



PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS DE HMWPE MODIFICADO CON BISULFURO DE MOLIBDENO

M. J. Churruca, V. Pettarin, P.M. Frontini

Universidad Nacional de Mar del Plata, Instituto de Investigaciones en Ciencias y Tecnologías de Materiales, INTEMA, J. B. Justo 4302 - B7608 FDQ – Mar del Plata, Argentina –
mjchurruca@yahoo.com.ar; pettarin@fi.mdp.edu.ar; pmfronti@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se estudia el rol de un lubricante sólido, bisulfuro de molibdeno (MoS_2), en la modificación del comportamiento tribológico, tensión-deformación y a fractura de un grado comercial de polietileno de alto peso molecular (HMWPE). Se observó que el lubricante sólido mejora la resistencia al desgaste del HMWPE, encontrándose una relación de carga que optimiza dicha propiedad. Sin embargo, las propiedades tensión-deformación y a fractura se ven claramente deterioradas.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los polímeros se utilizan ampliamente en componentes ingenieriles activos tales como engranajes y cojinetes. Además, son útiles para la fabricación de elementos de máquina para la industria alimenticia y médica, que requieren medios auto-lubricados. En estas aplicaciones, sus propiedades evitan la necesidad de aceites o grasas lubricantes con sus consecuentes problemas de contaminación. Dentro de los polímeros aptos para este tipo de aplicaciones se encuentran el politetrafluoretileno (PTFE), polietileno de alto peso molecular (HMWPE), nylon, polioximetileno (POM), polieteretercetona (PEEK), entre otros [1]. Estos polímeros exhiben un buen comportamiento tribológico porque su estructura altamente lineal permite que las moléculas superficiales se deformen y se orienten en la dirección de deslizamiento.

Se ha propuesto que el comportamiento tribológico de ciertos polímeros puede mejorarse por el agregado de lubricantes sólidos. Los lubricantes más comúnmente utilizados como aditivo para polímeros son partículas de PTFE, MoS_2 y grafito, incluso en aplicaciones industriales (Nylatron®, Nylon MDS, Robalon, Lennite®

CN-P). Éstos son incorporados para reducir el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste [2]. Sin embargo, esta clase de partículas puede deteriorar la resistencia mecánica y reducir la energía de fractura de la matriz [3].

Si bien se sabe que el comportamiento tribológico de los polímeros y sus compuestos está muy relacionado con las características del film de transferencia que se forma sobre la contraparte, el verdadero mecanismo de acción del lubricante sólido en la reducción del desgaste, aún no se comprende bien [4].

La motivación principal para el desarrollo de este proyecto fue el interés del Ingeniero Oscar López Queipo, Director Gerente de Molykil Argentina S.A., en generar una línea de materiales compuestos autolubricantes en base a polímeros cargados con bisulfuro de molibdeno (MoS_2). Con este fin la empresa donó Molykote polvo Z (Dow Corning). A partir de esta idea se decidió modificar un grado comercial de HMWPE con MoS_2 .

El objetivo general de este trabajo es analizar el cambio en las propiedades mecánicas – convencionales, a fractura y tribológicas – del HMWPE por la aditivación con partículas de MoS_2 .

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

La matriz utilizada fue polietileno de alto peso molecular (HMWPE) comercial Alcludia C-20, en forma de polvo. Como aditivo se utilizó bisulfuro de molibdeno Molykote, Polvo Z fabricado por Dow Corning Corporation, con tamaño de partícula promedio de 4-10 μm.

La modificación del HMWPE con MoS₂ se realizó por mezclado mecánico de los materiales en una mezcladora rotativa tipo molino de bolas. Luego, el HMWPE y las mezclas se moldearon por compresión en una prensa hidráulica.

Se prepararon cuatro composiciones de manera de poder obtener la proporción óptima de lubricante sólido. En la Tabla I se listan las propiedades físicas de los compuestos obtenidos.

