

Proyecto Fin de Carrera

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA

Especialidad:	Ingeniería Técnica Industrial, Química Industrial
Autor:	David Jiménez Martínez
Directora:	María José Martínez Morlanes
Departamento:	Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Convocatoria:	Marzo 2014
Escuela:	Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

RESUMEN DEL TRABAJO REALIZADO

El polietileno de ultra alto peso molecular es un termoplástico industrial que presenta valores altos de rigidez, resistencia al impacto y a la abrasión, así como un bajo coeficiente de fricción, debido fundamentalmente a su elevado peso molecular.

Además hay que destacar sus propiedades de autolubricación, y especialmente su biocompatibilidad. Ésta última y la alta resistencia al desgaste abrasivo son las propiedades que explican el alto interés clínico del PEUAPM y su amplio uso como material ortopédico, siendo la configuración más aceptada para la prótesis de cadera y de rodilla basada en el par de fricción metal-polietileno.

En el presente estudio se va a realizar la consolidación de mezclas homogéneas de PEUAPM y nanotubos multicapa de carbono, MWNTC/PEUAPM, mediante un proceso de termoconformado utilizando unas determinadas condiciones de tiempo y temperatura.

El objetivo general del estudio consiste en comprobar la influencia de incorporar nanotubos multicapa de carbono sobre el comportamiento térmico y mecánico del PEUAPM y los efectos de la irradiación gamma sobre estos materiales compuestos.

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados, se llevaron a cabo diferentes tareas mediante el uso de diversas técnicas experimentales que permitieron la caracterización mecánica, térmica y microestructural del material termoconformado. También se llevó a cabo el estudio de la influencia de la irradiación sobre los composites.

ÍNDICE.

1.	Introducción.	Pág. 3
1.1	La resina del PEUAPM.	4
1.2	Métodos de consolidación.	4
1.3	Nanotubos de carbono .	6
1.3.1	<i>Antecedentes.</i>	
1.3.2	<i>Origen: desde los fullerenos hasta el grafeno.</i>	
1.3.3	<i>Tipos de nanotubos de carbono.</i>	
1.3.4	<i>Síntesis de los NTC.</i>	
1.3.5	<i>Toxicidad de los nanotubos de carbono.</i>	
1.3.6	<i>Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono.</i>	
1.3.7	<i>Nanocompuestos de matriz polimérica.</i>	
2.	Objetivos.	13
3.	Materiales y métodos.	14
3.1	Materiales.	14
3.1.1	<i>Polietileno de ultra alto peso molecular virgen.</i>	
3.1.2	<i>PEUAPM irradiado con radiación gamma.</i>	
3.1.3	<i>Nanotubos de carbono.</i>	
3.1.4	<i>PEUAPM reforzado con nanotubos de carbono.</i>	
3.1.5	<i>PEUAPM reforzado con nanotubos de carbono irradiado.</i>	
3.2	Métodos.	17
3.2.1	<i>Proceso de termoconformado.</i>	
3.2.2	<i>Técnicas experimentales.</i>	
3.2.2.1	<i>Ensayos mecánicos: Tracción uniaxial.</i>	
3.2.2.2	<i>Técnicas de Microscopía.</i>	
3.2.2.3	<i>Experimentos físico-químicos: DSC y TGA.</i>	
4.	Resultados y discusión.	21
4.1	Microestructura (DSC).	21
4.2	Estabilidad térmica (TGA).	23
4.3	Propiedades mecánicas.	26
4.4	Fractografía (SEM).	30
5.	Conclusiones.	33
6.	Referencias	34

1. INTRODUCCIÓN.

El polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) es un termoplástico industrial semicristalino. Este polímero lineal presenta valores elevados de rigidez, resistencia al impacto y a la abrasión, así como un bajo coeficiente de fricción, debido fundamentalmente a su elevado peso molecular (de $3 \cdot 10^6$ a $6 \cdot 10^6$ g·mol $^{-1}$).

El PEUAPM está formado por una región cristalina y otra amorfá. La cristalina está formada por estructuras lamelares muy definidas y la amorfá está caracterizada por una alta densidad de ovillamiento, con la existencia de moléculas lazo que conectan y forman parte de ambas regiones (*Figura 1*).

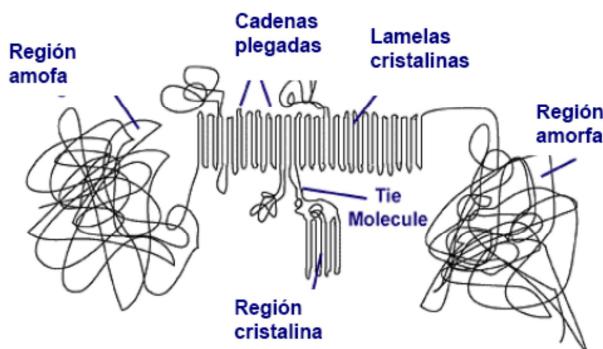


Figura 1. Descripción de la estructura del PEUAPM.

Dentro de las características de dicho polietileno hay que destacar especialmente su biocompatibilidad. Desde los años 60, éste mantiene una gran relevancia como biomaterial para aplicaciones ortopédicas, siendo introducido clínicamente por Sir John Charnley en 1962. De hecho, la configuración más aceptada para la prótesis de cadera y de rodilla se basa en el par de fricción metal (acero inoxidable, aleaciones Cobalto-Cromo-Molibdeno) – PEUAPM o cerámica (alúmina) – PEUAPM. Sin embargo, estos sistemas no son perfectos y su supervivencia está establecida al 80 % en torno a los 15 años. Este fallo puede tener un origen aséptico, asociado al desgaste y a la formación de partículas que genera una reacción a cuerpo extraño en el receptor [1,2].

El material que destaca como protagonista principal del desgaste en los pares de fricción que se utilizan en las prótesis es el PEUAPM. La liberación de un alto número de partículas de polietileno en tamaños de máxima reactividad biológica (submicrométricos) se debe a su

desgaste y se asocia a osteólisis y aflojamiento del implante. Además, esta limitación del polietileno coincide con el aumento de esperanza de vida en la población de los países desarrollados, el sobrepeso y la demanda de artroplastias por pacientes con patología destructiva articular más jóvenes y activos [1].

Para mejorar la resistencia al desgaste, la variación microestructural que mejor ha admitido la comunidad ortopédica es la que introduce la irradiación gamma, que además de esterilizar el material de una manera más rápida, segura y completa que otros métodos convencionales (óxido de etileno), introduce una cierta reticulación que es beneficiosa desde el punto de vista de la resistencia al desgaste.

1.1 La resina del PEUAPM.

El PEUAPM comercial se suministra normalmente en forma de polvo o granza, al que se le exigen diversos requisitos tanto de fabricación como de propiedades, que vienen regulados por las normas ASTM F648 e ISO 5834-1. Estas normas exigen a la resina de polietileno unos valores o condiciones mínimas en diversas pruebas: tensión elongacional, viscosidad, análisis de trazas y determinación del contenido de cenizas y partículas [3]. Básicamente, con estas pruebas se comprueban los mínimos de peso molecular y pureza que deben caracterizar a la resina.

1.2 Métodos de consolidación.

El PEUAPM en forma de polvo debe ser consolidado bajo condiciones específicas de temperatura y presión debido a su elevada viscosidad en estado fundido. Este polímero no fluye como el de baja densidad una vez que llega a la temperatura de fusión. Por esta razón, la mayoría de las técnicas de procesado de termoplásticos, como el moldeo por inyección o extrusión convencional, no son útiles para este polímero. Industrialmente la consolidación se logra por medio de tres técnicas diferentes [4]:

- Extrusión *ram*.
- Moldeo por compresión.
- Moldeo directo por compresión.

La técnica **extrusión ram** fue introducida en los años 70 ante la imposibilidad de procesar el PEUAPM mediante el método de extrusión convencional. Este método permite la transferencia del PEUAPM en polvo desde los silos de almacenaje hasta el extrusor. El extrusor se alimenta de forma semicontinua, introduciendo la granza de polietileno en la cámara de extrusión previamente calentada. Posteriormente, el ciclo de extrusión comienza y le siguen varias etapas en las que se aplican diferentes condiciones de presión y temperatura. Tras completarse el ciclo de extrusión, el producto final se recoge y se enfriá en un ambiente limpio. Este método de consolidación se caracteriza por ritmos de unos pocos mm/min, y permite conseguir PEAUPM extruido en forma de barras con diámetros de hasta 350 mm. Sin embargo, el polietileno de uso médico se comercializa en barras con diámetros máximos de 115 mm.

