

## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO EN DESGASTE DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD ENTRECruzADO CON RADIACIÓN- $\gamma$

M. L. Rosevear<sup>(1)</sup>, W. R. Tuckart<sup>(2)</sup>, E. Molinari<sup>(2)</sup>, M. Gregorio<sup>(2)</sup> y M. D. Failla<sup>(2,3)</sup>

(1) Swinburne University of Technology, Engineering and Industrial Science, Melbourne, AUSTRALIA

(2) Dpto. de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, ARGENTINA

(3) Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur – CONICET, ARGENTINA

E-mail (autor de contacto): wtuckart@uns.edu.ar

### RESUMEN

*El propósito de este trabajo es determinar el efecto de la radiación- $\gamma$  sobre las propiedades tribológicas de polietileno lineal irradiados con rayos gamma. Los polietilenos empleados tienen de peso molecular promedio en peso 55,000 g/mol (PE5) y 81,000 g/mol (PE8). Se prepararon láminas de 0.5 mm de espesor por moldeo por compresión a 150 °C, utilizando un prensa hidráulica seguido por enfriamiento rápido en baño de agua-hielo. La cristalinidad de las muestras, determinada por calorimetría, fue de 65 y 60% para PE5 y PE8, respectivamente.*

*Posteriormente este material fue dividido en distintos grupos para ser irradiado en el Centro Atómico Ezeiza con rayos gamma generados por fuente de <sup>60</sup>Co. La irradiación se realizó a temperatura ambiente con las muestras encapsuladas en ampollas de vidrio bajo vacío atmosférico (10<sup>-4</sup> Torr) aplicando una velocidad de dosis de 0.33 MRad/h. A las películas se aplicaron dosis totales de 2, 5, 10 y 20 MRad. Luego de la irradiación el material fue tratado térmicamente a 140°C por 5 min y luego enfriado lentamente hasta temperatura ambiente. La proporción de material entrecruzado fue determinado por extracción selectiva con solvente del material soluble. La proporción de gel aumenta con la dosis de irradiación y la cristalinidad de las muestras irradiadas disminuye con la dosis.*

*El comportamiento tribológico de los materiales fue determinado utilizando un sistema tipo "Pin-on-Disc". Las muestras ensayadas tuvieron un área de 10 x 10 mm las que fueron puestas en contacto con la superficie de un disco de acero rotando a 375 rpm durante 30 minutos. Sobre las muestras se aplicaron cargas normales entre 2.5 y 15 N. El sistema tribológico fue alojado en un ambiente de aire seco a 25 °C.*

*Los resultados obtenidos indican que el material irradiado tiene una velocidad de desgaste que aumenta notablemente por encima de una carga crítica, y que el PE8, polímero de mayor peso molecular presenta una velocidad de desgaste menor al PE5 cuando se realizan comparaciones a un mismo nivel de cara.. Los polímero irradiado presentar velocidades de desgaste que aumentan con la carga cuando son irradiados con dosis bajas, mientras que a mayores dosis es posible observar que la velocidad de desgaste pasa por un valor máximo. El coeficiente de fricción medido toma valores de aproximadamente 0.10 para cargas bajas y aumenta con la carga aplicada hasta alcanzar un valor de 0.21 que se corresponde con los valores reportados en la literatura para polietilenos.*

