicas de análisis térmico representan una herramienta de gran interés para la identificación de materiales plásticos debido a su gran sensibilidad a la temperatura.

El análisis de estas técnicas tiene una gran utilidad a la hora de estimar las propiedades y las transiciones térmicas más relevantes de los polímeros, como son:

- Transición vítrea (T_g): temperatura a partir de la cual un material plástico deja de tener un comportamiento rígido y adquiere un comportamiento más elástico. Esta transición será función directa de la complejidad de la estructura que permita una mayor o menor movilidad de las cadenas moleculares del polímero. Obteniendo por tanto, mayores temperaturas de transición vítreas para estructuras más complejas o con menos disponibilidad de movimiento para las moléculas [69].
- Temperatura de fusión (T_m) y cristalización (T_c): temperatura a partir de la cual el material pasa de sólido a líquido (T_m) o de líquido a sólido (T_c). Ambas transiciones están muy vinculadas al estado de ordenación de las macromoléculas. Existiendo una alta cristalinidad cuando exista una ordenación alta de las moléculas y una baja cristalinidad, en caso contrario.
- Temperatura de degradación (T_d): representa el comienzo de las reacciones de oxidación y combustión de las cadenas poliméricas a altas temperaturas. Esta transición térmica está muy relacionada con la naturaleza combustible de la estructura polimérica y la naturaleza del comburente.

Estas transiciones van ligadas a la capacidad de movimiento de las cadenas más largas (principales) del polímero.

Existen otro tipo de transiciones que están relacionadas con el movimiento de rotación de cadenas laterales o sustituyentes respecto a la cadena principal. Así encontraremos la transición gamma (γ) y beta (β), que explicaremos en el apartado 1.5.2.

Todas las transiciones térmicas están estrechamente ligadas a la estructura del polímero, de tal manera que éstas son consecuencia de la estructura interna que afectará al comportamiento del material y diferenciará las propiedades de los diferentes polímeros.

1.5.2 Transiciones o relajaciones térmicas. El modelo del cigüeñal.

Las transiciones térmicas en los polímeros son descritas en términos de cambios de volumen libre o tiempos de relajación. Un modelo simple e interesante que explica las diferentes transiciones que podemos observar en técnicas como el DMA, es el modelo del cigüeñal [70].

El modelo del cigüeñal explica las moléculas poliméricas como un conjunto de segmentos móviles que tienen cierto grado de libertad de movimiento. Si el volumen libre entre los segmentos de la cadena aumenta, también se incrementará la capacidad de movimiento en las diferentes direcciones. El incremento de movilidad en las cadenas laterales o grupos secundarios respecto a la cadena principal, tiene como consecuencia la obtención de un menor módulo en la molécula. Esta movilidad de las cadenas secundarias ha sido estudiada por diferentes autores como Heijboer [71] que clasifica estas transiciones con el nombre de β y γ , según se produzca la rotación sobre la cadena principal polimérica.

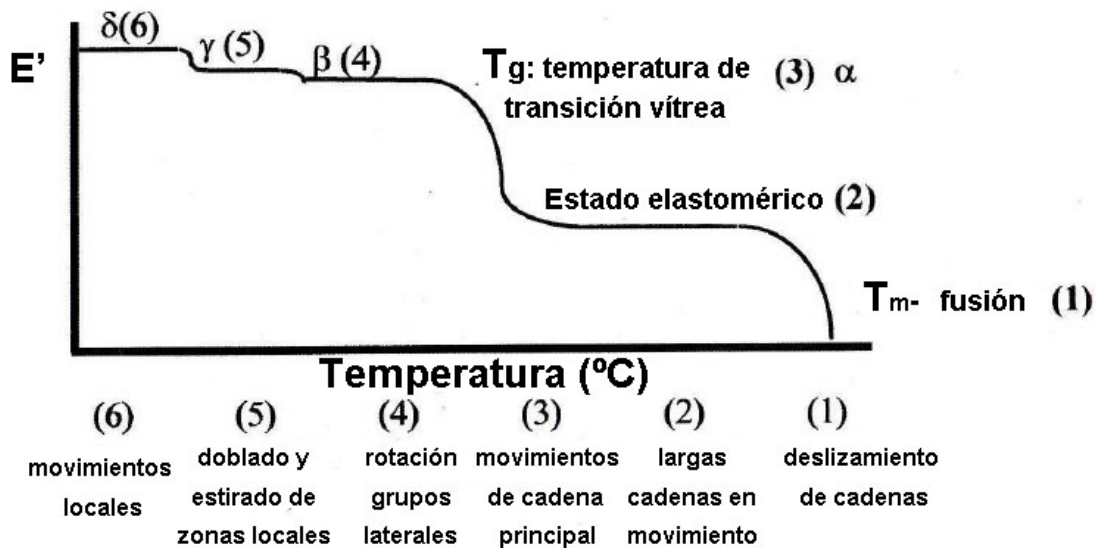


Figura 1.11. Transiciones térmicas en polímeros.

Si hacemos un barrido de temperatura desde temperaturas muy bajas (Figura 1.11), donde aún la molécula está herméticamente comprimida, encontraremos primero las transiciones que se producen en estado sólido. Al aplicar temperatura al material, el volumen libre entre las moléculas comienza a incrementarse, permitiendo los movimientos de las cadenas laterales. Así, encontramos la primera transición γ , la cual puede también involucrar

asociaciones que contienen agua. Conforme la temperatura y el volumen libre aumentan, agrupaciones de cuatro a ocho cadenas laterales completas tienen la posibilidad de rotar alrededor de la cadena principal, y el material comienza a desarrollar cierta tenacidad. Esta transición se denomina: transición β . Algunos autores como Bojer y Heijboer consideran que no se puede relacionar el movimiento de rotación de estas cadenas secundarias a un desarrollo en las propiedades mecánicas como la tenacidad, debido a que estas cadenas no dispersan la suficiente energía para que puedan tener una repercusión considerable en las propiedades del material. La regla de oro que toman en consideración consiste en relacionar la transición β con el movimiento de la cadena principal o con largas cadenas laterales que puedan absorber suficiente energía. Otros autores como Bershtein llaman a la transición beta, la "barrera de activación" de algunos fenómenos como: deformación, fluencia, sensibilidad del material, amortiguación acústica, cambios físicos del material como el envejecimiento, y la mejora en la difusión de los gases en los polímeros [72].

Si aumentamos la temperatura del material, encontramos la temperatura de transición vítrea (T_{α} o T_g), en la que gran parte de los segmentos de las cadenas principales comienzan a moverse de manera coordinada en la región amorfa.

Finalmente, tendrá lugar la fusión del material (T_m) en la que largas cadenas principales moleculares empiezan a deslizarse y el polímero comienza a fluir. Esta transición solamente se manifiesta en los polímeros que posean cierto grado de cristalinidad.

1.6 Tribología de polímeros

El término polímero describe principalmente a la gran variedad de materiales obtenidos mediante polimerización de compuestos orgánicos 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 [73]. 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.

1.6.1 Fricción de polímeros contra metales

1.6.1.1 Coeficiente de fricción

La fricción se puede definir como la resistencia al movimiento relativo entre dos cuerpos que están en contacto [74]. Para que uno de los cuerpos se mueva con respecto al otro se necesita una fuerza tangencial al movimiento. La relación entre esta fuerza F y la fuerza normal N se conoce como coeficiente de fricción y se representa por la letra f .

$$f = \frac{F}{N}$$

Podemos distinguir dos coeficientes de fricción, el estático, que representa la fricción que se opone al inicio del movimiento y el dinámico, que representa la relación entre la fuerza tangencial necesaria para mantener el movimiento relativo entre las superficies y la fuerza total normal aplicada entre las superficies una vez iniciado el movimiento.

1.6.1.2 Área real de contacto

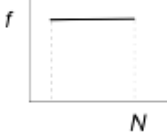


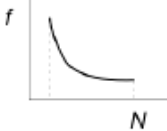
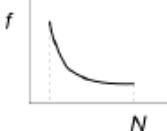
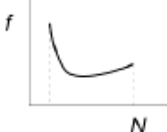
Cuando dos superficies se aproximan, sus asperezas superficiales de mayor altura entran en contacto. Al incrementarse la carga, nuevos pares de asperezas de menor altura entran en contacto en determinados puntos. La suma de las áreas de estos puntos de contacto se denomina área real de contacto (ARC). 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, el ARC disminuye con el incremento de la diferencia de temperatura entre dos cuerpos en contacto. Sin embargo, para materiales cuyo comportamiento mecánico depende de la temperatura, como es el caso de los polímeros, cuyo módulo de elasticidad disminuye con el incremento de la temperatura, la disminución del ARC se puede ver compensada por el incremento debido a la pérdida de resistencia mecánica.

1.6.1.3 Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción

La primera ley de la fricción establece que la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada.

Tabla 1.3. Efecto de la carga sobre 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	

Los resultados experimentales demuestran que esta ley es válida sólo para algunos polímeros bajo ciertas condiciones (Tabla 1.3). 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 aumentan 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.

1.6.1.4 Efecto de la velocidad

El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad, siempre que la temperatura de contacto apenas se modifique [75].

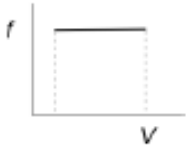
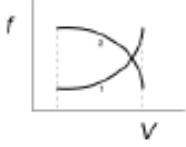
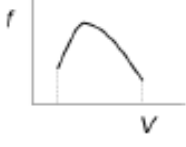
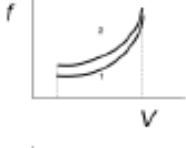
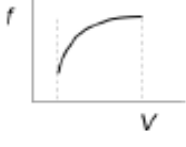


De los resultados experimentales que se muestran en la **Tabla 1.4**, se desprende que la fricción es independiente de la velocidad sólo en un rango limitado de velocidades (0,01–1,0 cm/s) para PTFE, PE, PMMA y PC. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtienen relaciones de velocidad frente a coeficiente de fricción muy complejas, que se asocian al comportamiento viscoelástico de los polímeros. Así, a velocidades bajas, la resistencia al flujo viscoso en la zona de contacto se incrementa con el aumento de velocidad.

Para velocidades altas, prevalece el contacto elástico, y como consecuencia, la fricción apenas varía o disminuye ligeramente con el aumento de velocidad. Por otra parte, la duración del contacto a alta velocidad es limitada en el tiempo, 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.

Tabla 1.4. Efecto de la velocidad de deslizamiento en el coeficiente de fricción.

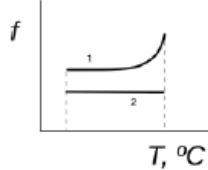
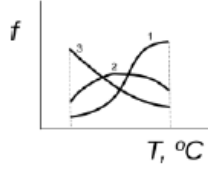
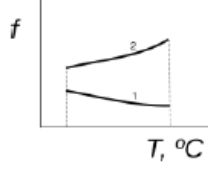
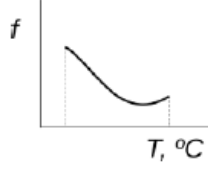
Materiales	Velocidad de deslizamiento	Variación del coeficiente de fricción (f) con la velocidad (v)
Acero–Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	0,01–1,0 cm/s	
Polímero–Polímero (1=Nylon, 2=PC)	4–183 cm/s	
Acero–Polímero (PET)	10 ⁻⁴ –10 cm/s	
Acero–Polímero (1=PTFE; 2=Nylon)	0,1–10 cm/s	
Acero–Polímero (PTFE)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

1.6.1.5 Efecto de la temperatura

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 1.5 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 1.5. Efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción.

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

1.6.2 Desgaste en polímeros

Cuando dos cuerpos deslizan rozando uno contra otro bajo la influencia de una fuerza, la superficie del cuerpo más blando pierde su cohesión mecánica y se desprenden restos a partir de la zona de contacto, apareciendo un daño por desgaste o rayado. La utilización práctica de los polímeros exige minimizar la pérdida de material por desgaste hasta hacerla prácticamente cero, lo cual es muy difícil hablando de polímeros, puesto que son muy sensibles al rayado y al desgaste que exhiben en varios modos de deformación, de los cuales

los más comunes son el desgaste por abrasión, el desgaste por adhesión y el desgaste por fatiga.

Briscoe [76] resumió el complejo problema de la clasificación del desgaste de los polímeros en el esquema de la **Figura 1.12**, según la escala, la fenomenología del proceso de desgaste o la respuesta del material.

Un factor importante en el buen comportamiento frente al desgaste de muchos polímeros, es la formación de una película de transferencia (tribocapa) que resulta beneficiosa en el par polímero–metal y polímero–cerámico. 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.

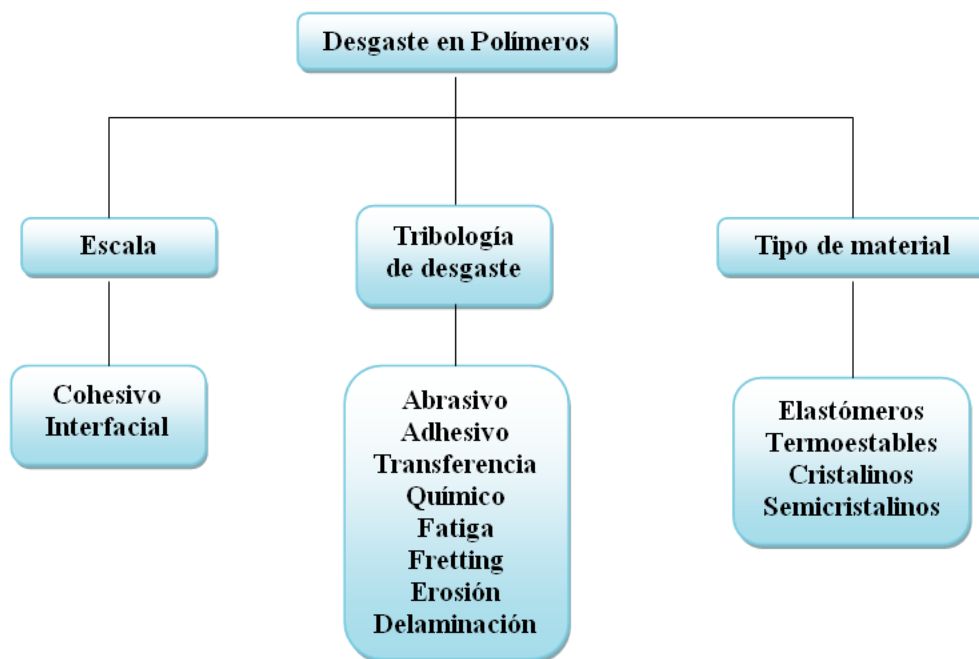


Figura 1.12. Clasificación del desgaste en polímeros.

Para incrementar este comportamiento y proporcionar un grado de mejora frente al desgaste, se suelen añadir aditivos (PTFE, disulfuro de molibdeno, grafito, etc.) al polímero base.

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 o aditivos, pueden estar en concentración distinta del resto del polímero. En general, si esta película desaparece, hay una transición en el comportamiento frente al desgaste. En ciertas aplicaciones sensibles a pequeños grados de desgaste, los efectos asociados con estas películas pueden tener una gran influencia, por ejemplo, en el período de desgaste inestable o “break-in” aumentando el efecto sobre el desgaste. La vida de la película puede representar un gran porcentaje de la vida total.

Los mecanismos de desgaste más comunes en polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga.

En el mecanismo por adhesión se forma una película que se transfiere del material más blando (polímero) al más duro (metal). En el desgaste abrasivo se produce un efecto de corte o arado en la superficie del polímero por parte de las asperezas o partículas duras. Por último, 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.

1.6.3 Resistencia al rayado

Uno de los tipos de daño superficial al que son más susceptibles los polímeros es el rayado y el desgaste abrasivo. La bibliografía sobre rayado (scratching) indica que sólo muy recientemente se ha utilizado esta técnica de ensayo para evaluar dureza, deformación superficial y desgaste de polímeros [77]–[80]. En los ensayos de rayado, un indentador duro aplica una carga y se desplaza sobre el material generando una huella.

En el esquema de la Figura 1.13 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (Figura 1.13a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la Figura 1.13b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la Figura 1.13c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (Figura 1.13d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

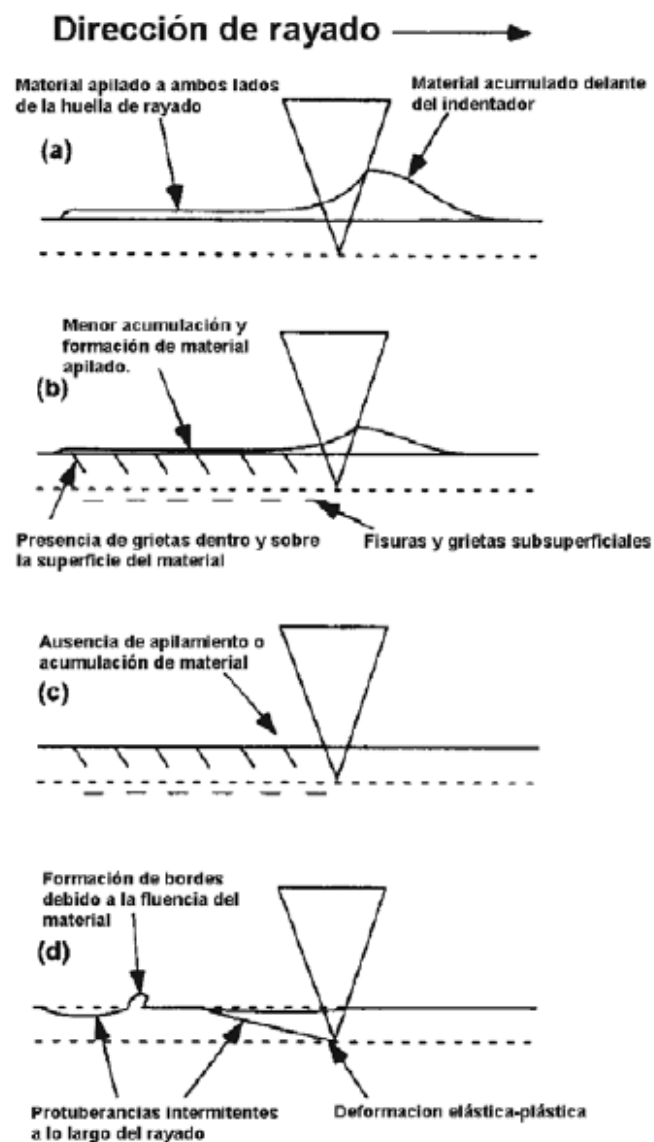


Figura 1.13. Esquema del rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador.

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

- Carga normal aplicada
- Profundidad de penetración.
- Velocidad de deslizamiento.
- Lubricación en la interfase.

2 Objetivos

Los objetivos que nos hemos planteado en el presente proyecto son los siguientes:

1. Obtener y caracterizar nuevos films de polimetilmetacrilato con dispersiones de líquido iónico.
2. Analizar las propiedades térmicas de los diferentes materiales y estudiar la influencia del líquido iónico en la matriz polimérica.
3. Estudiar el comportamiento viscoelástico ante diferentes modalidades de ensayo del PMMA puro y aditivado con líquido iónico.
4. Determinar la resistencia al desgaste abrasivo de ambos materiales y establecer diferencias.
5. Estudiar los mecanismos de desgaste que tienen lugar mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microperfilometría óptica, para concluir con la mejora o no del comportamiento del polímero puro con la adición del líquido iónico.

3 Materiales y Métodos

A continuación, se describe el material y los distintos equipos, técnicas de caracterización y ensayos de rayado, con los que se ha realizado el estudio de la influencia del líquido iónico en la determinación de las propiedades del material.

3.1 Materiales utilizados

3.1.1 Polimetilmetacrilato (PMMA)

En este apartado se presentan algunos aspectos generales relacionados con el polímero empleado en este proyecto de investigación, realizando una breve descripción de sus propiedades físicas, procesamiento y aplicaciones. Asimismo, se indica tanto el suministrador como el nombre comercial del producto: Plexiglas®8N fabricado por Degussa.

Tabla 3.1. Especificaciones del PMMA, Plexiglas® 8N.

	Propiedad	Valor (unidad)	Método
Propiedades Mecánicas	Resistencia a la tracción (1mm/min)	3300 MPa	ISO 527
	Tensión de rotura, (5mm/min)	77 MPa	ISO 527
	Deformación de rotura (5mm/min)	5,5 %	ISO 527
Propiedades térmicas	Temperatura de transición vítrea	117 °C	ISO 306
	HDT @ 0,45 MPa	103 °C	ISO 75
	HDT @ 1,8 MPa	98 °C	ISO 75
	Coefficiente de expansión térmica, 0-50 °C	$8 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	ISO 11359
Otras propiedades	Densidad	1,19g/cm ³	ISO 1183

Algunas características de los compuestos por moldeo con este material son:

- Al índice de transmisión de luz.
- Excelentes propiedades ópticas
- Buena fluidez.
- Alta dureza mecánica, dureza y resistencia a la abrasión.
- Gran resistencia a condiciones meteorológicas adversas.

Otras propiedades relevantes de este material, se presentan en la Tabla 3.1.

3.1.2 Líquido iónico

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (OMIMBF₄), es una sal que contiene un catión de tipo imidazolio y un anión tetrafluoroborato. Su estructura se muestra en la Figura 3.1.

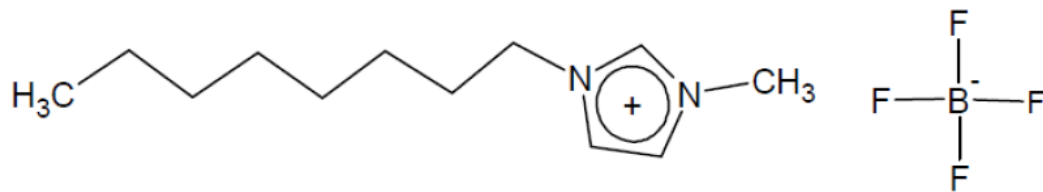


Figura 3.1. Estructura química del líquido iónico OMIMBF₄.

El líquido iónico presenta las siguientes 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.

3.2 Equipos empleados

En el proceso experimental desarrollado se han utilizado diferentes equipos, que podemos clasificar según su empleo en:

1. Técnicas de caracterización.
2. Técnicas de ensayo.

3.2.1 Equipos empleados en técnicas de caracterización

En este apartado se describen los distintos equipos utilizados para la caracterización fisicoquímica y estructural de los diferentes materiales estudiados.

3.2.1.1 Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas del polimetilmetacrilato puro como modificado, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo, (Figura 3.2).



Figura 3.2. Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822e, con detalle del horno.

Las características principales del equipo son:

- Intervalo de temperatura: $-150-700\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Reproducibilidad térmica: $< 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Velocidad de calentamiento: de 0 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en incrementos de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Tiempo de respuesta: $< 2,3\text{ s}$.
- Resolución: $0,04\text{ }\mu\text{W}$.
- Temperatura modulada.
- Software STARe versión 8.10.
- Controlador automático de gases de purga.

3.2.1.2 Termobalanza

El análisis termogravimétrico tanto del PMMA puro como del PMMA aditivado con líquido iónico, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 3.3).



Figura 3.3. Termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT

Las características técnicas son las siguientes:

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

3.2.1.3 Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se utilizó un analizador dinámico–mecánico DMA Q800 de TA Instruments (Figura 3.4), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros estudiados. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas. Dispone de un diseño de motor y transductor combinados, que incorpora un motor de accionamiento lineal sin contacto para controlar el esfuerzo y medir la deformación con un lector óptico de alta sensibilidad.

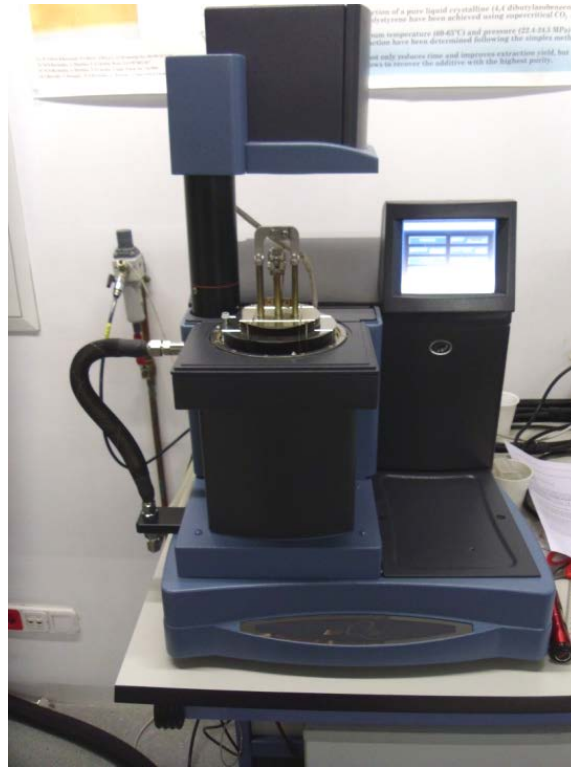


Figura 3.4. Analizador dinámico–mecánico DMA Q800 de TA Instruments.

Las características del equipo son las siguientes:

- Rango de fuerza: desde 10^{-4} N hasta 18 N.
- Resolución de fuerza: 10^{-5} N.
- Resolución de deformación: 1 nm.
- Rango de módulo: 10^3 a $3 \cdot 10^{12}$ Pa.
- Precisión de módulo: 1%.
- Rango de frecuencia: 0,01 a 200 Hz.
- Rango de temperatura: -150 a 600 °C.
- Ritmo de calentamiento/enfriamiento: 0,01 a 20 °C/min.
- Estabilidad isotérmica: $\pm 0,1$ °C.

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un accesorio, el dispositivo de enfriamiento con gas (GCA), que posibilita el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas (-150 °C hasta los 600 °C). El GCA utiliza gas frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.

3.2.1.4 Perfilómetro Talysurf CLI 500

Para medir con precisión la morfología de las huellas de desgaste se ha utilizado un perfilómetro Talysurf CLI 500, fabricado por Taylor-Hobson (Figura 3.5). El cabezal

medidor consiste en un medidor de aberración cromática de la luz (CLA). Las características técnicas del equipo son las siguientes:

- Capacidad máxima de medida X-Y-Z: 50 x 50 x 50 mm.
- Resolución espacial X-Y: 0,5 μm .
- Peso máximo: 10 kg.
- Velocidad de medida: 30, 15, 10, 5, 1, 0,5 mm/s.
- Velocidad de posicionamiento máxima: 30 mm/s.
- Rango de medida Z: 1 mm.
- Precisión de medida vertical: 30 nm.
- Precisión de medida lateral: 2 μm .



Figura 3.5. Perfilómetro Talysurf CLI 500.

A través del software asociado Talymap, podemos realizar operaciones sobre la imagen generada por el perfilómetro, como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

3.2.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N, Figura 3.6, permitió la observación de las huellas de rayado y partículas de desgaste.



Figura 3.6. Microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N.

El equipo lleva acoplado un microanalizador por dispersión de energía de rayos X de la compañía Bruker modelo X-Flash 5010 con las siguientes especificaciones:

- Resolución: 123 eV en el pico K_{α} del Mn a 100.000 cps.
- Área activa: 10 mm².
- Refrigeración Peltier.
- Aplicación informática Quantax 200.

3.2.2 Equipos empleados para la preparación de muestras

3.2.2.1 Molino ultracentrífugo

La molienda de la granza para facilitar la posterior mezcla de ésta con los nanotubos de carbono y/o con los líquidos iónicos utilizados para la obtención de los nuevos materiales, se ha realizado en un molino ultracentrífugo Retsch (Haan, Alemania), modelo ZM 200 como el que se muestra en la Figura 3.7.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultra-rápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos.



Figura 3.7. Molino ultracentrífugo Retsch ZM 200 con detalle de las cuchillas.

Tabla 3.2. Especificaciones técnicas del molino RETSCH ZM 200.

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 μ m
Velocidad del motor (50 Hz)	6.000–18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9–92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente a gran velocidad chocando con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa. La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto

tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican.

El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la Tabla 3.2 se resumen las principales características del equipo.

3.2.2.2 Extrusora de doble husillo

Para la dispersión de líquido iónico en la matriz del polimetilmetacrilato se ha utilizado una extrusora marca Leistritz (Remscheid, Alemania), modelo ZSE 18HP (Figura 3.8).



Figura 3.8. Extrusora Leistritz ZSE 18HP.

Las características de la máquina ZSE 18HP son las mostradas en la Tabla 3.3.

Este modelo de extrusora se caracteriza por tener dos husillos corrotantes.

Para seleccionar un extrusor de doble husillo, se hace un balance entre una conjugación perfecta con claros muy pequeños entre husillos, acción de bombeo positiva, mínima acción de mezclado y alto esfuerzo de corte. Si se elige una conjugación menor, se obtienen claros mayores, menor acción de bombeo positiva, mayor acción de mezclado y menor esfuerzo de corte.

Los husillos son modulares y totalmente configurables, permitiendo variar a voluntad las zonas donde queremos que haya mezcla, cizallamiento o transporte. Se han usado seis tipos de elementos husillo, cuyas funciones básicas son el transporte y plastificación del material y cuatro tipos de discos de amasado cuyas funciones principales son el amasado por cizalla y la mezcla. Los elementos tienen a su vez un ángulo característico que favorece el transporte o el tiempo de residencia del polímero en el interior de la camisa de la extrusora.

Tabla 3.3. Características de la extrusora Leistritz ZSE 18 HP.

Distancia entre ejes de los husillos	15 mm
Diámetro del husillo	17,8 mm
Diámetro del bloque/disco de amasado	17,6 mm
Diámetro del cilindro	18 mm
Longitud del husillo	40 D
Par del husillo	2 x 35,5 Nm
Modo de accionamiento	motor de c.c. en derivación
Potencia de accionamiento	4,7 kW
Número de revoluciones máximas del motor	3000 rpm
Número de revoluciones máximas del husillo	600 rpm
Número de zonas de calefacción	8
Potencia calorífica	7,5 kW
Número de zonas de refrigeración	7
Presión máxima de la masa fundida	150 bar

La extrusora Leistritz ZSE18HP consta de dos zonas de alimentación, conectadas a sendos alimentadores gravimétricos, de las cuales se ha utilizado la zona de alimentación principal, en el principio del husillo.

**Figura 3.9. Bañera de enfriamiento.**

Unido a la extrusora propiamente dicha, se dispone una bañera de enfriamiento (Figura 3.9) y una unidad peletizadora (Figura 3.10). La función de este equipamiento es bajar la temperatura del macarrón de polímero fundido provocando su solidificación y cortarlo para obtener una granza con la granulometría necesaria para alimentar el equipo de conformado del film.

En la bañera de enfriamiento se recircula permanentemente agua a temperatura ambiente para evitar un aumento de la temperatura en la bañera, a medida que el macarrón disipa calor en el agua.

La peletizadora consta de un rodillo de arrastre y unas cuchillas de velocidad ajustable mediante variador de velocidad electrónico para adecuar la velocidad de corte de la granza y obtener un tamaño entre 1 y 2 mm de largo.



Figura 3.10. Peletizadora.

3.2.2.3 Extrusora de film

Se ha utilizado una línea de extrusión de film plano (cast-film), (Figura 3.11) a escala de laboratorio. Dicha línea consta de una extrusora Dr. Collin con las siguientes características:



Figura 3.11. Extrusora empleada en el conformado de film.