El **moldeo por compresión** consigue la consolidación del material como resultado directo de una combinación específica de calor, presión y temperatura que también depende de las dimensiones de las prensas hidráulicas y de los moldes. Con este método se pueden conseguir planchas de polietileno moldeado por compresión de diferentes espesores, aunque habitualmente se comercializan con un grosor de 30 mm.

Los principios del **moldeo directo por compresión** son similares a los del moldeo por compresión a gran escala. Este método permite producir directamente los implantes ortopédicos mediante moldes metálicos con la forma del componente. De esta manera, la rugosidad de la superficie moldeada es bajísima, ventaja que no poseen los productos convencionales puesto que obtienen su forma final por mecanizado a partir de barras o placas. La fase final de la consolidación implica una etapa de recirculación de aire bajo condiciones controladas para lograr que todo el volumen del material se enfrie simultáneamente reduciendo las tensiones residuales que introducen los procesos de consolidación. Una vez consolidado, el PEUAPM se somete a un extenso control de calidad que incluye diferentes pruebas físicas, químicas y mecánicas [3]. El material consolidado debe superar unos valores mínimos en diferentes propiedades mecánicas como la elongación a rotura, el límite de fluencia, la carga a rotura o la tenacidad a impacto (Izod y Charpy). De otro modo, el producto se considera defectuoso y es rechazado para uso médico.

1.3 Nanotubos de carbono.

Respecto a los usos industriales en numerosas ocasiones se busca mejorar las propiedades mecánicas del PEUAPM, siendo imprescindible la adición de un reforzante a la matriz polimérica. Existen varias investigaciones experimentales en las que se han demostrado que los nanotubos de carbono (NTCs) mejoran significativamente las propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y mecánicas de los materiales compuestos a bajas concentraciones [5].

1.3.1 Antecedentes.

La comunidad ortopédica, ante el problema del desgaste del PEUAPM, viene desarrollando importantes esfuerzos que permitan aumentar la esperanza de vida de los implantes articulares. Se han llevado a cabo un gran número de estudios acerca de su estructura, morfología y propiedades mecánicas [6], tanto en las etapas iniciales de fabricación (resina, formas consolidadas) como en el producto final (prótesis), con el objetivo de mejorar el material. Para aumentar la resistencia al desgaste del PEUAPM se han propuesto diferentes materiales alternativos o modificaciones del mismo. Entre los materiales modificados cabe destacar el PEUAPM reforzado con fibra de carbono (Poly IITM), así como el material de polietileno de alta cristalinidad, los HylamerTM. A pesar de las mejoras mecánicas, ninguna de estas alternativas logró buenos resultados clínicos comparándolos con el PEUAPM convencional : el PEUAPM reforzado con fibra de carbono debido a una pobre resistencia a la propagación de grietas, y los Hylamer debido a una mayor tendencia a la oxidación degradativa tras la esterilización por radiación gamma en aire.

1.3.2 Origen: desde los fullerenos hasta el grafeno.

Debido a su gran versatilidad, el carbono es un elemento indispensable para la vida y aparece en un número casi infinito de moléculas. Su capacidad de hibridación, que le permite la formación de orbitales atómicos de naturaleza sp³, sp² y sp, le confiere una configuración única para la construcción de una amplia variedad de formas alotrópicas. Hasta la segunda mitad del siglo XX, solamente se conocían dos allotropos de carbono: el *diamante*, constituido por carbonos sp³, y el *grafito* por carbonos sp². Esto cambió con la aparición de una familia de

materiales de carbono con propiedades muy interesantes: los fullerenos, los nanotubos y el grafeno.

Los **fullerenos** presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 y se combinan formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El más común es el C₆₀, el cual está formado por 60 átomos de carbono.

Los **nanotubos de carbono (NTCs)** fueron descubiertos en 1991 por el físico japonés Sumio Iijima, quien observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de descargas de arco eléctrico sobre grafito. Se denominaron nanotubos de pared múltiple (MWNT), dado que cada uno contenía cierto número de cilindros huecos de átomos de carbono en forma concéntrica. Posteriormente, con la colaboración de Donald Bethune, obtuvo los primeros nanotubos de pared única (SWNT), formados exclusivamente por una capa de átomos de carbono.

Mediante exfoliación micromecánica de grafito se descubrió en el año 2000 el **grafeno**. Los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron por ello el premio Nobel de Física en 2010. El grafeno es un nanomaterial formado por una única capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 densamente empaquetados en una red cristalina bidimensional en forma de hexágonos. El grafeno posee excepcionales propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, además de ser unas 100 veces más resistente que el acero y tan ligero como la fibra de carbono.

Estos descubrimientos dieron lugar a un incremento en el número de formas alotrópicas del carbono (Figura 2), además de otras formas como las fibras de carbono, las nanofibras o el diamante parecido al carbono (DLC) [7].

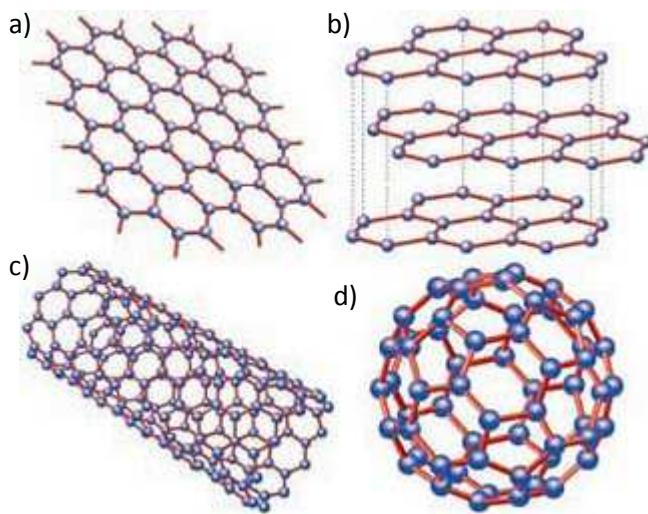


Figura 2. Algunas de las formas alótropicas del carbono: a) grafeno b) grafito c) nanotubos de carbono de una capa (SWNTC) y d) fullereno.

1.3.3 Tipos de nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas en forma de tubos con hibridaciones intermedias. Pueden ser abiertos o cerrados, siendo la estructura que cierra el nanotubo similar a una semiesfera de fullereno.

Los nanotubos de carbono (NTC) se clasifican en dos grandes grupos en función del número de capas que presentan. Tenemos por un lado los **nanotubos de carbono de pared única o monocapa (SWNTC)**, que se pueden describir como una capa bidimensional de grafeno “enrollada” formando un cilindro de diámetro nanométrico, y por otro lado, los **nanotubos de pared múltiple (MWNTC)**, que son aquellos que poseen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros (Figura 3) [7].

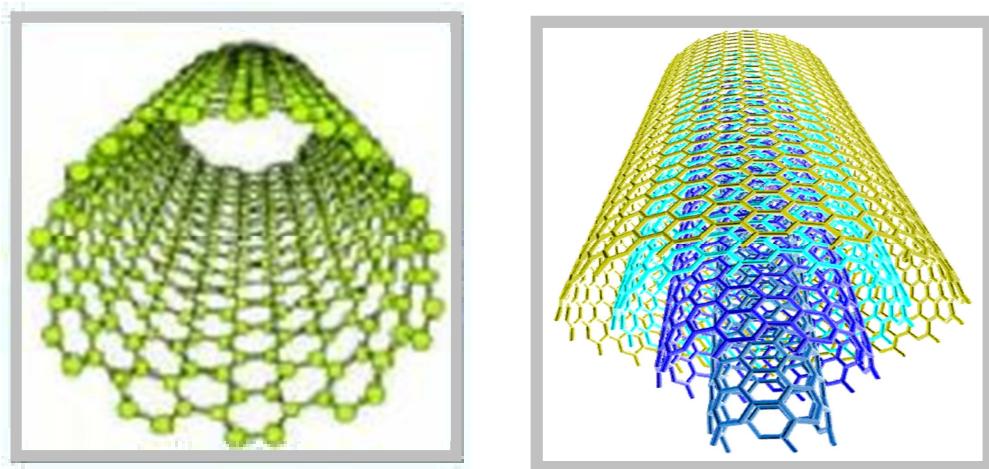


Figura 3. Tipos de nanotubos de carbono: monocapa (izquierda) y multicapa (derecha).