TABLA I. Propiedades físicas de los materiales estudiados

Nomenclatura	% MoS ₂	Densidad (g/cm ³)	Cristalinidad HMWPE
100/00	0	0.95	60.03
95/05	7.26	1.02	65.28
90/10	9.00	1.04	63.74
80/20	17.31	1.14	63.89
70/30	24.93	1.17	63.29

Caracterización tribológica

Los ensayos para determinar el coeficiente de fricción se realizaron con la configuración que se muestra en la Figura 1 (ASTM D 1894 – 93) [5]. Se utilizó una máquina de ensayos universal Instron 4467 equipada con una celda de carga de 100 N. El coeficiente de fricción cinético se calculó como:

$$\mu_k = F/P$$

siendo F la fuerza promedio durante el deslizamiento de la muestra y P la carga normal aplicada.

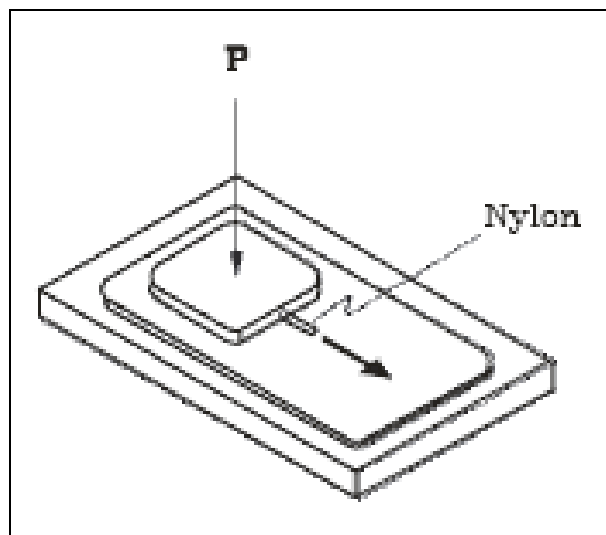


Figura 1. Configuración del ensayo utilizado, norma ASTM D 1894 -93

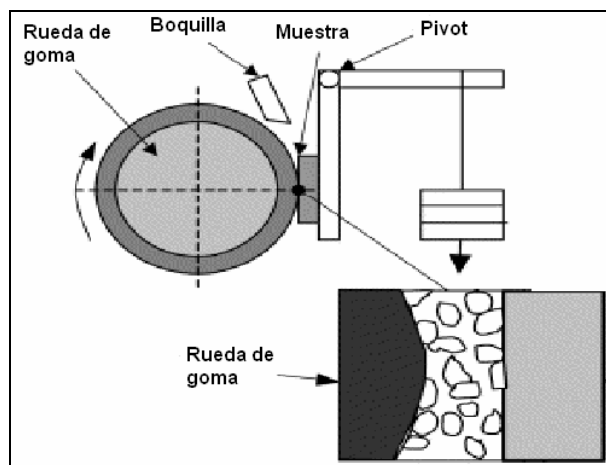


Figura 2. Esquema del ensayo de abrasión

Para la caracterización al desgaste de los materiales se utilizó un equipo de medición de abrasión (ASTM G 65-91) [6], que emplea un sistema de rueda de goma - arena seca. El ensayo involucra la abrasión de las muestras con arena de composición y tamaño controlado que se introduce entre las probetas y la rueda giratoria como se muestra en la Figura 2. La resistencia al desgaste se cuantificó como el volumen del material

perdido en el ensayo de abrasión de la siguiente manera:

$$VL=\rho/W$$

donde VL representa la pérdida de volumen, W es la pérdida de masa y ρ la densidad de cada mezcla. Las superficies abradidas se observaron por SEM para estudiar cambios en el mecanismo de daño originado por el agregado de las partículas de MoS₂.

Caracterización a fractura y tensión-deformación

Se eligió estudiar la influencia del agregado de partículas de MoS₂ sobre el comportamiento tensión-deformación y a fractura de la matriz polimérica HMWPE, en el material que presentó la mejor prestación en la resistencia al desgaste.

Para caracterizar la tenacidad a fractura se realizaron ensayos bajo condiciones

dinámicas y estáticas. En el análisis de la tenacidad, se emplearon diferentes metodologías de la mecánica de fractura, dependiendo del modo de comportamiento exhibido por los materiales en las distintas condiciones de sollicitación. Los modos de comportamiento se identificaron visualmente a través del aspecto de la superficie de fractura y de la forma de los registros carga-desplazamiento obtenidos.