- Diámetro de husillo: 20 mm,
- Relación longitud-diámetro $L/D = 25$
- Se encuentra acoplada a una boquilla(o dado) plano con una rendija de 120 mm de ancho con un espesor regulable de 0,2 a 2 mm.
- El espacio entre la boquilla (
- Figura 3.12) y la calandra (Figura 3.13) puede ser variado.
- Los rodillos de enfriamiento tienen un ancho de 300 mm y un diámetro de 100 mm.

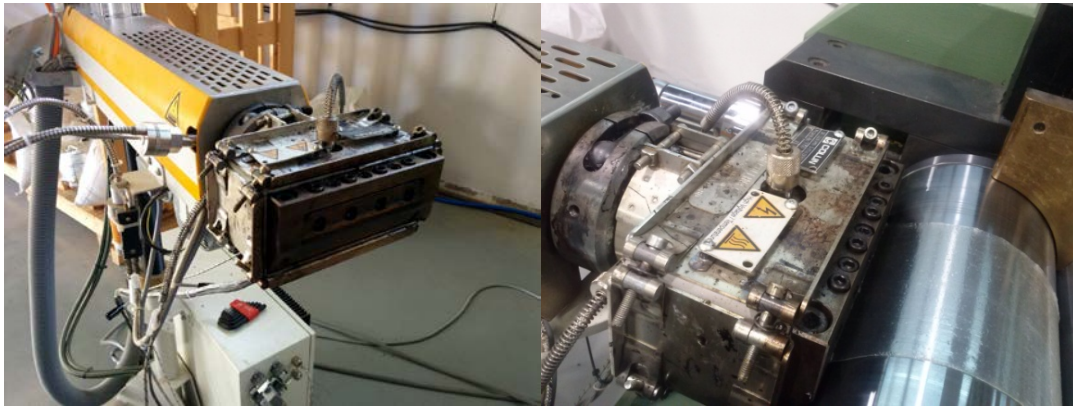


Figura 3.12. Boquilla de Cast film



Figura 3.13. Rodillos de enfriamiento (Calandra).

Un cilindro de bobinado (

Figura 3.14) al final del proceso se encarga de recoger el film en una bobina.



Figura 3.14. Cilindro de bobinado.

3.2.3 Equipos empleados en ensayos tribológicos

Los ensayos de rayado sobre los diferentes nanocomposites se realizaron en el equipo de rayado MTR 3/50-50/Ni de Microtest S.A. (Madrid, España).

El equipo rayador Microtest MTR está diseñado para la caracterización de las propiedades adhesivas de capas gruesas y la resistencia al rayado de los materiales.



Figura 3.15. Detalle del indentador del equipo de rayado Microtest.

Es capaz de cuantificar parámetros tales como la fuerza de fricción y la profundidad de penetración. La técnica de ensayo implica la generación de un surco controlado sobre la

superficie del material utilizando un indentador de diamante tipo Rockwell-C. El indentador (Figura 3.15) se desplaza sobre la superficie del material aplicando una carga constante o progresiva.

El rango de cargas que puede aplicar el equipo varía entre 0,4 y 50 N. Mediante el software “Scratch test” se pueden controlar todas las funciones del equipo, diseñando y automatizando el método de ensayo.

3.3 Procedimiento experimental

El proceso experimental que se ha seguido puede resumirse en el siguiente esquema (Figura 3.16):

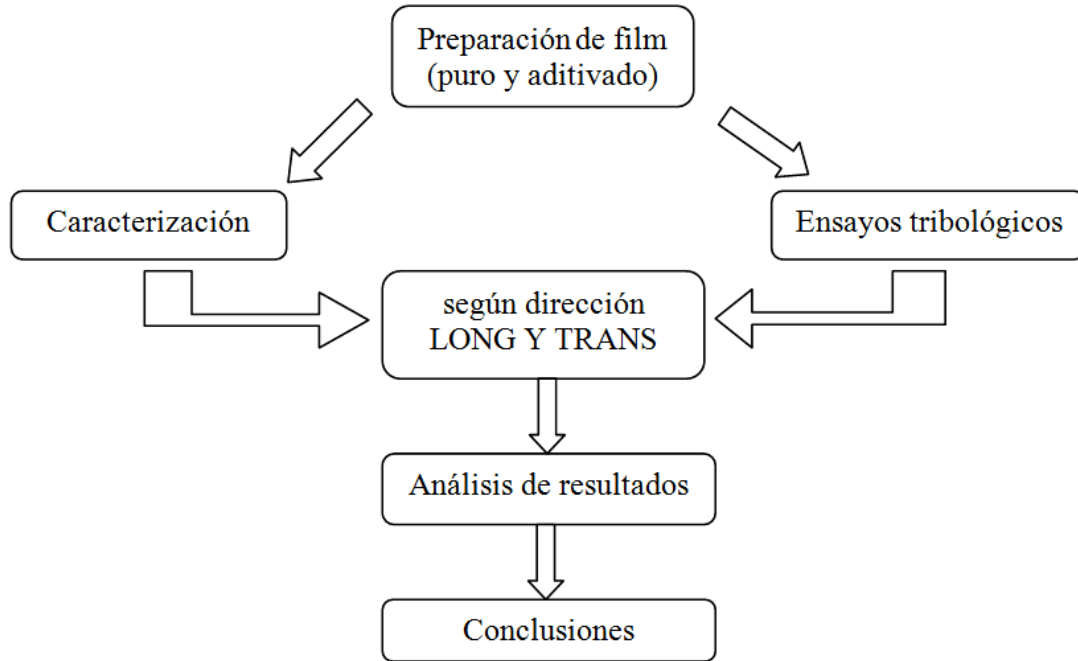


Figura 3.16. Esquema seguido en el procedimiento experimental.

3.3.1 Obtención de los films estudiados

Para la preparación del film empleado en nuestro proyecto se han utilizado los equipos descritos en el apartado 3.2.2.

Tabla 3.4. Condiciones de extrusión del PMMA y líquido iónico.

Velocidad del husillo (rpm)		Par de trabajo (%)				Producción (kg/h)		
200		55–60				2		
P fundido (bar)	T fundido (°C)	T Z1 (°C)	T Z2 (°C)	T Z3 (°C)	T Z4 (°C)	T Z5 (°C)	T Z6 (°C)	T Z7 (°C)
10–12	225	230	229	230	231	230	230	230

En primer lugar, se procedió a la molienda del PMMA suministrado en granza a partir del molino centrífugo (apartado 3.2.2.1). Posteriormente, se mezcló manualmente el PMMA en polvo con el LI al 1% en peso.

A partir de esta mezcla, se procedió a la homogenización y dispersión en la extrusora de doble husillo corrotante LEISTRITZ (apartado 3.2.2.2) para la obtención de granza con la mezcla del PMMA-líquido iónico.

Las condiciones del proceso están reflejadas en la Tabla 3.4.

Una vez obtenida la granza del PMMA con o sin aditivo, se procedió a conformar el film mediante el equipo descrito en el apartado 3.2.2.3.

.En la línea del conformado del film, podemos controlar parámetros como el perfil de temperaturas de extrusión, velocidad de rotación del husillo, espacio entre el dado y la calandra y velocidad de tiro.

En la Tabla 3.5 se muestra el perfil de temperaturas utilizado para la plastificación y extrusión del material.

Tabla 3.5. Perfil de temperaturas utilizado en la plastificación y extrusión del film.

Zona	1#	2#	3#	4#	Dado
T(°C)	240	245	250	255	260

Las dimensiones de los films obtenidos son:

- PMMA: 93 mm x 0,156 mm.
- PMMA+LI : 91,5 mm x 0,138 mm.

En nuestro trabajo las dimensiones de la boquilla son de 120 mm de ancho por 0,4 mm de espesor y la distancia entre la boquilla y el rodillo de enfriamiento es de 3 mm.

El Draw-Down Ratio (DDR) para cada uno de los materiales es:

- PMMA: 2,8:1
- PMMA+LI: 3,2:1

Esta relación muestra la diferencia de anchura del film antes y después de su estirado en la extrusora.

3.3.2 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica y estructural de los polímeros empleados.

3.3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fundamento

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico ampliamente utilizada para la caracterización de materiales plásticos y poliméricos. 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 hacia o desde la muestra por unidad de tiempo y se mide en milivatios (mW). Integrando esta magnitud 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.

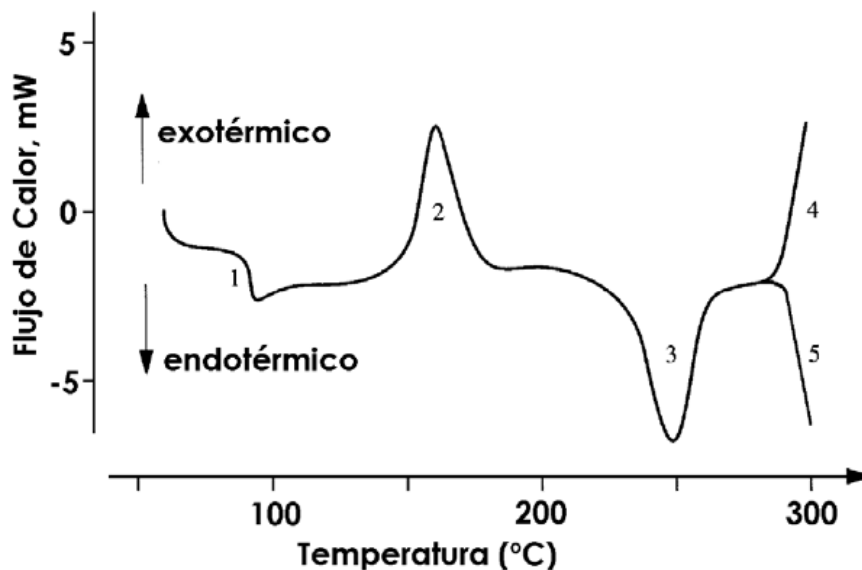


Figura 3.17. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.

La técnica de DSC 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 3.17). El registro de los procesos de fusión y cristalización en los termogramas, fenómenos típicos de los polímeros cristalinos, suministra información acerca del comportamiento con la temperatura a través de la temperatura de los picos de fusión, así como de la cristalinidad del polímero (medida mediante el 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. Si con el aumento de temperatura no se llega a recobrar la línea de base en el termograma, nos encontramos con el inicio de la descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la temperatura de transición vítrea (T_g) es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Para el cálculo de la capacidad calorífica específica, ΔC_p , se ha tenido en cuenta la tangente en el punto de inflexión de la curva y su intersección con las tangentes extrapoladas de las líneas bases por encima y por debajo de la T_g . Esta ΔC_p se calcula a partir de la diferencia de altura entre los puntos de intersección:

$$\Delta C_p = \frac{\Phi_{\text{sup}} \cdot \Phi_{\text{inf}}}{m \beta}$$

ΔC_p = Capacidad calorífica específica

Φ_{sup} = Flujo de calor en el punto de intersección superior

Φ_{inf} = Flujo de calor en el punto de intersección inferior

m = masa de la muestra

β = velocidad de calentamiento

Uno de los factores más importantes para lograr una óptima medida, es la correcta preparación de la muestra en el crisol, teniendo en cuenta los factores más influyentes que podrían falsear resultados. Entre ellos, destacan:

- Un buen contacto térmico entre la muestra y el crisol, de modo que los cambios térmicos puedan medirse correctamente (véase Figura 3.18).
- Prevenir la contaminación de las superficies del crisol y la muestra.
- Influencia de la atmósfera alrededor de la muestra.

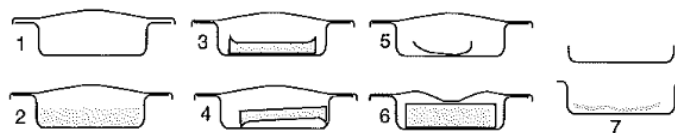


Figura 3.18. Distintas disposiciones de las muestras en el crisol. (2) Posición correcta. (3) a (7) Posiciones incorrectas

Método de ensayo

Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo DSC-822e (apartado 3.2.1.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos.

El método empleado ha sido el descrito en la norma ISO 11357-2 [81] que consiste en un calentamiento inicial hasta una temperatura inferior a la de degradación del polímero y posterior enfriamiento a 0°C para eliminar la posible historia térmica del material.

A continuación se ejecuta un segundo calentamiento de 50 a 150°C, a partir del cual se obtendrán los parámetros de T_g y ΔC_p . Las velocidades de calentamiento y enfriamiento han sido de 10°C/min. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 2,8 mg en atmósfera inerte (N₂ de alta pureza) (50 ml/min).

El calibrado del equipo se realizó con indio ($T_f = 429,75$ K, $\Delta H_f = 3267$ KJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

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

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

La representación gráfica del valor medido se representa en la Figura 3.19.

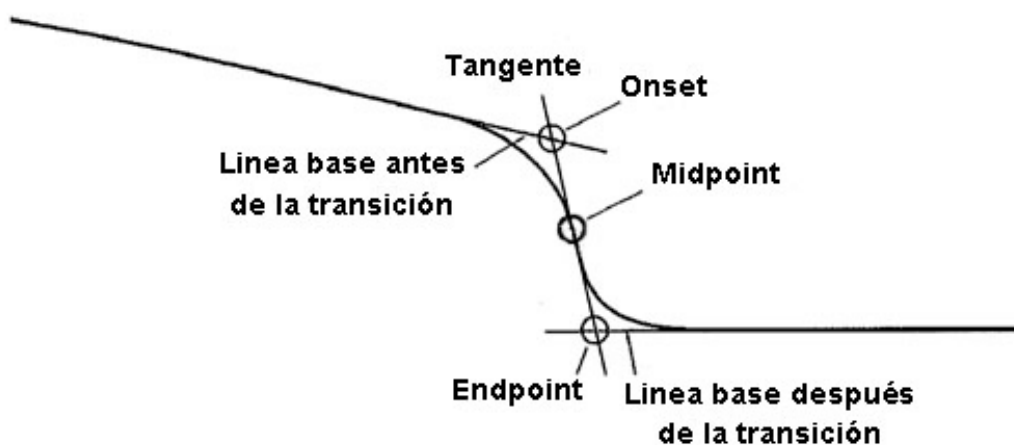


Figura 3.19. Cálculo de la transición vítrea.

3.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento

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

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

En el análisis termogravimétrico (TGA), la masa de la muestra se registra mientras está siendo sometida a un proceso de calentamiento. Las mediciones se pueden llevar a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno). La masa se mide de manera continua con una balanza electrónica de precisión.

La termogravimetría es un método excelente para realizar análisis cuantitativos de composiciones en polímeros, por ejemplo, es posible determinar con gran exactitud compuestos volátiles (humedad, disolventes), negro de carbono, fibras, cenizas o cualquier otro relleno.

Método de ensayo

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (apartado 3.2.1.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20°C/min, con muestras de unos 2,8 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800°C.

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

La obtención de estas temperaturas se realizó de la misma manera que en el caso del cálculo de la temperatura de transición vítrea, como se muestra en la Figura 3.19.

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

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Δm = porcentaje de pérdida de masa

m_i = masa inicial

m_f = masa final

3.3.2.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Fundamento

En el análisis dinámico-mecánico se han evaluado dos modos de deformación, según el tipo de ensayo empleado:

- Ensayo oscilatorio con amplitud de deformación constante
- Tensión constante. Temperatura de distorsión térmica (HDT).

Ensayo oscilatorio con amplitud de deformación constante

En el análisis dinámico-mecánico, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal mientras se varía la temperatura según un programa preestablecido. La deformación resultante (ϵ) también es sinusoidal y de la misma frecuencia, pero con una demora en la fase, que se expresa como ángulo de fase, δ (Figura 3.20).

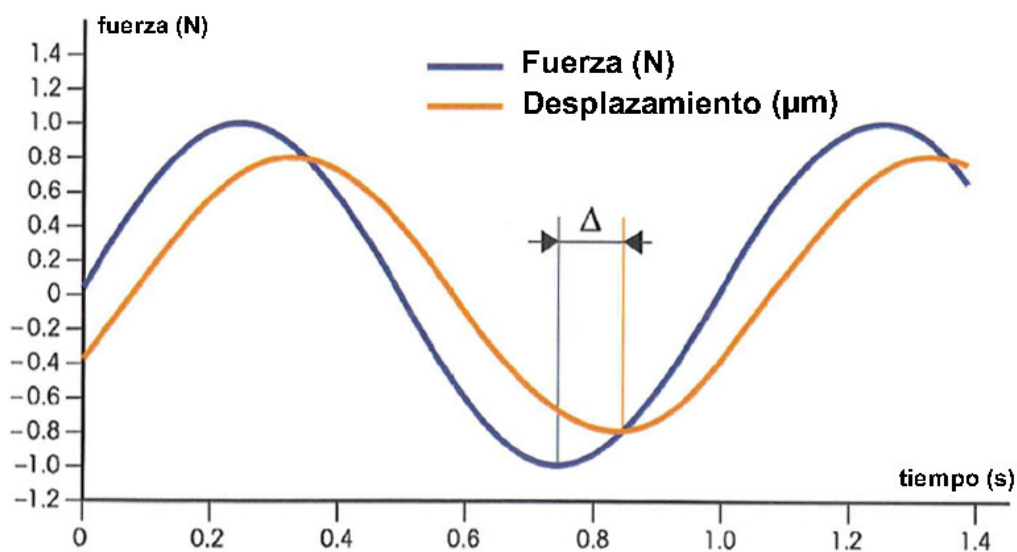


Figura 3.20. Desfase entre la fuerza (N) y el desplazamiento (µm) que sufre el material al aplicar una fuerza sinusoidal variando la temperatura.

En los materiales poliméricos la respuesta a la deformación ante un esfuerzo aplicado es intermedia entre la de un sólido elástico ($\delta=0$) y la de un fluido viscoso ($\delta = \pi/2$). A este comportamiento se le denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura.

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga a tracción, mostrada en la Figura 3.21. En este modo de deformación, la muestra se sujeta con un empotramiento fijo y otro móvil que se mueve con una frecuencia definida, aplicando a la probeta una deformación.

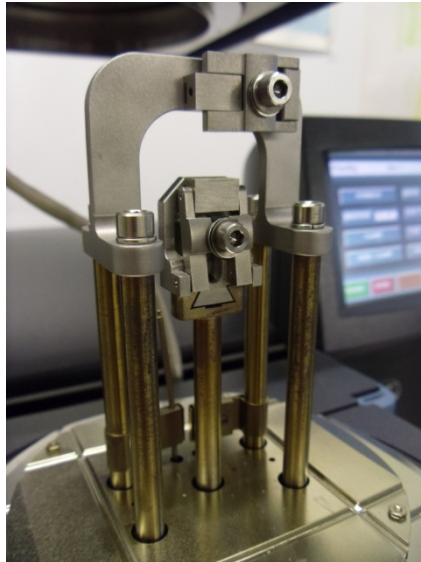


Figura 3.21. Mordaza para ensayo de tracción de film en DMA.

Los diferentes modos de deformación que se pueden aplicar con esta técnica se explican en el apartado 3.3.2.3. Otros modos de deformación utilizados en esta técnica son: viga empotrada en los extremos, flexión en tres puntos, etc. (Figura 3.22).

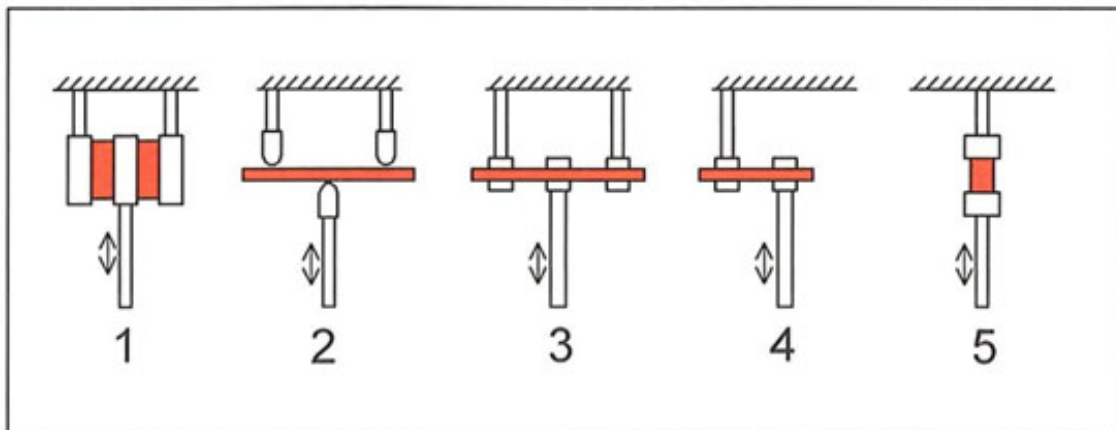


Figura 3.22. (1) Deslizamiento. (2) Flexión en 3 puntos. (3) Viga empotrada en los extremos. (4) Viga empotrada en un extremo. (5) Viga a tracción.

Mediante DMA se mide el módulo del material, que es la relación entre el esfuerzo y la deformación, en función de la temperatura hasta temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de fusión o reblandecimiento.

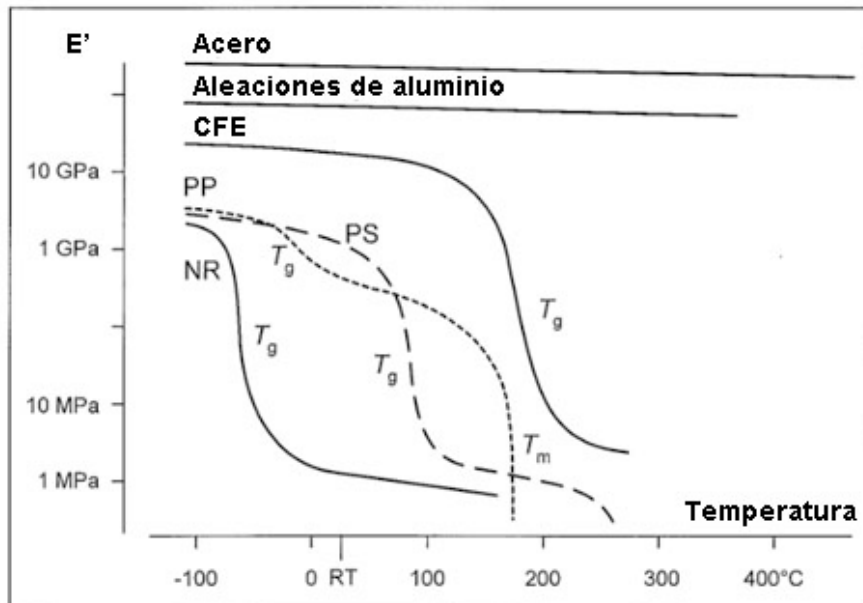


Figura 3.23. Módulo de almacenamiento de diferentes materiales en función de la temperatura. T_g (temperatura de transición vítrea) y T_m (temperatura de fusión).

Para un material viscoelástico, el módulo es una magnitud compleja: $E^* = E' + i E''$ donde la componente real E' es el denominado módulo de almacenamiento (o componente en fase), que es una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable. En la Figura 3.23, podemos observar como varía el módulo de almacenamiento en función del material empleado.

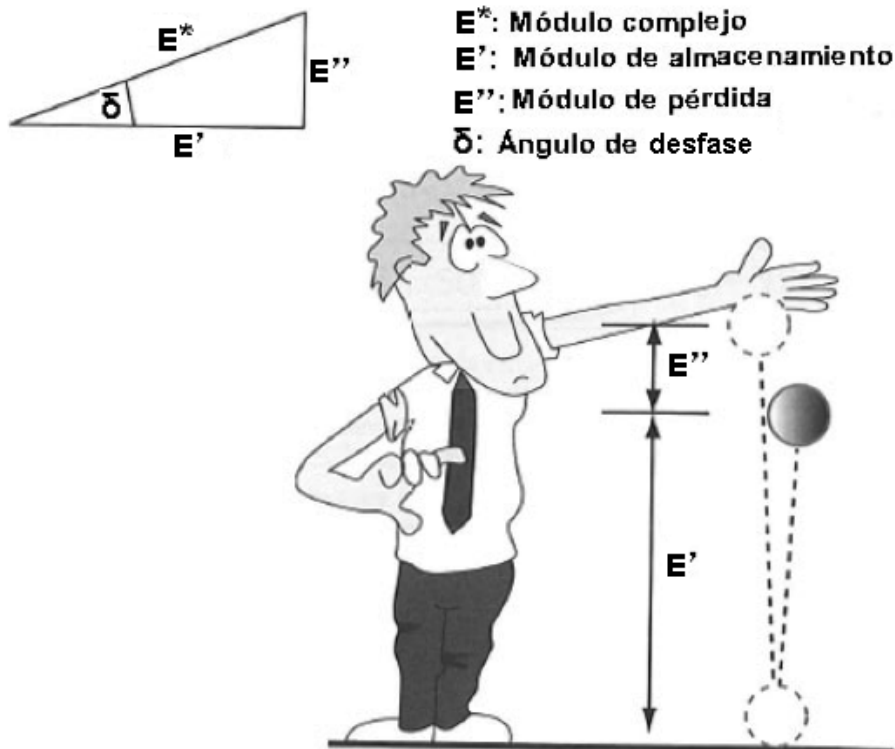


Figura 3.24. Representación de los módulos E' , E'' y del ángulo δ .

La parte imaginaria E'' es el llamado módulo de pérdida (o componente fuera de fase), que se relaciona con la energía mecánica que, en forma de calor, el material disipa irreversiblemente por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación. La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g). En la Figura 3.24, se representa un esquema explicativo de la relación entre el módulo de almacenamiento y módulo de pérdida, en función del ángulo δ .

Además de la temperatura de transición vítrea, el DMA suministra información cuantitativa de la variación que experimenta el módulo durante las transiciones termodinámicas o relajaciones del material, pudiéndose detectar la transición α , asociada a segmentos de la cadena principal, y otras transiciones (β , γ , etc.), correspondientes a movimientos moleculares locales (Figura 3.25).

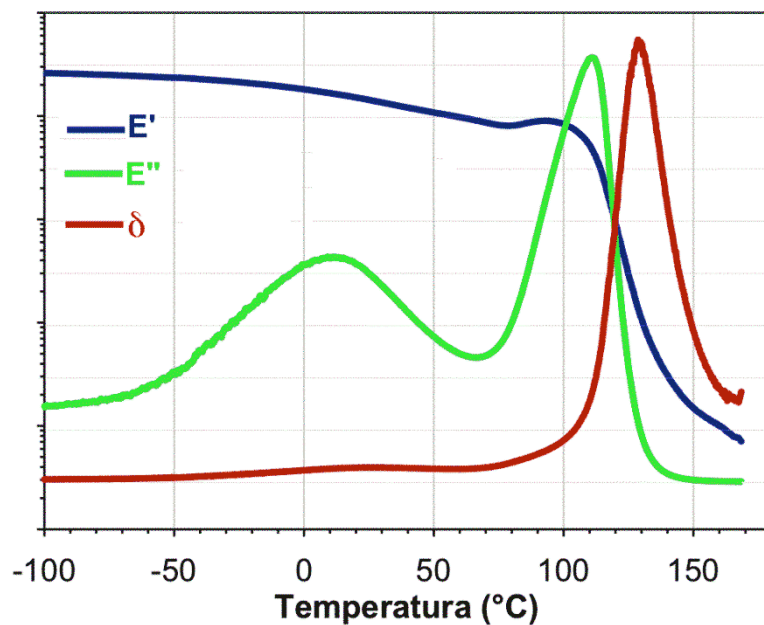


Figura 3.25. Transiciones localizadas con los módulos de almacenamiento, módulo de pérdida y tan delta, a partir de los ensayos con la técnica de DMA.

Los valores de temperatura a los que aparecen estas transiciones usualmente difieren de los determinados con calorimetría de barrido diferencial (DSC), debido a la naturaleza de la respuesta viscoelástica de la muestra frente al modo de sollicitación y a las distintas constantes de tiempo de cada sistema particular (muestra-celda) para seguir el programa de calentamiento impuesto.

Mediante esta técnica, se puede evaluar la temperatura de transición vítrea de tres maneras distintas:

- A través del “onset” de la curva de módulo de almacenamiento.
- Mediante el pico máximo del módulo de pérdida.
- A partir del máximo de la curva del factor de pérdida.

Las tres maneras, representadas en la Figura 3.26 proporcionan valores de T_g que pueden llegar a ser significativamente distintos entre sí. El pico máximo del factor de pérdida proporciona el valor máximo de T_g , mientras que el onset (punto de intersección entre la tangente a la curva antes de su descenso y la tangente a la curva en el punto de inflexión) de la curva del módulo de almacenamiento (E') nos da el menor de los tres valores.

La norma ASTM D 4065-2001 recomienda la evaluación de la temperatura de transición vítrea basada en el pico máximo del módulo de pérdida (E'') [82].

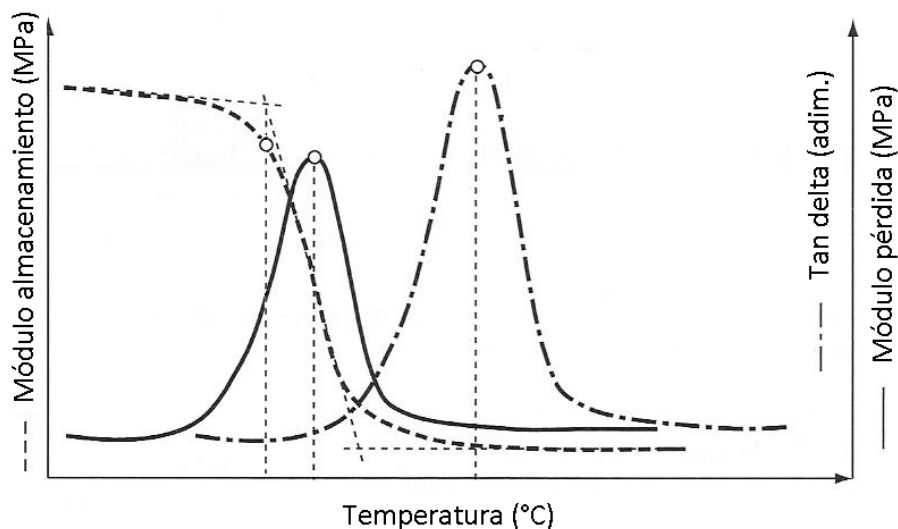


Figura 3.26. Modos de cálculo de T_g a través del ensayo de DMA.

Tensión constante. Temperatura de distorsión térmica (HDT).

La temperatura de distorsión térmica define la máxima temperatura de operación en la que el material puede ser usado como rígido. De otro modo, la HDT es la máxima temperatura a la que un material puede soportar una determinada carga, durante un espacio de tiempo determinado [83].

En este proyecto se ha considerado que la HDT se alcanza cuando el film de PMMA desarrolla el 0,2% de deformación.