La principal característica que presentan los nanotubos de carbono es su elevada relación longitud/diámetro. Mientras que el diámetro es del orden de nanómetros, la longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros. Los MWCNT están constituidos generalmente por entre 2 y 50 capas cilíndricas de grafeno, con un diámetro interior entre 2 y 10 nm y un diámetro exterior de 15 a 30 nm. En cambio, los SWCNT presentan diámetros entre 0.4 y 3 nm y se encuentran agrupados en haces.

1.3.4. Síntesis de los NTC.

El método utilizado para la obtención de los nanotubos determina sus características en cuanto al número de capas, la perfección de la estructura y las impurezas presentes en la muestra. Todos ellos utilizan como material de partida unidades elementales de carbono en fase vapor. Los diferentes métodos de obtención son los siguientes:

- Evaporación de grafito en reactor de arco eléctrico.
- Ablación o erosión láser.
- Alta presión.
- Deposición química en fase vapor (CVD).

En el presente estudio utilizamos el método de evaporación de grafito en reactor de arco eléctrico. Es el método utilizado desde 1992 para la síntesis de nanotubos, aunque ya se había utilizado en la producción de fullerenos. Consiste en una descarga eléctrica continua que

se produce entre dos electrodos de carbono enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte (Helio o Argón) a baja presión (50-700 mbar). Por los electrodos se hace pasar una corriente intensa (cientos de amperios) la cual hace sublimar los átomos de carbono de la superficie de uno de los electrodos, formando un plasma alrededor de éstos. El rendimiento típico usando esta técnica es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa como multicapa de una longitud típica de unas 50 micras.

1.3.5. Toxicidad de los nanotubos de carbono.

A pesar de la falta de coordinación y ausencia de criterios bien definidos a la hora de determinar la toxicidad de los nanotubos de carbono, existen numerosos estudios que avalan la biocompatibilidad de los NTCs y su aplicación en el campo de la medicina. Dentro de sus aplicaciones destacada la posibilidad de participar en la regeneración de masa ósea basada en la capacidad de las nanopartículas para desplazarse por el interior del cuerpo humano, introducirse en el interior de una célula y liberar los fármacos contenidos en su interior. A la vista de estos resultados, se puede concluir que los nanotubos de carbono se plantean en prometedoras aplicaciones biomédicas, aunque su biocompatibilidad y toxicidad siguen siendo temas de estudio [7].

1.3.6. Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono.

A pesar de que los NTCs poseen una composición química y configuración atómica sencilla exhiben dentro de los materiales conocidos la mayor diversidad y riqueza en la relación estructura-propiedades intrínsecas.

Para el estudio que vamos a realizar, la inicial biocompatibilidad de los nanotubos de carbono unido a sus excepcionales propiedades permiten considerar a estos materiales como una buena opción para su uso como reforzantes del PEUAPM. Algunas propiedades de los NTCs son las siguientes [7]:

Los materiales compuestos con buenas **propiedades eléctricas**, cada vez presentan mayores posibilidades, usándolos entre otras aplicaciones como materiales antiestáticos, sensores químicos o calentadores eléctricos. Si el material que se introduce en la formación

del material compuesto presenta cierta conductividad, éste puede llegar a convertir un material que inicialmente no lo era en conductor. En el caso de los NTCs, éstos presentan excelentes propiedades eléctricas, pudiendo ser metálicos o semiconductores dependiendo de su configuración molecular.

Dentro de las **propiedades mecánicas** de los NTCs, cabe destacar un módulo de Young del orden de 1 TPa y una resistencia a la tracción en torno a los 50 GPa. La incorporación de los nanotubos de carbono supone la obtención de materiales más ligeros y resistentes al impacto.

Dentro de las **propiedades térmicas** destaca la gran estabilidad térmica que presentan los nanotubos de carbono a altas temperaturas, además de la elevada conductividad térmica en la dirección del eje. Sin embargo, en la dirección perpendicular al eje la conductividad es muy baja. Esto hace posible desarrollar materiales que presentan una elevada conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra, en función del alineamiento de los nanotubos de carbono.

El elevado cociente longitud/diámetro y la alta conductividad eléctrica hacen de los NTCs excelentes elementos para preparar materiales **compuestos conductores**. Entre las aplicaciones de los compuestos de nanotubos destaca su uso para la eliminación de la electricidad estática, para la protección contra interferencias electromagnéticas y como conductores transparentes utilizados en dispositivos de visualización.

Las propiedades de los NTCs los hacen candidatos ideales como **materiales para emisión de campo**, o lo que es lo mismo, emisión de electrones cuando son sometidos a un campo eléctrico intenso. Una aplicación es su uso en la construcción de emisores de electrones para la próxima generación de microscopios electrónicos.

La baja resistividad que presentan los nanotubos permite su uso en electrodos de supercondensadores, ánodos de baterías de ión litio y para algunos componentes de pilas de combustible.

1.3.7. Nanocompuestos de matriz polimérica.

Para incrementar las propiedades intrínsecas de los polímeros se fabrican materiales compuestos con diferentes matrices poliméricas incorporando NTCs, los cuales deben encontrarse dispersos homogéneamente en toda la matriz polimérica. Además, para que se produzca una eficiente transferencia de carga es necesaria una buena unión interfacial entre los NTCs y la matriz [7].

2. OBJETIVOS.

Los métodos de consolidación del polietileno de ultra alto peso molecular se encuentran limitados debido a su elevada viscosidad en estado fundido. En el presente estudio se va a realizar la consolidación del mismo mediante un proceso de termoconformado a partir de unos resultados previos obtenidos de la optimización de dicho proceso para la mezcla PEUAPM/MWNTCs.

El objetivo general del estudio consiste en comprobar la influencia de incorporar nanotubos multicapa de carbono sobre el comportamiento térmico y mecánico del PEUAPM, además de los efectos de la irradiación gamma sobre estos materiales compuestos.

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados, se realizaron las siguientes tareas mediante el uso de diferentes técnicas experimentales:

- Obtención de mezclas homogéneas de materiales compuestos formados por PEUAPM y MWNTCs.
- Estudio de la capacidad reforzante de los NTCs mediante la obtención de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.
- Caracterización de los materiales compuestos mediante diferentes técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía electrónica de barrido (SEM).
- Estudio de la influencia de la irradiación sobre los composites.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este apartado se describen los distintos materiales utilizados durante el estudio así como el proceso llevado a cabo para el termoconformado de los mismos. Además, se recogen los principios generales y la información adquirida de las diferentes técnicas experimentales utilizadas.

3.1. Materiales.

3.1.1 Polietileno de ultra alto peso molecular virgen.

La matriz polimérica utilizada para fabricar los nanocomuestos fue resina de PEUAPM libre de cualquier aditivo y fue suministrado por Goodfellow (Huntingdon, England) en forma de polvo (*Figura 4*).



Figura 4. Polietileno en forma de polvo utilizado en el estudio.

En la *Tabla 1* se muestran los valores certificados por el proveedor para algunas de las propiedades de este material.

Propiedad	Resultado	Unidades
Densidad	0.94	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Resistencia al impacto Izod	>1000	$\text{J}\cdot\text{m}$
Módulo de tracción	0.2-1.2	GPa
Resistencia a la tracción	20-40	MPa
Elongación a rotura	500	%

Tabla 1. Propiedades del PEUAPM suministrado por Goodfellow.

3.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular irradiado con radiación gamma (γ).

A pesar de las ventajosas propiedades que presenta el PEUAPM, este componente limita la esperanza de vida de la prótesis debido al desgaste. En la actualidad, el polietileno altamente reticulado se presenta como la mejor opción para la reducción del desgaste frente a un metal para las articulaciones artificiales.

En el presente estudio, se llevó a cabo la irradiación gamma del PEUAPM. La dosis utilizada fue 90 kGy y el proceso se realizó a temperatura ambiente y en aire en las instalaciones de Aragogamma S.A (Barcelona).