A partir del ensayo de tracción se obtuvieron los valores de tensión de fluencia (σ_y), módulo elástico (E) y elongación a la rotura (ϵ_b).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respuesta tribológica

En las Figuras 3 y 4 se muestra el efecto de la adición de MoS₂ sobre la pérdida de volumen y el coeficiente de fricción del HMWPE respectivamente. En la Figura 5 se observan las superficies abradidas

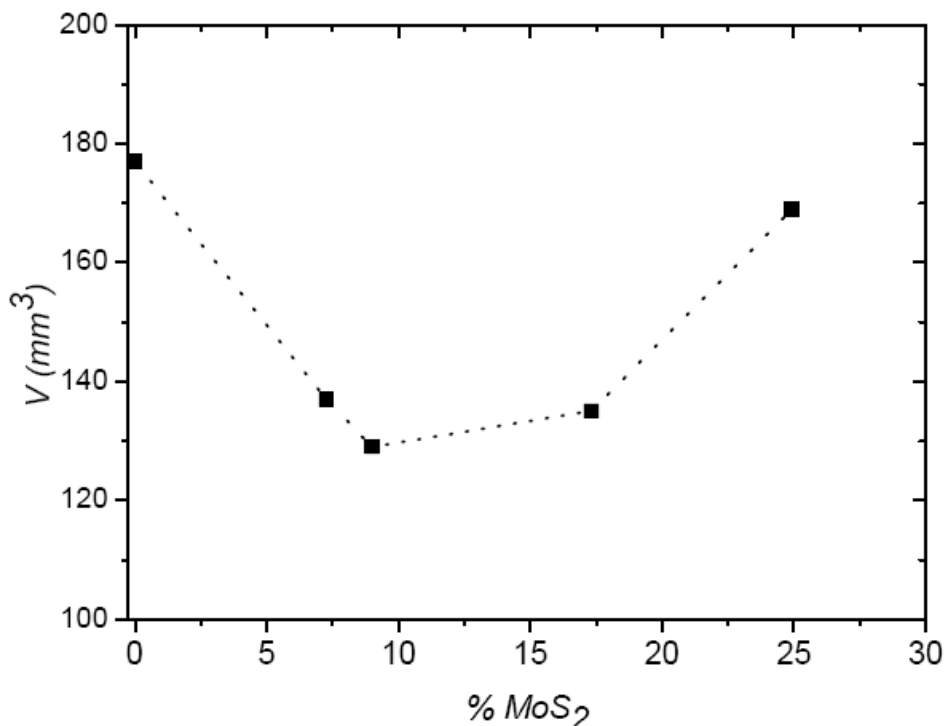


Figura 3. Pérdida de volumen en función del contenido de MoS₂

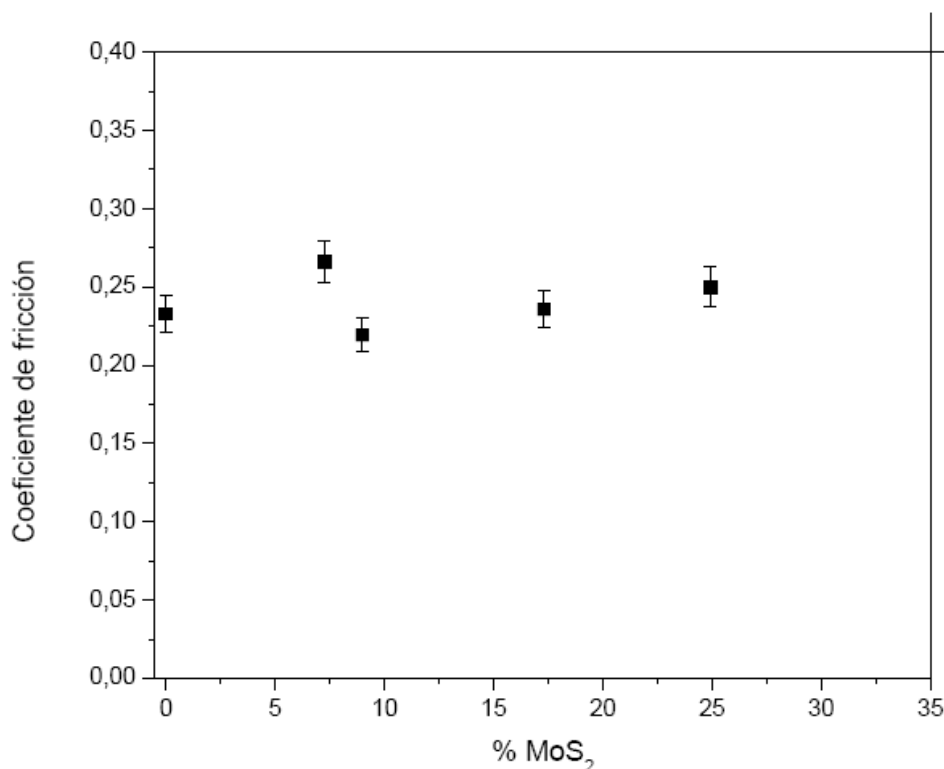


Figura 4. Coeficiente de fricción en función del contenido de MoS₂

En la Figura 3 se observa que el volumen perdido del HMWPE decrece inicialmente con el incremento del contenido de MoS₂ pero luego aumenta nuevamente. Se encuentra un mínimo desgaste para el compuesto 90/10.

De la Figura 4, se puede decir que no existe relación entre el coeficiente de fricción y la relación de partículas bajo las condiciones de ensayo planteadas.

Sobre la superficie abradida de la matriz polimérica dúctil (100/00) se observa por SEM una gran deformación plástica con varios surcos paralelos a la dirección de desgaste (Figura 5, a). Excepto por estos surcos, la superficie del 100/00 es relativamente lisa. Para los materiales compuestos (95/05, 90/10, 80/20 y 70/30) se ven claramente efectos de rayado y deformación plástica. Las superficies muestran rayas profundas, acanalados, y algunas partículas de desgaste (debris) generadas por el mecanismo de corte (micro-cutting). Se observa también que los surcos y el corte se encuentran siempre acompañados por deformación plástica. En el 70/30, a estos mecanismos de desgaste se suman el