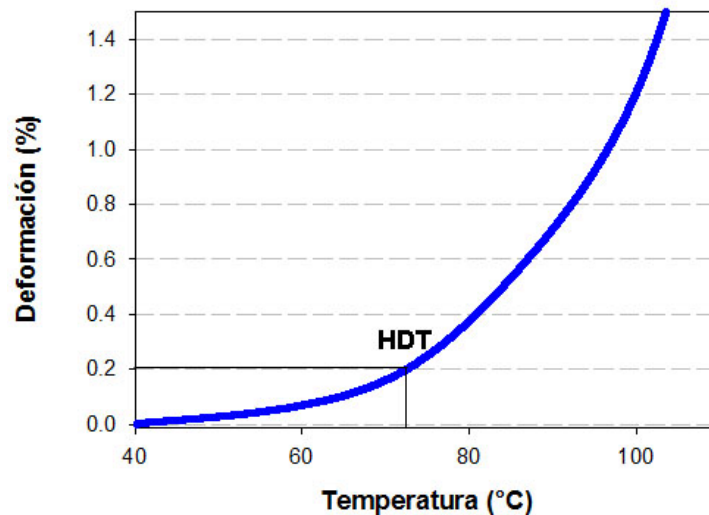


Figura 3.27. Cálculo de la temperatura de distorsión térmica.

En el caso de los polímeros amorfos la HDT es cercana a la temperatura de transición vítrea, mientras que para los polímeros cristalinos se asemeja más a la temperatura de fusión del material.

Observando la forma que adquieren las curvas referentes a este ensayo (Figura 3.27), podemos añadir algunas características al respecto:

- La pendiente de la primera parte de la curva, es linealmente proporcional al coeficiente de expansión térmica, excepto a elevadas cargas.
- El cambio de pendiente ocurrirá a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea (polímeros amorfos) o a la temperatura de fusión (polímeros cristalinos).
- Un incremento de la tensión aplicada adelanta la HDT. Una de las principales causas es que el módulo decrece con el aumento de la temperatura, y por tanto, habrá una mayor deformación a mayor temperatura para una carga determinada. Por definición, la HDT ocurre a una deformación constante. Esta deformación es proporcional a la carga e inversamente proporcional al módulo:

$$\epsilon_{HDT} - \epsilon_T = K = \sigma_0 \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{E^*} \right)$$

siendo:

ϵ_{HDT} : deformación dada en la HDT (en nuestro caso 0,2%).

ϵ_T : deformación debida a la expansión térmica.

E : Módulo de Young en la HDT.

E^* : Módulo de Young a temperatura ambiente.

K : factor dependiente del porcentaje de deformación de la HDT.

σ_0 : tensión inicial.

- En el resultado de HDT, parte de la deformación es consecuencia de la expansión térmica

Métodos de ensayo

Los ensayos se realizaron en el analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments descrito en el apartado 3.2.1.3.

Las dimensiones de las muestras ensayadas tienen las siguientes características:

$$l_o = 12,28 \text{ mm}$$

$$W = 6,63 \text{ mm}$$

$$e = 0,14 \text{ mm}$$

siendo:

l_o = longitud inicial de la muestra en la mordaza.

W = Anchura de la muestra.

e = espesor de la muestra.

Para el desarrollo de los **ensayos oscilatorios de amplitud de deformación constante**, se ha incrementando la temperatura de 3 en 3 grados centígrados. Los parámetros del ensayo se enumeran a continuación:

- Modo de deformación: tracción.
- Amplitud de la deformación: 15 μm .
- Tiempo de estabilización de la temperatura: 5 min.
- Rango de temperaturas: 35 – 170 °C. En los ensayos a baja temperatura el rango será de -100 a 170°C.
- Escalón de temperatura: 3 °C.
- Rango de frecuencias: 1Hz.
- Coeficiente de Poisson: 0,44.

Para los **ensayos a tensión constante**, los parámetros han sido los siguientes:

- Modo de deformación: tracción.
- Modo de temperatura: el equipo se equilibra a la temperatura de 40°C, y a partir de aquí aplica una rampa de temperatura de 3,00 °C/min hasta 110°C.

•Fuerza estática: se ha trabajado según la norma ASTM D648, en la que diferencia entre dos tipos de ensayo según la tensión aplicada: 0,455 MPa (baja tensión) y 1,82 MPa (alta tensión). La manera en la que hemos calculado la fuerza estática ha sido la siguiente:

Teniendo en cuenta que la tensión es:

$$\sigma = \frac{F_{estática}}{A_{transversal}}$$

obtenemos :

$$F_{estática} = \sigma \times A_{transversal}$$

$$A_{transversal} = l_o \times e$$

3.3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Fundamento

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología.

En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

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

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

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

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

Método de ensayo

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.1.5 para realizar la caracterización de las superficies de desgaste tanto de las probetas de polímero puro, como de las del material aditivado.

Las muestras plásticas fueron previamente recubiertas mediante la electrodeposición por plasma de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

3.3.3 Ensayos tribológicos

Fundamento

El estudio de la resistencia a la abrasión cobra importancia para aquellos materiales que cubren aplicaciones en la intemperie y deban someterse a este tipo de sollicitaciones.

En un ensayo convencional es posible modificar las siguientes variables: número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. Se denominan ensayos de multirrayado a aquellos en los que se realizan varios rayados sobre la misma huella. Los ensayos de tipo progresivo son aquellos en los que se incrementa la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

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

- Profundidad de penetración, P_d : Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Profundidad residual, R_r : Es la profundidad que queda después de realizado un rayado teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Porcentaje de recuperación, %R: Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\%R = \frac{P_d - R_h}{P_d} \times 100$$

Además de estas variables, el equipo registra la fricción durante cada uno de los rayados.

Método de ensayo

Los ensayos de rayado se realizaron utilizando la máquina de rayado Microtest MTR/50-50/Ni (apartado 3.2.3).

Para la realización de estos ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, si bien las superficies a rayar deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta superficie de rayado.

En todos los casos, los ensayos se realizaron sobre film adherido a muestras vítreas con las mismas dimensiones.

Los materiales objeto de este estudio son los siguientes:

- Polimetilmetacrilato puro.
- Polimetilmetacrilato aditivado con líquido iónico.

Para ambos, se ha estudiado el comportamiento al desgaste abrasivo que presentan en la dirección longitudinal y transversal de rayado.

Se ha realizado dos tipos de ensayos:

- Ensayos multirrayado de carga constante.
- Ensayos de carga progresiva.

3.3.3.1 Ensayos de rayado múltiple a carga constante

Los valores de los parámetros que hemos establecido para este tipo de ensayo son los siguientes:

- Precarga de aplicación: es la carga que aplicará la máquina para realizar el reconocimiento de la superficie del material y que se tomará como referencia a la hora de determinar la profundidad de penetración, porcentaje de recuperación del material, etc. Se debe ajustar a 0,1 N, para evitar así que el indentador no toque la superficie y obtener valores erróneos o poco fiables.
- Desplazamiento para perfil previo (mm): la máquina debe reconocer la superficie a rayar. En nuestro caso, el perfil ha sido para cada uno de los ensayos de 5 mm.

- Velocidad para perfil inicial (mm/min): será la velocidad con la que el indentador se desplaza por toda la superficie para realizar el reconocimiento inicial. En este caso, la ajustamos a 5 mm/min.
- Fuerza Scratch (N): Esta variable será objeto de estudio y debemos modificarla para cada uno de los ensayos. En nuestro caso, estudiamos el comportamiento de los materiales para un rango de fuerzas de 2, 3, 4 y 5N.
- Velocidad de penetración (N/min): será la velocidad según el eje vertical (eje Z en nuestro caso), con la que el indentador penetra en el material. Se debe ajustar a 50N/min, que es la máxima que permite el equipo.
- Longitud de rayado (mm): se refiere a la longitud de las huellas que se van a realizar en la superficie del material. Ésta debe coincidir con el parámetro definido anteriormente "desplazamiento para perfil previo", con el objetivo de que la superficie examinada corresponda con la superficie rayada. La ajustaremos por tanto a 5mm.
- Velocidad de desplazamiento (mm/min): como su propio nombre indica es la velocidad con la que el indentador va a realizar el rayado sobre el material. No debe ser demasiado elevada para evitar posibles fallos del sistema. La ajustamos para nuestro caso a 5mm/min.
- Tiempo de recuperación (s): es el tiempo que transcurre desde que el indentador se retira de la superficie de la probeta, una vez realizada la huella, hasta que se ejecuta la pasada de reconocimiento posterior a cada rayado. Se hace así para dejar que el material recupere elásticamente después de cada rayado y obtener datos fiables de profundidad y recuperación. Se ha ajustado a 30 segundos.
- Precarga residual (N): es la carga con la que se hacen las pasadas de reconocimiento, como en el caso de la precarga del palpador, el valor óptimo es de 0,1N.
- Desplazamiento perfil residual (mm): es la distancia que debe recorrer el indentador para reconocer la superficie rayada. Debe coincidir con la longitud de ésta, es decir 5mm.
- Velocidad perfil residual (mm/min): velocidad con la que se hará el reconocimiento después de la pasada con la carga de rayado. La ajustaremos a 5mm/min.
- Repeticiones de rayado: es el número de veces que el indentador debe pasar sobre la muestra para obtener un daño permanente. Se harán un total de 15 repeticiones.

Una vez introducidos los parámetros, el equipo ejecutará el ensayo y al terminar, almacenará todos los datos de profundidad de penetración, residual, % de recuperación y fricción anteriormente descritos, de manera que podamos estudiar y comparar los resultados entre los diferentes materiales.

3.3.3.2 Ensayos de rayado de carga progresiva

Este tipo de ensayo se constará de 3 etapas, una pasada inicial de reconocimiento de la superficie, una pasada de rayado a carga variable y una final de reconocimiento de la superficie. Por tanto, sólo habrá una pasada de penetración y la carga aumentará en nuestro caso, de 0 a 20 N.

Ahora habrá que programar y ajustar los parámetros de diferente manera a la programada para el ensayo de rayado a carga constante. Lo haremos como sigue:

- Fuerza de contacto palpador (N): la necesaria para que el equipo realice el reconocimiento inicial, la experiencia nos dice que se debe ajustar a 0,1N.
- Desplazamiento superficie (mm): se refiere a la longitud de la huella que vamos a estudiar. Para nuestro caso también ha sido de 5mm.
- Velocidad palpar superficie: 5mm/min.
- Fuerza de arañado (N): aquí se ajusta la fuerza máxima que se debe aplicar a la probeta al final del recorrido del indentador, es decir, 20N.
- Velocidad de desplazamiento de arañado (mm/min): En nuestro caso será fijo para todos los ensayos. Deberá ser igual a la velocidad de palpar superficie, y por tanto su valor será de 5 mm/min.
- Velocidad de penetración de arañado (N/min): este parámetro se ajusta en función de otro parámetro que es la velocidad de desplazamiento de arañado. Este valor por lo tanto se obtendrá de la siguiente forma:

$$VPA = \left(\frac{FA (N)}{DS (mm)} \right) \cdot VDA$$

Siendo:

VPA= Velocidad de penetración de arañado.

FA= Fuerza de arañado.

DS= Desplazamiento superficie.

VDA= Velocidad de desplazamiento de arañado

Si nos fijamos en el valor establecido en cada una de las variables a introducir, el valor de VPA en nuestros ensayos será de 20 N/min, en todos los casos.

- Desplazamiento arañado ensayo (mm): lo volvemos a ajustar de nuevo a 5mm.
- Tiempo de recuperación (s): 30 segundos.
- Precarga residual (N): 0,1 N.
- Desplazamiento palpar superficie (mm): 5mm.
- Velocidad superficie residual (mm/min): 5mm/min.
- Separación entre muestras (mm): una vez que el equipo termina de realizar el ensayo, el indentador se retira, vuelve al inicio de la huella y se separa de ella transversalmente la distancia que en este parámetro quede indicada. En nuestros ensayos ha sido de 2 mm.
- Número de pasadas: debemos indicarle que realice sólo una pasada.

De la misma forma que para el ensayo a carga constante, el software guardará todos los resultados, y a partir de una plantilla en Excel podremos estudiarlos y compararlos entre los diferentes materiales.

4 Discusión de resultados

La discusión de los resultados obtenidos se planteará en tres bloques diferenciados.

Comenzaremos estudiando las propiedades térmicas de los diferentes materiales empleados, mediante técnicas de análisis térmico.

A continuación, se analizarán las propiedades mecánicas viscoelásticas de los polímeros empleando diferentes formas y modos de ensayo.

Finalmente, se discutirán los resultados de las propiedades tribológicas del material, a través del estudio del desgaste abrasivo desarrollado en la superficie.

En cada una de las secciones, se debatirá la influencia de la aditivación de líquido iónico a la matriz del polímero, así como la direccionalidad de ambos materiales.

4.1 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas nos darán información acerca del comportamiento ante la temperatura que presentan nuestros materiales. Para evaluar estas propiedades emplearemos las técnicas de análisis térmico (apartado 3.3.2.1 y 3.3.2.2) de Termogavimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

4.1.1 Resultados en análisis termogavimétrico (TGA)

El análisis termogavimétrico permite determinar las propiedades de estabilidad térmica del material empleado. Los parámetros fundamentales que nos darán información al respecto serán:

- T_{pico} (°C): Temperatura en la que se produce la velocidad máxima de degradación.
- T_{onset} (°C): Temperatura en la que se inicia la degradación del material.

Para la realización de este análisis hemos empleado tres muestras del mismo tamaño para cada tipo de material. En la Tabla 4.1 se presentan los valores medios y desviaciones estándar de T_{pico} y T_{onset} , así como el residuo tras el barrido de temperatura. Como podemos observar, las temperaturas medias de pico y de inicio de degradación son mayores en el caso del PMMA+LI. En ambos casos el porcentaje de residuo es inferior al 1%.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos en TGA

Material	$T_{onset} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{pico} \text{ } ^\circ\text{C}$	Residuo %
PMMA	350,77 (0,71)	376,39 (0,30)	0,58 (0,19)
PMMA+LI	357,89 (0,84)	382,79 (0,34)	0,22 (0,06)

Con los resultados obtenidos podemos afirmar que el PMMA+LI presentará unas mejores propiedades de estabilidad térmica que el PMMA. Este resultado, se debe a la posible influencia que el líquido iónico ejerce sobre el polimetilmetacrilato, que da lugar a una mejor conductividad térmica que aumenta tanto la temperatura de inicio de degradación, como el punto donde esta degradación es máxima.

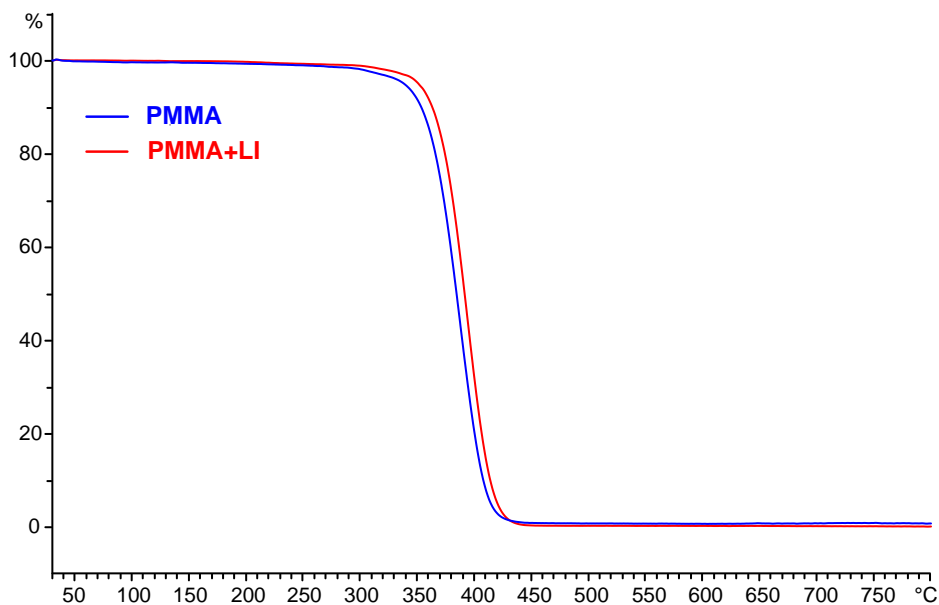


Figura 4.1. Termograma de PMMA y de PMMA+LI.

En la Figura 4.1, se representa como en ambos materiales, sólo hay una etapa de pérdida de peso, ya que la presencia de agua es mínima, debido al carácter poco hidrofílico del líquido iónico empleado (tetrafluoroborato de 1-octil-3-metil imidazolio).

4.1.2 Resultados en análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) obtendremos las temperaturas (T_g) a partir de las cuales los materiales dejarán de tener un comportamiento adecuado para cumplir con los requerimientos exigidos a las temperaturas de servicio. En la Tabla 4.2, se

presenta un resumen de las diferentes propiedades que podemos estudiar con la técnica del DSC, según el tipo de polímero empleado.

Tabla 4.2. Clasificación de las propiedades térmicas que se pueden estudiar mediante la técnica del DSC, según el tipo de polímero objeto de estudio

	Termoplásticos	Termoestables	Elastómeros	Cerámicos	Metales
Temperatura de transición vítrea	✓	✓	✓	✓	✓
Variación de capacidad calorífica	✓		✓	✓	✓
Temperatura de fusión	✓		✓	✓	✓
Temperatura de Cristalización	✓		✓	✓	✓
Cristalinidad	✓		✓	✓	✓
Capacidad calorífica	✓			✓	
Estabilidad a la oxidación	✓				
Grado de curado		✓	✓		
Transiciones polimórficas	✓			✓	✓

El método utilizado para calcular la T_g ha sido el cálculo del Midpoint, siguiendo la norma ASTM, IEC, empleando tres muestras para cada material.

Como observamos en la Tabla 4.3, el PMMA+LI presenta una menor temperatura de transición vítrea que el PMMA. Esta disminución en temperatura, puede estar ligada a que el líquido iónico interactúa entre las vinculaciones moleculares del polimetilmetacrilato, facilitando la movilidad de las cadenas principales del polímero. Este hecho nos permite afirmar que el líquido iónico actúa como plastificante en el PMMA.

El incremento de capacidad calorífica (ΔC_p) a la temperatura T_g , es prácticamente la misma en ambos materiales.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos en DSC.

Material	Midpoint	ΔC_p
	ASTM,IEC °C	ASTM,IEC $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
PMMA+LI	108,56 (0,32)	0,21 (0,02)
PMMA	110,96 (0,07)	0,20 (0,01)

4.1.3 Conclusiones de propiedades térmicas

La adición del LI y su interacción con la matriz polimérica provoca un comportamiento coordinado de las cadenas a menor temperatura (efecto plastificante), mientras que por otro lado, éste retrasa la degradación del polímero a valores más altos de temperatura.

4.2 Propiedades viscoelásticas

Mediante el análisis dinámico-mecánico (DMA) se pueden determinar las propiedades viscoelásticas del material y predecir su comportamiento a lo largo del tiempo. A partir de los ensayos realizados, se ha obtenido gran cantidad de información sobre la respuesta de los distintos materiales en función de la temperatura, en términos de su módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y factor de pérdida $\tan \delta$.

En este apartado, se estudiará la capacidad con la que nuestros materiales se deforman mediante dos modos distintos de carga: uno con amplitud de deformación constante y otro de esfuerzo constante.

El comportamiento más o menos rígido de los diferentes polímeros, determinará la respuesta ante las diferentes sollicitaciones.

4.2.1 Resultados en el modo oscilatorio con amplitud de deformación constante

A partir de este método de ensayo, se determinaron las diferentes temperaturas de transición vítrea así como los módulos a dicha temperatura de los diferentes materiales, en los que se presentaron ciertas diferencias según la dirección ensayada.

Los valores obtenidos en la Tabla 4.4 han sido calculados realizando la media aritmética de las cinco muestras empleadas para la caracterización de cada material.

Tabla 4.4. Resultados DMA a la temperatura de transición vítrea.

Material	Dirección	Módulo de almacenamiento	Módulo de pérdida		Factor de pérdida, $\tan \delta$	
		$T_g, ^\circ\text{C}$	E'', MPa	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\tan \delta$	$T_g, ^\circ\text{C}$
PMMA	LONG	116,21	228,51	118,13	1,690	134,47
		(1,18)	(13,88)	(0,27)	(0,006)	(1,69)
	TRANS	116,40	193,454	117,89	1,673	134,38
		(1,71)	(21,18)	(0,47)	(0,009)	(1,96)
PMMA+LI	LONG	113,84	202,01	114,74	1,711	133,62
		(0,15)	(28,75)	(0,08)	(0,006)	(0,86)
	TRANS	114,80	234,36	115,06	1,707	132,39
		(0,53)	(2,53)	(0,23)	(0,013)	(2,46)

4.2.1.1 Efecto del LI en la transición α , según la direccionalidad de ensayo.

Comparando las distintas T_g de ambos materiales, el PMMA+LI presenta valores inferiores a los del PMMA. Como ya estudiamos en las propiedades térmicas, el líquido iónico adelanta esta transición.

En la dirección longitudinal, el módulo de pérdida será más elevado en el PMMA que en el PMMA+LI, al contrario de lo que ocurre en la dirección transversal, en la que este módulo será mayor en el PMMA+LI.

Por último, el valor de la $\tan \delta$ es superior en el caso del PMMA+LI, por lo que presentará un comportamiento menos elástico que el PMMA a la temperatura de transición vítrea.

Para tener una visión general del comportamiento viscoelástico de los diferentes materiales a la temperatura de transición vítrea, se ha analizado el intervalo de valores de trabajo del ángulo δ :

$$0,33\pi - 0,34\pi \text{ (rad) o } 59,13-59,70 \text{ (}^\circ\text{)}.$$

Como podemos comprobar en las distintas direcciones de ensayo, tanto en el PMMA como en el PMMA+LI, se presenta un comportamiento que tiende a ser más viscoso (90°) que elástico (0°), y no se observan diferencias muy significativas entre ambos.

4.2.1.2 Influencia de la direccionalidad para cada material

- **PMMA**

Las temperaturas de transición vítrea evaluadas en el módulo de pérdida (E'') son ligeramente mayores en la dirección longitudinal. A esta temperatura y dirección, se presentan valores del módulo de pérdida más elevados que en la dirección transversal.

En cambio, el comportamiento del material que indica la $\tan \delta$, no presenta diferencias significativas en las distintas direcciones.

- **PMMA+LI**

En este material, la diferencia del valor de la T_g en ambas direcciones es pequeña, siendo apenas medio grado mayor en dirección transversal.

El módulo E'' en dirección transversal, presenta un valor superior con respecto a la dirección longitudinal.

El valor de la $\tan \delta$ es similar longitudinal y transversalmente, por lo que el PMMA+LI tampoco presenta un comportamiento distinto en las diferentes direcciones en las que se ha ensayado.

4.2.1.3 Relajación previa a la T_g

No es muy frecuente encontrar un pico de relajación en el módulo de almacenamiento, previamente a la temperatura de transición vítrea. Este fenómeno se debe a una relajación del material, correspondiente a un reajuste molecular para aliviar tensiones [84]. Es por ello, por lo que resulta interesante mostrar (Figura 4.2) cómo se ha producido esta relajación en las direcciones longitudinales de ambos materiales, no ocurriendo esto para las direcciones transversales.

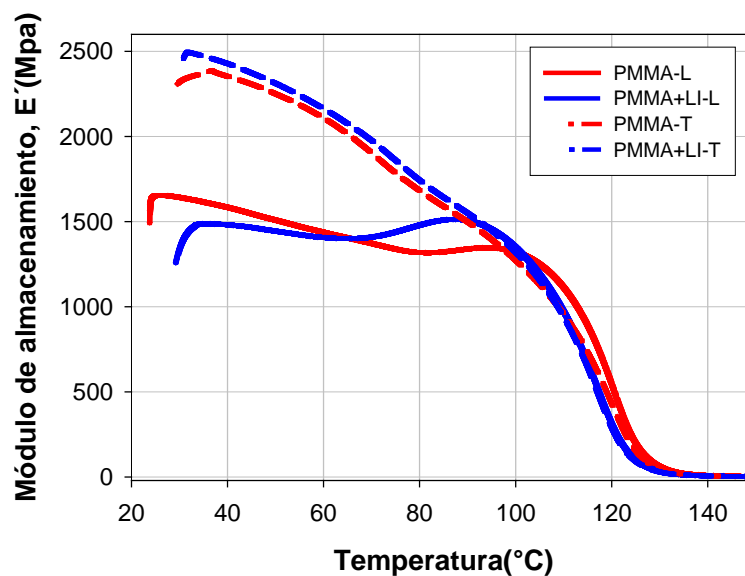


Figura 4.2. Relajación previa a la T_g observada en el módulo E' , para las direcciones longitudinales de ambos materiales.

A continuación, en la Figura 4.3 se realiza una comparación entre las áreas que encierra cada una de estas relajaciones, en la que se ha obtenido una mayor superficie para el caso del PMMA+LI.

Esto puede indicar que la presencia del líquido iónico favorece una mayor concentración de tensiones justo antes del inicio de la transición α .

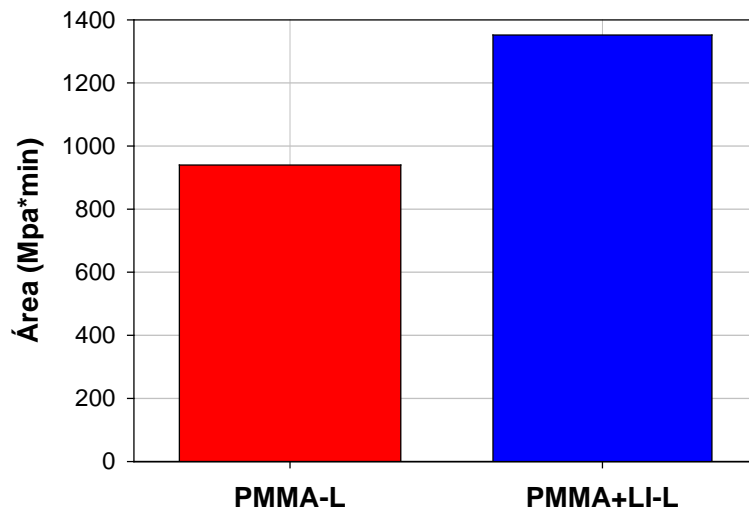


Figura 4.3. Área bajo la curva de la relajación previa a la transición alfa, según el material.

4.2.1.4 Pérdida del Módulo de almacenamiento en la transición α .

En la Tabla 4.5, se evalúa la pérdida de módulo E' tras la transición vítrea. Para analizar el salto de pérdida se calculará el módulo en las temperaturas de 50 y 130°C, en las que los valores son estables. Para el estudio se han seleccionado las muestras más representativas para cada material.

Tabla 4.5. Pérdida del módulo E' entre la temperatura de 50°C y 130°C

Material	Dirección	$E'_{50^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{130^\circ\text{C}}$ (MPa)	$\Delta E'$ (MPa) · 10^3
PMMA	LONG	1805,49	58,49	1,75
	TRANS	2257,19	55,19	2,20
PMMA+LI	LONG	1666,26	29,26	1,64
	TRANS	2294,97	34,37	2,26

Como podemos corroborar en la Figura 4.4, la amplitud de la pérdida de módulo ($\Delta E'$) es del mismo orden para las mismas direcciones de ambos materiales.

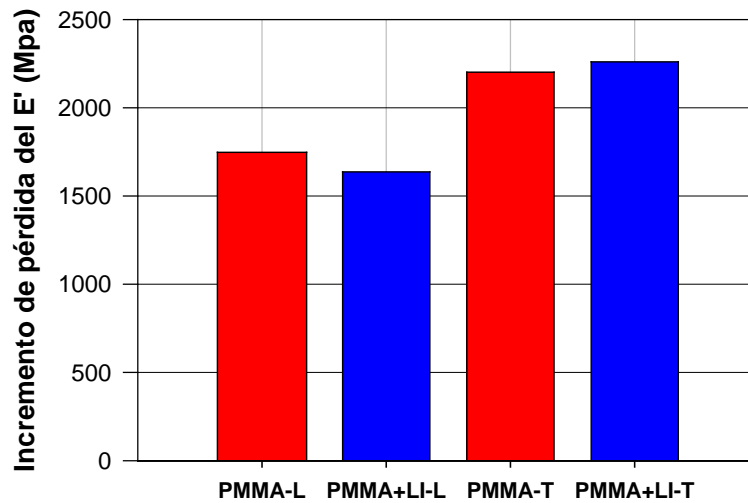


Figura 4.4. Incremento de pérdida del módulo de almacenamiento después de la T_g .

4.2.1.5 Evaluación de la temperatura de transición beta y el área bajo curva de las transiciones

El área bajo la curva de la T_g y de las transiciones secundarias están asociadas a cambios en las propiedades mecánicas. Para completar nuestro estudio, se hicieron ensayos a baja temperatura para determinar la temperatura de transición β .

En esta sección, compararemos a partir de las muestras más representativas las distintas temperaturas de transición β , así como las superficies bajo las curvas E'' y $\tan \delta$, en las transiciones α y β .

Tabla 4.6. Temperaturas y módulos en la transición β calculados en las curvas E'' y $\tan \delta$

Material	Dirección	Curva E''		Curva $\tan \delta$	
		E'' (MPa)	T_{β} , °C	$\tan \delta$	T_{β} , °C
PMMA	LONG	150,08	12,76	0,066	27,74
	TRANS	171,37	12,86	0,067	24,06
PMMA+LI	LONG	122,77	10,38	0,059	25,16
	TRANS	86,42	9,09	0,056	26,30

Analizando la Tabla 4.6 obtenemos:

- En la curva E'' se aprecia que el valor de T_{β} para el PMMA es mayor que para el PMMA+LI. El líquido iónico facilita el movimiento coordinado de rotación de las cadenas secundarias éster (Figura 4.5), respecto a la cadena principal, y por tanto adelanta la transición hacia valores de temperatura ligeramente menores (alrededor de $2,5^{\circ}\text{C}$), como podemos corroborar en la Tabla 4.6.

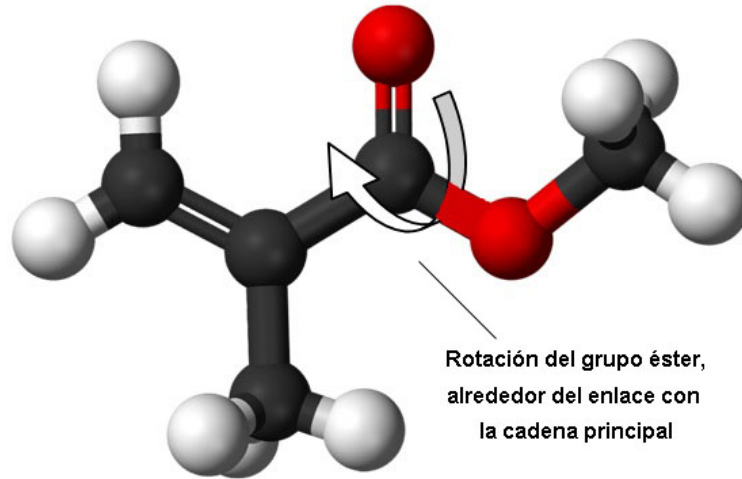


Figura 4.5. Rotación de la cadena secundaria éster (COOCH_3), sobre la cadena principal del polimetilmetacrilato.