3.1.3. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos utilizados son los denominados nanotubos multicapa (MWNTCs) y fueron obtenidos por el método de vaporación de grafito en reactor de arco eléctrico. Los NTCs obtenidos presentaron una longitud del orden de micras y un diámetro entre 20 y 30 nm.

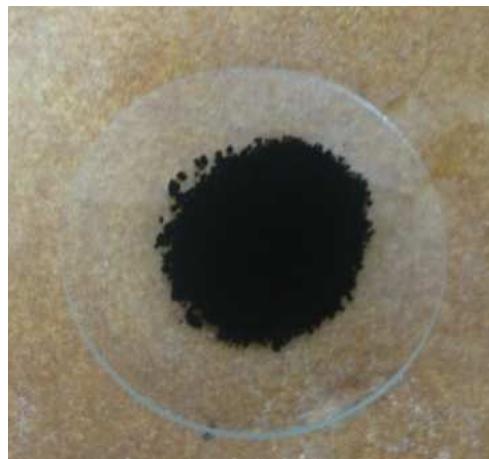


Figura 5. MWNT utilizados en el estudio.

3.1.4 Polietileno de ultra alto peso molecular reforzado con nanotubos de carbono.

Para estudiar el efecto de los nanotubos de carbono sobre el PEUAPM se prepararon mezclas de diferentes concentraciones en peso de MWNTCs. Las concentraciones estudiadas fueron: 0.5%, 1%, 3% y 5% peso. El comportamiento de los materiales reforzados se comparó con el del material sin reforzar, el material virgen.

La obtención de una mezcla homogénea de PEUAPM y MWNTCs se llevó a cabo mediante una fuerte agitación. Para ello, se añadieron los nanotubos de carbono al polietileno en polvo y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas en un molino de bolas a 400 rpm. De esta manera se formaron mezclas del 0.5%, 1%, 3% y 5% en peso de MWNTs.

3.1.5 PEUAPM reforzado con nanotubos de carbono irradiado.

Con el fin de estudiar el efecto de la radiación gamma en aire sobre los composites a diferentes concentraciones en peso de MWNTCs, los materiales compuestos obtenidos se irradiaron a la misma dosis que el PEUAPM (90 kGy).

3.2. Métodos.

3.2.1 Proceso de termoconformado.

El proceso de termoconformado se llevó a cabo mediante la utilización de una prensa hidráulica (Perkin Elmer), equipada con unas placas calefactoras y un controlador de temperatura. Las probetas utilizadas fueron del tipo 5-A de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 527 [8]. En las *Figuras 6 y 7* se muestra el equipo y el molde utilizado, respectivamente [1].

Características del equipo:

- **Presión:** 0 - 15 MPa.
- **Temperatura:** 0 - 300 °C.

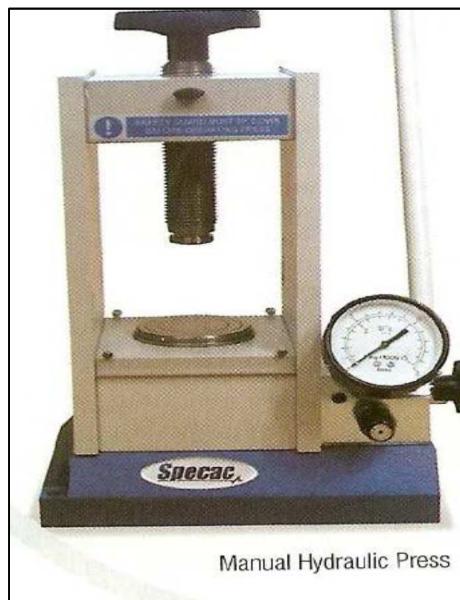


Figura 6. Prensa hidráulica y placas calefactoras utilizadas en el proceso de termoconformado.

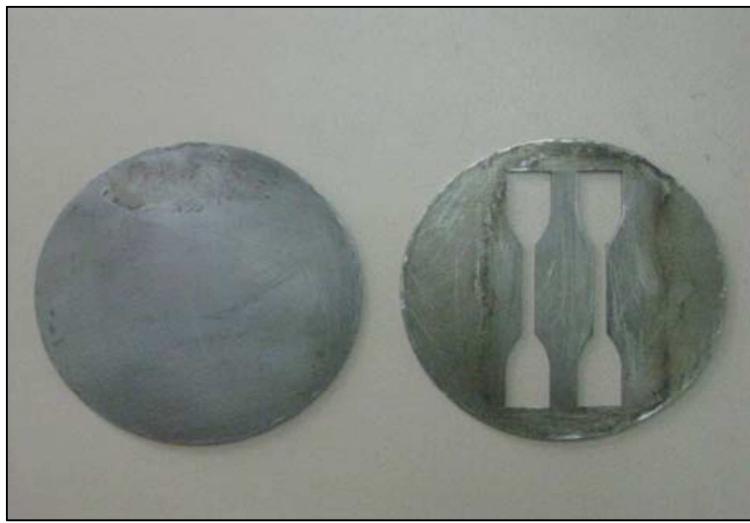


Figura 7. Molde utilizado para la obtención de probetas en el proceso de termoconformado.

En anteriores estudios [9] se probaron diferentes condiciones de procesado para obtener una buena consolidación del material. Así, los parámetros utilizados en la optimización del termoconformado fueron la temperatura, el tiempo y la presión. Las condiciones óptimas obtenidas fueron las siguientes:

- $T = 175 \text{ } ^\circ\text{C}$.
- $P = 10 \text{ MPa}$.
- 5 min de precalentamiento.
- $t = 15 \text{ min}$.
- Enfriamiento al aire bajo presión.

Las condiciones elegidas para realizar el termoconformado del material son similares a las utilizadas en otros estudios experimentales [6], dependiendo éstas naturalmente de las dimensiones del material que se pretende obtener. Hay estudios en los que utilizan temperaturas más elevadas ($200 \text{ } ^\circ\text{C}$) [10]. El hecho de trabajar a temperaturas elevadas se debe a que el PEUAPM presenta una elevada viscosidad en estado fundido. Cuando se optimizaron las condiciones del proceso, se eligió la temperatura de $175 \text{ } ^\circ\text{C}$ porque se obtenía una buena consolidación del material, y de esta manera se evitaba la degradación del material que temperaturas mayores ocasionan.

En la *Figura 8* se muestra la imagen de una de las probetas obtenida utilizando las condiciones óptimas de termoconformado.



Figura 8. Probeta termoconformada de PEUAPM/MWNTs (1%).

($T^a = 175^\circ\text{C}$, $P = 10 \text{ MPa}$, $t = 15 \text{ min}$).

3.2.2 Técnicas experimentales.

Para realizar el estudio tanto macroscópico como microscópico de los materiales obtenidos se utilizaron diferentes técnicas experimentales. Dichas técnicas se pueden clasificar en tres grupos:

- Ensayos mecánicos.
- Técnicas de microscopía.
- Experimentos físico-químicos.

3.2.2.1 Ensayos mecánicos: Tracción uniaxial.

Este ensayo se realizó siguiendo las directrices marcadas por la norma UNE-EN ISO 527 [8] y por ello las probetas ensayadas son del tipo 5-A. Estas probetas de sección rectangular presentan unas dimensiones de $20 \times 4 \times 2 \text{ mm}$ para la zona ensayada.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo usando una máquina universal de ensayos Instron 5565. La temperatura y el ritmo de deformación utilizados fueron $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente, ensayándose de cuatro a seis especímenes por grupo de material.

La información proporcionada por este ensayo es muy amplia, donde se pueden destacar varias propiedades: módulo secante, límite de fluencia, tensión a la rotura, elongación a la rotura y trabajo de deformación hasta la fractura.

3.2.2.2 Técnicas de Microscopía: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. Esta técnica permite observar con detalle las características fractográficas de los especímenes mecánicos tras su rotura. En particular, las superficies de las probetas de tracción fueron observadas para determinar los mecanismos de fallo.

En todos los casos las probetas fueron recubiertas con oro mediante un equipo Balzers SCD-4, para mejorar el contraste en la observación, y se observaron por medio de un JEOL JSM-6400.