“cracking” y la fractura y separación de partículas de la matriz (Figura 5, e). Para proporciones moderadas de relleno (90/10 y 80/20) se observa que la aditivación reduce la formación de surcos profundos, encontrándose una deformación por abrasión más difusa (Figura 5, c y d).

Para estudiar el efecto del aditivo sobre las propiedades tribológicas del material, se investigaron materiales comerciales ya existentes en el mercado. Se encontraron materiales compuestos similares a los que se presentan en este trabajo como el Robalon de Leripa que es un compuesto de polietileno de ultra alto peso molecular con bisulfuro de molibdeno (Röchling, Leripa Papertech) [7]. Los fabricantes de productos comerciales, atribuyen la mejora en la prestación tribológica al efecto del MoS₂ que actúa como agente nucleante aumentando la cristalinidad de la matriz. El aumento de la cristalinidad, permitiría alcanzar niveles de dureza superficiales más elevados (www.plastunivers.com).

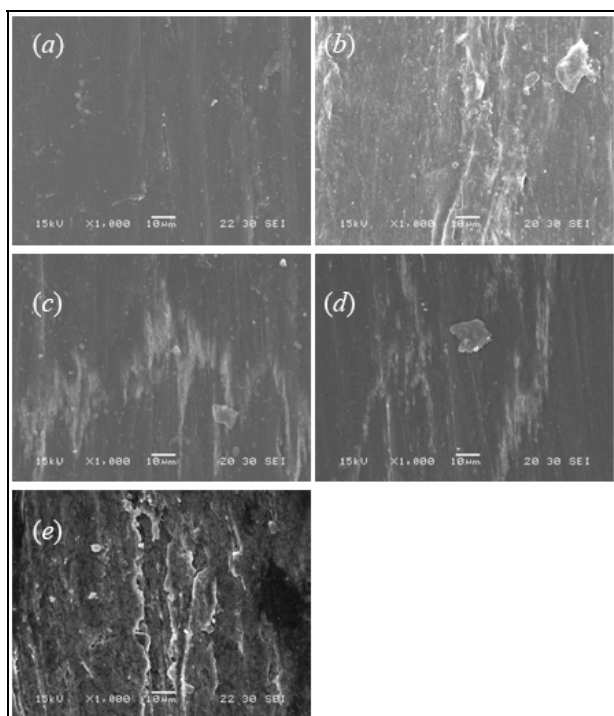


Figura 5. Imágenes SEM de las superficies abrasadas (a) 100/00, (b) 95/05, (c) 90/10, (d) 80/20 y (e) 70/30

Sin embargo se observa que este incremento en la cristalinidad encuentra un máximo para bajos contenidos de aditivo (95/05) y que el posterior agregado de partículas no redonda en un mayor aumento de la cristalinidad, manteniéndose ésta constante para el rango de composiciones estudiado.