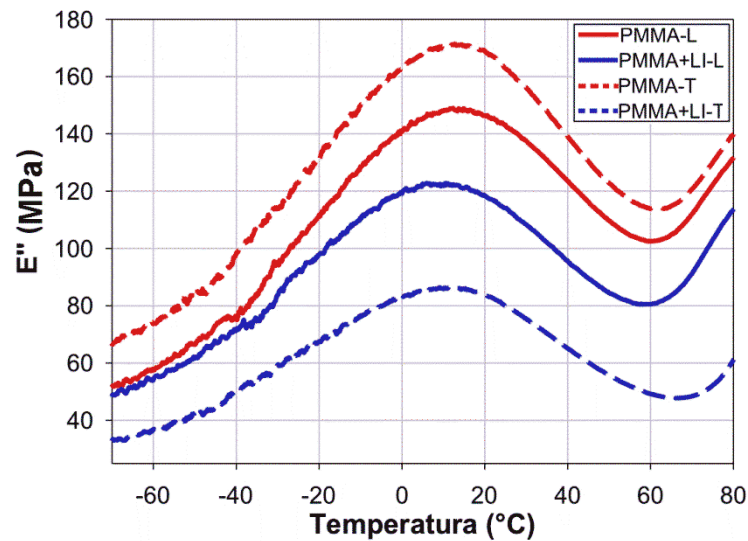


Figura 4.6. Temperatura de transición beta en PMMA y PMMA+LI analizada en la curva E'' .

- A la temperatura de transición beta, los valores del módulo de disipación o pérdida en el PMMA y el PMMA+LI (Figura 4.6), se invierten para cada una de las direcciones, con respecto a los valores de módulo obtenidos en la temperatura de transición vítrea (T_g), es decir, ahora: El PMMA presenta un E'' más elevado en dirección TRANS que LONG, y en cambio, en el PMMA+LI el módulo será mayor en la dirección LONG.

- Los valores de $\tan \delta$ mayores en el PMMA, indicarán un comportamiento a deformación menos elástico, con un mayor grado de disipación en forma de calor durante la transición beta. Hecho que podría explicar el atraso en la T_{β} , con respecto al PMMA+LI.

Estudiando la curva de la $\tan \delta$ (Figura 4.7), podemos apreciar una altura de pico máximo mayor en el PMMA, corroborando que este material posee una mayor atenuación de energía que el PMMA+LI a la temperatura de transición beta.

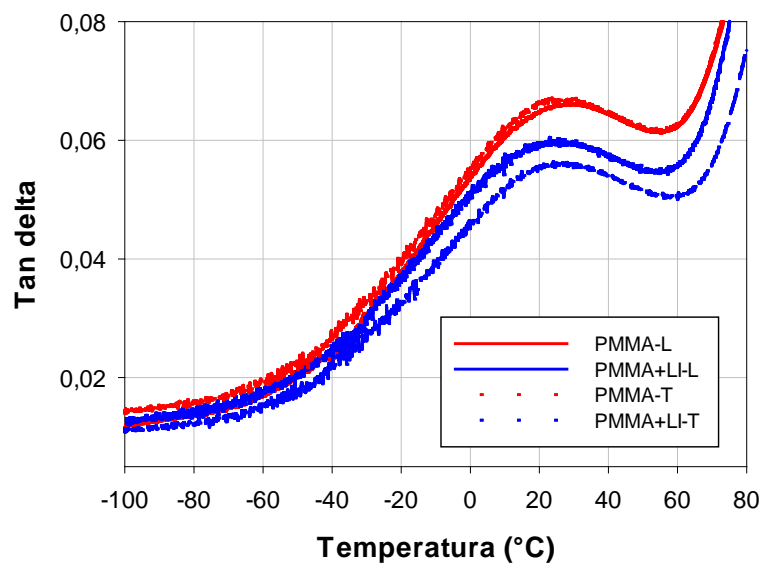


Figura 4.7. Pico máximo de atenuación de energía durante la transición beta en la curva de $\tan \delta$.

4.2.1.6 Integración de las curvas E'' y $\tan \delta$ en la transición beta y alfa.

Con el estudio del área bajo las transiciones β y α en las curvas E'' y $\tan \delta$, podemos relacionar y comparar la forma en la que los distintos materiales disipan energía.

Aunque para hallar la temperatura β o α , analicemos el pico máximo de la curva, en realidad la relajación no ocurre en un único punto, sino que hay un espectro de tiempos de relajación. El máximo pico de $\tan \delta$ o de E'' significa la temperatura a la cual más cadenas principales tienen ese tiempo de relajación. Cuanto mayor sea el área, mayor será la energía disipada.

Transición β

Analizando la Tabla 4.7, se observa que la mayor superficie bajo las curvas E'' y $\tan \delta$, y por tanto, la mayor disipación o atenuación de energía durante la transición β , se produce en el PMMA, en dirección transversal.

Tabla 4.7. Integración del pico máximo durante la transición β en las curvas E'' y $\tan \delta$.

Integración del pico β (Horizontal)				
Material	Dirección	Límites(°C)	Área bajo E'' (MPa·min)	Área bajo Tan δ (Min)
PMMA	LONG	-62,5 a 56,25	1358	0,2933
	TRANS	-62,5 a 56,25	1613	0,3317
PMMA+LI	LONG	-62,5 a 56,25	1143	0,2695
	TRANS	-62,5 a 56,25	915,1	0,3101

Transición α

Para estudiar el área bajo la transición α se han analizado las mismas muestras que ensayamos para estudiar la T_g .

Tabla 4.8. Valores de área bajo el pico α en curvas E'' y E' con muestras representativas usadas para hallar la T_g .

Integración del pico α (Horizontal)					
Material	Dirección	Límites (°C)	Área bajo E'' (MPa·min)	Límites (°C)	Área bajo Tan δ (Min)
PMMA	LONG	56,25 a 150	2078	100 a 168,78	11,13
	TRANS	62,25 a 150	1916	100 a 168,78	11,24
PMMA+LI	LONG	62,25 a 150	1841	100 a 168,78	12,25
	TRANS	78 a 150	1855	100 a 168,78	11,49

En la Tabla 4.8, analizando el área bajo la curva E'' , se muestra también una área de disipación mayor en el PMMA, durante la transición α .

4.2.1.7 Conclusiones del modo de amplitud de deformación constante

Con los resultados obtenidos ante las diferentes transiciones y curvas, podemos resumir:

- En la transición β , el área bajo las curvas es mayor en el caso del PMMA. Por tanto, este material atenuará o disipará una mayor cantidad de energía durante esta transición.

- El líquido iónico adelantará la transición beta respecto al PMMA, como consecuencia de favorecer a las cadenas secundarias éster una posible mejor coordinación con respecto a la cadena principal, a temperaturas más bajas.
- En la transición α , el área bajo la curva E'' tiene una mayor envergadura para el caso del material PMMA. Por lo que, durante esta transición también se producirá una mayor disipación con respecto al PMMA+LI.
- Si comparamos los resultados de la superficie bajo la curva E' durante la transición α , con respecto a los valores del módulo E'' en el pico máximo de la misma (Tabla 4.4), observamos que no en todos los materiales es coincidente un área de mayor envergadura, con un módulo E'' máximo. Esto puede producirse debido a que como hemos comentado en esta sección, el módulo en el pico máximo sólo representa el punto en el cual más cadenas principales presentan relajación. Por lo que, dependiendo de la forma que adopte la curva podremos obtener una mayor área, aunque el pico máximo de disipación no sea el más elevado.
- Con esto, las áreas calculadas de mayor envergadura bajo los picos de la transición α y β , corroboran una mejor disipación de energía durante la transición vítrea y la transición beta, para el caso del PMMA.

4.2.2 Resultados en el Modo de Tensión constante.

En esta sección, estudiaremos la Temperatura de Distorsión Térmica (HDT), según la norma ASTM D648, a baja y alta tensión. La HDT será un factor muy importante para determinar el comportamiento bajo carga del material, que nos permitirá conocer la temperatura máxima de servicio, bajo la que el material se comportará correctamente ante esa sollicitación aplicada.

En la Tabla 4.9 se presenta un resumen de las HDT, calculadas para los distintos materiales y direcciones.

Todos estos resultados se resumen gráficamente en la Figura 4.8 para baja tensión (0,455MPa), y alta tensión (1,82MPa).

A baja tensión, la HDT de los distintos materiales es ligeramente mayor en la dirección transversal que en la longitudinal. Por tanto, la orientación transversal tiene un comportamiento más rígido, y soportará mejor la carga a una mayor temperatura.

Comparando los diferentes materiales, el PMMA+LI presenta valores de HDT más elevados que el PMMA, en ambas direcciones. Este resultado, puede indicar que el LI

interactúa en las vinculaciones moleculares del polímero, que permiten al material trabajar a temperaturas superiores (alrededor de unos 4–5°C) que el polimetilmetacrilato puro.

Tabla 4.9. Resultados de HDT a baja y alta tensión.

Materiales	Dirección	HDT (°C)	Tensión
PMMA	LONG	77,01 (2,55)	BAJA TENSIÓN
	TRANS	78,42 (1,42)	
PMMA+LI	LONG	80,68 (1,50)	
	TRANS	81,15 (1,00)	
PMMA	LONG	74,14 (1,18)	ALTA TENSIÓN
	TRANS	74,54 (1,69)	
PMMA+LI	LONG	74,43 (0,47)	
	TRANS	75,44 (0,71)	

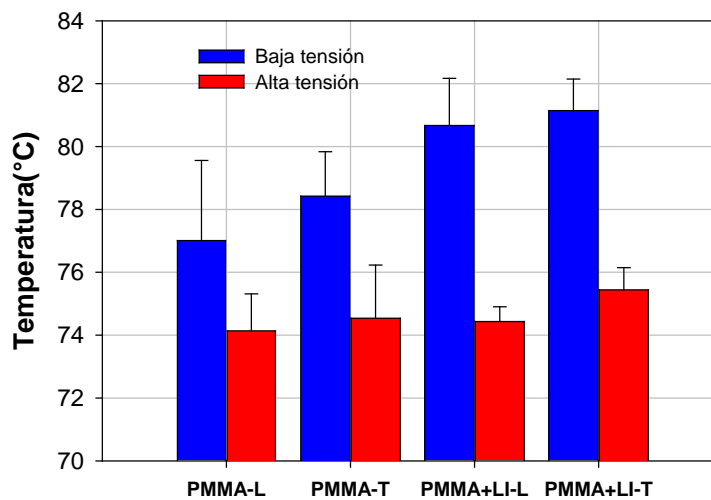


Figura 4.8. Comparación de los resultados obtenidos de HDT a baja y alta tensión, entre los distintos materiales y direcciones de rayado.

A alta tensión (1,82MPa), los materiales presentan HDT similares, en ambas direcciones. Por lo que, a fuerzas de tensión más elevadas, el comportamiento bajo carga será prácticamente el mismo para el PMMA y PMMA+LI.

En la Figura 4.9, se realizó un resumen de las distintas temperaturas HDT junto con las T_g correspondientes a los diferentes materiales y direcciones. En la gráfica, el mismo color hace referencia al mismo material y a la misma tensión de ensayo, y la forma, determina una misma dirección.

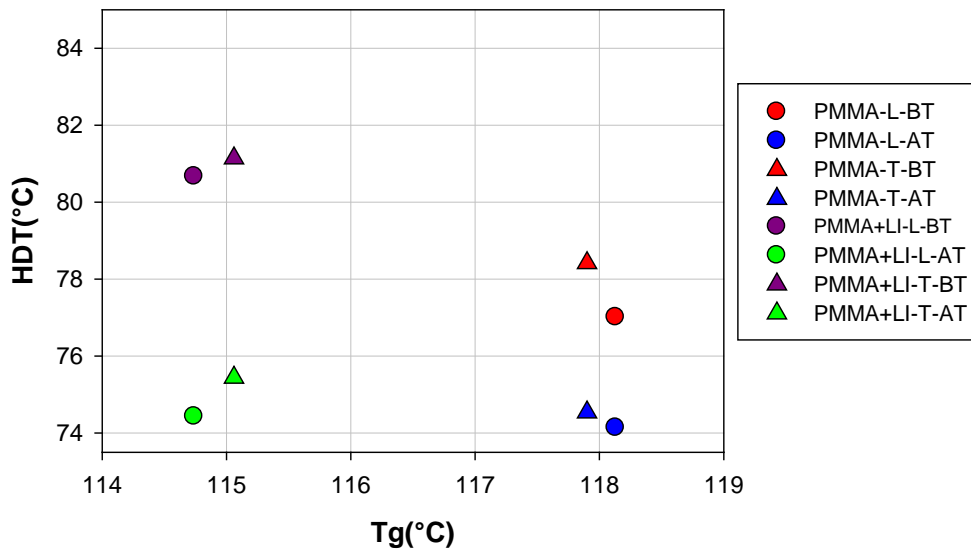


Figura 4.9. Comparación de la temperatura de transición vítrea respecto a la Temperatura de Distorsión Térmica (HDT).

Esta gráfica podemos emplearla a la hora de seleccionar el material más adecuado para una determinada aplicación:

Si tomamos la T_g como un criterio de selección de rigidez de materiales poliméricos, y lo comparamos con la temperatura a la que el material experimenta una deformación del 0,2% (HDT), comprobamos que la mejor elección a baja tensión sería el PMMA+LI, pues la diferencia entre la T_g y la HDT obtenidas para este material es menor que para el caso del PMMA, en ambas direcciones. Es decir, el PMMA+LI se acerca más a la temperatura máxima de trabajo que esperábamos (T_g), por ser la temperatura de HDT más cercana a la misma.

4.3 Resistencia al desgaste abrasivo de las nuevas dispersiones de líquido iónico en film de polimetilmetacrilato

En este apartado, se describen los resultados de los ensayos de rayado realizados en muestras de films de PMMA puro y de nuevas dispersiones de líquido iónico en el polimetilmetacrilato, en las condiciones y direcciones descritas en el apartado 3.3.3. En dichos ensayos se determinan cuatro parámetros: profundidad de penetración (P_d), profundidad residual (R_d), porcentaje de recuperación (%R) del polímero y el coeficiente de fricción.

A continuación, se llevará a cabo un análisis pormenorizado de los datos experimentales obtenidos en el transcurso de los ensayos realizados. Los resultados son muy explícitos y podemos estudiar el comportamiento del material desde diferentes puntos de vista. Además, para corroborar o comparar los resultados obtenidos en forma de gráficas, disponemos de otras herramientas que nos permitirán tanto un análisis cualitativo como cuantitativo de los resultados. Estas herramientas a las que nos referimos son:

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

Se van a analizar los dos tipos de ensayos realizados (descritos en el apartado 3.3.3):

- Multirrayado
- Progresivo

4.3.1 Multirrayado

4.3.1.1 Estudio del efecto de la carga sobre las muestras de polimetilmetacrilato

Para estudiar el efecto de la carga se han realizado ensayos sobre el PMMA puro y aditivado con LI, a cuatro cargas distintas (2, 3, 4 y 5 N).

En los siguientes apartados se discuten los resultados de los estudios que se han llevado a cabo, mostrándose las gráficas de profundidad de penetración (P_d), profundidad residual (R_d), porcentaje de recuperación (%R) y coeficiente de fricción, correspondientes a las

cargas estudiadas en función del número de rayados, para cada uno de los materiales estudiados.

El estudio se va a llevar a cabo de la siguiente forma: fijaremos un tipo de material, estudiaremos sus resultados según la dirección del rayado, y posteriormente procederemos a su comparación para evaluar la disposición de una orientación favorable y la influencia del aditivo en el PMMA.

Resultados en film de PMMA puro en dirección longitudinal. Efecto del nº de rayados bajo 2, 3, 4 y 5N.

Profundidad de penetración

En la Figura 4.10, se representan los valores de la profundidad de penetración obtenidos en función del número de rayados para muestras de PMMA puro a distintas fuerzas aplicadas. En la gráfica se puede comprobar cómo, para una carga constante, la profundidad aumenta con el número de rayados y cómo, para un número concreto de rayados, los valores de Pd aumentan conforme aumenta la carga. Tomando como referencia el rayado número 15, observamos que para cargas de 2 y 3N hay hasta 35µm de profundidad de diferencia. En cambio, para cargas más elevadas de 4 y 5N, las diferencias no son tan grandes (en torno a 12µm).

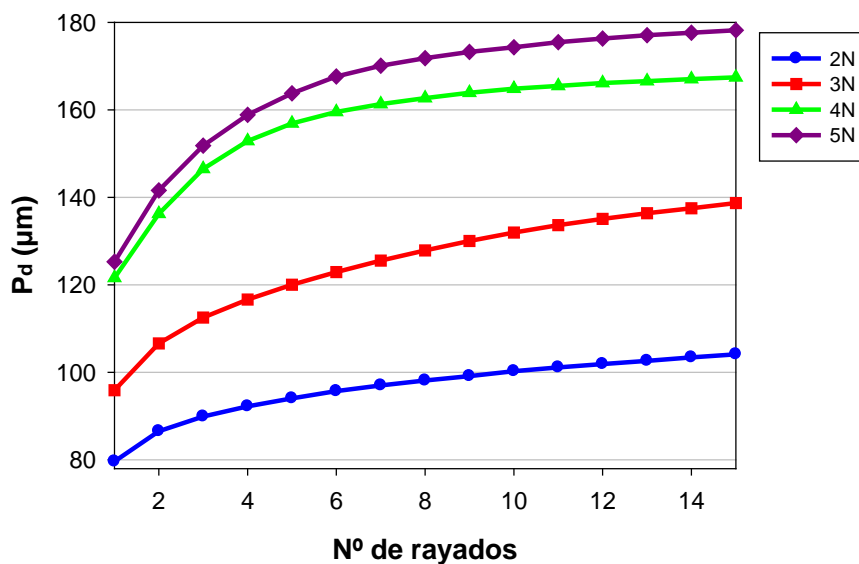


Figura 4.10. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Destaca el comportamiento asintótico que presenta el material a las distintas cargas, como consecuencia del endurecimiento por deformación plástica que sufre el polímero conforme aumenta el número de rayados

Profundidad residual

En cuanto a los valores de profundidad residual que se muestran en la Figura 4.11, se puede ver cómo la profundidad residual aumenta con el número de rayados, al igual que la Pd, para las cuatro cargas estudiadas y cómo después de 15 rayados, sus valores aumentan con el incremento de carga. Observamos para las cargas de 4 y 5N, que los valores residuales son similares. Esto nos indica que el material, a partir de 4N, comienza a perder la capacidad de recuperación por adquirir un endurecimiento por deformación plástica.

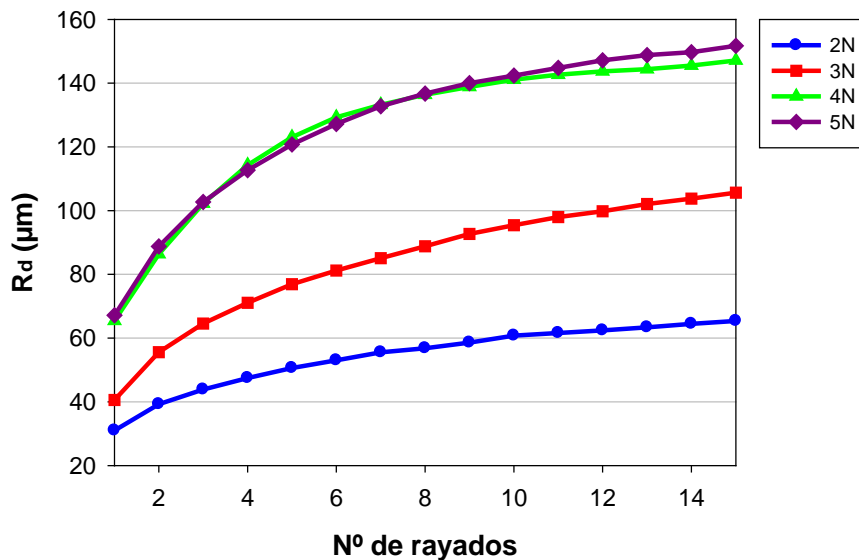


Figura 4.11. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Recuperación viscoelástica

Las variaciones del porcentaje de recuperación en función del número de rayados y de la carga aplicada se muestran en la Figura 4.12. En ésta se observa que para una carga constante, la recuperación disminuye con el número de rayados y cómo, para un número concreto de rayados (15), los valores de R (%) disminuyen conforme aumenta la carga, hasta la carga de 4 y 5N, en las que la recuperación es prácticamente la misma (12–15%).

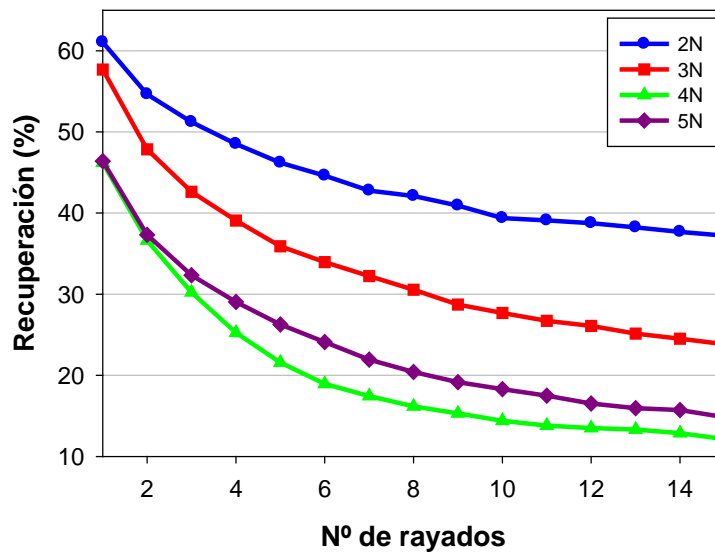


Figura 4.12. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Coefficiente de fricción (μ)

Como se muestra en la figura de la variación de la fricción en función de la carga y del número de rayados (Figura 4.13), la fricción para las cargas de 2 y 3N descenderá hasta el rayado nº4, a partir del cual será constante.

Las fricciones mayores se obtendrán a las cargas más elevadas (4 y 5N) y a menos número de rayados.

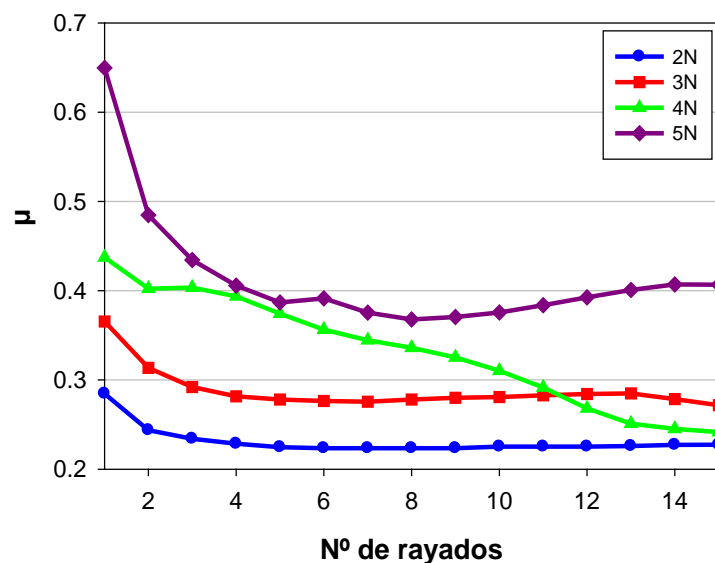


Figura 4.13. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Caracterización de la superficie

Mediante el uso de perfilómetro tridimensional, podemos obtener información adicional de la topografía de las huellas de desgaste.

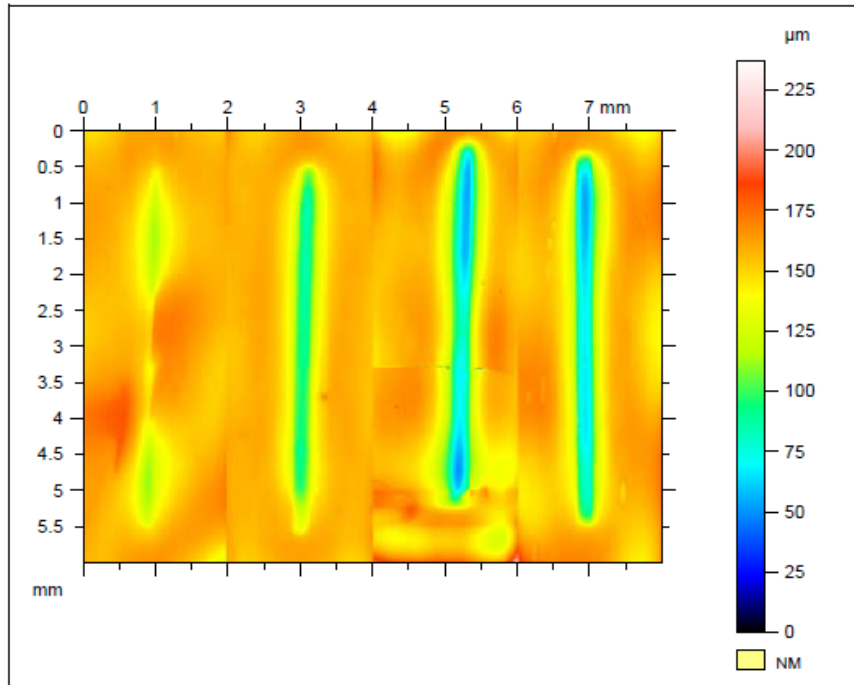


Figura 4.14. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 2D para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

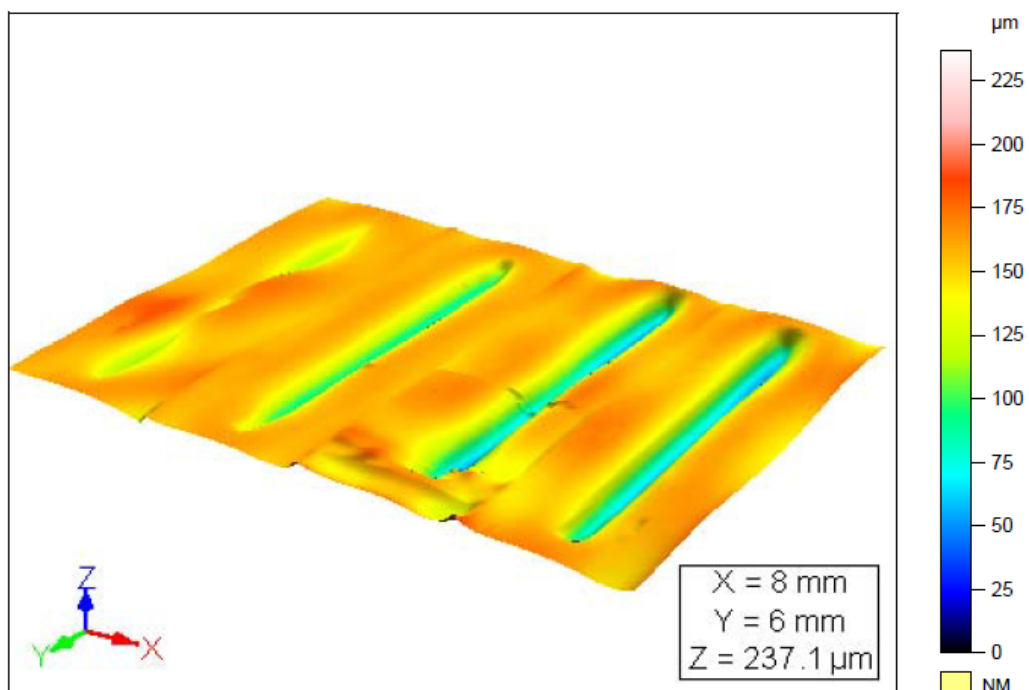


Figura 4.15. Huellas obtenidas en el perfilómetro para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

La Figura 4.14 corresponde a las micrografías de las huellas después de 15 rayados evaluadas en el perfilómetro a las cargas estudiadas. En la Figura 4.15 observamos una vista tridimensional de las mismas.

En la Figura 4.16, podemos observar los perfiles medios de las huellas donde se puede corroborar el aumento de la profundidad con la carga, equiparándose en las cargas de 4 y 5N. Comparando las huellas de los perfiles transversales de los ensayos de 2N y 5N, existe una variación considerable en los valores de profundidad (la carga de 5N es seis veces mayor).

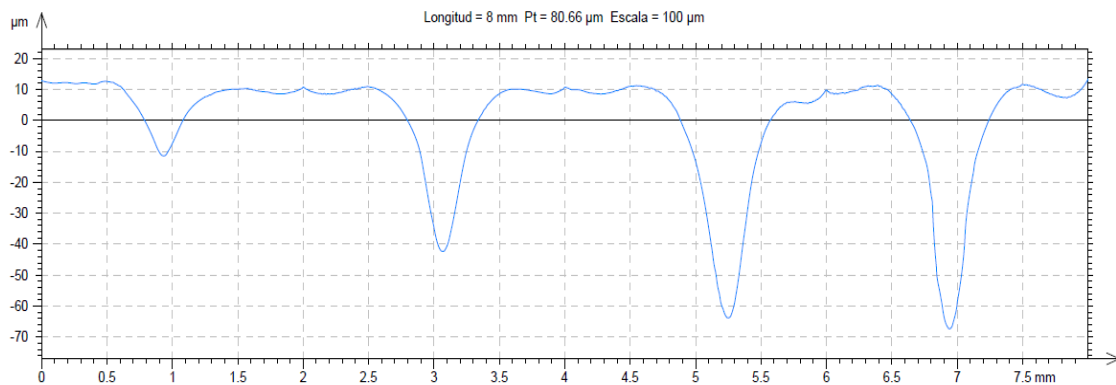


Figura 4.16. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

Compararemos ahora, los ensayos del PMMA longitudinal a las cargas de mayor diferencia de rango (2 y 5N), observando las fotografías del SEM mostradas en la Figura 4.17 y la Figura 4.18 respectivamente.

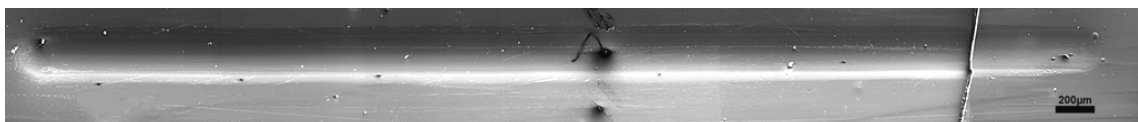


Figura 4.17. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA longitudinal, carga=2N.

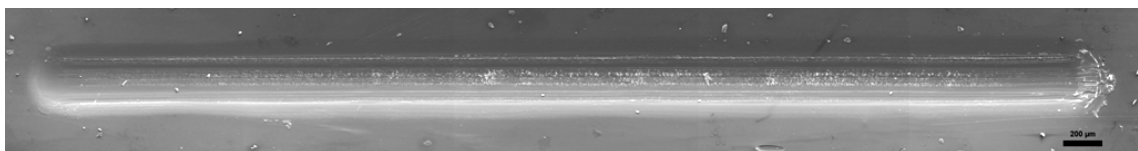


Figura 4.18. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA longitudinal, carga=5N.

Se puede observar que la anchura de la huella de 5N es mayor que la de 2N, pero para poder estudiar mejor esta apreciación, necesitamos de un análisis cuantitativo que nos permita obtener con exactitud los valores de anchura de huella, procediendo de la forma indicada en la Figura 4.19.