### Tópico 3: Materiales Poliméricos

**Palabras clave:** Desgaste deslizante, Entrecruzamiento por radiación, Polietileno.

## 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de polietilenos en partes de dispositivos sometidas a deslizamiento y en contacto con superficies en movimiento relativo, se ha extendido en distintas ramas de la ingeniería que demandan mejoras en las propiedades tribológicas relacionadas por ejemplo óptima deslizamiento, fricción y/o resistencia al desgaste. Una manera que se ha encontrado de lograr esas características es utilizando polietilenos denominados de ultra alto peso molecular y materiales derivados de estos por modificación por entrecruzamiento que son utilizados en algunas aplicaciones particulares como por ejemplo en biomedicina. En la literatura abierta existe abundante cantidad de estudios dedicados a la mejora de las propiedades de ese tipo de polietileno, sin embargo es muy limitada la información que se puede encontrar sobre las propiedades tribológicas de otros polietilenos modificados o no. En este trabajo se presentan algunos resultados preliminares encontrados en estudio orientado a evaluar y conocer el comportamiento de desgaste de polietilenos entrecruzados. En este caso el entrecruzamiento de polietileno se produce por irradiación con rayos gamma. La radiación con alta energía de polietileno es un tratamiento ampliamente empleado en la industria para diferentes propósitos, sobre todo para esterilización y proveer estabilidad termomecánica al polímero. La exposición del polietileno a la radiación resulta en la formación de radicales libres que subsecuentemente reaccionan tendiendo a promover el entrecruzamiento de las cadenas de moléculas si las condiciones son apropiadas. El entrecruzamiento produce un aumento del peso molecular y cuando el material absorbe dosis superior a una dosis crítica se genera una red molecular. El material entonces se divide en una red altamente entrecruzada denominada gel y en una fracción soluble, la proporción de gel aumenta con la dosis de irradiación hasta que a dosis suficientemente alta prácticamente todo el material forma parte del gel. Además del nivel de dosis aplicada, existen varios factores que afecta el grado de entrecruzamiento molecular y la proporción de gel, los principales son: la estructura molecular, el nivel de cristalinidad, el entorno medioambiental y el tipo de tratamiento que se aplique en etapas posteriores a la irradiación [1-3]. Como consecuencia de los cambios estructurales que se producen varias propiedades del polímero son modificadas entre las cuales se encuentran las mecánicas y tribológicas [2]. En trabajos previos realizados por K. Matsubara et al [4] utilizando polietileno de alta densidad deslizando contra acero recubierto con cromo, encontraron que el desgaste del polietileno irradiado se incrementa con la dosis de radiación hasta un valor de dosis denominado “crítico”, superado este valor el desgaste disminuye. Se consideró que el factor que determina este fenómeno es la temperatura que alcanza la superficie de contacto que puede ser superior a la temperatura de fusión del polímero. En un trabajo posterior, S. Bahadur et. al. [5] en un estudio del desgaste por abrasión efectuado entre HDPE y acero, concluyeron que la velocidad del desgaste durante el régimen estacionario se incrementa rápidamente con el tamaño de las partículas de desgaste. Este trabajo analiza el comportamiento en desgaste del HDPE desde el punto de vista de las características topográficas de la superficie de la contraparte de acero, sin tener en cuenta las características del polímero. En este trabajo se irradiaron dos polietilenos de alta densidad de distintos pesos moleculares con dosis que variaron en un rango amplio para producir primero un aumento del peso molecular y luego distintas proporciones de gel en la estructura. La resistencia al desgaste y al deslizamiento se determinaron realizando ensayos de desgaste utilizando como contraparte acero y los resultados analizados en función de las características estructurales de los materiales.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Material

Los polietilenos empleados tienen peso molecular promedio en peso 55,000 g/mol (PE5) y 81,000 g/mol (PE8) que fueron estimados mediante cromatografía de exclusión de tamaño. Con estos polímeros se prepararon láminas de 0.5 mm de espesor por moldeo por compresión utilizando una prensa hidráulica a temperatura controlada de a 150°C, luego del moldeo el material se enfrió

rápidamente en baño de agua-hielo. La cristalinidad de las muestras, determinada por calorimetría, fue en promedio de 65 y 60% para PE5 y PE8, respectivamente.