3.2.2.3 Experimentos físico-químicos.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica permite obtener información sobre la cristalinidad y la temperatura de fusión de la muestra, así como de los efectos que en estos valores provoca la irradiación de la muestra.

El equipo utilizado para la realización de este ensayo fue un DSC Q-2000 (TA Instruments) de Perkin Elmer. Las muestras fueron calentadas desde 25 °C hasta 200 °C a un ritmo de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los calores de fusión corresponden al área bajo el pico endotérmico entre 80 °C y 150 °C, mientras que la temperatura de fusión se registró como el máximo de ese pico de fusión. La ecuación mediante la cual se calcula el valor de la cristalinidad es la siguiente:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H}{\Delta H_f} \times 100$$

Siendo ΔH el calor de fusión obtenido en el ensayo y ΔH_f el calor de fusión tomado como referencia correspondiente a un polietileno totalmente cristalino ($290 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite evaluar la estabilidad térmica de los materiales mediante la monitorización del cambio de peso que ocurre cuando el espécimen es calentado. En el presente estudio las medidas se realizaron en aire, condición que permite evaluar además de la estabilidad térmica, la estabilidad oxidativa de los materiales. El equipo utilizado para la obtención de estas medidas fue un TGA-Q500 (TA Instruments). Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a un ritmo de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se tomaron medidas de tres réplicas de cada material.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Microestructura (DSC).

Para evaluar el efecto de la irradiación y de la presencia de los MWNTCs en la cristalinidad del material, y por tanto su influencia en la microestructura del mismo, se llevaron a cabo medidas de calorimetría (DSC).

En las *Tablas 2 y 3* se recogen los resultados de la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad para los materiales estudiados:

	PE	PEI
T_f (°C)	135.3 ± 0.4	140.1 ± 0.4
Cristalinidad (%)	54.8 ± 0.4	57.9 ± 0.9

Tabla 2. Temperatura de fusión y cristalinidad del PEUAPM virgen e irradiado.

	PE-NTC (0.5%)	PE-NTC (1%)	PE-NTC (3%)	PE-NTC (5%)
T_f(°C)	135.0 ± 0.2	135.3 ± 0.4	136.0 ± 0.1	136.0 ± 0.3
Cristalinidad (%)	59.2 ± 0.9	55.8 ± 0.3	57.8 ± 0.4	58.0 ± 0.4

	PE-NTC(0.5%)-I	PE-NTC(1%)-I	PE-NTC(3%)-I	PE-NTC(5%)-I
T_f(°C)	137.2 ± 0.2	137.3 ± 0.4	137.7 ± 1.2	137.9 ± 0.6
Cristalinidad (%)	60.4 ± 0.2	59.3 ± 0.6	60.5 ± 0.9	60.4 ± 0.6

Tabla 3. Temperatura de fusión y cristalinidad de los composites PEUAPM/MWNTCs con diferentes concentraciones irradiados y sin irradiar.

Los resultados muestran que el incremento sucesivo de la concentración de los MWNTCs sobre el polietileno no provoca cambios en el punto de fusión del polímero, pero produce un significativo incremento en el porcentaje de cristalinidad de hasta un 58% para el caso de un 5% de MWNTCs. Este incremento puede asociarse al hecho de que los NTCs actúan como agentes nucleantes, favoreciendo la recristalización del polímero y dando lugar a un

incremento de la cristalinidad. Este resultado está de acuerdo con estudios presentes en la literatura [11], donde se observó que la cristalinidad del polietileno de alta densidad (HDPE) aumenta un 60% con la incorporación de un 1% en peso de MWNTCs.

Por otro lado, la irradiación del PEUAPM en aire provoca un aumento tanto de la cristalinidad como de la temperatura de fusión del polímero. Estos resultados son similares a los obtenidos en estudios previos realizados [12]. En cuanto a los materiales compuestos irradiados, presentan mayor temperatura de fusión que los composites sin irradiar. Tanto en los materiales no irradiados como los irradiados, la cristalinidad permanece prácticamente constante independientemente de la concentración.

Por último, es evidente el incremento del punto de fusión y del porcentaje de cristalinidad de los composites irradiados en comparación con los no irradiados. Este incremento puede ser debido a la recristalización de los cristales existentes y a la formación de nuevos cristales entre la matriz polimérica y los nanotubos, debido al proceso de irradiación [13].

4.2 Estabilidad térmica (TGA).

Con el fin de evaluar la estabilidad térmico-oxidativa de los diferentes materiales compuestos se llevó a cabo un estudio termogravimétrico en aire de los mismos. En la *Figura 9*, a modo de ejemplo, se recogen las gráficas correspondientes al material virgen y al material compuesto con 1% de MWNTCs antes y después de la irradiación. En dichas gráficas se pueden observar dos zonas bien diferenciadas, la primera de ellas corresponde a la degradación oxidativa que ocurre a temperaturas más bajas, entre 300 °C y 400 °C, y la segunda debida a la degradación puramente térmica que tiene lugar a aproximadamente unos 440 °C.

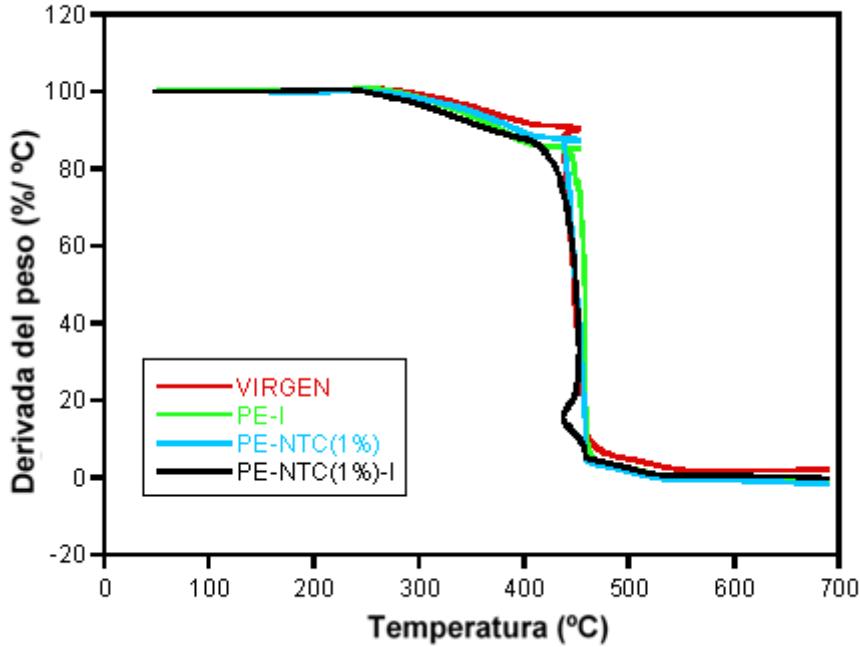


Figura 9. Curvas termogravimétricas para el material virgen y para el reforzado con 1% de NTCs con y sin irradiación.

A grandes rasgos, la *Figura 9* muestra que en presencia de MWNTCs los materiales compuestos comienzan a perder peso a temperaturas menores. Este hecho se puede atribuir a la presencia de trazas de impurezas metálicas, como hierro y cobalto, presentes en los nanotubos de carbono y que proceden del proceso de su fabricación. En cuanto a los materiales compuestos irradiados, éstos presentan mayores pérdidas de peso inicial, debido probablemente a que las reacciones de los radicales generados durante el proceso de radiación se ven favorecidas por la presencia de las impurezas metálicas. Sin embargo, cabe destacar que este efecto es mucho menor que el observado en otros tipos de NTCs.

Por otro lado, a pesar de esta pequeña pérdida de peso inicial, la incorporación de los NTCs sobre la matriz polimérica da lugar a un desplazamiento de la curva termogravimétrica del PEUAPM base hacia temperaturas superiores, retardando así la temperatura de inicio de la degradación térmica del mismo. Así, el efecto de los nanotubos de carbono sobre la degradación térmica del polietileno se observó mediante la comparación de la temperatura de máxima descomposición presentada por cada uno de los diferentes materiales. Dicha

temperatura se obtuvo a partir del máximo del pico obtenido en la representación de la derivada del peso frente a la temperatura tal y como se muestra en la *Figura 10*.