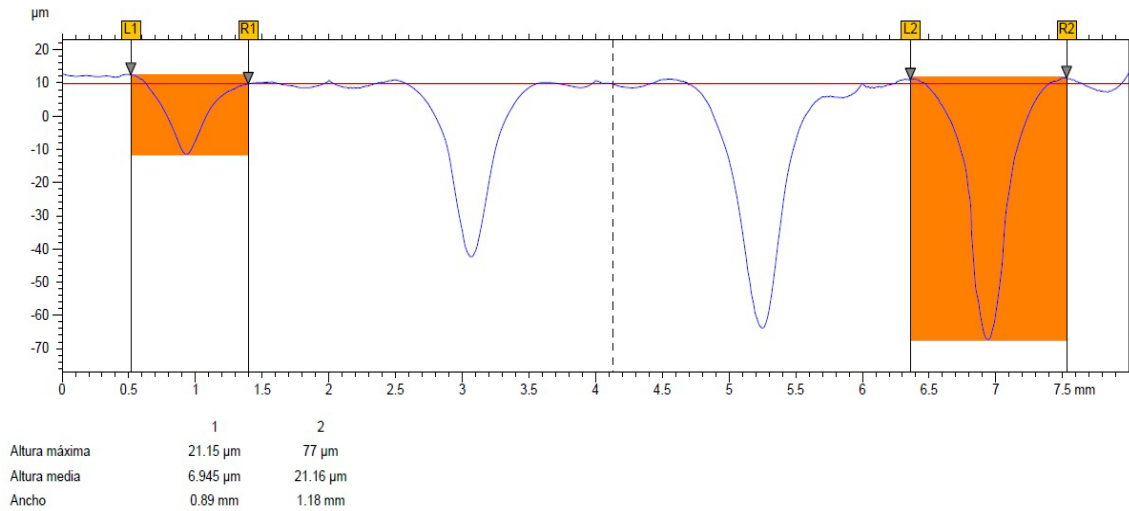


Figura 4.19. Medida del ancho de las huellas de 2 y 5N, a partir de los perfiles medios obtenidos en el perfilómetro para el PMMA ensayado en dirección longitudinal.

Mientras que para el caso de la carga aplicada a 2N, la anchura de la huella es de 0,89mm, (distancia entre crestas), para el caso de 5N, la distancia entre crestas de la huella es de 1,18mm, existiendo una diferencia de 0,29mm entre ambas cargas.

Si realizamos este mismo procedimiento para todas las huellas obtenemos que conforme aumentamos la carga, aumenta la anchura de huella, de la forma indicada en la Figura 4.20.

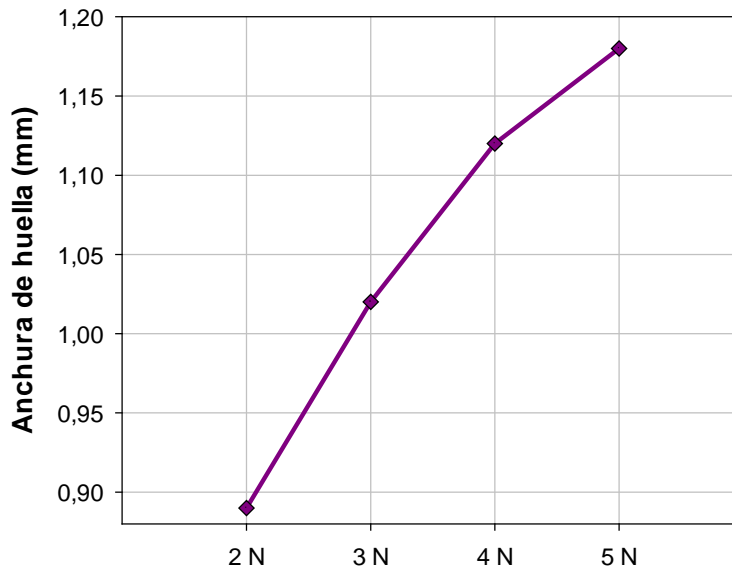


Figura 4.20. Comparación de las distintas anchuras de huellas obtenidas en el perfilómetro a las cargas constantes de 2,3, 4 y 5N, para el PMMA longitudinal.

Con la pendiente de la curva se puede apreciar que para las cargas de 4 y 5N, la anchura de las huellas aumenta en menor proporción que para las cargas de 2 y 3N.

Otra característica destacable en las fotografías, es la mayor acumulación de material tanto en los flancos laterales como en la cabeza de la huella a la carga de 5N (Figura 4.21). Éste es un dato importante con el que podemos determinar que el PMMA puro longitudinal se comporta de manera dúctil ante el rayado.

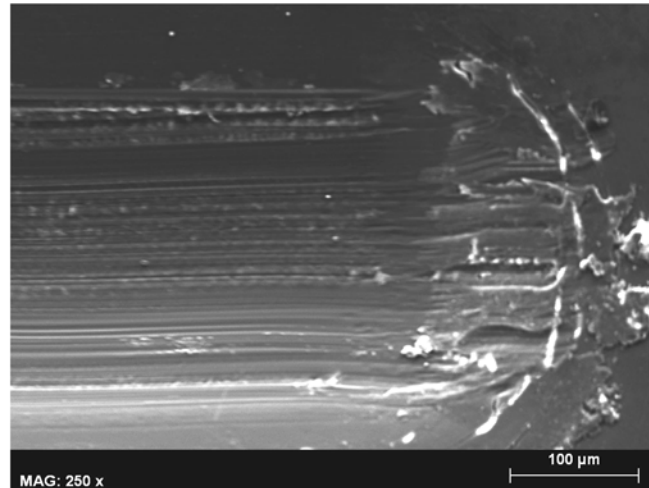


Figura 4.21. Micrografía SEM de la acumulación de material en los flancos laterales de la huella y del desgaste abrasivo producido de PMMA en dirección longitudinal, carga=5N.

Observando las superficies de las huellas, no se encuentran grietas. Las superficies están por lo general bastante pulidas, sobre todo a baja carga (2N), sin embargo, en la huella de 5N (Figura 4.22) se presenta un mayor desgaste abrasivo, que podría iniciar el cracking. En esta misma huella, también aparece una mayor concentración de partículas adheridas a la superficie, presumiblemente desprendidas durante la realización del ensayo. Hecho que justifica a que en la serie de perfiles del perfilómetro no se observara una deformación plástica en los bordes de la huella.

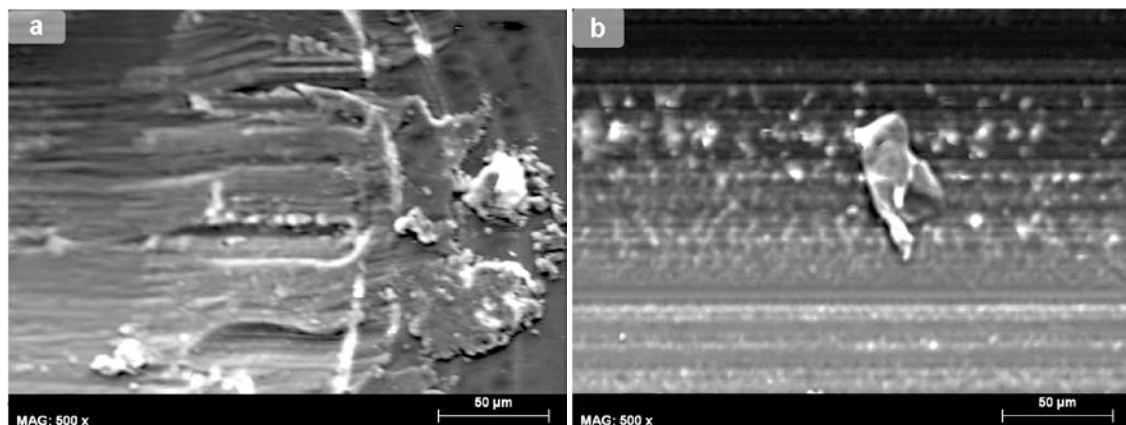


Figura 4.22. Micrografías SEM de detalle (x500) para la huella de PMMA en longitudinal, carga=5N. (a) Acumulación de material al final de la huella. (b) Desprendimiento de partículas.

Resultados en film de PMMA puro en dirección transversal. Efecto del n° de rayados bajo 2, 3, 4 y 5N.

Profundidad de penetración

En el estudio de la profundidad de penetración en el caso del PMMA en dirección transversal de la Figura 4.23, se aprecia un comportamiento similar al estudiado en dirección longitudinal.

Tomando como referencia el rayado n°15, se observa una mayor diferencia de profundidad, respecto a la dirección longitudinal, entre las cargas de 2 y 3N (alrededor de unas $60\mu\text{m}$).

Los valores de P_d en las cargas de 3, 4 y 5N tienen tendencia a equipararse conforme aumenta el número de rayados.

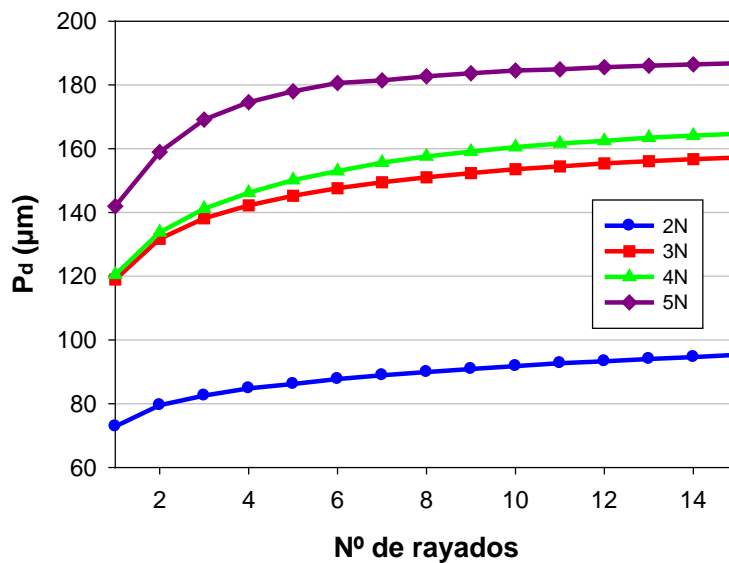


Figura 4.23. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Profundidad residual

Respecto al parámetro de profundidad residual para el caso de PMMA en dirección transversal, representado en la Figura 4.24, observamos un comportamiento similar al de dirección longitudinal. En este caso, se aprecia un daño mayor conforme aumentamos la carga.

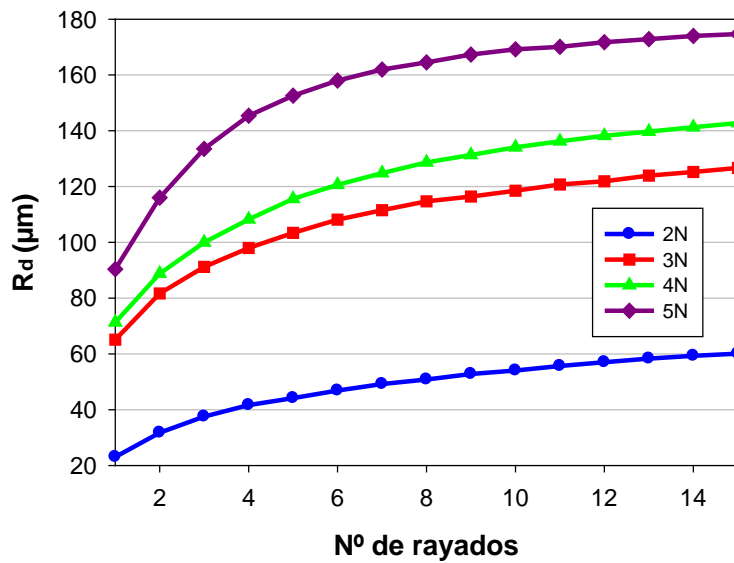


Figura 4.24. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Recuperación viscoelástica

En cuanto a los valores del porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados, para distintas cargas y en dirección transversal (Figura 4.25), observamos un comportamiento con tendencia asintótica similar al estudiado en la dirección longitudinal.

Comprobamos como hemos dicho anteriormente, que la recuperación, tomando como referencia el rayado nº15, es menor para las cargas de 3, 4 y 5N, con respecto al PMMA longitudinal.

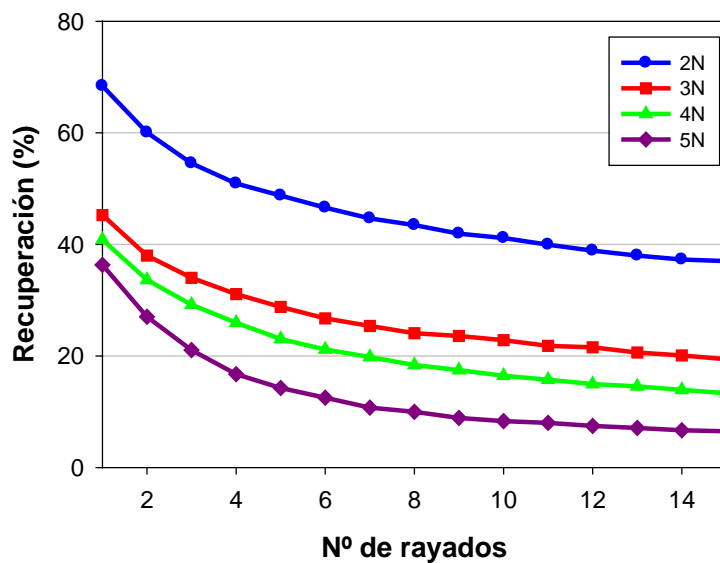


Figura 4.25. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Coefficiente de fricción (μ)

En el estudio del coeficiente de fricción para la dirección transversal del PMMA mostrada en la Figura 4.26, se observan coeficientes de fricción mayores que en la dirección longitudinal.

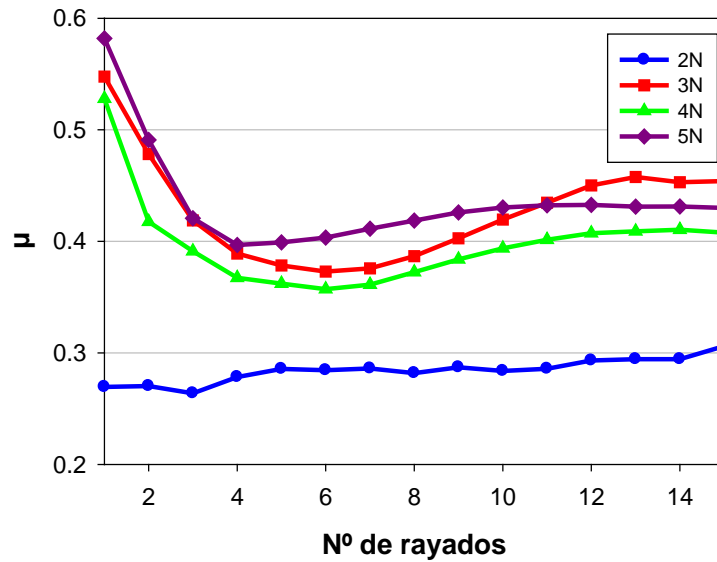


Figura 4.26. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

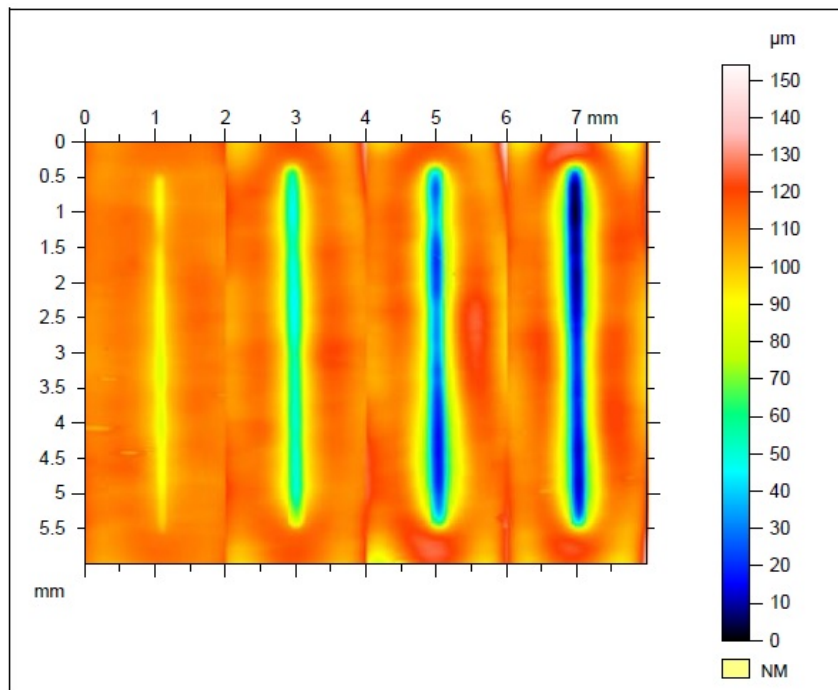


Figura 4.27. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 2D para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Observamos en la gráfica, para la carga de 2N un valor constante a partir del rayado nº4.

Para las cargas de 3, 4 y 5N los valores de fricción se equiparan, teniendo una misma tendencia en cada uno de los números de rayado.

Caracterización de la superficie

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la perfilometría (Figura 4.27 y Figura 4.28).

En concordancia con los valores de P_d obtenidos, se observan diferencias entre la huella de 2N y las realizadas a mayor carga.

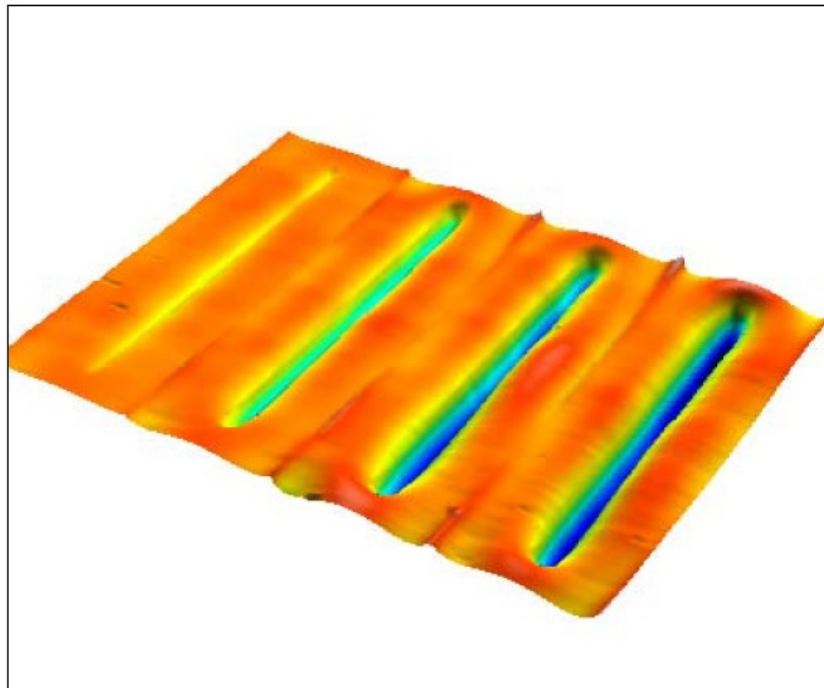


Figura 4.28. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 3D, para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Para obtener una información cuantitativa más detallada, se presenta en la Figura 4.29 los perfiles medios de las huellas obtenidas bajo las diferentes cargas, de manera que se pueden apreciar las distintas profundidades residuales con un valor cuantitativo.

Analizando los resultados, corroboramos que el PMMA transversal tiene un comportamiento similar al longitudinal, como veíamos en las gráficas anteriores.

Comparando la huella de menor carga (2N) y la de mayor carga (5N), observamos que la profundidad residual es de alrededor de seis veces mayor para la carga de 5N, como ocurría en el PMMA longitudinal.

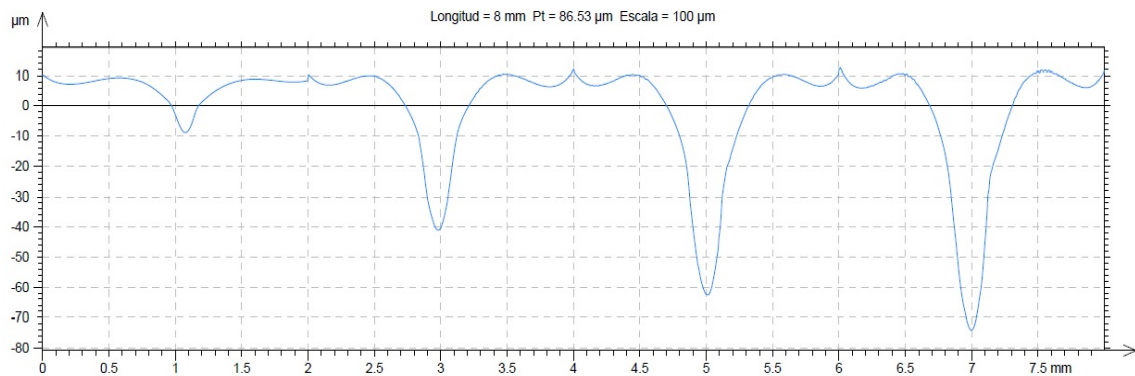


Figura 4.29. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

Si estudiamos la anchura de las huellas, procediendo de la misma forma que en el anterior caso (véase la Figura 4.19), los resultados obtenidos son (Figura 4.30).

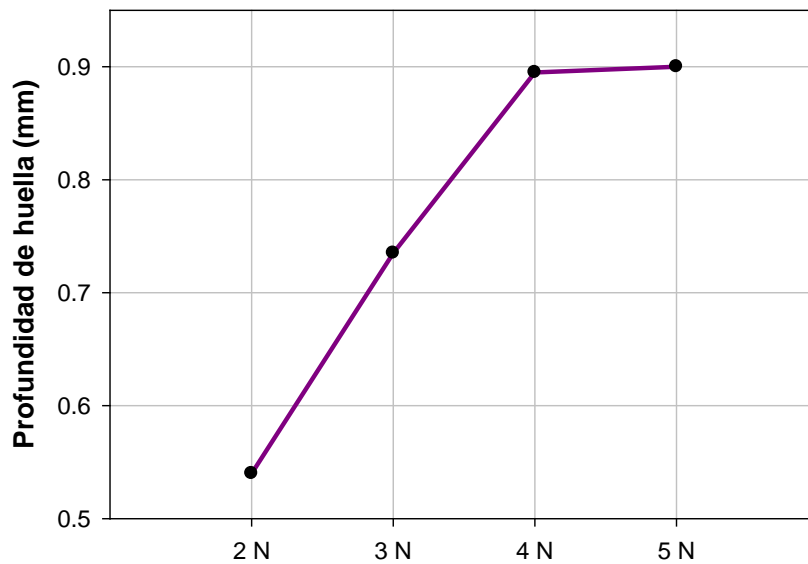


Figura 4.30. Comparación de las distintas anchuras de huellas obtenidas en el perfilómetro a las cargas constantes de 2,3, 4 y 5N, para el PMMA transversal.

La anchura de la huella aumenta conforme aumenta la carga, hasta que para las cargas de 4 y 5N se igualan.

Cada una de las huellas presenta un valor de anchura inferior a la misma carga, respecto al PMMA longitudinal. Además, la diferencia de anchura entre la huella de 2N y la de 5N es de 0,36mm.

Analizaremos ahora las micrografías tomadas del material (Figura 4.31 hasta la Figura 4.34) y las compararemos con los datos obtenidos hasta ahora.

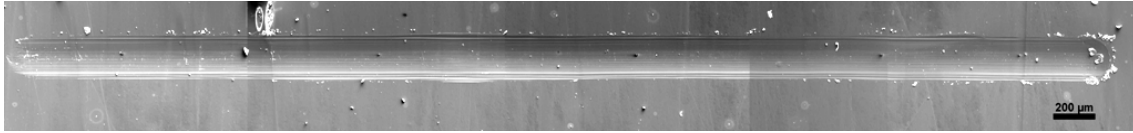


Figura 4.31. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=2N.

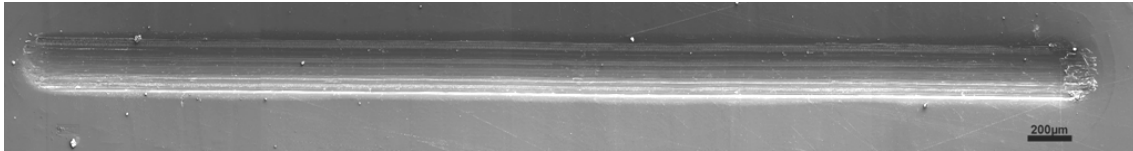


Figura 4.32. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=3N.

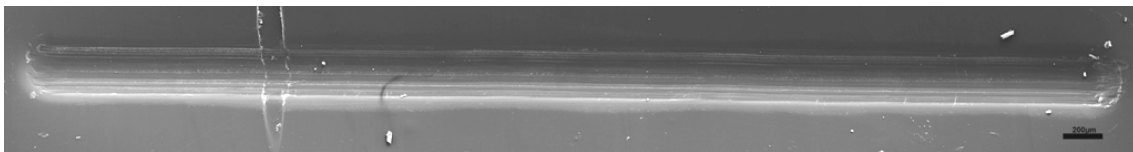


Figura 4.33. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=4N.

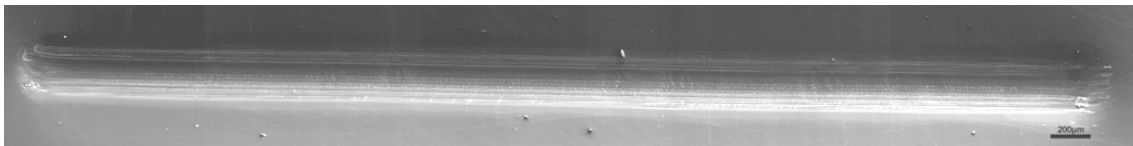


Figura 4.34. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA transversal, carga=5N.

Las micrografías permiten comprobar la diferencia de anchura de la huella de 2N, con respecto a las demás muestras.

Si estudiamos la superficie del fondo de las huellas, se observa que conforme aumentamos la carga aplicada, aumenta también el desgaste abrasivo producido. Este hecho queda patente en la Figura 4.35.

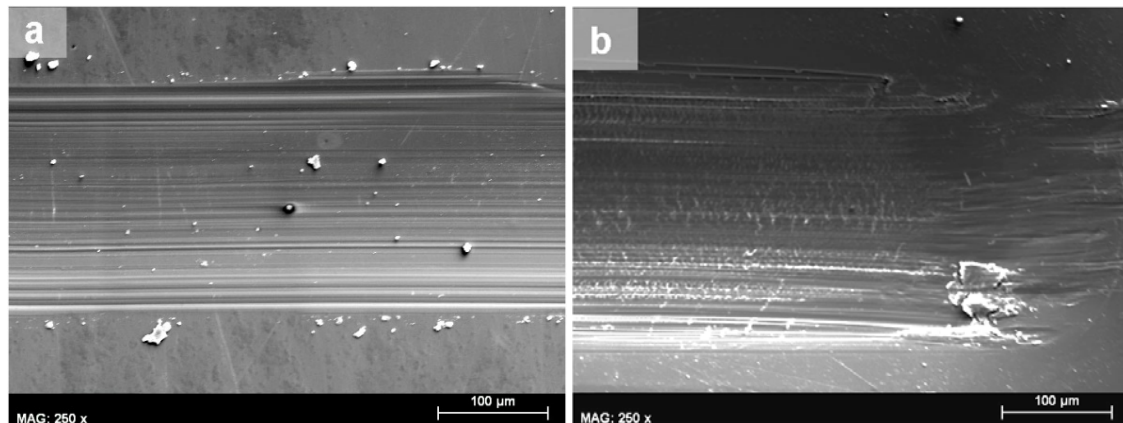


Figura 4.35. Micrografías SEM mostrando el desgaste abrasivo producido en las huellas de PMMA en dirección transversal. (a) 2N. (b) 5N.

No se visualizan grietas, aunque para la carga de 5N se observa un posible inicio de formación de cracking (Figura 4.36).

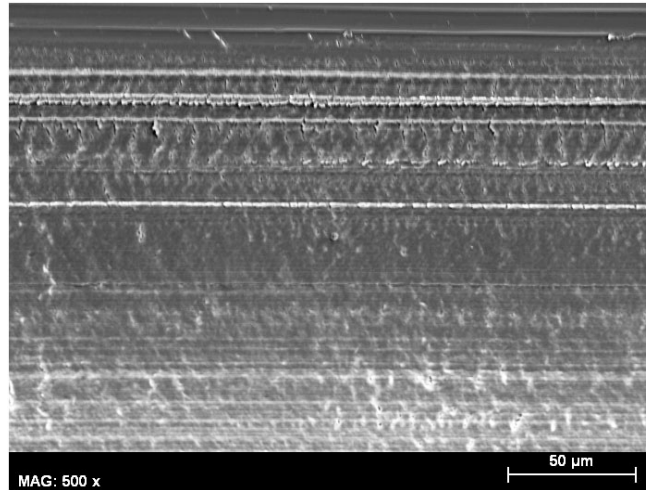


Figura 4.36. Micrografía SEM del desgaste abrasivo de la huella de PMMA en dirección transversal, carga=5N.

Como podemos visualizar en la Figura 4.37, encontramos desprendimiento de material, de la misma forma que para el PMMA longitudinal.

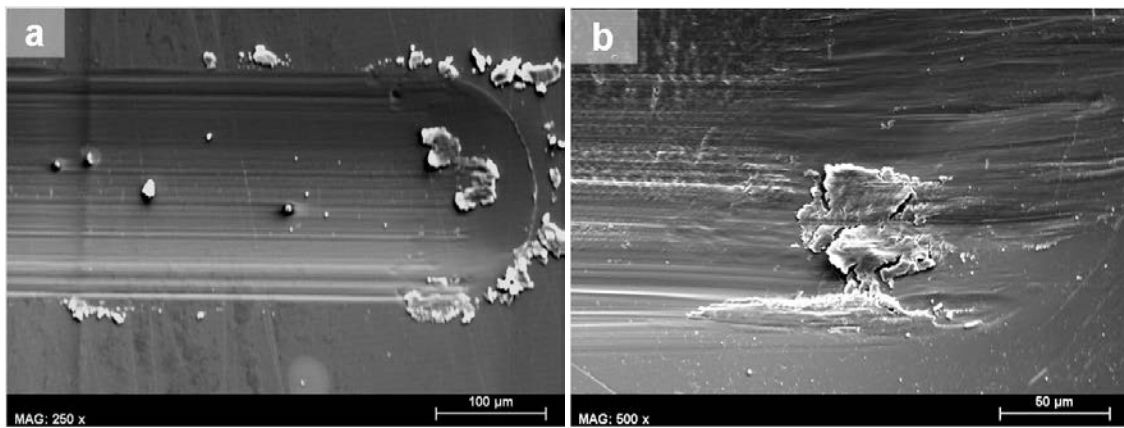


Figura 4.37. Micrografías SEM mostrando el desprendimiento del material producido en la huella de PMMA en dirección transversal. (a) 2N. (b) 5N.

4.3.1.2 Estudio de la influencia del líquido iónico sobre el PMMA

En este apartado, se va a realizar un estudio de la influencia del líquido iónico sobre la resistencia al rayado del film de PMMA puro, en ambas direcciones.

Resultados en film de PMMA+LI en dirección longitudinal. Efecto del nº de rayados bajo 2, 3, 4 y 5N.

Analizamos ahora, en la Figura 4.38, el comportamiento del material de estructura modificada con líquido iónico (PMMA+LI).