En un paso posterior de las láminas se cortaron muestras en forma de tiras las que fueron divididas en distintos grupos para ser irradiadas en el Centro Atómico Ezeiza con rayos gamma generados por fuente de  $^{60}\text{Co}$ . La irradiación se realizó a temperatura ambiente con las muestras encapsuladas en ampollas de vidrio bajo vacío atmosférico ( $10^{-4}$  Torr) aplicando una velocidad de dosis de 0.33 MRad/h. En total se aplicaron dosis de 2, 5, 10 y 20 MRad sobre cada grupo de muestras. Luego de la irradiación el material fue tratado térmicamente a  $140^{\circ}\text{C}$  por 5 min y luego enfriado lentamente hasta temperatura ambiente. Este tratamiento térmico también fue aplicado a las muestras que no fueron irradiadas. La proporción de gel fue establecida utilizando extracción selectiva de material soluble con xileno caliente siguiendo procedimientos estandarizados. Por otra parte, la cristalinidad de las muestras fue determinada por calorimetría y algunas fueron ensayadas en una máquina de ensayos mecánicos Instron para establecer el comportamiento mecánico en tracción a temperatura ambiente y obtener las propiedades mecánicas derivadas como ser: esfuerzo de fluencia, esfuerzo último de rotura y relación de estirado máxima. El porcentaje de gel, la cristalinidad y las propiedades mecánicas medidas se listan en la tabla 1. En la tabla se puede observar un aumento de la proporción de gel con la dosis que origina una disminución en el nivel de cristalinidad de polímero. Estos cambios estructurales se manifiestan en las propiedades mecánicas como una disminución en el esfuerzo de fluencia y en la relación de estirado máxima a la rotura. En el caso de PE5 se observó un comportamiento frágil con rotura al iniciarse la fluencia, mientras que en los otros materiales el comportamiento fue dúctil.

**Tabla 1.** Características estructurales y propiedades de los materiales.

Muestra	Dosis (MRad)	Gel (%)	Cristalinidad (%)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Esfuerzo de rotura (MPa)	Relación de estirado
PE8	0	0	71	33	27	12
	2	0	64	25	31	12
	5	38	59	24	32	8.5
	10	76	57	24	33	6.8
	20	85	56	22	32	4.9
PE5	0	0	70	32	-*	-*
	5	9	60	26	24	8
	10	43	56	26	26	7.4
	20	67	54	24	23	5.6

\*Comportamiento frágil

## 2.2 Ensayos de Desgaste

El comportamiento tribológico de los materiales fue determinado utilizando un sistema tipo Pin-on-Disc. Los ensayos consistieron en colocar las muestras obtenidas de las láminas con dimensiones de 10 mm de ancho y 10 mm de largo en contacto directo con la superficie de un disco rotante de acero con un diámetro central de pista de 32 mm. La velocidad de rotación fue 375 rpm igual en todos los ensayos que duraron 30 minutos que es equivalente a 1884 m de recorrido. No se utilizó lubricación externa y se aplicaron cargas normales a las muestras de 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 y 15 N. El sistema tribológico fue expuesto a un ambiente de aire seco cuya temperatura fue controlada en  $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Para ponderar la resistencia de desgaste se midió la diferencia en masa entre la muestra antes y después del ensayo utilizando un balanza de precisión marca Precisa de  $10^{-4}\text{g}$  de sensibilidad, la cual fue dividida por la distancia de deslizamiento en metros para obtener la velocidad de desgaste. Los resultados reportados resultan de un promedio de al menos tres ensayos. También durante el

transcurso de los ensayos fue registrada la fuerza de fricción producida en el contacto en función del tiempo de ensayo.

Los discos rotantes de 5 mm de espesor de acero AISI 4140 fueron confeccionados a través de operaciones de torneado. Las características topográficas de la superficie metálica fue determinada mediante perfiles de rugosidad ((ISO 3274:1996) empleando un rugosímetro marca Prazis. Los valores obtenidos son presentados en la Tabla 2.