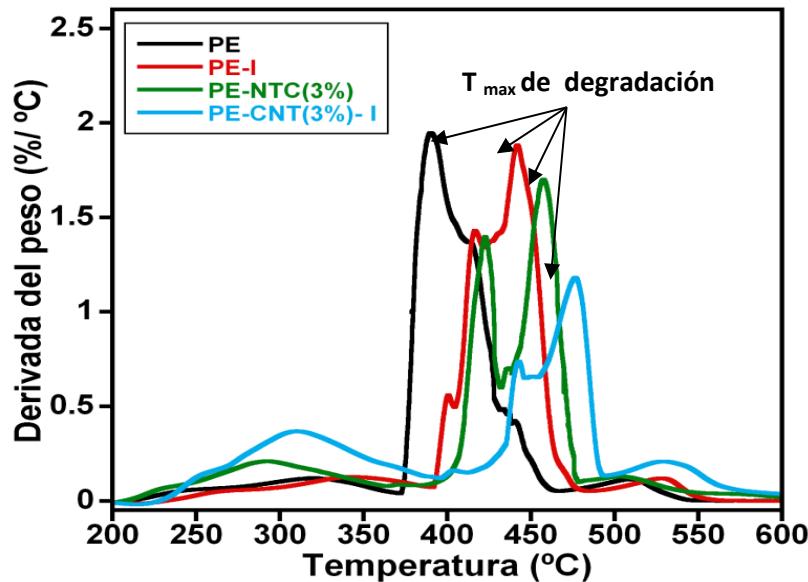


Figura 10. Obtención de las temperaturas de máxima degradación.

Así, el valor de esta temperatura proporcionó información acerca de la estabilidad térmica de los materiales compuestos (*Tablas 4 y 5*).

	PE	PEI
Tmáx (°C)	396 ± 8	444 ± 4

Tabla 4. Valores de la $T_{máx}$ para el PEUAPM virgen e irradiado.

	PE-NTC (0.5%)	PE-NTC (1%)	PE-NTC (3%)	PE-NTC (5%)
Tmáx (°C)	435 ± 19	446 ± 13	446 ± 13	445 ± 6
	PE-NTC (0.5%)-I	PE-NTC (1%)-I	PE-NTC(3%)-I	PE-NTC (5%)-I
Tmáx (°C)	445 ± 11	440 ± 6	448 ± 2	452 ± 13

Tabla 5. Valores de la $T_{máx}$ para los diferentes composites sin irradiar e irradiados.

Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de los nanotubos de carbono provoca un efecto estabilizador, ya que lleva consigo un aumento de la temperatura máxima de degradación. Así, la incorporación de NTC produce un desplazamiento medio de 50 °C con respecto al polietileno sin reforzar, no observándose diferencias entre las distintas concentraciones. Teniendo en cuenta que una de las propiedades que presentan los nanotubos de carbono es una elevada estabilidad térmica, ésta puede ser la responsable del incremento de la estabilidad del polietileno aunque el porcentaje de aumento es muy superior al porcentaje mísico de los nanotubos. El estudio realizado por *Bocchini et al.* muestra que la estabilidad del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es debida a una fina película de nanotubos que protegen al polímero del oxígeno, observándose un incremento de la estabilidad térmica de la mezcla LLDPE/MWNT a bajas concentraciones de nanotubos [14]. Así algún efecto barrera a la propagación de la degradación térmica debe introducir los nanotubos dispersos para producir el aumento en la temperatura de degradación.

Por otro lado, la radiación gamma produce también un efecto estabilizador sobre el PEUAPM provocando un incremento en su temperatura de máxima descomposición similar al producido por la presencia del material reforzante. Este efecto es debido a la elevada densidad de reticulación generada durante la irradiación, la cual proporciona al polietileno una mayor estabilidad térmica [12].

Finalmente, la interacción entre los NTCs y los radicales producidos durante el proceso de irradiación provoca un aumento de la estabilidad térmica de los materiales compuestos irradiados, siendo más acusado este incremento en el caso de la menor concentración estudiada.

4.3 Propiedades mecánicas.

Las diferentes propiedades mecánicas se obtuvieron mediante ensayos de tracción uniaxial. En la *Figura 11* se muestran las curvas nominales de tensión-deformación obtenidas para el PEUAPM y para cada uno de los materiales compuestos con diferentes concentraciones de MWNTCs.

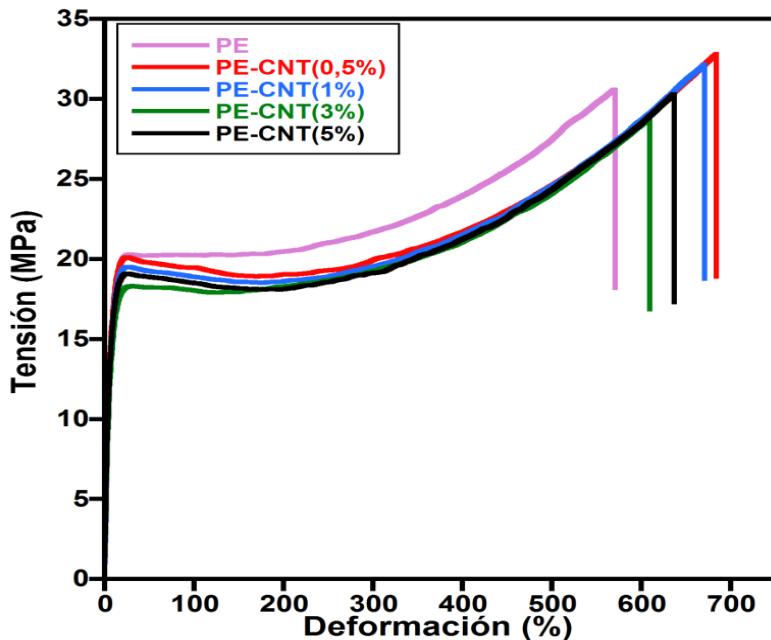


Figura 11. Curva tensión-deformación del material virgen y de los composites, PEUAPM/MWNTCs.

Los resultados obtenidos para las diferentes propiedades mecánicas quedan recogidos en la siguiente tabla:

	Módulo de Young (MPa)	Límite elástico (MPa)	Tensión a fractura (MPa)	Deformación a fractura (MPa)	Trabajo a fractura (MPa)
PE	248 ± 14.6	19.9 ± 0.3	26.7 ± 0.9	571.1 ± 75.1	126.0 ± 27.2
PE-NTC (0.5%)	306.2 ± 4.9	19.7 ± 0.6	32.6 ± 1.3	673.5 ± 14.4	149.6 ± 5.7
PE-NTC (1%)	309.7 ± 18.0	19.9 ± 0.5	27.4 ± 4.4	570.9 ± 97.1	120.0 ± 25.8
PE-NTC (3%)	327.2 ± 13.3	19.9 ± 1.4	26.9 ± 2.4	575.6 ± 33.8	118.5 ± 10.2
PE-NTC (5%)	344.5 ± 6.2	19.5 ± 1.0	28.0 ± 2.5	607.0 ± 36.4	124.6 ± 13.7

Tabla 6. Valores mecánicos obtenidos para el PEUAPM virgen y los diferentes composites.

En general, la incorporación de nanotubos de carbono provoca una mejora en las propiedades mecánicas tal y como se esperaba dado las características mecánicas de los NTCs como reforzantes. En cuanto al modulo de Young, se observó un incremento del 23% debido a la incorporación de tan sólo un 0.5% en peso de NTC.

Con respecto al límite elástico, observamos unos valores bastante similares a pesar de haber introducido reforzante en diferentes porcentajes.

La tensión a fractura, propiedad relacionada con la interacción del polímero y el reforzante, se vio afectada por la presencia de los NTCs ya que experimentó un incremento con la concentración de éstos, mostrándose de esta manera una cierta interacción entre los NTCs y la matriz polimérica. Así, los valores obtenidos fueron de 26.7 MPa y 32.6 MPa para el PEUAPM y para el PE-NTC (0.5%), respectivamente. A pesar de que para altas concentraciones el incremento no fue mayor en todos los casos se obtuvieron valores superiores en comparación con el PEUAPM sin reforzar. Esto puede estar relacionado con una interacción más efectiva de los NTCs a menores concentraciones, siendo mayor la dispersión e interacción entre las cadenas poliméricas y los NTCs [13].