Por otra parte, en el ámbito científico se plantea que los lubricantes sólidos mejoran, de alguna manera, el film de transferencia que se forma sobre la contra-parte [8].

En resumen, el agregado de partículas de MoS₂ incrementa la resistencia al desgaste del HMWPE. Se atribuye que las partículas mejoran el film de transferencia que el HMWPE forma sobre la contraparte. La existencia de un porcentaje crítico se debe a la pobre unión refuerzo-polímero y la falta de continuidad de la matriz a altos porcentajes de partículas. Por otra parte, se encontró también que las partículas actúan como agente nucleante, produciéndose un aumento en la cristalinidad de la matriz hasta un límite

independiente de la cantidad de aditivo. Por lo tanto, no se pudo aislar el efecto de la cristalinidad en el desgaste, al no poderse comprobar si este aumento de cristalinidad efectivamente promueve una mejora en las propiedades al desgaste del HMWPE.

Por otro lado, la técnica de medición utilizada para el coeficiente de fricción no fue sensible. Esto puede deberse a que el film de transferencia no se formó en el ensayo – insuficiente recorrido de deslizamiento – con lo cual no se observó la mejora en esta propiedad.

Comportamiento tensión-deformación

En la Figura 6 se observan las curvas σ_n vs ϵ para el 100/00 (Figura 6, a) y para el 90/10 (Figura 6, b), y en la Tabla II se muestran los resultados de los ensayos de tracción.

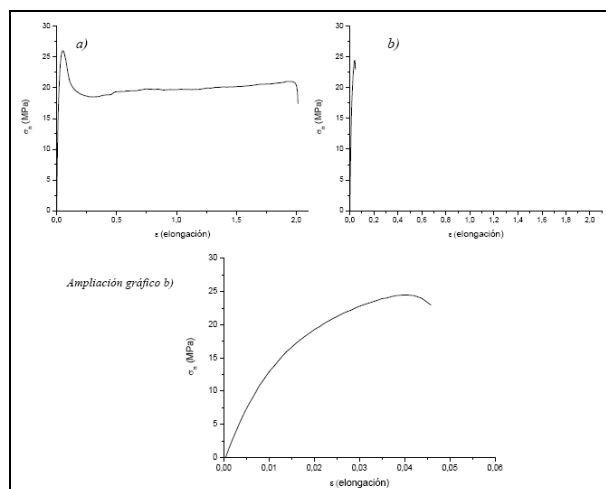


Figura 6. Curvas tensión-elongación, a) 100/00, b) 90/10

El agregado de MoS₂ en el HMWPE resulta en una abrupta disminución en el % elongación, una ligera disminución en la tensión de fluencia, y el módulo de elasticidad prácticamente no se ve afectado. Es decir, las propiedades a baja deformación no sufren alteraciones importantes.

Tabla II. Propiedades mecánicas del HMWPE y del compuesto 90/10.

Propiedad mecánica	100/00	90/10
σ_y (MPa)	26	23
E (GPa)	1.50	1.49
ϵ_b (mm/mm)	>1.9	0.04

Una de las características importantes que se deben tener en cuenta para poder explicar los resultados es la calidad de la interfaz, es decir, la resistencia y rigidez de la interfacial [9]. Se puede decir que las partículas no son capaces de soportar carga externa, por lo que la resistencia del compuesto no supera la de la matriz polimérica pura. Esto implica una interacción pobre entre matriz-partícula [10].

Comportamiento a fractura

Condiciones cuasi-estáticas

En la Figura 7 se muestran curvas típicas de los registros carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de fractura. En la Figura 8 se observa el detalle de la superficie analizada por SEM.