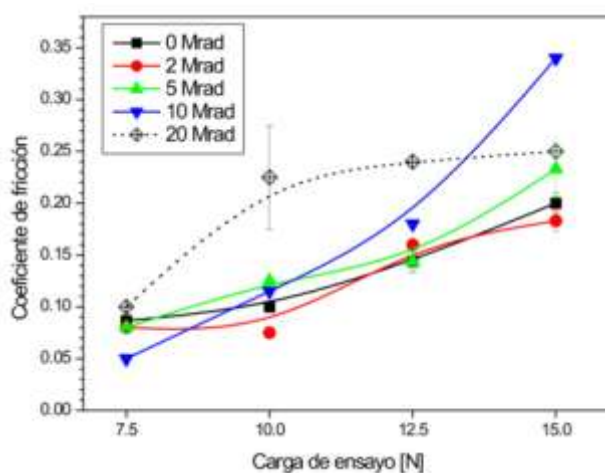
**Tabla 2.** Características topográficas de la superficie metálica.

Dirección de medida respecto del eje central	Parámetro [ $\mu\text{m}$ ]		
	Ra	Rz	Rt
Normal	12.49	39,26	40.65
Tangencial	6.56	27,57	34.77

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Comportamiento en fricción deslizante

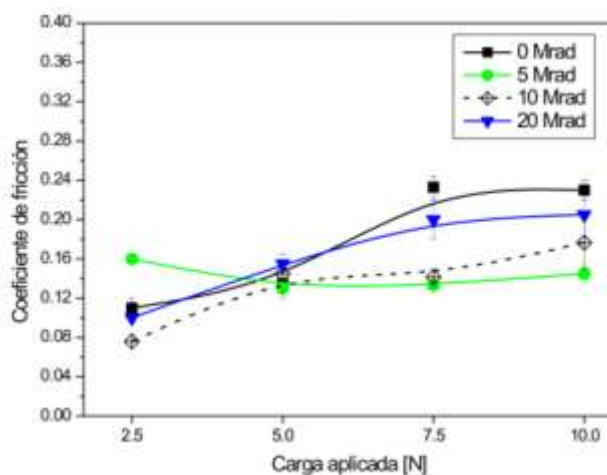
Los valores de coeficiente de fricción (COF) fueron calculados de acuerdo al procedimiento recomendado en la norma ASTM G115 -04. En la Figura 1 se presentan los valores de COF en función de la carga de ensayos para el PE8 y los polímeros irradiados con las dosis indicadas. En la figura es posible observar que el COF toma valores para todas las muestras de aproximadamente 0.08 en ensayos usando la carga más baja (7.5 N). Al incrementar el nivel de carga, se aprecia un crecimiento en los valores de coeficiente de fricción hasta alcanzar valores cercanos a ~0.2. También es posible advertir que en el caso de PE8, datos identificados como 0 MRad, y en la muestra irradiada con 2 y 5 MRad, muestran un comportamiento similar, teniendo una tasa creciente del valor del COF con la carga desde 0.10 a 0.17. Mientras que las muestras que presentaron una proporción alta de gel (10 y 20 Mrad) muestran un comportamiento diferente respecto de las precedentes. En el caso de la muestra irradiada con 10 MRad el COF alcanza un valor alto de 0.34 cuando se aplicó la mayor carga. Mientras que en el caso de la muestra irradiada con 20 Mrad el valor de COF aumenta rápidamente a 0.22 cuando se usó una carga de 10 N para luego aumentar lentamente hasta alcanzar un valor de 0.24 a la carga de 15 N.



**Figura 1:** Coeficiente de fricción en función de carga de ensayo del PE8 y los materiales irradiados con distintas dosis.

Los ensayos de desgaste realizados sobre PE5 y los materiales obtenidos de su irradiación se realizaron con cargas de hasta 10 N debido que el uso de cargas mayores se producía niveles de desgates elevados y en algunos casos el nivel de daño producía la destrucción de las muestras al inicio del ensayo de daño. En la figura 2 se presentan los resultados de COF para el PE5 y los modificados con las dosis indicadas. Es posible observar en la figura 2 que los valores de COF tienen un comportamiento semejante a lo observado en el caso de PE8 en cuanto en la mayoría de los casos muestran una tendencia a aumentar levemente con el nivel de carga. A la carga más baja tiene valores cercanos a ~0.12 alcanzando un valor promedio de 0.17 con las cargas más altas. Por otra parte no es evidente una dependencia definida con el nivel de dosis recibida por la muestra. En la bibliografía se han informado valores de COF de referencia para el par acero-HDPE que varían entre 0.18 y 0.39, los valores encontrados en este trabajo se ubican dentro del rango cuando se usaron las cargas mayores [7-11].