Por último, uno de los resultados más interesantes obtenidos a través del ensayo mecánico fue el incremento obtenido de la deformación a fractura debido a la incorporación de los nanotubos de carbono. En general, esta propiedad tiende a disminuir en materiales compuestos PEUAPM/NTCs debido a la formación de agregados de nanotubos. Así, el estudio realizado por *Barski, S.R.* [19] muestra valores de deformación a fractura mayores para el caso del PEUAPM que para materiales compuestos de NTCs. Sin embargo, también existen estudios que se encuentran en la línea de los resultados obtenidos en el presente estudio, como el realizado por *Ruan, S.L. et al.* [20] donde se muestra un incremento de la tenacidad del polietileno asociado al incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas debido a la presencia de los nanotubos de carbono.

El mejor resultado se obtuvo con la menor concentración, mostrando de nuevo una mejor dispersión de los MWNTCs a menores concentraciones, aunque a mayores concentraciones también se incrementó el valor de la deformación a fractura en comparación con el PEUAPM sin reforzar. Este incremento en la tenacidad junto con el aumento en el valor del módulo de Young anteriormente mencionado, hace de este tipo de NTCs un interesante material reforzante [13].

Una vez estudiado el efecto de la incorporación de los nanotubos de carbono en las propiedades del PEUAPM, se llevó a cabo la irradiación gamma de los composites a una dosis

de 90 kGy. Las gráficas obtenidas en ensayos de tracción uniaxial están recogidas en la Figura 12:

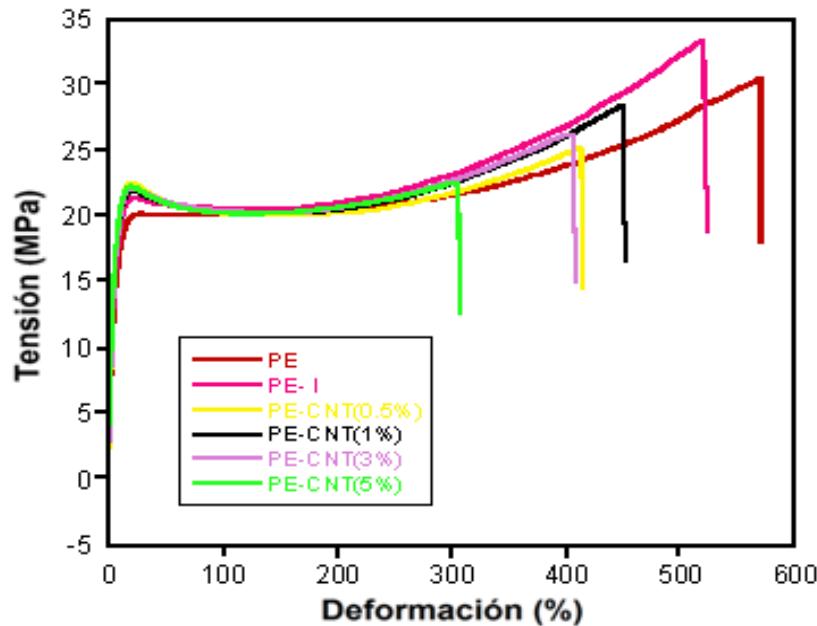


Figura 12. Curva tensión-deformación del polietileno virgen, irradiado y de los composites PEUAPM/MWNTCs irradiados.

A continuación, en la *Tabla 7* se recogen los valores de las diferentes propiedades mecánicas tanto del PEUAPM como de los diferentes materiales compuestos irradiados:

	Módulo de Young (MPa)	Límite elástico (MPa)	Tensión a fractura (MPa)	Deformación a fractura (MPa)	Trabajo a fractura (MPa)
PE	248 ± 15	19.9 ± 0.3	26.7 ± 0.9	571 ± 75	121 ± 11
PE-I	333 ± 7.0	21.9 ± 0.7	27.8 ± 1.3	516 ± 21	75 ± 5
PE-CNT (0.5%)-I	387 ± 8	21.4 ± 1.3	24.8 ± 1.9	416 ± 17	86 ± 7
PE-CNT (1%)-I	378 ± 5	21.9 ± 0.3	29.3 ± 1.2	462 ± 17	104 ± 6
PE-CNT (3%)-I	367 ± 16	22.0 ± 0.6	25.4 ± 1.1	413 ± 18	88 ± 4
PE-CNT (5%)-I	408 ± 21	21.1 ± 1.9	23.8 ± 1.6	368 ± 88	78 ± 20

Tabla 7. Valores mecánicos obtenidos para el PEUAPM virgen, irradiado y los diferentes composites irradiados.

La irradiación del polietileno produce un aumento en el valor del módulo de Young del polímero base, de acuerdo al aumento del grado de cristalinidad observado a partir de los experimentos de DSC. El incremento en esta propiedad al irradiar los compuestos pone de manifiesto el efecto reforzante de los nanotubos de carbono, así como la existencia de una transferencia de carga entre los nanotubos de carbono y la matriz polimérica propiciada por la radiación.

En el caso del límite elástico se observó un incremento de esta propiedad debido a la irradiación, a diferencia de lo observado en los materiales compuestos no irradiados. Dicho aumento puede asociarse al incremento de la reticulación entre cadenas poliméricas inducida por el proceso de irradiación. Además, la formación de enlaces entre las cadenas del polímero y los NTCs también puede ser la responsable del incremento de esta propiedad.

En cuanto a la deformación a fractura, el descenso producido en el PEUAPM tras la irradiación es debido a la reticulación producida en el polímero la cual provoca una disminución de la ductilidad. La irradiación en presencia del material reforzante también provocó un descenso de esta propiedad observándose valores menores para concentraciones mayores del 1%. Este descenso puede atribuirse a la presencia de aglomerados de NTCs debido a una peor dispersión a lo largo de la matriz polimérica producida a mayores concentraciones.

4.4 Fractografía (SEM).

El estudio de la evolución de la morfología de la superficie de fractura tanto del PEUAPM como de los materiales compuestos, se llevó a cabo a través de la observación de las mismas mediante SEM. El estudio fractográfico permite la obtención de información relativa al tipo de fractura que se produce y a la localización de las grietas iniciales cuando existen, junto a las regiones de propagación estable y rápida de las grietas [12].

Las micrografías obtenidas para el PEUAPM y los diferentes composites antes y después del proceso de irradiación se muestran en la *Figura 13*:

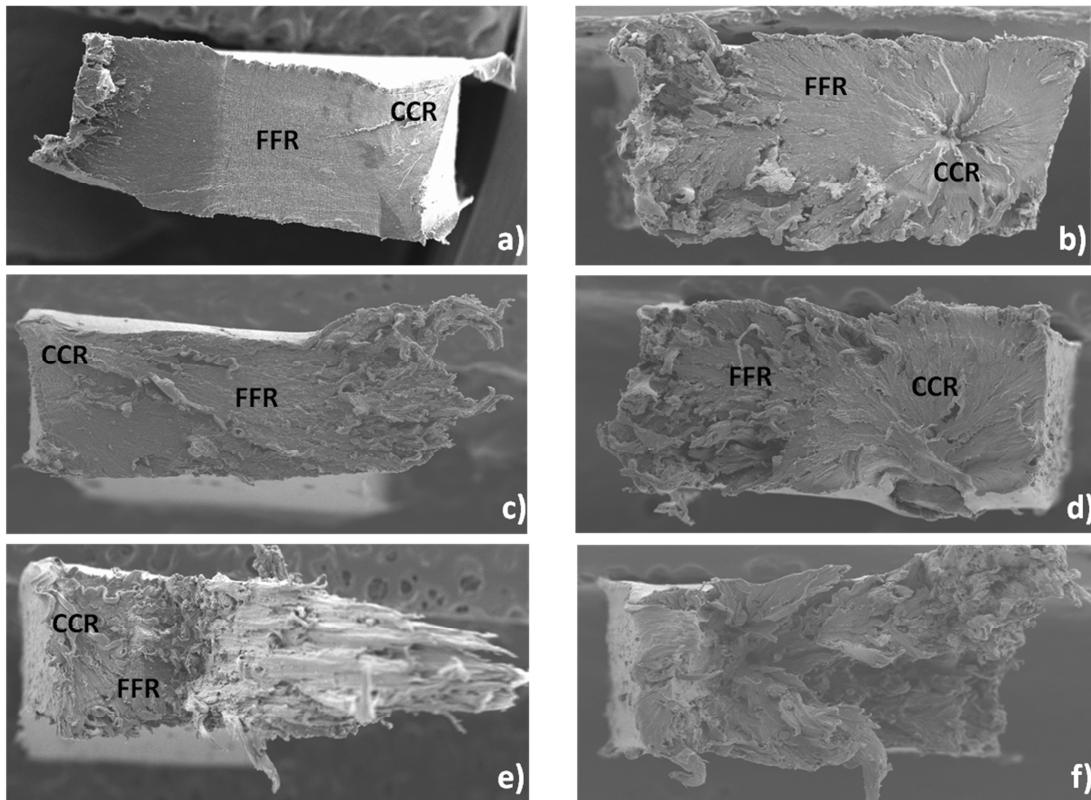


Figura 13. Imágenes de la superficie de fractura obtenidas por SEM (25000 x) para el PEUAPM
a) virgen y **b)** PEUAPM irradiado ,material compuesto por 0,5 % en peso de nanotubos de carbono **c)** no irradiado y **d)** irradiad, material compuesto por 5 % en peso de nanotubos de carbono **e)** no irradiado y **f)** irradiado;

Para el polietileno virgen se pueden diferenciar tres zonas características. Una grieta inicial, normalmente situada al borde de la superficie de fractura, una región de forma semicircular denominada de crecimiento lento o estable de fractura (CCR) situada alrededor del defecto inicial, y una región denominada zona de crecimiento rápido o inestable (FFR), la cual se caracteriza por presentar un aspecto suave. En el caso del polietileno irradiado, a pesar de presentar ciertas diferencias, también presentó tres zonas diferenciadas (*Figura 13 b*). La fractura de los materiales compuestos fue similar a la obtenida para el PEUAPM no reforzado aunque los compuestos con un 5 % de nanotubos de carbono presentaron una mayor estructura fibrilar, mostrando un descenso en la ductilidad en comparación con los composites que contienen una menor concentración de NTCs (*Figura 13 c y f*). De esta manera, tal y como se ha observado en los ensayos de tracción, la incorporación de un 0.5 % en peso MWNTs

produce un aumento del 18 % en la ductilidad del PEUAPM, mientras que una concentración del 5 % da lugar a un aumento del 6 %. En estudios presentes en la literatura, el incremento de la deformación a fractura del polietileno se atribuye al incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas debido a la nucleación de cristales secundarios ocasionada por la presencia de MWNTCs. Además, estos resultados pueden atribuirse a la capacidad de los nanotubos de carbono para comportarse como supresores en lugar de iniciadores de grietas.

En el caso de los compuestos irradiados, el defecto inicial tuvo su origen en el centro de las muestras tal y como ocurre en el PEUAPM irradiado. En general, la incorporación de nanotubos de carbono produjo una disminución de los efectos negativos generados por el proceso de irradiación en el PEUAPM, indicando un aumento de la ductilidad de los materiales compuestos en comparación con el PEUAPM irradiado. Estos resultados estaban de acuerdo con los obtenidos por otros estudios anteriores en el que se utilizó otro tipo de MWNTCs. Finalmente, el compuesto con un 5 % NTC no mostró con claridad las diferentes zonas de fractura, mostrando una disminución significativa de la ductilidad probablemente debido al alto contenido de nanotubos de carbono.

5. CONCLUSIONES.

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la preparación de compuestos de PEUAPM con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono multicapa (MWNTC) obteniéndose una buena dispersión del material reforzante en el seno de la matriz polimérica.

La incorporación de nanotubos no provoca cambios en la temperatura de fusión del PEUAPM pero sin embargo da lugar a un incremento significativo en el porcentaje de cristalinidad del mismo. Dicho incremento se ve reforzado por el proceso de irradiación.

El análisis termogravimétrico (TGA) muestra que la incorporación de una pequeña concentración de MWNTCs (0,5% en peso) se dispersa de manera eficiente e integrada en PEUAPM resultando en materiales compuestos con una mayor estabilidad térmica en comparación con el PEUAPM sin reforzar. Por otro lado, la irradiación gamma no provoca un efecto significativo sobre la estabilidad térmica global de los materiales compuestos.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los composites, el reforzamiento con este tipo de NTCs es positivo ya que se consigue un aumento de la rigidez de un 23 % con una concentración de tan sólo un 0.5 %. Este valor se incrementa tras el proceso de irradiación, mostrando un efecto sinérgico entre los NTC y la irradiación gamma. Por otro lado, la incorporación de los NTC contribuye también positivamente a la ductilidad del PEUAPM, ya que todos los materiales compuestos estudiados presentaron valores medios superiores al obtenido para el PEUAPM.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la obtención de información sobre el tipo de fractura producida en los diferentes materiales así como de las diferentes propiedades mecánicas presentadas por los mismos.

Finalmente, en este proyecto se ha demostrado que a pesar del hecho de que los MWNTCs obtenidos mediante el proceso de descarga de arco presenta algunas dificultades en cuanto a su dispersabilidad, los resultados encontrados muestran que este tipo de NTCs son buenos candidatos como reforzantes del PEUAPM y se presentan como alternativa a otros tipos de NTCs.

6. REFERENCIAS.

- [1] Martínez-Morlanes, M.J. *Obtención de materiales compuestos de PEUAPM reforzado con NTCs*; Diploma de Estudios Avanzados, Universidad de Zaragoza **2010**.
- [2] Crespo, L. *Estudio comparativo del comportamiento mecánico y térmico de diferentes tipos de polietileno para prótesis articulares y optimización de su conformación mediante moldeo por compresión*; Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza **2011**.
- [3] *Standar Specification for Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene Powder and Fabricated Form for Surgical Implants*. ASTM F648.
- [4] Kurtz S.M. *The UHMWPE Handbook: Ultra-hight molecular weight polyethylene in total joint replacement*; Elsevier Academic Press **2004**.
- [5] Coleman, J.N.; Khan, U.; Gun'ko, Y.K. *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*; Adv.Mater **2006**, 18, 689.
- [6] Medel, F.J.; García-Álvarez, F.; Gómez-Barrena,E.; Puértolas, J.A. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 435.
- [7] Martínez-Morlanes, M. J. *Estabilización oxidativa del Polietileno de ultra alto peso molecular en prótesis articulares*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza **2012**.
- [8] *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión*; UNE-EN ISO 527-2: 2012.
- [9] Martínez-Morlanes, M.J. *Termoconformado de PEUAPM: Optimización del proceso*; Diploma de Estudios Avanzados, Universidad de Zaragoza **2010**.
- [10] Jie-Feng, G.; Zhong-Ming, L.; Qing-Jie, M.; Qi, Y. *CNT's/UHMWPE composites with a two-dimensional conductive network*; Materials Letters **2008**, 62, 3530.
- [11] Kanagaraj, S.; Varanda, F.R.; Zhiltsova, T.V.; Oliveira, M.; Simões, J.A. *Mechanical Properties of high density polyethylene/carbón nanotubes composites*; Comp. Sci. Tech. **2007**, 67, 3071.
- [12] Martínez-Morlanes, M.J.; Castell, P.; Martínez-Nogués, V.; Maser, W.K.; Puértolas J.A. *Effects of gamma irradiation of UHMWPE/MWNTS nanocomposite*; Composites Science and Technology **2011**, 71, 282.
- [13] Castell, P.; Martínez-Morlanes, M. J.; Alonso P.J., Martínez,M. T.; Puértolas, J. A. *Study of arc discharge multiwalled carbon nanotubes as inhibitors of the oxidative process in gamma irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene*; Universidad de Zaragoza.

- [14] Bocchini, S.; Frache, A.; Camino, G.; Claes, M. *Polyethylene thermal oxidative stabilization in carbon nanotubes based nanocomposites*; European Polymer Journal **2007**, *43*, 3222.
- [15] Bakshi, S.R.; Tercer, J.E. *Composites: Part A*; **2007**, *38*, 2493.
- [16] Ruan, S.L.; Gao, P.; Yang, X.G. ; Yu, T.X. *Toughening high performance ultrahigh molecular weight PE using multiwalled carbon nanotubes* ; Polymer **2003**, *44*, 5643.