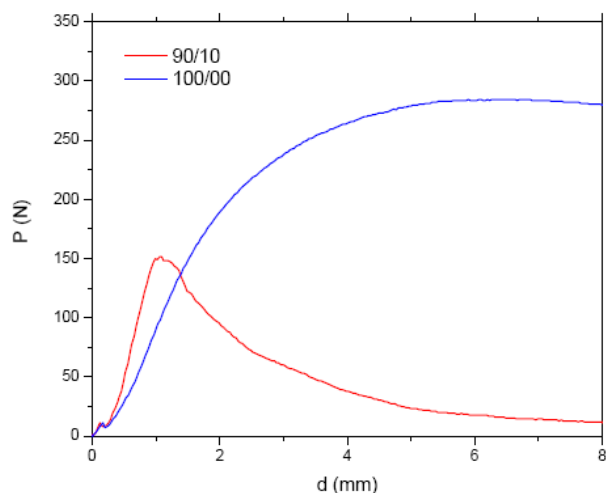


Figura 7. Registros carga-desplazamiento típicos en condiciones cuasi-estáticas

Las probetas del 100/00 y 90/10 se comportaron de manera muy diferente cuando se ensayaron en condiciones cuasi-estáticas. El 100/00 exhibió un comportamiento dúctil, con gran deformación plástica en la superficie de fractura (Figura 8, a), y no linealidad en el registro carga-desplazamiento. Una vez alcanzada la carga máxima, la propagación de la fisura fue aparentemente estable. El crecimiento estable de la fisura se puede observar por SEM como una zona rugosa (Figura 8, c).

En cambio, el patrón exhibido por el 90/10 fue distinto. El comportamiento encontrado fue semi-frágil. La carga máxima alcanzada fue menor que para el 100/00 y sobre la superficie de fractura no se encontraron evidencias de deformación plástica (Figura 8, b).

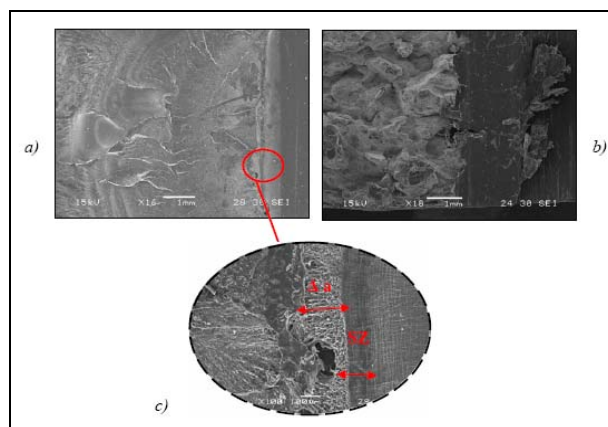


Figura 8. SEM de las superficies de fractura en condiciones cuasi-estáticas (a) 100/00 16X, (b) 90/10 18X, (c) 100/00 100X

Condiciones dinámicas

Registros típicos carga-desplazamiento obtenidos en un modo de sollicitación severo, como es el caso de los ensayos dinámicos a alta velocidad de deformación, se muestran en la Figura 9. En la Figura 10 se presentan las micrografías obtenidas por el SEM de las superficies fracturadas.

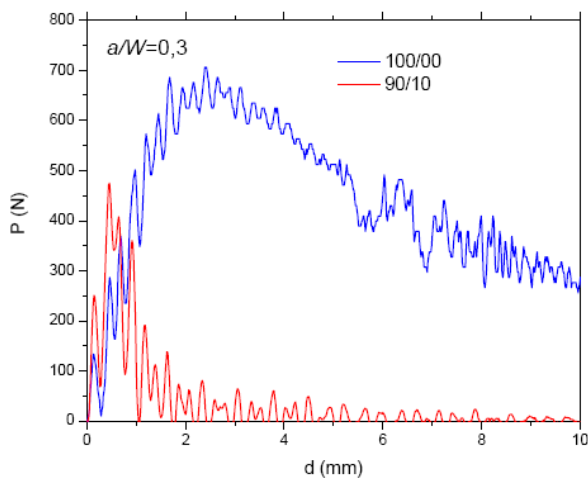


Figura 9. Registros carga-desplazamiento típicos en condiciones dinámicas de sollicitación

Se encontraron cambios en el comportamiento similares a los hallados en condiciones estáticas. El 100/00 se comportó de manera semi-dúctil, con evidencias de deformación plástica en la superficie de fractura (Figura 10, a).