El comportamiento observado es consistente con resultados similares reportados por S. Wang et al [7] quienes en estudios de desgaste de UHWPE concluyeron que la fuerza de fricción es afectada el el par de desgaste cuando se aplica al polímero una dosis de rayos  $\gamma$  de 10 Mrad, reportando coeficientes de fricción en el rango de 0.35-0.37.



**Figura 2:** Gráfico de coeficiente de fricción en función de carga de ensayo del PE5 y los materiales obtenidos con distinta dosis de radiación

A partir de los datos presentados en las figuras 1 y 2, se infiere una relación no lineal entre los valores de COF con el nivel de carga aplicado. Esto evidencia un apartamiento respecto de la primera ley de fricción deslizando de Amontons, según la cual la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada. En el deslizamiento de polímeros-acero, este comportamiento no es desconocido, y se debe a que el valor del COF en polímeros es altamente dependiente de una combinación compleja de diversos factores como la carga aplicada, la velocidad de deslizamiento y la temperatura [6].

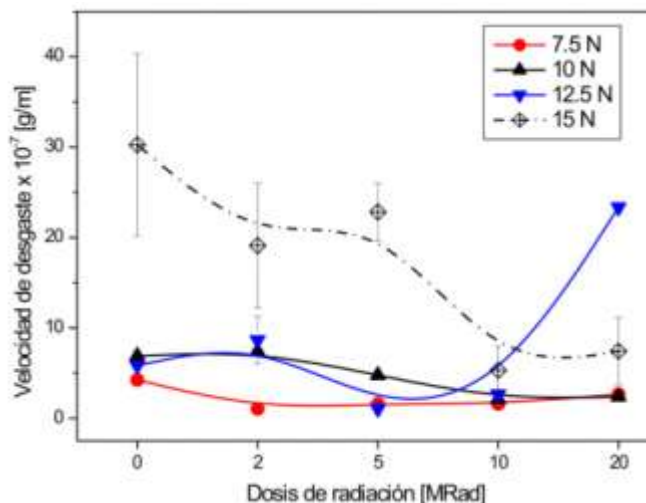
El contacto entre polímero y metal es, en general, predominantemente elástico antes que plástico, excepto cuando la superficie metálica es muy rugosa, como es el caso de la superficie empleada en el presente estudio. En tal condición a bajas cargas, el área de contacto real es una pequeña fracción del área aparente de contacto y por lo tanto el área de contacto se mantiene proporcional a la carga aplicada y el COF se mantiene constante [6]. Esto es consistente con lo observado en los resultados de COF de PE5 con cargas moderadas a altas.

Por otro lado, cuando las cargas son aún más altas como las empleadas en PE8, la deformación elástica en los puntos de contacto es tan grande que las asperezas individuales tienden a que la situación se aproxime a la del contacto de una sola aspereza, siendo además afectado por la

presencia de flujo plástico alrededor del contacto [6]. A partir de lo cual por la deformación se induce la disipación de energía que provoca incremento de la temperatura de contacto [4] empleando mediciones con termocuplas posicionada cerca de la región de contacto. El aumento en temperatura podría originar afectar la magnitud de la fuerza de fricción haciendo que aumente con la carga [8].