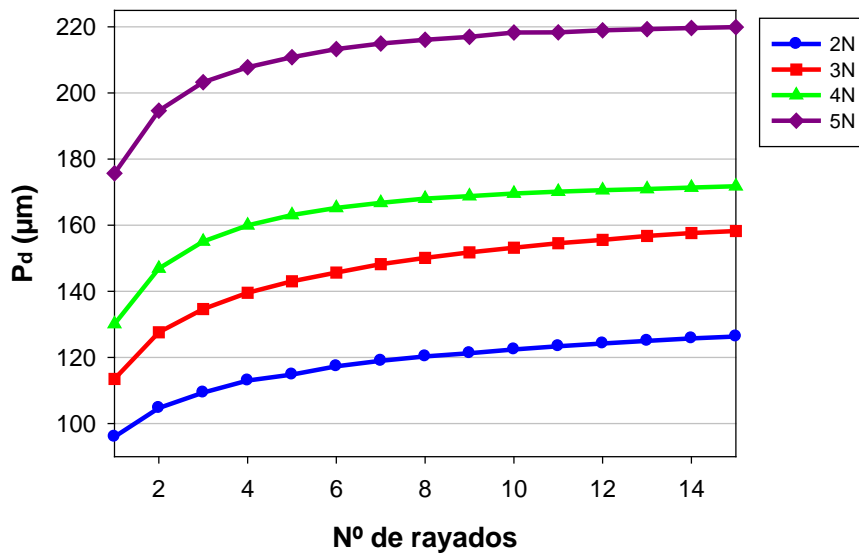


Figura 4.38. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

El comportamiento es similar al de los otros materiales estudiados hasta ahora, es decir con una tendencia asintótica, que ahora parece aún más pronunciada, y de nuevo se repite que al aumentar la carga lo hace también la profundidad de penetración y residual (Figura 4.39).

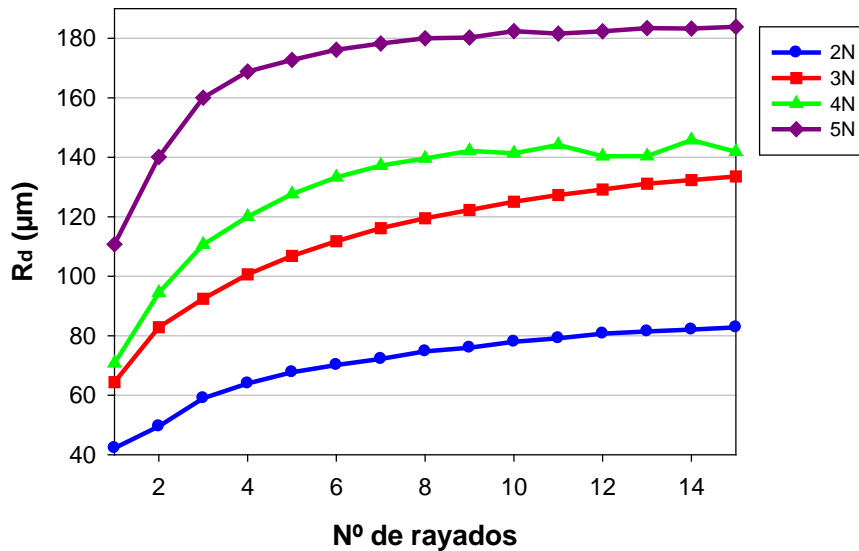


Figura 4.39. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

En el estudio del daño, observamos una misma tendencia para el rayado a 3 y 4N.

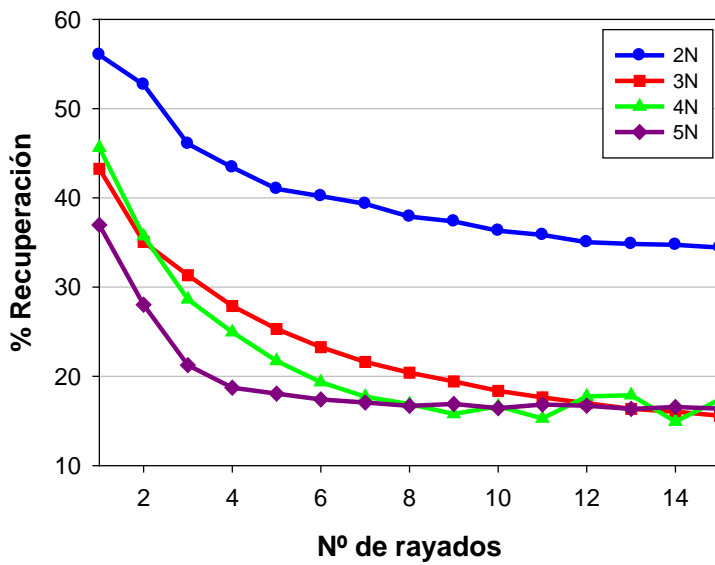


Figura 4.40. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Como podemos ver en la gráfica de la Figura 4.40, el porcentaje de recuperación desciende conforme aumentamos la carga. Sin embargo, las muestras ensayadas a 3, 4 y 5N, presentan, a partir del rayado número once, un mismo comportamiento a recuperación viscoelástica.

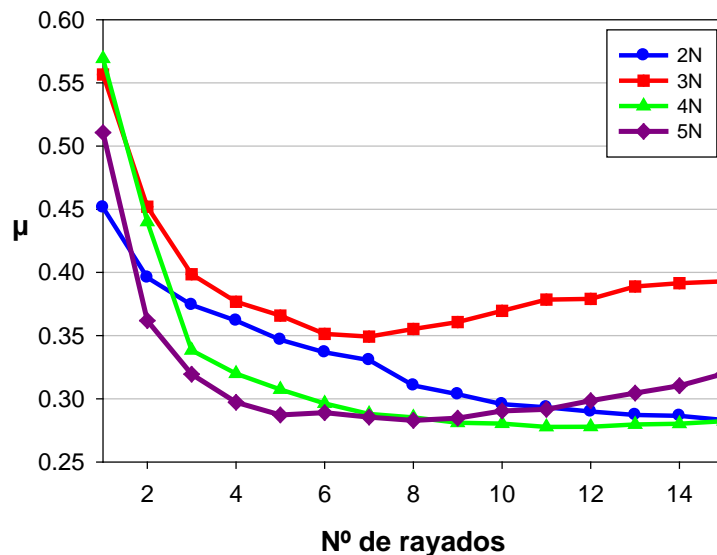


Figura 4.41. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Con respecto a la fricción de las muestras estudiada, observamos en la Figura 4.41, que la fricción disminuye conforme aumenta el número de rayados. Durante las primeras pasadas,

las cargas tienen una tendencia similar, pero posteriormente no hay una dependencia entre el valor de la carga y el descenso de la fricción.

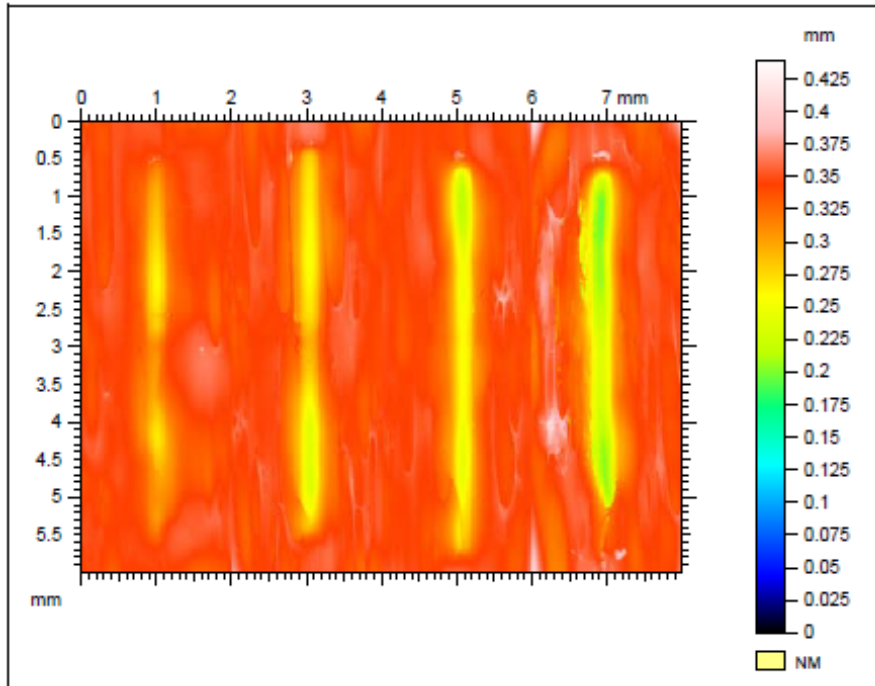


Figura 4.42. Huellas obtenidas en el perfilómetro para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

En la Figura 4.42 se muestra la imagen topográfica de las huellas para el PMMA+LI ensayado en dirección longitudinal. Mientras que en la Figura 4.43 se muestra una vista tridimensional de las mismas.

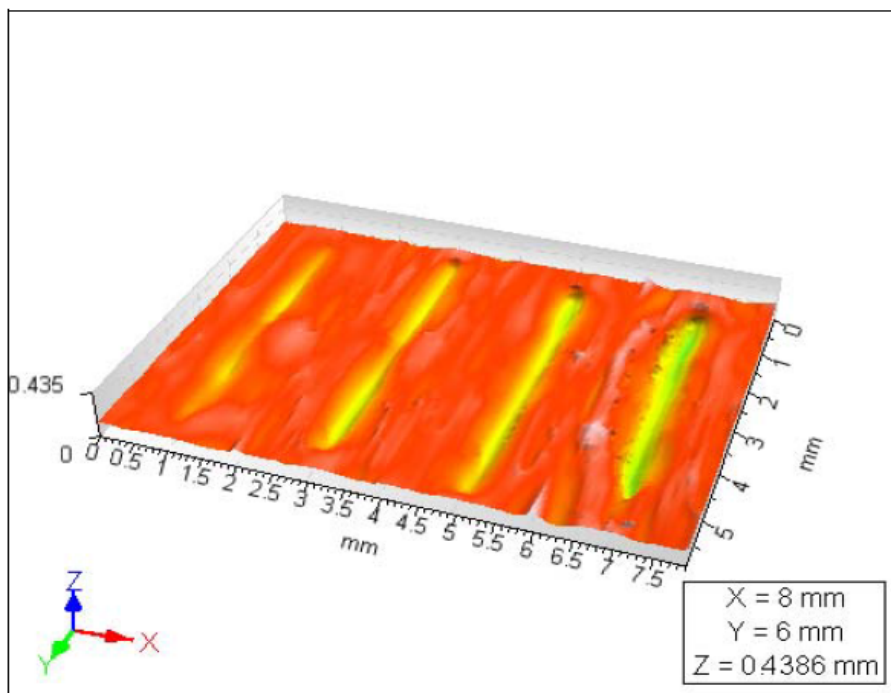


Figura 4.43. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 3D, para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

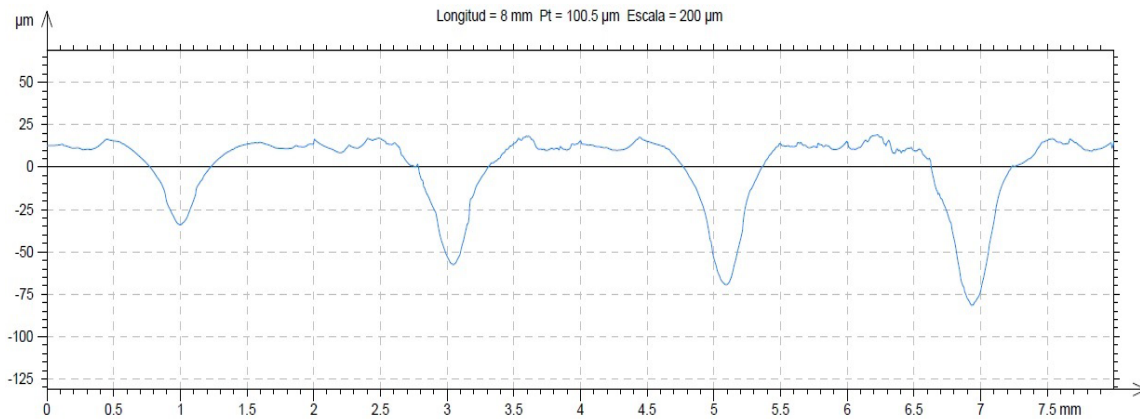


Figura 4.44. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA+LI longitudinal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

A partir de los perfiles medios obtenidos registrados en la Figura 4.44 y al igual que ha sucedido con las muestras estudiadas anteriormente, podemos comprobar cómo la profundidad de las huellas aumenta con la carga.

En este material, se puede apreciar una menor diferencia entre la huella ensayada a menor carga (2N) y la de mayor carga (5N), siendo ésta última del rango de profundidad de dos veces la de 2N. Esta diferencia se observa en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Altura media y anchura de huellas en PMMA+LI rayado en dirección longitudinal

Carga	2N	3N	4N	5N
Altura media residual(μm)	47,03	73,15	82,50	94,25
Anchura(mm)	1,13	1,18	1,25	1,34

Por otro lado, la anchura de las huellas presenta un valor superior al PMMA puro para cada una de las cargas. Para el caso del PMMA+LI el valor de anchura también aumenta con la carga, pero en menor proporción que en polimetilmetacrilato en dirección longitudinal.

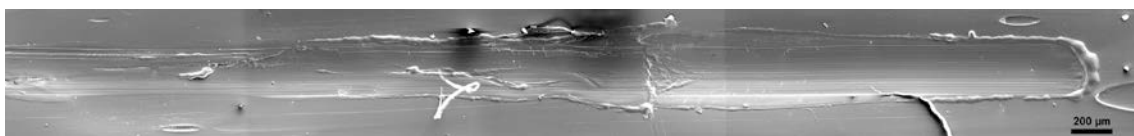


Figura 4.45. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=2N.

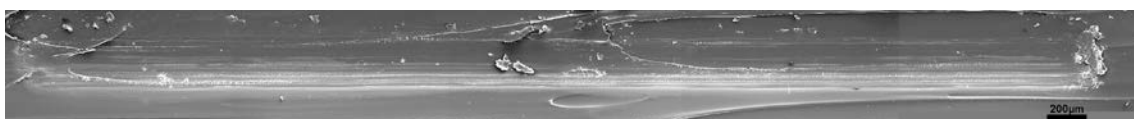


Figura 4.46. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=3N.

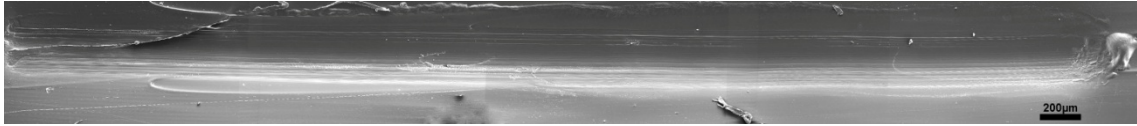


Figura 4.47. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=4N.

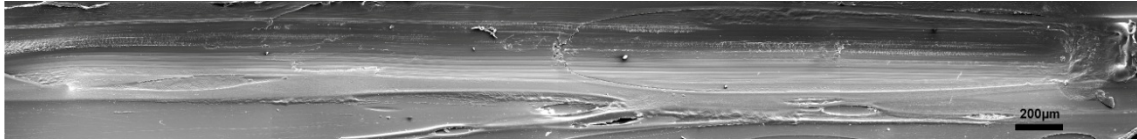


Figura 4.48. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI longitudinal, carga=5N.

En las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (Figura 4.45 a Figura 4.48), se observa esta variación en la anchura de huellas. Podemos apreciar además una acumulación de material tanto en las zonas de flancos laterales, como al final de la cabeza de huella. Además, en la superficie se presenta una abrasión considerable. (Figura 4.49 y Figura 4.50).

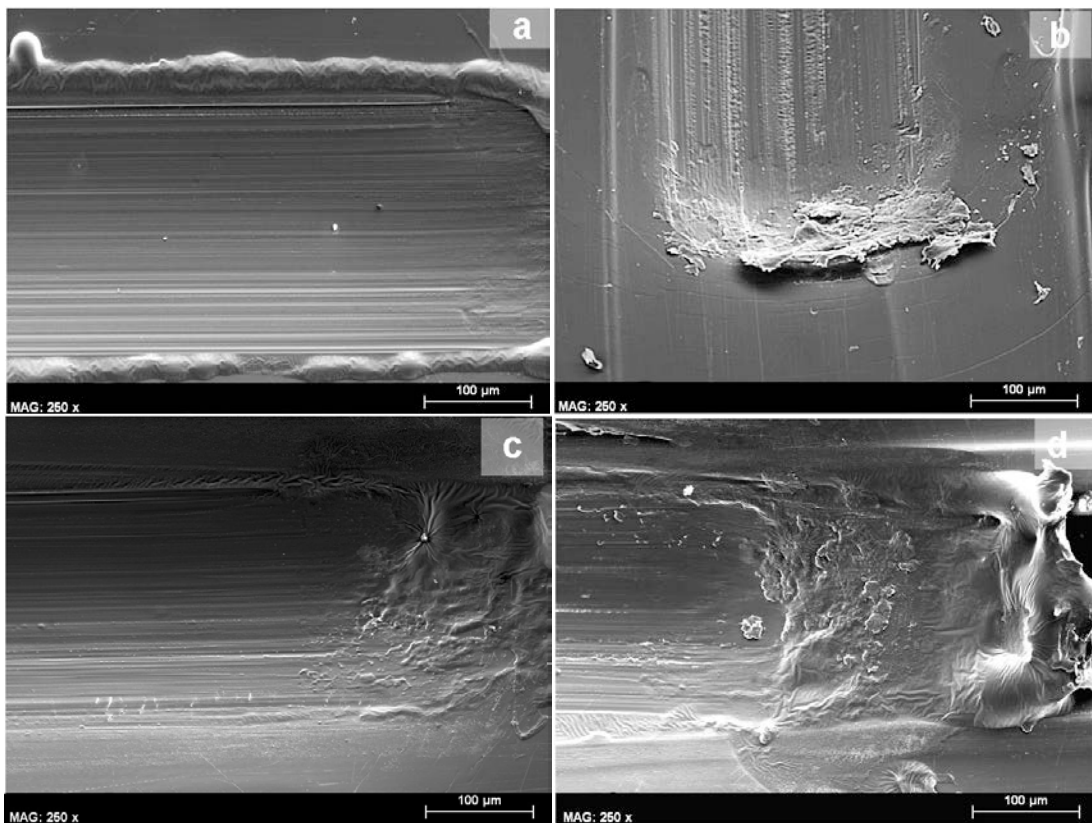


Figura 4.49. Micrografías SEM de las huellas de PMMA+LI en dirección longitudinal. (a) Acumulación de material en los flancos laterales para la carga de 2N. (b) Acumulación de material en el final de huella para la carga de 3N. (c) Acumulación de material en los flancos laterales y final de huella para la carga de 4N. (d) Acumulación de material en el final de la huella para la carga de 5N.

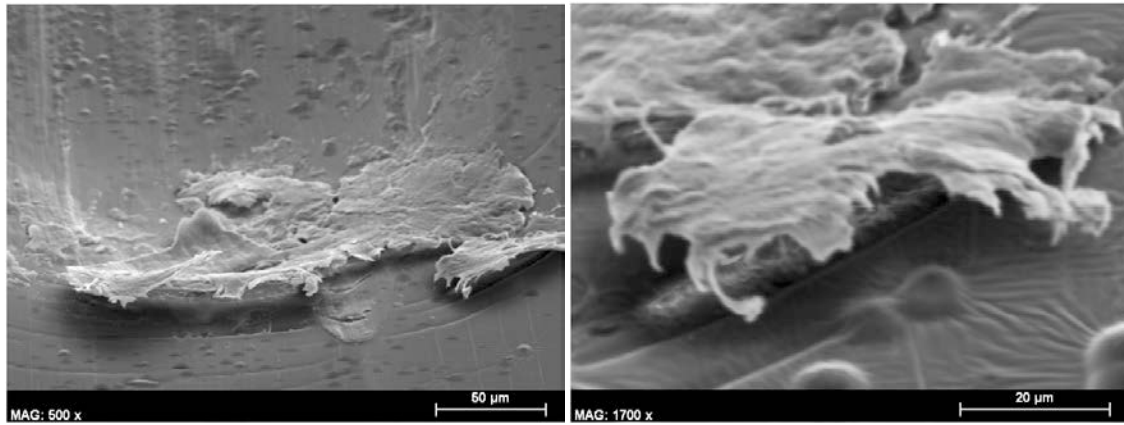


Figura 4.50. Micrografías SEM de detalle en el PMMA+LI, al aplicar una carga constante de 3N en la dirección longitudinal.

En la Figura 4.51, se aprecia en la huella de 5N, unas grietas transversales a la dirección de rayado, que indican un inicio de cracking.

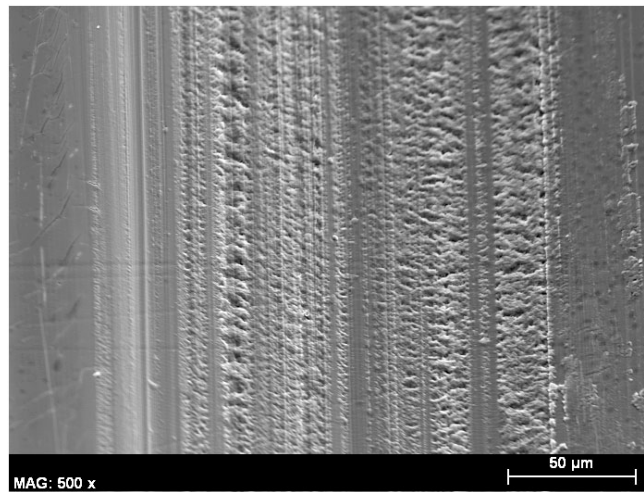


Figura 4.51. Micrografías SEM del desgaste abrasivo (grietas transversales) producido en la huella de PMMA+LI en dirección longitudinal a la carga de 3N.

También se observa en la Figura 4.52 un levantamiento de material en las diferentes huellas.

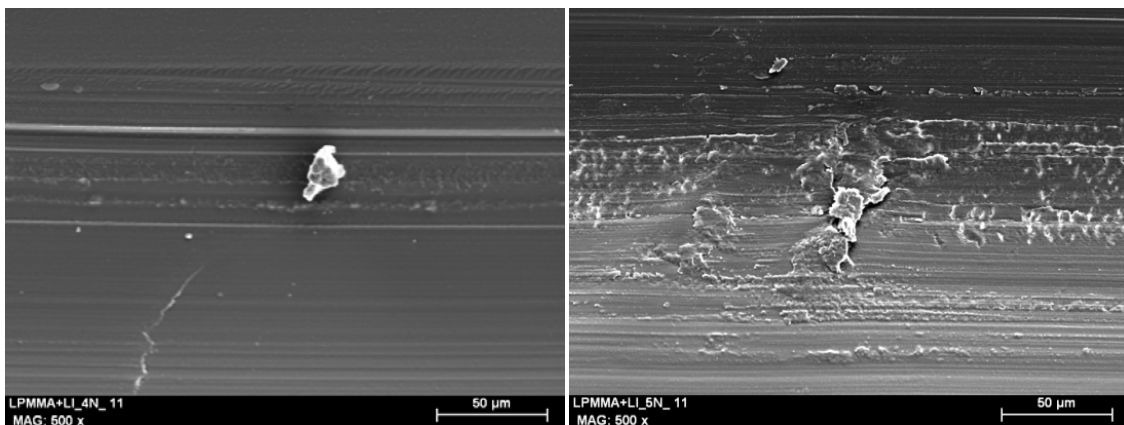


Figura 4.52. Micrografías SEM de detalle del levantamiento de material en el PMMA+LI en la dirección longitudinal, para las cargas: (a) 4N. (b) 5N.

Resultados en film de PMMA+LI en dirección transversal. Efecto del nº de rayados bajo 2, 3, 4 y 5N.

En el estudio del polímero PMMA+LI en dirección transversal, se obtuvieron los siguientes resultados.

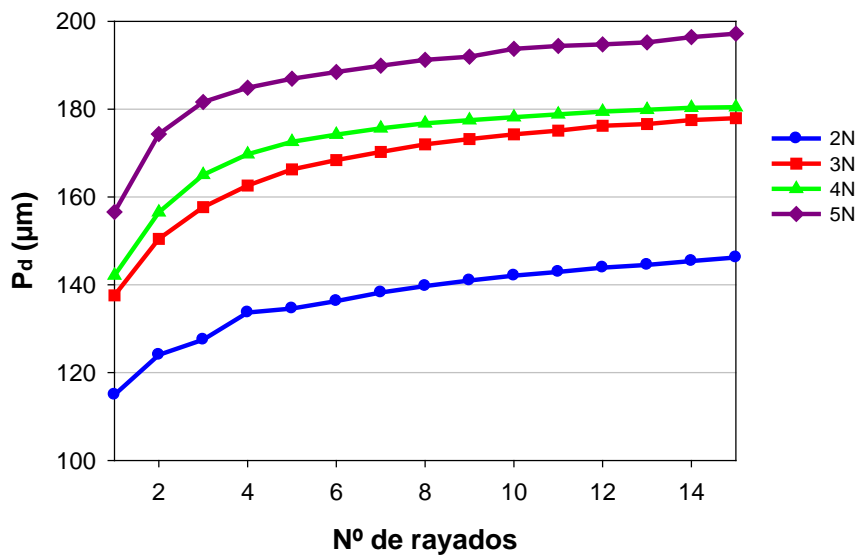


Figura 4.53. Resultados de la profundidad de penetración obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

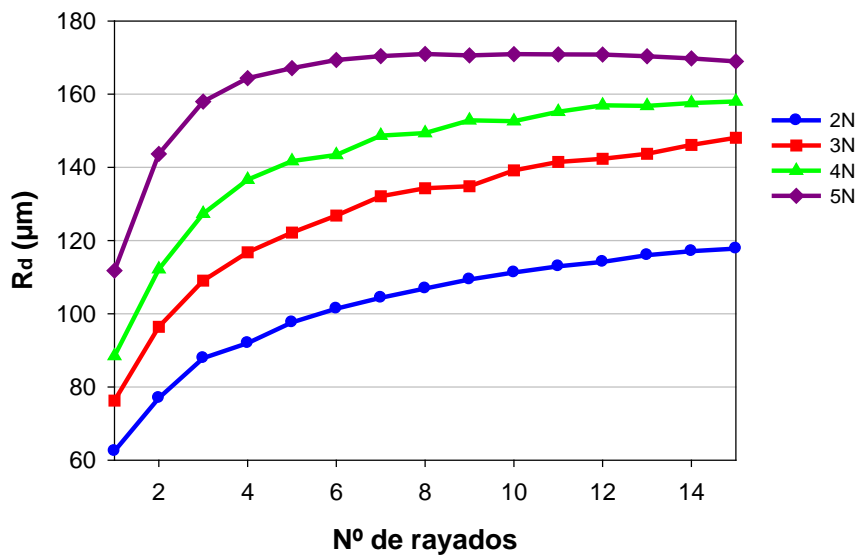


Figura 4.54. Resultados de la profundidad residual obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

En las gráficas de P_d y R_d (Figura 4.53 y Figura 4.54), se obtuvieron resultados con la misma tendencia que hasta ahora, en cuanto a comportamiento asintótico de las curvas, y

una mayor profundidad tanto de penetración como de residual conforme aumenta la carga y el número de rayados.

Para este caso, obtenemos valores de P_d a bajas cargas (2 y 3N), superiores respecto a la dirección longitudinal. Este hecho indica que el material necesita menos carga para tener un mayor daño, en cambio, a cargas mayores (4 y 5N), el valor es parecido al del PMMA+LI longitudinal.

La profundidad residual (R_d) presenta un rango de valores elevados que, a las cargas de 3,4 y 5N en el rayado 15, se concentran en torno al mismo punto (150–170 μm).

Como vemos en la Figura 4.55, los valores de R_d con respecto a su valor de P_d , indican una mala recuperación, al igual que ocurría en la dirección longitudinal. Los valores de recuperación se concentran para el rayado número 15, en torno al 15%.

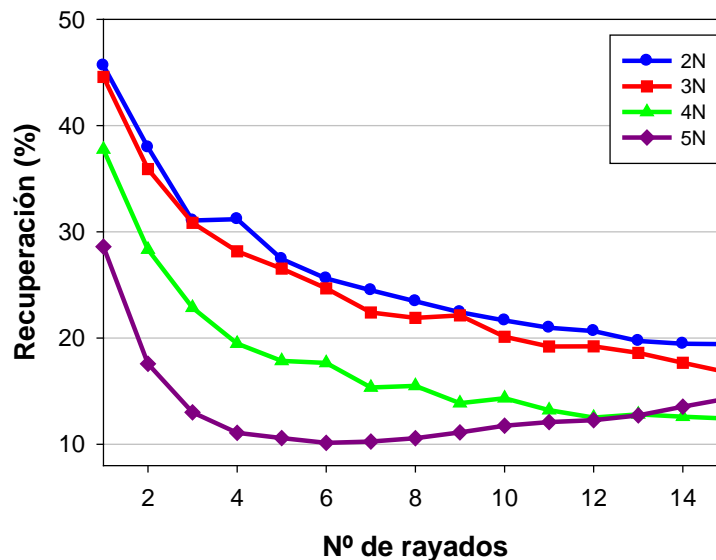


Figura 4.55. Resultados del porcentaje de recuperación obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

Por último, en la Figura 4.56 los valores del coeficiente de fricción presentan resultados muy similares a cualquiera de las cargas, en los dos primeros rayados. A partir de las siguientes pasadas, la fricción de las cargas de 4 y 5N, cae por debajo de las cargas más bajas.

A través del estudio en el perfilómetro se caracterizaron las huellas de este material en dirección transversal a las diferentes cargas, representando dichas huellas en la Figura 4.57 y en la Figura 4.58.

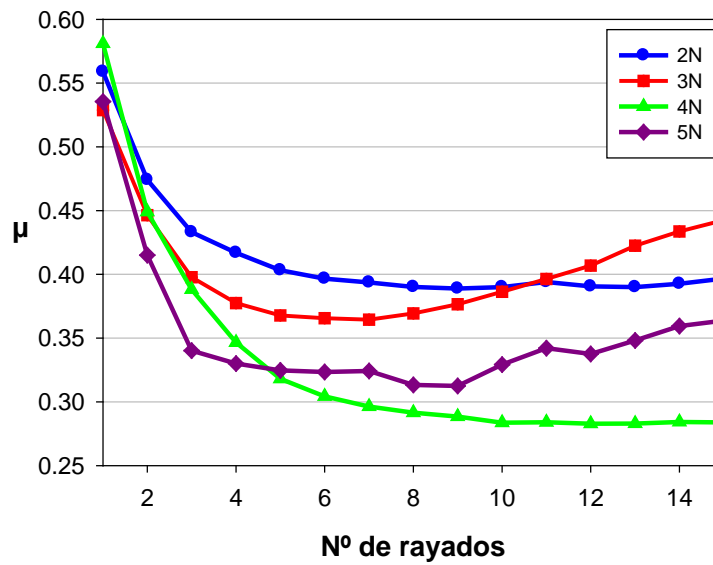


Figura 4.56. Resultados de fricción obtenidos para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4, y 5N.