La fractura de las probetas correspondientes al compuesto 90/10 fue frágil. La carga cayó a cero instantáneamente después de alcanzar su máximo valor a desplazamiento relativamente cortos. La superficie de fractura desarrollada (Figura 10, b), fue similar a la del ensayo en condiciones cuasi-estáticas, presentando una estructura globular.

Los valores de la tenacidad a la fractura se listan en la Tabla III.

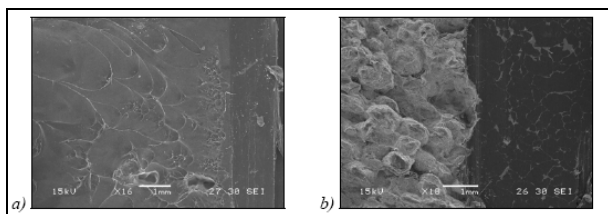


Figura 10. SEM de las superficies de fractura en condiciones dinámicas (a) 100/00 16X, (b) 90/10 18X

Tabla III. Tenacidad a la fractura de los materiales.

Material	Cuasi-estático K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Dinámico G_{IC} (N/mm)
100/00	6.01	19.80
90/10	1.98	1.85

En condiciones cuasi-estáticas se encuentra que el agregado de partículas de MoS₂ no solo induce un cambio en el comportamiento de fisura de estable a inestable, sino que además reduce en tres veces el valor de la tenacidad del HMWPE en condiciones cuasi-estáticas.

Bajo condiciones de carga dinámica, también se encontró que el agregado de partículas disminuye el valor de la tenacidad, en este caso en un orden de magnitud, y cambia el comportamiento de semi-dúctil a frágil.

CONCLUSIONES

Se observó que el bisulfuro de molibdeno prácticamente no afectó el coeficiente de fricción del polietileno, pero incrementó la resistencia al desgaste. Se puede decir que el MoS₂ mejora la habilidad inherente del HMWPE de formar un film de transferencia continuo y uniforme sobre la contraparte. Se encontró un contenido óptimo de MoS₂ alrededor de 10%. Con respecto al comportamiento tensión-deformación, las partículas de MoS₂ afectaron notablemente sólo las propiedades a alta deformación. Este resultado revela que la carga no es eficientemente transmitida por la interfase partícula-matriz. La incorporación de MoS₂ al HMWPE resultó en un cambio notable en el modo de fractura de estable a inestable bajo condiciones cuasi-estáticas y de semi-dúctil a frágil bajo condiciones dinámicas. Además se redujo abruptamente los valores de tenacidad.

La elección de la cantidad óptima de lubricante sólido dependerá del grado de compromiso de las propiedades mecánicas, es decir, en cuánto se tolerará una disminución en la tenacidad para beneficiar el desgaste del



material. Esto dependerá de la aplicación en servicio.

REFERENCIAS

- [1] Polymer-Based Self-Lubricating Material, Shiao S. J., Fu W. S. and Tuo C. L., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80 (2001), 1514-1519.
- [2] The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers, Bahadur S. and Gong D., Wear, Vol. 158 (1992), 41-58.
- [3] Impact Fracture Energy of Mineral-Filled Polypropylene, Chen L.-S., Y.-W. Mai and B. Cotterell, Polymer Engineering and Science, Vol. 29 (1989), 505-512.
- [4] Tribological properties of kaolin filled UHMWPE composites in unlubricated sliding, Guofang G., Huayong Y., Xin F., Wear, Vol. 256 (2004), 88-94.
- [5] ASTM D 1894 – 93: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting.
- [6] ASTM G 65-91: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus.
- [7] Röchling, Leripa Papertech, Robalon Products: <http://www.leripa.at/products>.
- [8] Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC, Bahadur S. and Sunkara C., Wear, Vol. 258 (2004), 1411-1421.
- [9] Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposites by emulsion polymerization, Noh MW, Lee DC., Polym. Bull., Vol 42 (1999), 619-626
- [10] Fracture characteristics of discontinues carbon fibre-reinforced PPS and PES-C composites, Zhang M, Zeng H, Zhang L, Lin G, Li RKY., Polym Polym Compos, Vol. 1 (1993), 357-365