### 3.2 Comportamiento en desgaste

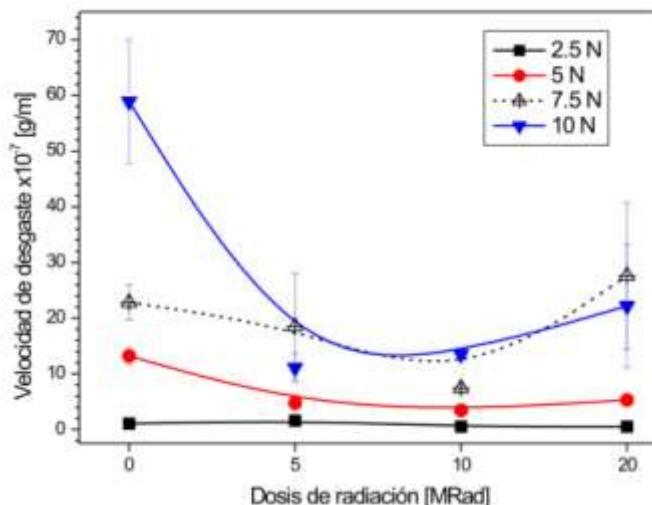
Los resultados de desgaste obtenidos se presentan en las figuras 3 y 4 donde se representa la velocidad de desgaste en función de la dosis. En las figuras se dibujaron líneas con el solo propósito que ayuden a visualizar diferencias e indicar tendencias. Los datos correspondientes a PE8 son presentados en la figura 3. En el caso del material sin irradiar se puede observar una velocidad de desgaste baja hasta cargas de 12.5 N produciéndose un rápido aumento de la misma a carga mayor de 15 N. Algo semejante ocurre con las muestras irradiadas a dosis de 2 y 5 MRad. Para el caso de la muestra irradiadas con 10 MRad no se observaron cambios importante en el desgaste para las distintas cargas ensayadas, mientras que la muestra irradiada con 20 MRad muestra una velocidad de desgaste alta en ensayos con cargas de 12.5 N. Haciendo una comparación del desgaste en función de la dosis se distingue que el uso de cargas bajas produce un nivel del desgaste en el PE8 bajo semejante al de las muestras irradiadas que muestran una leve tendencia a disminuir con la dosis aplicada. Al utilizar una carga de 12.5 N se observa un cambio pronunciado de tendencia cuando se supera la dosis de 10 MRad donde se observa un aumento en la velocidad de desgaste. Por otra parte, cuando se utilizó la mayor carga de 15 N se puede evidenciar una marcada disminución del desgaste con la dosis de irradiación. Asimismo también se evidencia que en el caso de la muestra irradiada con 20 MRad, el desgaste producido con carga de 15 N es menor al del ensayo con 12.5 N.



**Figura 3:** Velocidad de desgaste en función de la dosis de radiación para PE8 y sus modificados para las carga de ensayo indicadas.

Los resultados de los ensayos de desgaste de las probetas PE5 son presentados en la Figura 4. En esa figura es evidente que el polímero PE5 presenta una velocidad de desgaste mucho mayor que la correspondiente a PE8 cuando se comparan a una misma carga aplicada de 7.5 y 10N. Además la muestras irradiadas a dosis entre 2 y 10 MRad de PE5 presentan mayor desgaste que las correspondientes muestras irradiadas de PE8. Por otra parte en la figura es notable que existe comportamiento de desgaste similar al que fue observado en el grupo PE8. Cuando se utilizaron cargas bajas todas las muestras presentan prácticamente un nivel de desgaste semejante que es

independiente de la dosis. Sin embargo a altas cargas las muestras (7.5 y 10N) se evidencia una disminución inicial de la velocidad de desgaste con la dosis hasta niveles de dosis de 10 MRad, a partir de la cual se produce un aumento en el desgaste.



**Figura 4:** Velocidad de desgaste en función de la dosis de radiación de PE5 y sus modificados para las carga de ensayo indicadas.

