



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN
NANOCOMPÓSITO DE PMMA-ZrO₂ OBTENIDO
MEDIANTE UN MÉTODO FÁCIL”***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA

ING. ALEJANDRA RIVAS FRANCO

DIRECTORES DE TESIS

DRA. KARLA JUDITH MORENO BELLO

DR. J. SANTOS GARCÍA MIRANDA

CELAYA, GTO

ENERO 2017



Celaya, Gto., **20/enero/2017**
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
OFICIO No. IMP **005/2017**
ASUNTO: Autorización de Impresión

M.C. GILBERTO RUÍZ MONDRAGÓN
Jefe del departamento de Ingeniería Mecánica
Presente

Comunicamos a usted, que de acuerdo a la convocatoria hecha por esta Jefatura a su digno cargo, se determinó aprobar la impresión del Proyecto de Tesis de Maestría, titulado:

"Síntesis y caracterización de un nanocompuesto de PMMA-ZrO2 obtenido mediante un método fácil"

Que para obtener el Grado de:

Maestra en Ciencias en Ingeniería Mecánica

Presenta:

Alejandra Rivas Franco

Lo que comunicamos a Usted, para los efectos consiguientes.

ATENTAMENTE
La técnica por un México mejor.

DRA. KARLA JUDITH MORENO BELLO
Presidente

DR. J. SANTOS GARCÍA MIRANDA
Secretario

M.C. LUIS DANIEL AGUILERA CAMACHO
Vocal

M.C. MARÍA TERESA HERNÁNDEZ SIERRA
Vocal Suplente

ASR/mrcf



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
Av. Tecnológico y Antonio García Cubas S/N, C.P. 38010 Celaya, Gto.
A.P. 57 Conmutador 46510617375 Correo electrónico: lince@itcelaya.edu.mx
www.itcelaya.edu.mx
DEPTO. ING. MECÁNICA



Dedicatorias

“El futuro pertenece a aquellos que creen en la belleza de los sueños”. Eleanor Roosevelt

Este trabajo es para los que han soñado conmigo desde el inicio, cada ilusión la hacen suya, y siempre participes, a mis padres, motores fundamentales en mi vida, pilares de mi educación y guardianes de mis sueños, siempre presentes, siempre alentando, siempre impulsando, viendo frutos de sus esfuerzos y sacrificios con cada meta nuestra. A mis hermanas Eli y Gabi, aquellas cómplices y compañeras de vida, por siempre estar ahí creyendo e impulsando sueños, haciéndolos nuestros, a mis abuelas por el apoyo constante, por el cariño y enseñanzas. A Juan, quien desde el inicio de este proyecto ha estado animando, gracias por la compañía, cariño y apoyo. A toda mi familia y amigos, quienes en momentos de incertidumbre siempre tienen palabras y apoyo para poder continuar.

Agradecimientos

“Un viaje de mil kilómetros comienza con un simple paso”. Lao Tzu

Inicialmente quisiera agradecer al Instituto Tecnológico de Celaya por la posibilidad de cursar el programa de posgrado en el instituto. A Conacyt por la beca nacional y mixta para la realización del programa.

A mis asesores, por la posibilidad de comenzar con el proyecto, por proporcionarme un excelente lugar de trabajo, con un buen ambiente, a la Dra. Karla J. Moreno B., por su paciencia, por la confianza y por sus enseñanzas profesionales y personales, preocupada por formar profesionales capaces, creativos, analíticos, siempre estaré agradecida. Dr. Santos García M., siempre dispuesto a enseñar, su sinceridad y apoyo, le agradezco. M.C. Daniel Aguilera C., por el apoyo para la realización de las pruebas, su conocimiento, y paciencia.

A mis compañeras M.C. Virginia Campos y M.C. Teresa Hernández, por todo su conocimiento, apoyo, enseñanzas, paciencia, comprensión y valiosa amistad, por

convertirse en parte de la familia, son unas hermanas para mi. A mis compañeros José Luis, Oscar, Cesar, Maigualida, Pedro J., por apoyar en las materias y proyectos.