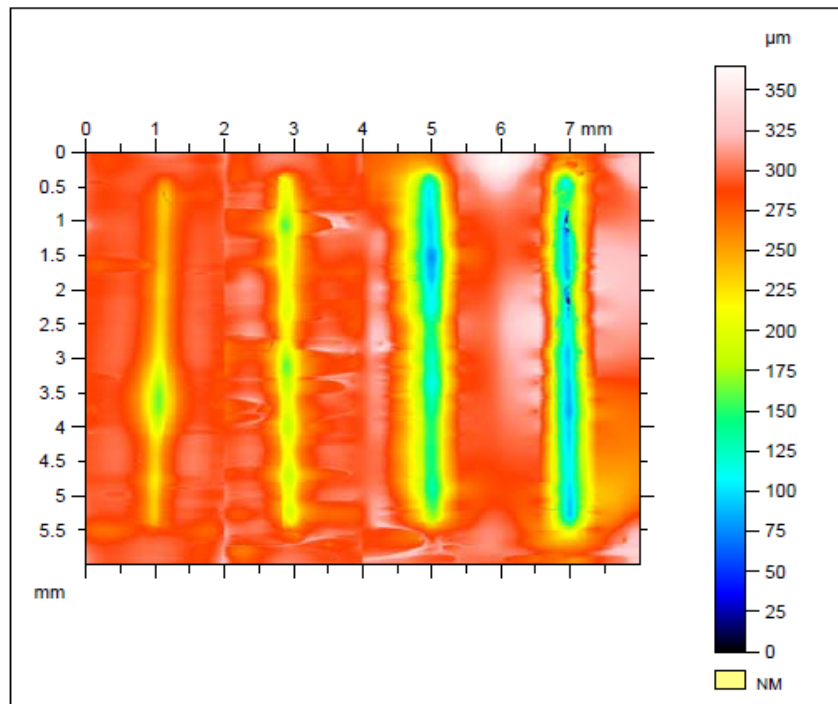


Figura 4.57. Huellas obtenidas en el perfilómetro para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

Los resultados obtenidos a partir de la Figura 4.59 y recogidos en la Tabla 4.11, se asemejan a los de dirección longitudinal a las cargas de 2 y 3N, sin embargo, a mayores cargas (4 y 5N), los valores de profundidad son mayores en la dirección transversal. De nuevo, podemos observar un aumento en la profundidad residual conforme aumentamos la carga.

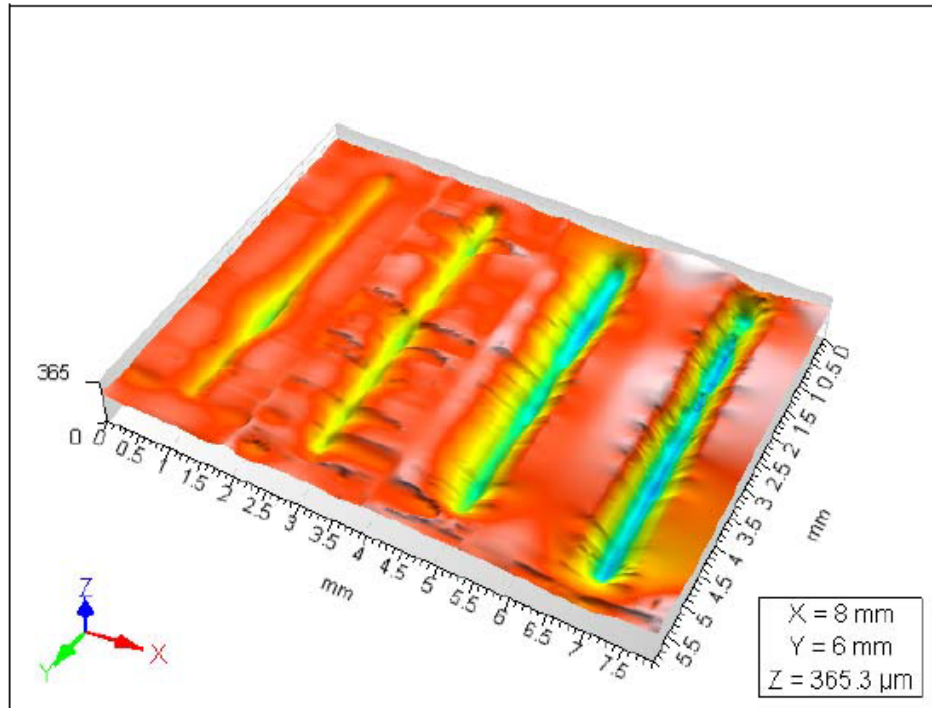


Figura 4.58. Huellas obtenidas en el perfilómetro en 3D, para los ensayos de resistencia al desgaste realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

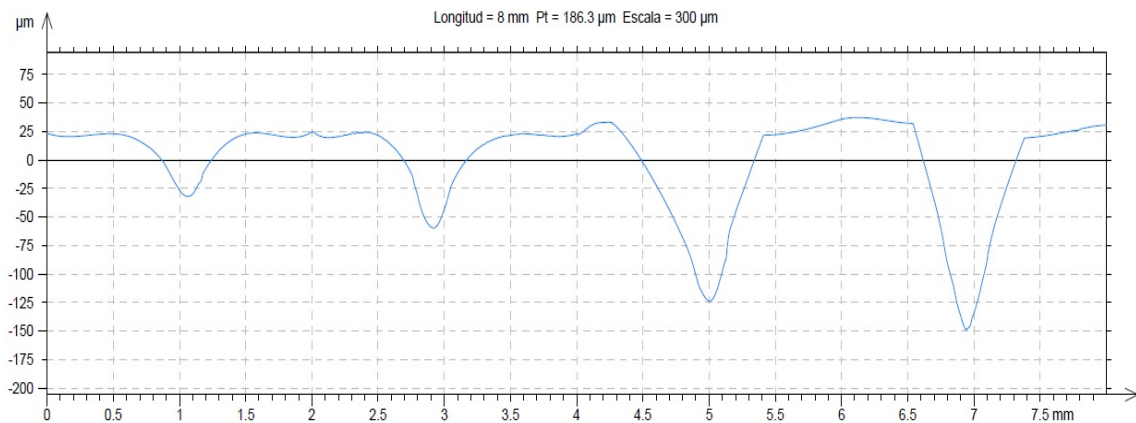


Figura 4.59. Perfiles medios de las huellas obtenidos en Talymap para los ensayos realizados en el PMMA+LI transversal, a las cargas constantes de 2, 3, 4 y 5N.

Tabla 4.11. Altura media (μm) y anchura (mm) de las huellas de PMMA+LI en dirección transversal, para las cargas de 2, 3, 4 y 5N.

Carga	2N	3N	4N	5N
Altura media residual(μm)	53,30	79,89	148,40	175,25
Anchura(mm)	0,935	0,98	1,53	1,58

En cuanto a los valores de anchura de las huellas, el PMMA+LI en dirección transversal tiene valores muy similares entre las cargas de 2 y 3N, y por otro lado, entre las cargas más elevadas (4 y 5N).

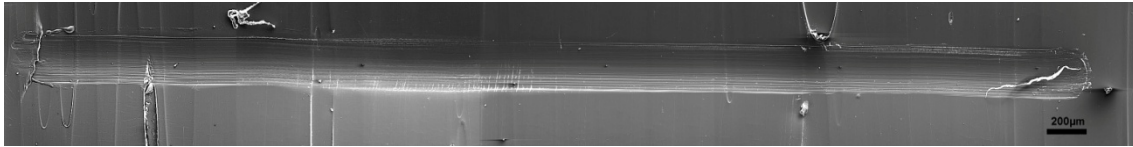


Figura 4.60. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=2N.

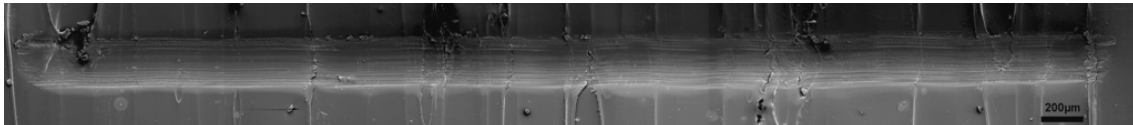


Figura 4.61. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=3N.

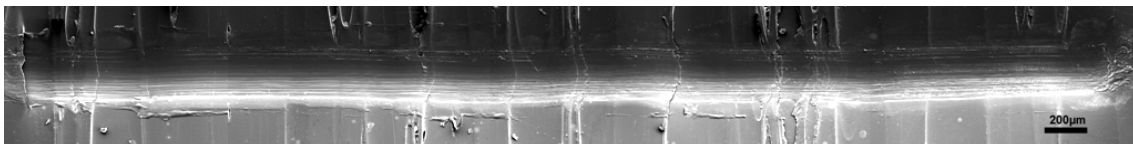


Figura 4.62. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=4N.



Figura 4.63. Micrografía SEM de la huella de multirrayado en el PMMA+LI transversal, carga=5N.

Contrastando con el análisis de las huellas en el SEM, recogidas desde la Figura 4.60 a la Figura 4.63, podemos añadir algunas características más al comportamiento de este material.

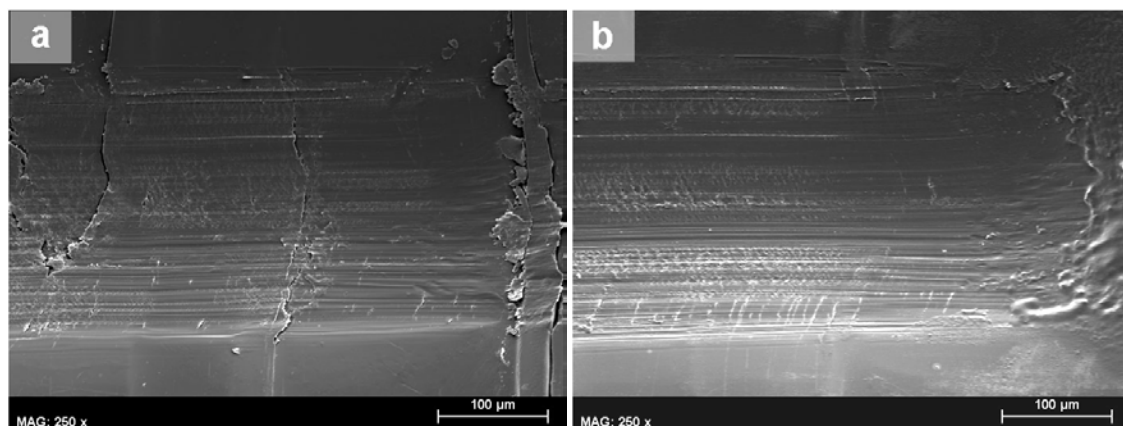


Figura 4.64. Micrografía SEM de la acumulación de material observada para las huellas de PMMA+LI en la dirección transversal de rayado. (a) 3N. (b) 4N.

Observamos de nuevo, una acumulación tanto en los bordes laterales como al final de la cabeza de huella, pero esta vez aparece una menor cantidad de material (Figura 4.64) que en el caso del PMMA+LI en dirección longitudinal.

Se encuentra, al igual que para el resto de materiales, el efecto abrasivo del punzón al rayar la superficie, tanto más cuanto mayor es la carga, hasta el punto en el que encontramos algunas grietas en dirección transversal a la superficie (Figura 4.65), e incluso se llega a la rotura para el caso de la carga más elevada de 5N (Figura 4.66).

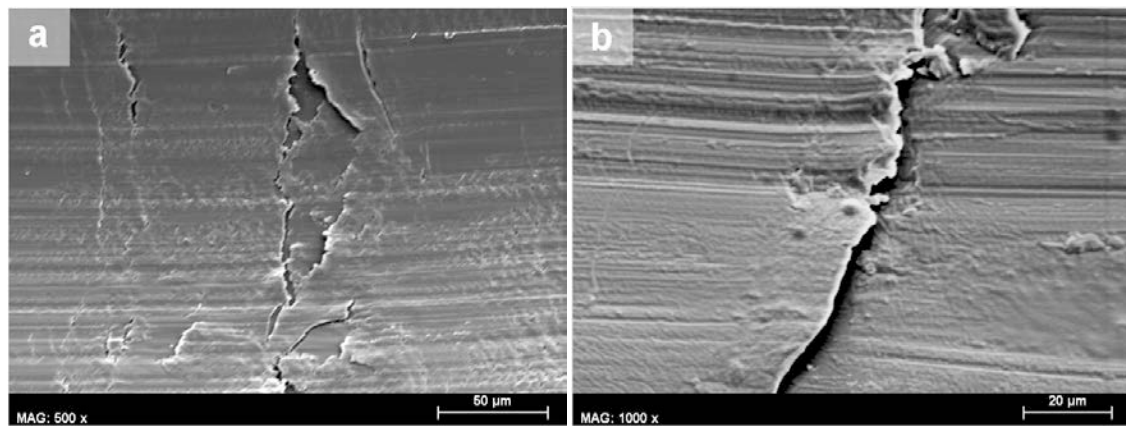


Figura 4.65. Micrografías SEM del efecto abrasivo del punzón al rayar la superficie de las huellas de PMMA+LI en la dirección transversal de rayado. (a) 3N. (b) 4N.

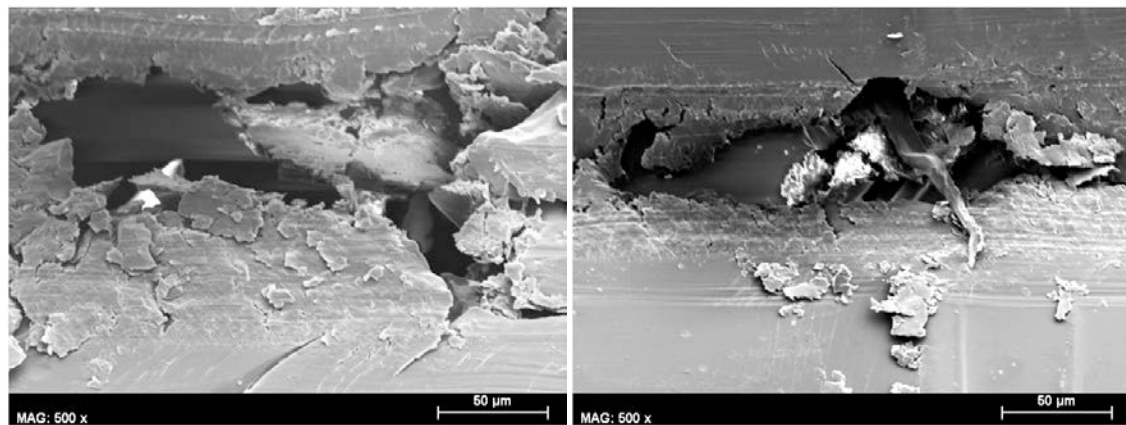


Figura 4.66. Micrografías SEM del efecto abrasivo del punzón al rayar la superficie de la huellas de PMMA+LI en la dirección transversal de rayado, a la carga de 5N.

4.3.1.3 Comparación de características entre los dos materiales en ambas direcciones

En esta sección, se compararán las propiedades de los distintos materiales a las mismas direcciones de ensayo. Para ello, se han escogido las cargas ensayadas de 2 y 5N, que nos darán una visión general del comportamiento del material, según a lo que nosotros hemos llamado baja y alta carga.

Variación de P_d y R_d entre el PMMA y el PMMA+LI en ambas direcciones.

En primer lugar, las diferencias observas (Figura 4.67) entre el PMMA y el PMMA+LI, en la dirección longitudinal son:

- La profundidad de penetración es mayor en el PMMA+LI, tanto a 2 como a 5N.
- Con los valores obtenidos de R_d , se obtiene que el PMMA posee un mayor porcentaje de recuperación a baja y alta carga.

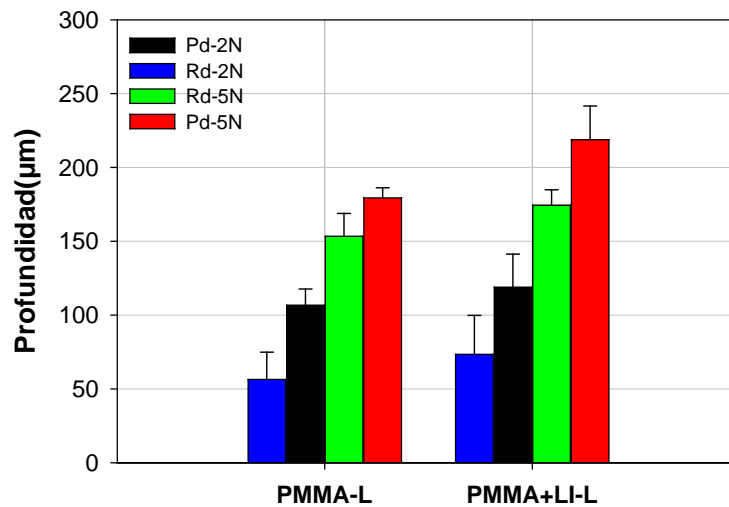


Figura 4.67. Comparación de los valores de profundidad de penetración y de residual a las cargas de 2 y 5N, según la dirección longitudinal de rayado

Por otro lado, estudiando ahora la dirección transversal (Figura 4.68) llegamos a las siguientes conclusiones:

- El PMMA+LI tendrá de nuevo una mayor profundidad de penetración a 2 y 5N respecto al PMMA.
- El comportamiento a recuperación en la dirección transversal es peor que en la dirección longitudinal. El PMMA tendrá una mayor recuperación a baja carga, aunque a alta carga será menor respecto al PMMA+LI.

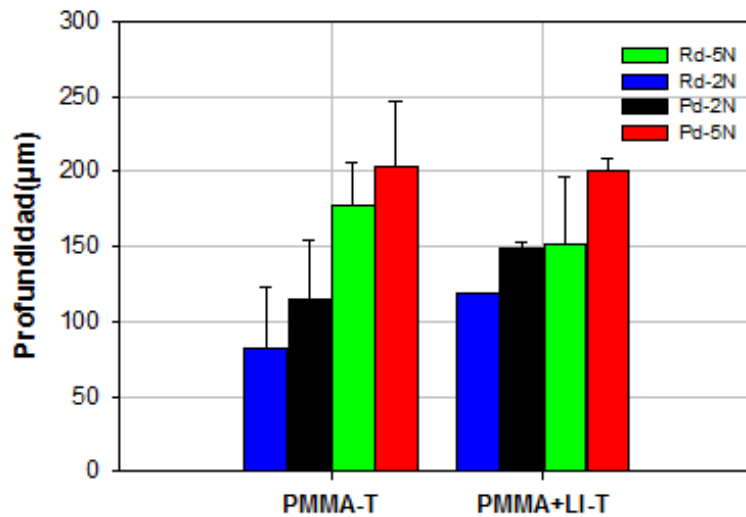


Figura 4.68. Comparación de los valores de profundidad de penetración y de residual a las cargas de 2 y 5N, según la dirección transversal de rayado

Para una mejor visualización de la recuperación viscoelástica para todos los casos, podemos recurrir a la gráfica de la Figura 4.69.

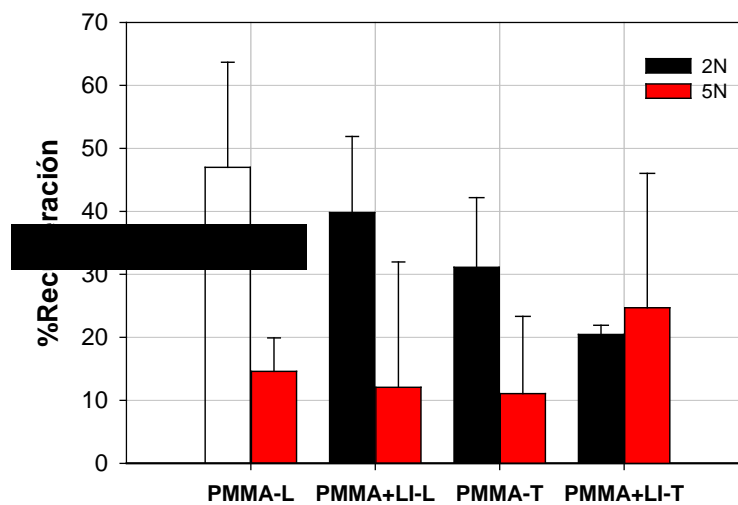


Figura 4.69. Comparación de los valores de recuperación para cada uno de los materiales ensayados, a las cargas de 2 y 5N.

Variación de la fricción entre el PMMA y el PMMA+LI en ambas direcciones.

Con las gráficas obtenidas (Figura 4.70 y Figura 4.71) para los resultados de fricción en el rayado número quince, obtenemos:

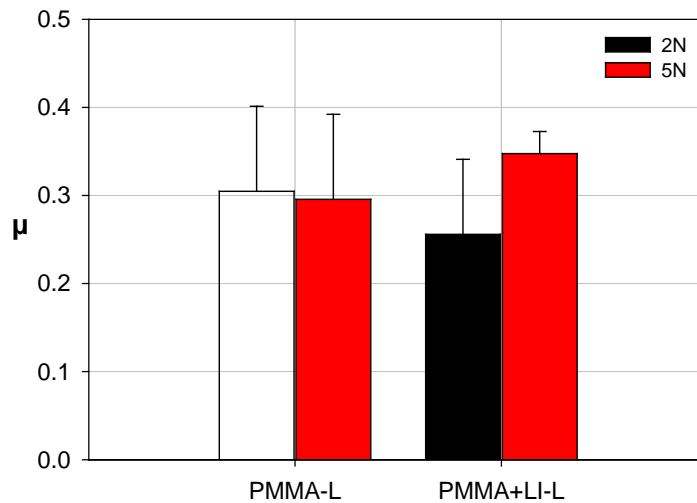


Figura 4.70. Fricción en dirección longitudinal, según el material ensayado para las cargas de 2 y 5N.

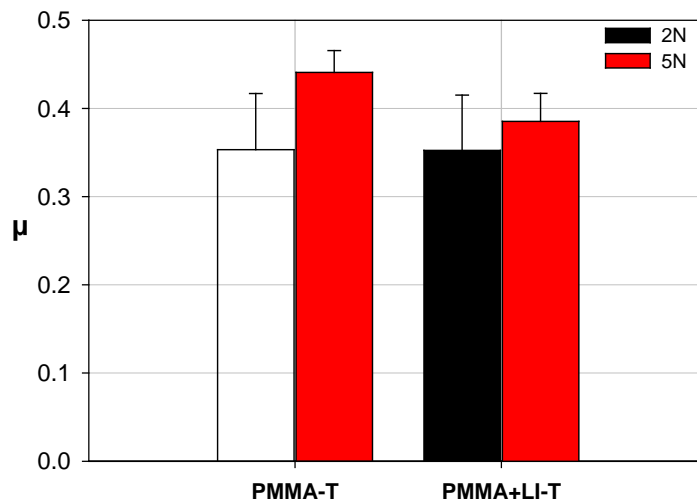


Figura 4.71. Fricción en dirección transversal, según el material ensayado para las cargas de 2 y 5N.

- La fricción es mayor para la carga más elevada (5N) en cada uno de los materiales, excepto en el PMMA-L en el que la fricción no presenta diferencias con respecto a la carga de 2N.
- A la hora de ensayar los materiales en dirección longitudinal, el líquido iónico mejora la fricción a baja carga (2N). En cambio, al ensayar a una carga de 5N la fricción es superior en el material aditivado.

- En la dirección transversal, ocurre lo contrario que para la dirección longitudinal. El líquido iónico mejora la fricción a alta carga (5N).

Diferencias observadas en perfilometría y microscopía (SEM)

Podemos comparar la diferencia de anchura en las diferentes huellas realizadas para ambos materiales, en la dirección longitudinal y transversal. En la Figura 4.72, se observa que el PMMA+LI presenta una anchura de huella mayor, para cada una de las direcciones, con respecto al PMMA.

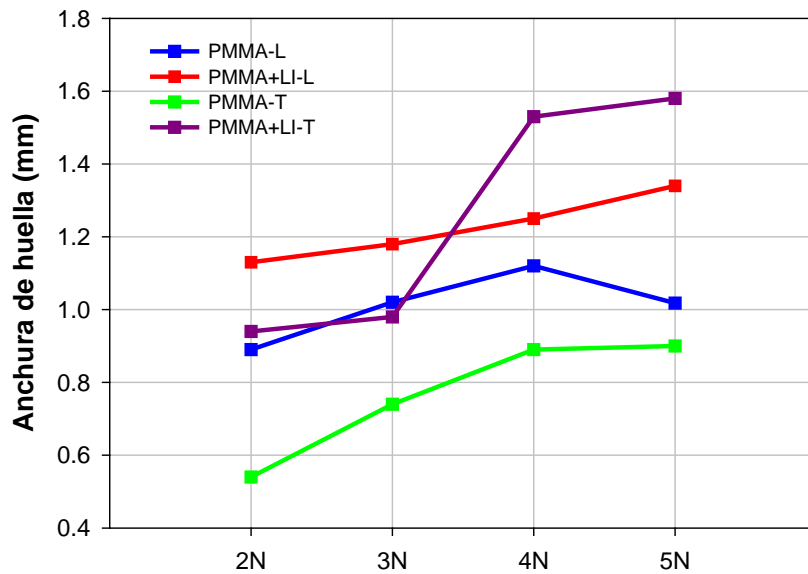


Figura 4.72. Diferencia de la anchura de huellas para cada uno de los materiales ensayados a las cargas de 2, 3, 4 y 5N.

Nos detendremos por último, para comparar la superficie de huella que presentan los distintos materiales, a las diferentes direcciones ensayadas:

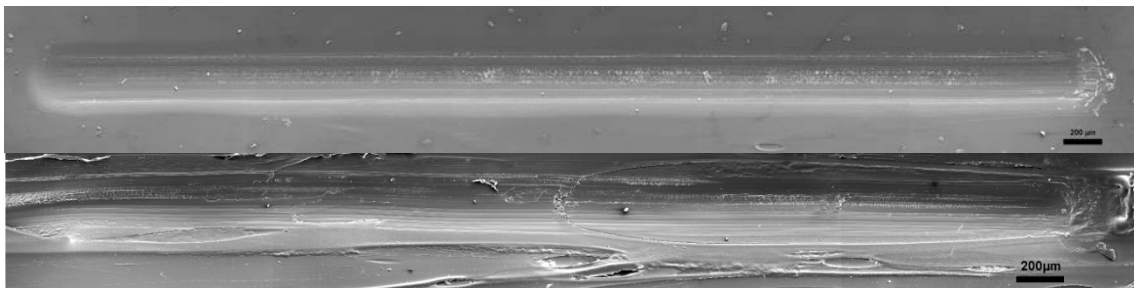


Figura 4.73. Micrografías SEM de las huellas de ensayo multirrayado de PMMA (arriba) y PMMA+LI (abajo) en dirección longitudinal, carga=5N.

En las huellas realizadas a 5N en dirección longitudinal (Figura 4.73), se observa en el PMMA+LI una mayor concentración de material al final de la huella que en el PMMA,

aunque en ambos materiales se presentan defectos similares de abrasión y de desprendimiento de partículas.

En la dirección transversal, la superficie del PMMA está más pulida que la del PMMA+LI. La acumulación de material, así como el daño producido y el desprendimiento de partículas, se acentúa mucho más en el PMMA+LI que en el PMMA puro, como podemos ver en las micrografías de la Figura 4.74.

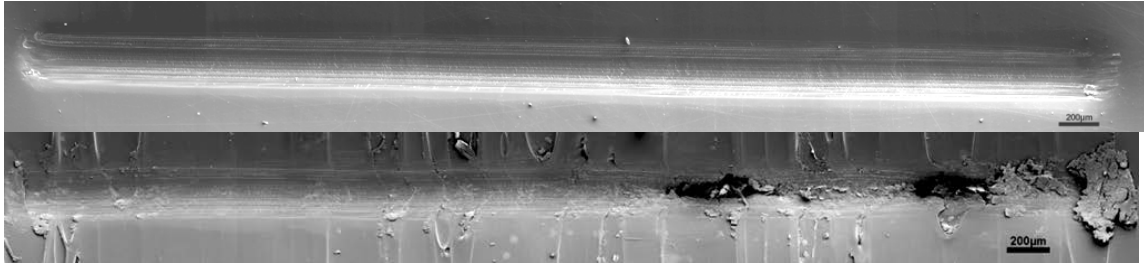


Figura 4.74. Micrografías SEM de las huellas de ensayo multirrayado de PMMA (arriba) y PMMA+LI (abajo) en dirección transversal, carga=5N.

4.3.2 Rayado Progresivo

Además del método multirrayado para determinar la resistencia al rayado de los films preparados, se realizó un ensayo de rayado de tipo progresivo. Con el procesado de los datos obtenidos al realizar ensayos progresivos de 0 a 20 N, podemos comparar y comentar las diferencias más significativas encontradas entre los diferentes materiales y direcciones. La velocidad de aplicación de la carga a la que fueron sometidas las muestras estudiadas fue de 20 N/min.

P_d

En el análisis de la profundidad de penetración en función de la carga, se observa para el PMMA (Figura 4.75) una tendencia similar en ambas direcciones hasta la fuerza de 5N. A partir de dicha fuerza, el daño instantáneo producido en la dirección transversal es mayor. Sin embargo, conforme va aumentando la carga hacia valores cercanos a 20 N, los valores de P_d adquieren los mismos resultados.

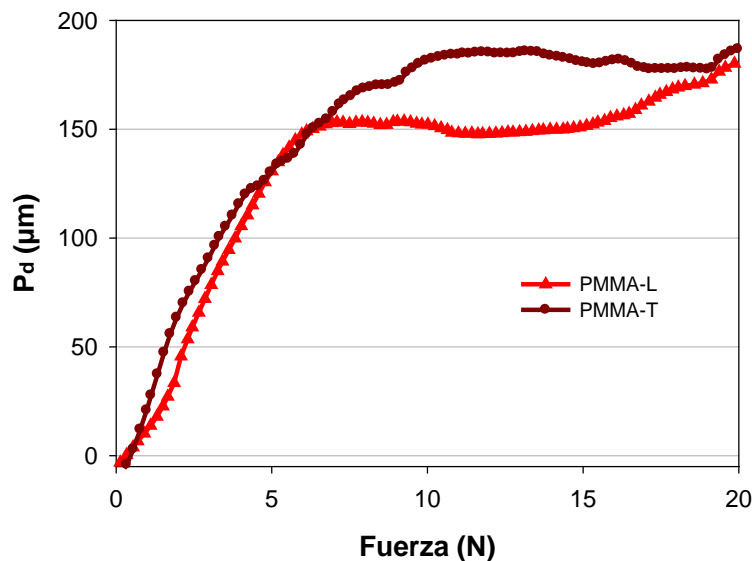


Figura 4.75. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.

En el caso del PMMA+LI, obtenemos un comportamiento en ambas direcciones muy similar para cada uno de los valores de la carga (Figura 4.76).