Los resultados presentados coinciden en tendencias con los encontrados por Matsubara et al [4] en que existe una carga crítica, por encima de la cual el desgaste de los materiales aumenta rápidamente en los materiales sin irradiar o irradiados con niveles de dosis que no generen una proporción de gel importante. Por otra parte, la velocidad de desgaste puede aumentar levemente, pasar por un máximo o disminuir continua con la dosis si la carga aplica es menor, semejante o mayor que la crítica. Así para el caso de los materiales irradiados con dosis de hasta 10MRad, los ensayos de desgaste se realizaron con cargas menores a la crítica. Estos fenómenos han sido vinculados a aumentos en la temperatura de la superficie de deslizamiento haciendo que se modifiquen los mecanismos de desgaste que prevalecen, cuando se aumenta la carga existe una mayor contribución de la componente adhesiva lo cual otorga un incremento en la resistencia al desgaste.



**Figura 5:** Imágenes de discos post ensayo con PE8 con 20 MRad efectuados con distintas cargas. Izq. 10 N. Der. 15 N.

Evidencias que es posible que el mecanismo de desgaste tenga una componente adhesiva se pueden encontrar en la Figura 5 donde se puede observar el aspecto que tiene la superficie de los discos

posteriores a realizar ensayos sobre el polímero PE8 modificado con 20 MRad. En esa figura se evidencia que a menor carga se produjeron numerosas partículas por abrasión las que quedaron depositadas en el centro del disco. Por otra parte al incrementar la presión de contacto, el aumento de la temperatura promueve que aparezca material adherido al disco lo que incrementa la componente de adhesión del proceso tribológico y reduce la velocidad de desgaste.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el material irradiado tiene una velocidad de desgaste que aumenta notablemente por encima de una carga crítica, y que el PE8, polímero de mayor peso molecular presenta una velocidad de desgaste menor al PE5 cuando se realizan comparaciones a un mismo nivel de cara. Los polímero irradiado presentar velocidades de desgaste que aumentan con la carga cuando son irradiados con dosis bajas, mientras que a mayores dosis es posible observar que la velocidad de desgaste pasa por un valor máximo. Se encontraron evidencias que el mecanismo de desgaste es abrasivo y que para algunas de las muestras también participa una componente adhesiva. El coeficiente de fricción medido toma valores de aproximadamente 0.10 para cargas bajas y aumenta con la carga aplicada hasta alcanzar un valor de 0.21 que se corresponde con los valores reportados en la literatura para polietilenos, que podría ser debido a que la temperatura de contacto superficial aumenta con la carga del ensayo

#### REFERENCIAS

1. A. Turos, J. Jagielski, A. Piatkowska, D. Bielinski, L. Slusarski and N. Madid, "Ion beam modification of surface properties of polyethylene"; *Vacuum* Vol. 70 (2003), p. 201–206.
2. C. Perez, E. Vallés, M. Failla, "The effect of post-irradiation annealing on the crosslinking of high-density polyethylene induced by gamma-radiation"; *Radiation Physics and Chemistry* 79 (2010), p. 710–717.
3. C. da Silva, D. Tanaka and A. Sinatora, "The effect of load and relative humidity on friction coefficient between high density polyethylene on galvanized steel—preliminary results"; *Wear* Vol 225–229 (1999), p. 339–342.
4. K. Matsubara and M. Watanabe, "The wear properties of high-density polyethylene irradiated by gamma rays"; *Wear*, 10 (1967), p. 214–222.
5. S. Bahadur and a. J. Stiglich, "The wear of high density polyethylene sliding against steel surfaces"; *Wear*, 68 (1981), p. 85 – 95.
6. I. M. Hutchings; "Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials", 1992, Ed. Arnold.
7. S. Wang, Z. Ni, S. Ge, "Tribological Behavior of Irradiation Cross-Linked UHMWPE under Dry Sliding"; *Advanced Materials Research* Vol 97-101 (2010), p. 605-609.
8. P. Blau; *Friction Science and Technology*, 1995, Ed. Marcel Dekker.
9. ASM Handbook, Vol 18, "Friction, Lubrication and Wear Technology", 1992, Ed. ASM International.
10. E. Rabinowicz; "Friction and Wear of Materials"; 1995, Ed. Wiley & Sons.
11. K. Ludema; "Friction, Wear, Lubrication A Textbook in Tribology"; 1996, Ed. CRC Press.