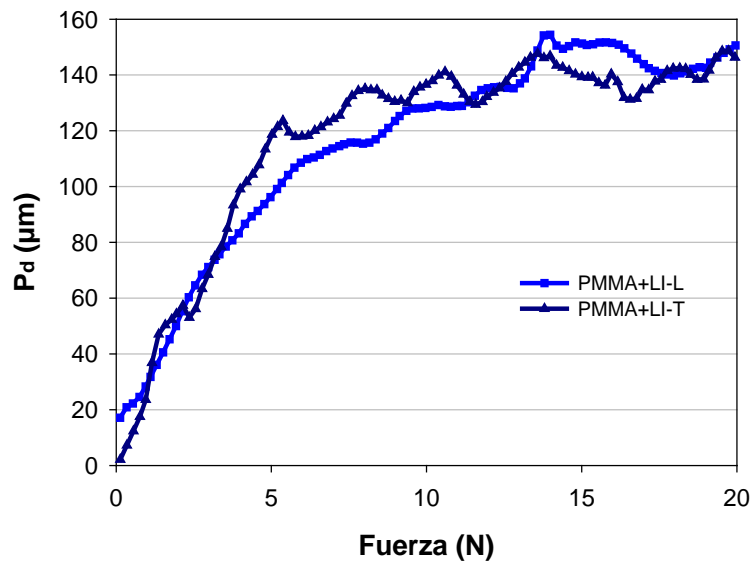


Figura 4.76. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA+LI en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.

Si comparamos los diferentes materiales (Figura 4.77 y Figura 4.78) y direcciones en la que aplicamos la carga progresiva, obtenemos que el PMMA presenta valores superiores de P_d que el PMMA+LI, es decir, sufre un mayor daño instantáneo en este tipo de ensayo, para cualquiera de las direcciones de rayado.

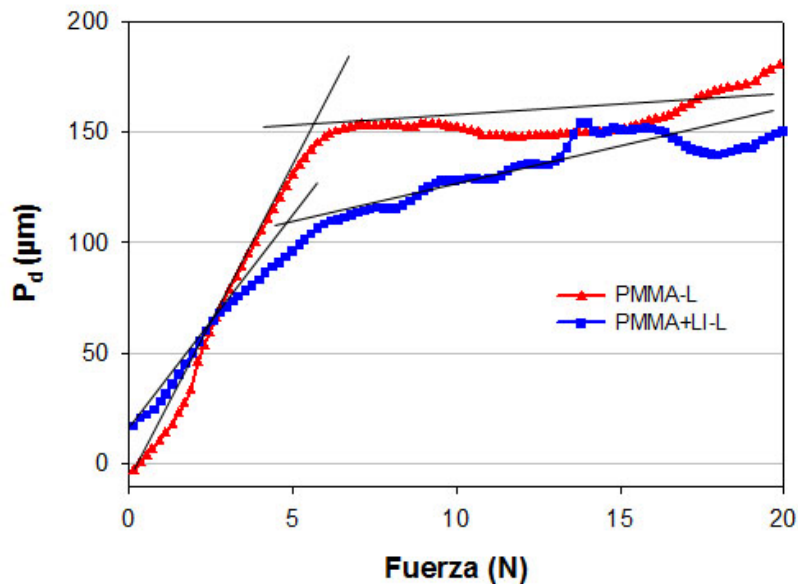


Figura 4.77. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección longitudinal, de 0 a 20 N.

Como podemos observar en ambas gráficas, existe una tendencia similar para ambos materiales, debido a que, alrededor de la fuerza de 5N se experimenta un cambio pronunciado en la pendiente de la curva de la profundidad de penetración.

Esta transición parece adelantarse ligeramente en el caso del PMMA+LI respecto al PMMA, en ambas direcciones.

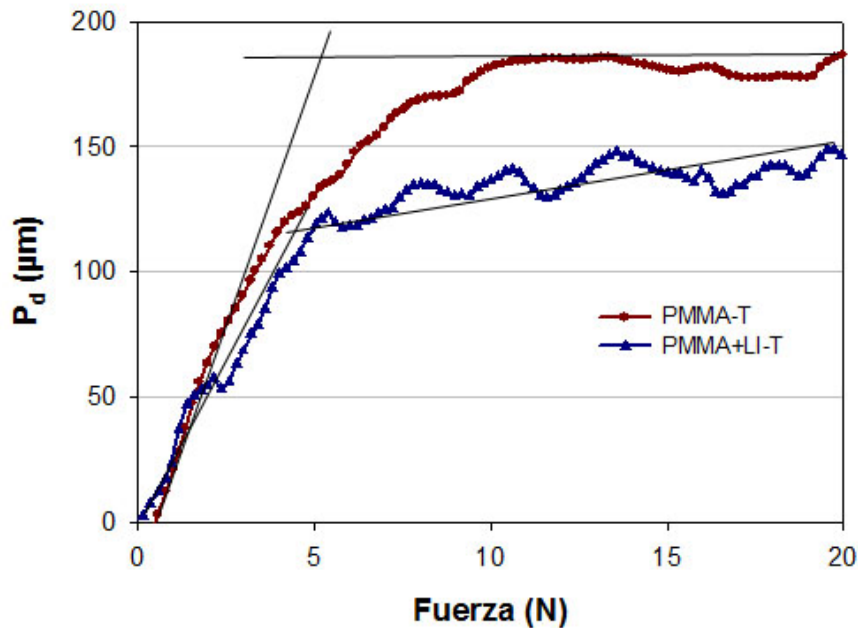


Figura 4.78. Comparación de los resultados de la profundidad de penetración obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección transversal, de 0 a 20 N.

R_d

En el estudio de la profundidad de residual, observamos en ambos materiales y direcciones, valores de R_d superiores conforme aumenta la fuerza, al igual que sucede con el daño instantáneo en la superficie (P_d).

Con respecto al daño permanente sobre las superficies, podemos apreciar un diferente comportamiento entre el polímero puro y el aditivado con LI. En dirección longitudinal (Figura 4.79), la profundidad residual es prácticamente la misma en ambos casos. En la dirección transversal sin embargo (Figura 4.80), el film aditivado con LI presenta un mejor comportamiento para todo el rango de cargas estudiadas.

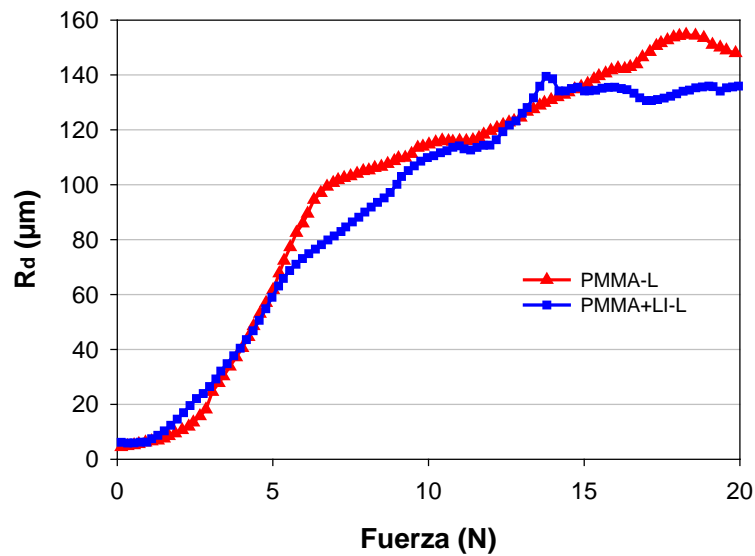


Figura 4.79. Comparación de los resultados de la profundidad residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección longitudinal, de 0 a 20 N.

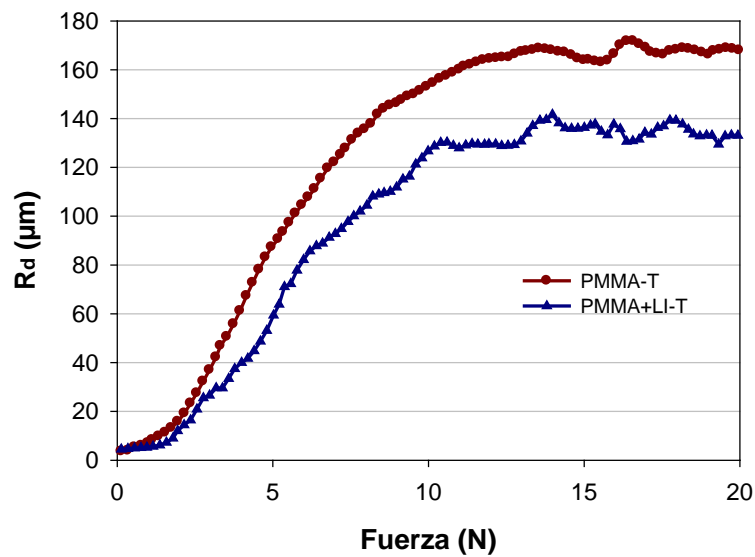


Figura 4.80. Comparación de los resultados de la profundidad residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en dirección transversal, de 0 a 20 N.

Este hecho se debe a un mejor porcentaje de recuperación del material aditivado con respecto al PMMA puro.

Si nos centramos ahora en la influencia de la direccionalidad en la resistencia al rayado, podemos observar en la Figura 4.81 la diferencia de la resistencia al rayado según sea ejecutado en dirección longitudinal o en dirección transversal en el PMMA. En concreto, la R_d , es menor en el caso de ensayo en dirección longitudinal.

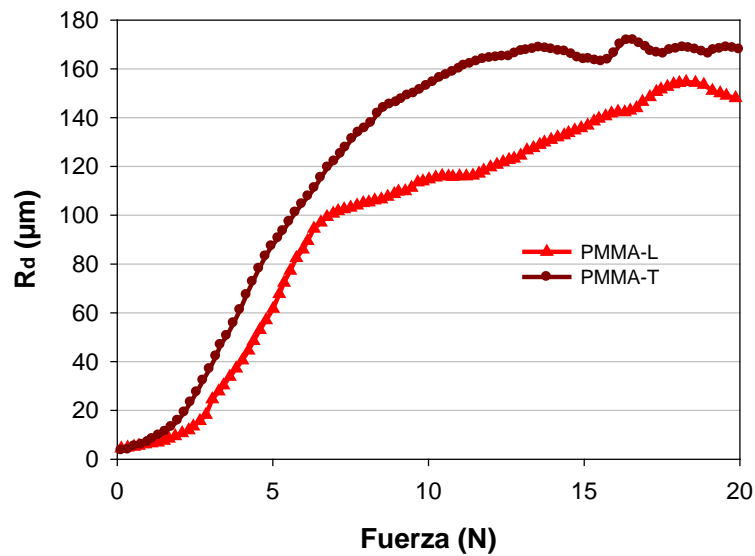


Figura 4.81. Comparación de los resultados de la profundidad de residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.

En el caso del film de PMMA+LI en cambio (Figura 4.82), podemos observar como la R_d es igual en ambas direcciones.

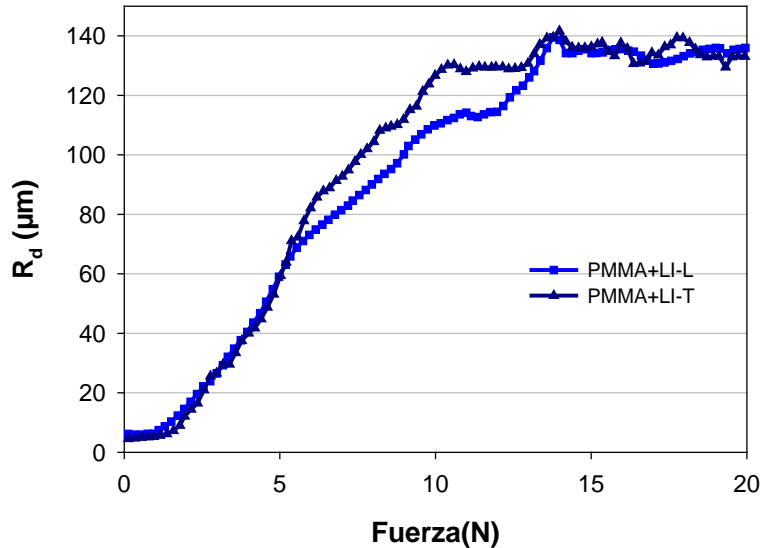


Figura 4.82. Comparación de los resultados de la profundidad residual obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA+LI y PMMA+LI en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.

Los valores de fricción presentan una tendencia similar en todos los materiales y direcciones.

Se observa en las direcciones transversales valores ligeramente superiores a los de la dirección longitudinal.

Como podemos apreciar en la gráfica de la Figura 4.83, el líquido iónico no tiene una influencia significativa en los valores de fricción obtenidos.

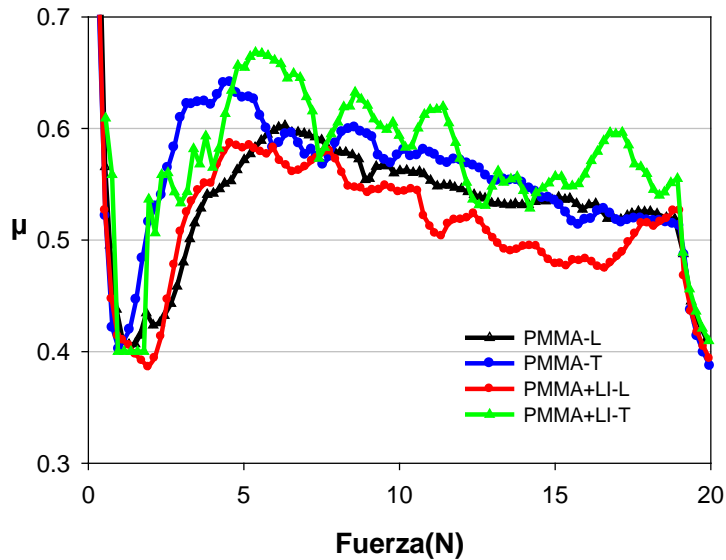


Figura 4.83. Comparación de los resultados de fricción obtenidos al ensayar progresivamente el film de PMMA y PMMA+LI en direcciones longitudinal y transversal, de 0 a 20 N.

Por último, se han comparado las direcciones transversales de ambos materiales, mediante las fotografías obtenidas (SEM) (Figuras 4.84 y 4.85). Corroboramos que el PMMA+LI presenta un mejor comportamiento debido a la presencia de una superficie más pulida, y un menor daño abrasivo al paso del indentador.

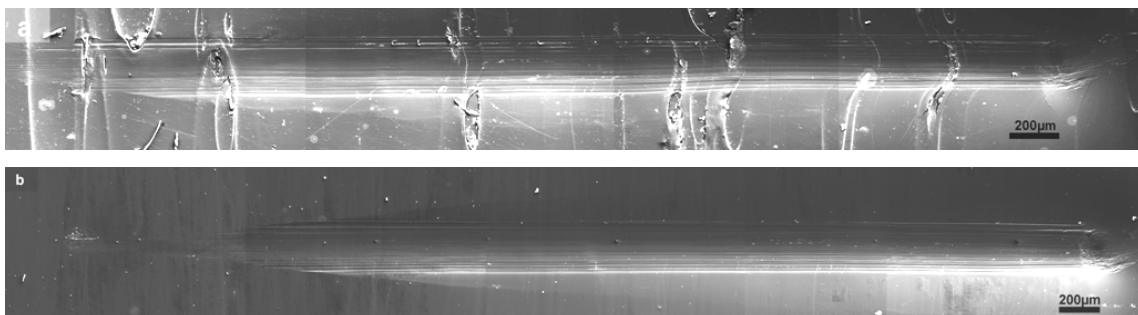


Figura 4.84. Micrografías (SEM) de los ensayos realizados progresivos transversalmente en el PMMA+LI (a) y el PMMA (b).

En la Figura 4.85 observamos un menor daño permanente en la cabeza de huella del PMMA+LI respecto al PMMA.

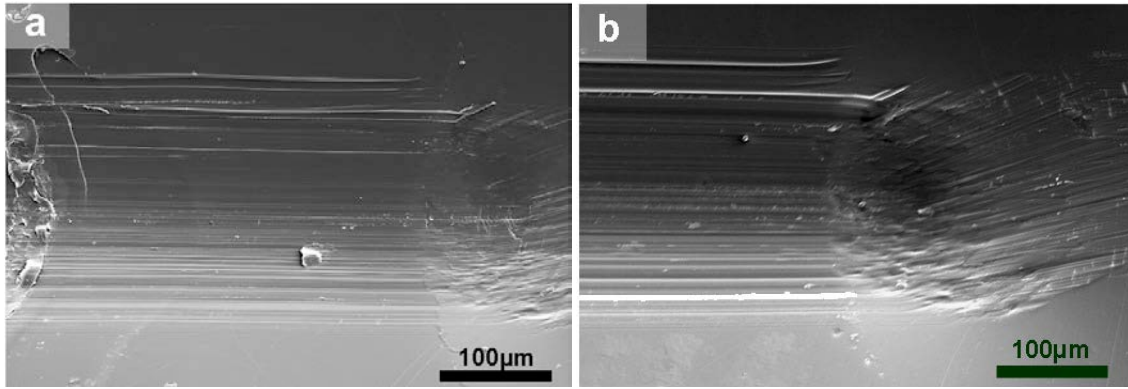


Figura 4.85. Micrografías de detalle (x250) de la cabeza de huella resultante del ensayo progresivo en la huella PMMA+LI (a) y PMMA (b).

5 Conclusiones

1. Se han obtenido nuevos films de polimetilmetacrilato con dispersiones de líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil 3-metil imidazolío.
2. La adición del líquido iónico a la matriz polimérica origina un efecto plastificante, que se observa con la disminución de las temperaturas de transición alfa y beta (T_g y T_β), con respecto al polímero puro. Por otro lado aumenta la temperatura de degradación del polímero.
3. Los resultados obtenidos en los ensayos de HDT, indican que, para bajas cargas de tracción, la adición del líquido iónico aumenta la temperatura de distorsión térmica. Sin embargo, cuando se trabajan con elevadas cargas de tracción el comportamiento será prácticamente el mismo para ambos films poliméricos.
4. En el estudio de la resistencia a la abrasión bajo condiciones de multirrayado se ha obtenido para ambos films y ambas direcciones de estudio, un comportamiento asintótico, es decir, a partir de un cierto número de rayados, el daño superficial prácticamente no aumenta con los sucesivos rayados. Esto se atribuye a un efecto de endurecimiento por deformación debido al paso repetido del indentador.
5. Se ha observado que la resistencia a la abrasión depende de la dirección de rayado, obteniéndose un mejor comportamiento para los ensayos realizados en dirección longitudinal, es decir, paralelo a la dirección de procesado del film.
6. Los films de PMMA+LI presentan un comportamiento frente a desgaste similar al del PMMA puro en cualquiera de las direcciones y cargas estudiadas.
En el análisis topográfico y microscópico de las huellas de desgaste abrasivo de film de PMMA+LI se ha observado un mayor daño con respecto al film de PMMA puro, manifestado por una mayor acumulación de material y desprendimiento de partículas.
7. En el ensayo progresivo realizado en la dirección longitudinal, el comportamiento entre ambos films es prácticamente idéntico, mientras que en la dirección transversal, el daño permanente es menor para el film con líquido iónico en el intervalo de cargas evaluadas.
Por otro lado, se puede observar que, mientras que para el PMMA puro el comportamiento depende de la dirección, siendo menor el daño en dirección longitudinal, para el PMMA+LI el comportamiento es prácticamente el mismo en ambas direcciones.

6 Bibliografía

- [1] BRYDSON J., *Plastics Materials*. Butterworth Heinemann, 7ª ed. (2000). .
- [2] GAUTHIER MM., Ed., *Engineered Materials Handbook*. ASM International. (1998). .
- [3] BELOFSKY H., *Plastics: Product Design and Process Engineering*. Hanser Publishers. (1995). .
- [4] OSSWALD TA., *Materials Science of Polymer Engineers*. Hanser Publishers. (2003). .
- [5] PRITCHARD G., *Plastics Additives: An A-Z Reference*. Chapman & Hall. (1998). .
- [6] ZWEIFEL H., Ed., *Plastic Additives Handbook*. Hanser Publisher, Munich, Alemania. (2001).
- [7] Richard K. Pitler, Edward L. Langer, *Engineered Materials Handbook*. Volumen 2. .
- [8] Madigana, N. et al, *Current tissue engineering and novel therapeutic approaches to axonal regeneration following spinal cord injury using polymer scaffolds*. *Resp. Phys. Neurob.*, 2009, Vol. 169, pp. 183-199. .
- [9] Boesela, L. et al., *A review on the polymer properties of Hydrophilic, partially Degradable and Bioactive acrylic Cements (HDBC)*. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, Vol.33, pp.180-190. .
- [10] Brook, I. et al, *Drug release from acrylic polymers via channels and cracks. In vitro studies with hydrocortisone*. *Biomaterials*, 1985, Vol.6, pp.281-285. .
- [11] Langer, N. et al., *Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology*. *Alche Journal*, 2003, Vol. 49, pp.2990-3006. .
- [12] Wiczorek W. et al., *Application of acrylic polymers in blend-based polymeric electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1992, Vol.37, pp. 1565-1567. .
- [13] Chengxun, L. et al., *Studies of some new bioactive acrylic esters*. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 1980, Vol. 18, pp- 2411-2422. .
- [14] Zhu, Z. et al., *Effect of acrylate constituent units on the adhesion of polyacrylate sizes to fiber substrates*. *J. App. Polym. Sci.*, 2004, Vol. 91, pp. 3016-3022. .
- [15] Gower, M. et al., *Acrylic acid level and adhesive performance and peel master-curves of acrylic pressure-sensitive adhesives*. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2006, Vol.44, pp. 1237-1252. .
- [16] Pratap, G. et al., *Synthesis, characterization, and evaluation of poly[n-alkyl(oxy)-n-hexyl acrylates]*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, Vol.42, pp.935-945. .
- [17] CHANDA M y ROY SK., *Plastics Technology Handbook*. CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA. (2006). .
- [18] MARK JE., Ed., *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press. (1999). .
- [19] C. Sollogoub, «Non-isothermal viscoelastic numerical model of the cast-film process». Disponible en:

- <https://vpn.upct.es/science/article/pii/S0377025706001443>. [Accedido: 22-jun-2014].
- [20] Y. D. C. Sollogoub y J.F. Agassant, «Technological solutions to reduce the geometrical defects during the cast film process», *22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-22), 2006*.
- [21] MACRO Advance Extrusion Systems, «Fundamentals of Cast Film Extrusion Technology».
- [22] Ulrich Siemann, «Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production». [En línea]. Disponible en: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b107336>. [Accedido: 22-jun-2014].
- [23] P. Barq, J.M. Haudin, and J.F. Agassant, *Int. Polym. Proc.*, 7, 334 (1992).
- [24] P. Barq, J.M. Haudin, J.F. Agassant, H. Roth, and P. Bourgin, *Int. Polym. Proc.*, 4, 264 (1990).
- [25] V.R. Iyengar and A. Co, Y. Demay, y J.F. Agassant, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1417 (1996).
- [26] W.U. Huynh, J.J. Dittmera, A.P. Alivisatos, *Science* 295, 2425-2427 (2002).
- [27] G.K. Chandler, D. Pletcher, *J Appl Electrochem* 16, 62-68 (1986).
- [28] G. Tourillon, F. Garnier, G.A Grunawardena, D. Pletcher, *J Phys Chem* 88, 5281-5285 (1984).
- [29] J.E. Park, S.G. Park, A. Koukitu, O. Hatozaki, N. Oyama, *Synth Met* 140, 121-126 (2004).
- [30] D. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, J. Gómez, A.I. Balana, N. Domingo, J. Tejada, M.T, Martínez, C. Rovira, J- Veciana, *Adv Mater* 15, 42-45 (2003).
- [31] F. Palacio, P. Olietea, Schubert U, Mijatovic I, Husing N, and Peterlick H, *J Mater Chem* 14, 1873-1878 (2004).
- [32] M. A. Lago, A. Rodríguez Bernaldo de Quirós, R. Sendón, A. Sanches-Silva, H. S. Costa, D. I. Sánchez-Machado, J. López-Cervantes, H. Soto Valdez, G. P. Aurrekoetxea, I. Angulo, y P. Paseiro Losada, «Compilation of analytical methods to characterize and determine chitosan, and main applications of the polymer in food active packaging Recopilación de métodos analíticos para la caracterización y determinación del quitosano y las principales aplicaciones del polímero en los envases activos alimentarios», *CyTA - Journal of Food*, vol. 9, n.º 4, pp. 319-328, 2011.
- [33] J.-H. L. A. Kulkarni, Jae-Do Nam, y Taesung Kim, «Thin film-coated plastic optical fiber probe for aerosol chemical sensing applications». [En línea]. Disponible en: <https://vpn.upct.es/science/article/pii/S0377025706001443>. [Accedido: 22-jun-2014].
- [34] «LECCION 8.- PLASTICOS / MATERIAS PRIMAS».

- [35] TULLO AH., *Plastic additives, steady evolution. Chemical & Engineering News*, vol. 78(49), p. 21 (2000).
- [36] M. Rivera, «Tareas Química IV: Plastificantes», *Tareas Química IV*, 22-abr-2012.
- [37] Lubricomp., *A guide to LNP's internally lubricated thermoplastics. LNP Engineering Plastics*. (2002).
- [38] UNAL H, *Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions. Materials & Design*, vol. 25(3), pp. 239-245 (2004).
- [39] BERMÚDEZ MD, «Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81(10), pp. 2426-2432 (2001).»
- [40] BERMÚDEZ MD, «Wear of liquid crystal-additivated polymers against steel. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74(4), pp. 831-837 (1999).»
- [41] A.P.de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, A. Larrosa-Guerrero, E. García Bernal, M.J. Escasaín, L.J. Lozano, C. Godínez., «Procesos de separación empleando tecnología de membranas y líquidos iónicos».
- [42] KESKIN S, KAYRAK-TALAY D, AKMAN U y HORTACSU O., *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43(1), pp. 150-180 (2007).
- [43] M.J. Earle, K. R. Seddon, « *Ionic Liquids. Green Solvents for the Future*», *Pure and Applied Chemistry*, 72(2000) 1391-1398.
- [44] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. Mcewn, « *Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids*», *Thermochimica Acta*, 357-358(2000) 97-102.
- [45] O.O. Okoturo, T. J. VanderNoot, « *Temperature Dependence of Viscosity for Room Temperature Ionic Liquids*», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 167-181.
- [46] T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, « *Effects of Alkyl Chain on Transport Propierties in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates*», *Journal of Molecular Liquids*, 119(2005) 77-81.
- [47] J. Vila, « *Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in EMIM-Based Ionic Liquids- Evidence of Vogel- Tamman. Fulcher Behavior*», *Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006) 141-146.
- [48] P. S., Amaya Igartua Steudte, *Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment.*
- [49] S.N. Baker, «*Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid*», *Chemical Communications*, (2006) 2851-2853.
- [50] Qinghua Zhang, Ping Yin, Jiaheng Zhang, and Jean y ne M. Shreeve, «Cyanoborohydride-Based Ionic Liquids as Green Aerospace Bipropellant Fuels», *Green Chemistry*, 2011.

- [51] M. Deetlefs, K. R. Seddon, M. Shara, « *Neoteric Optical Media for Retractive Index Determination of Gems and Minerals*», *New Journal of Chemistry*, 30(2006) 317-326. .
- [52] LIU WM, *Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils. Tribology International*, vol. 35(8), pp. 503-509 (2002). .
- [53] MU ZG, *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*, vol. 38(8), pp. 725-731 (2005). .
- [54] LU QM, *Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as lubricant for steel/steel contact. Tribology International*, vol. 37(7), pp. 547-552 (2004). .
- [55] WANG HZ, *Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact. Wear*, vol. 256(1-2), pp. 44-48 (2004). .
- [56] YE CF, *Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. Chemical Communications*, vol. 2001(21), pp. 2244-2245 (2001). .
- [57] YU B, *Tribological properties of ultrathin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces. Tribology International*, vol. 39(9), pp. 879-887 (2006). .
- [58] YU G, *Preparation of functional ionic liquids and tribological investigation of their ultra-thin films. Wear*, vol. 260(9-10), pp. 1076-1080 (2006). .
- [59] OMOTOWA BA, *Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics. Inorganic Chemistry*, vol. 43(17), pp. 5466-5471 (2004). .
- [60] PHILLIPS BS y ZABINSKI JS., *Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment. Tribology Letters*, vol. 17(3), pp. 533-541 (2004). .
- [61] M.P. Scott, M.G. Benton, M. Rahman and C.S. Brazel., «ACS Sym. Ser. 856 (2003) 468».
- [62] M. Rahman and C.S. Brazel., «Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1223.»
- [63] K. Kowalczyk and T. Spychaj, «Polimery 48 (2003) 833.»
- [64] J. Sanes, F.J. Carrión and M.D. Bermúdez, «Proceedings of IBERTRIB 2005 (Univ. do Minho, Guimaraes, (Portugal), 2005) 1-6.»
- [65] M. P. Scott, M. Rahman, y C. S. Brazel, «Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA», *European Polymer Journal*, vol. 39, n.º 10, pp. 1947-1953, oct. 2003.
- [66] Hileman B., «Chem Eng News 2002;80(37):6.»
- [67] Hileman B., «Chem Eng News 2003;81(9):33.»
- [68] Hileman B., «Chem Eng News 2003;81(9):13.»

- [69] M. D. Sandhya Gupta, Vishal Mathur, Kuldeep S Rathore, Kananbala Sharma, N. S. Saxena., «Study of Glass Transition Temperature of PMMA and CdS-PMMA composite.», *Chalcogenide Letters*, Vol. 6, No. 3, March 2009, p.131-136.
- [70] Kevin P. Menard, Senior Product Specialist, *Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 2. Thermoplastic Transitions and Properties.* .
- [71] Heijboer, *Intl. J. Polym Mater*, 6, 11, (1977). .
- [72] V. Bershtein, V. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry in the Physical Chemistry of Polymers*, Ellis Horwood, Chichester (1993). .
- [73] UNAL H y MIMAROGLU A, *Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. Materials & Design*, vol. 24(3), pp. 183-187 (2003). .
- [74] HUTCHINGS IM., *Tribology, friction and wear of engineering materials*. CRC Press. (1992). .
- [75] MYSHKIN N, PETROKOVETS M y KOVALEV A., *Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. Tribology International*, vol. 38(11-12), pp. 910-921 (2006). .
- [76] BRISCOE BJ y SINHA SK., *Wear of polymers. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 216(6), pp. 401-413 (2002). .
- [77] BRISCOE BJ., *Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology. Tribology International*, vol. 31(1-3), pp. 121-126 (1998). .
- [78] SINHA SK y LIM DBJ., *Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces. Wear*, vol. 260(7-8), pp. 751-765 (2006). .
- [79] BRISCOE BJ y SINHA SK., *Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces – A review. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 34(10-11), pp. 989-1002 (2003). .
- [80] BROSTOW W, CHONKAEW W, RAPOPORT L, SOIFER Y, VERDYAN A y SOIFER Y., *Grooves in scratch testing. Journal of Materials Research*, vol. 22(9), pp. 2483-2487 (2007). .
- [81] «ISO 11357-2:1999, Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Part 2: Determination of Glass Transition Temperature.» .
- [82] «ASTM D 4065 (2001), Standard Practice for Plastics - Dynamic Mechanical Properties - Determining and Reporting of Procedures.» .
- [83] W. Brostow., *Failure of Plastics*, Ed. Hanser Gardner Pubns. HANSER PUBLISHERS. ISBN: 1569900086.
- [84] Kevin P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis. A practical introduction*. 100-102.