A la Universidad de Texas en San Antonio por permitirme realizar la estancia, y en particular al Dr. Arturo Ponce por su conocimiento, capacitaciones y asesoría. Al Dr. John Sánchez, M.C. Patricia Horta, Ing. Vicente González, M.C. Alejandra Londoño por todo el apoyo brindado para la realización de las pruebas y su valiosa amistad, M.C. Sandra Vergara, M.C. Eduardo Ortega, Dra. Josefina Arellano, Dra. Ekaterina Vinogradova, Dr. Alfredo Benitez y Dr. Ulises Santiago por el apoyo y conocimiento.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I MARCO DE REFERENCIA	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Planteamiento del problema	4
1.3 Justificación	4
1.4 Objetivos	5
1.4.1 Objetivo general	5
1.4.2 Objetivos específicos	5
1.5 Impacto	5
1.6 Alcances	5
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	7
2.1 Biomateriales	7
2.2 Poli (metil metacrilato) (PMMA).....	8
2.3 Óxido de zirconio (ZrO ₂)	10
2.4 Tribología	11
2.4.1 Fricción	12
2.4.2 Desgaste.....	12
2.5 Dureza	14
2.6 Creep	14
2.7 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	15
2.8 Microscopía Electrónica de barrido (MEB).....	16
2.9 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	17
2.10 Difracción de Rayos-X (DRX).....	18
2.10.1 Ley de Bragg	19

CAPÍTULO III METODOLOGÍA.....	21
3.1 Esquema general.....	21
3.2 Material y equipo.....	22
3.3 Síntesis del nanocompósito.....	23
3.3.1 Preparación de PMMA.....	23
3.3.2 Dispersión de nanopartículas de ZrO ₂ en polímero.....	24
3.3.3 Fabricación nanocompósito sólido PMMA-ZrO ₂ con Glicidil metacrilato (GMA) como ligante.....	24
3.4 Análisis de Espectroscopia por Radiación Infrarroja.....	25
3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Energía Dispersiva.....	26
3.6 Análisis de Difracción de Rayos-X.....	27
3.7 Análisis tribológico.....	28
3.8 Análisis dureza.....	30
3.8.1 Análisis Creep.....	31
CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	32
4.1 Síntesis del nanocompósito.....	32
4.1.1 Síntesis del PMMA.....	32
4.1.2 Dispersión de nanopartículas de ZrO ₂ en polímero.....	32
4.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	36
4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)/ Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	39
4.5 Difracción de Rayos-X (DRX).....	40
4.6 Ensayo tribológico.....	41
4.7 Ensayo de dureza.....	45
4.7.1 Análisis creep.....	46
CONCLUSIONES.....	48
Recomendaciones para futuras investigaciones.....	50
REFERENCIAS.....	51
ANEXOS.....	56
A) HOJA DE DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LA TARJETA DE REFERENCIA 00-042-1140 DEL ZRO ₂	56

B) POSTER “SYNTHESIS BY A FACILE METHOD OF A NANOCOMPOSITE BASED PMMA/ZRO ₂ BULK”	58
C) ARTÍCULO EASY PREPARATION OF PMMA/ZRO ₂ NANOCOMPOSITE ..	59
d) CONSTANCIAS Y RECONOCIMIENTOS	60
D.1) Capacitación durómetro universal.....	60
d.2) Curso manejo de desechos	60
d.3) Curso de seguridad en laboratorios.....	61
d.4) Curso seguridad de rayos-x.....	61
d.5) Curso de normas de conducta.....	62
d.6) Constancia capacitaciones en equipos del Centro de Nanotecnológica y Materiales Avanzados en la Universidad de Texas en San Antonio	63
d.7) Reconocimiento por participación en Semana Nacional de Ciencia y Tecnología	64
d.8) Diploma participación en Congreso Internacional de Ingeniería Electromecánica y de Sistemas.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del PMMA [14].	9
Figura 2. Estructura cristalina de ZrO ₂ a) Cúbica b) Tetragonal c) Monoclínica.	11
Figura 3. Principales mecanismos de desgaste [22].	13
Figura 4. Geometría de contacto del indentador, donde: (A) es la carga cero, (B) carga máxima y (C) descarga[27].	15
Figura 5. Espectro de radiación electromagnética infrarroja para la identificación de grupos funcionales [28].	16
Figura 6. Esquema de algunos de las dispersiones de electrones generadas en el MEB.	17
Figura 7. Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos X [31].	19
Figura 8. Esquema de la metodología del proyecto.	21
Figura 9. Equipo Spectrum 100 con módulo ATR acoplado.	26
Figura 10. Equipo MEB HITACHI 1510 con detector EDAX para análisis EDS.	27
Figura 11. Equipo de Difracción de rayos X PANalytical Empyrean.	27
Figura 12. Configuración Pin-on-disk de acuerdo a norma ASTM G-99 [25].	28
Figura 13. Tribómetro CSM Instruments con mordaza para pruebas en seco.	29
Figura 14. Microscopio SteREO Zeiss.	30
Figura 15. Cuadrantes muestra con mediciones.	30
Figura 16. Ensayo del nanocompósito en equipo Microdurómetro Metrotec Vickers Knoop Auto SMJ-1000ZS.	31
Figura 17. PMMA como sólido.	32
Figura 18. Imágenes de PMMA con ZrO ₂ dispersado en: a) MMA, b) ácido acético y c) ácido acético con agua destilada.	33
Figura 19. Imágenes de PMMA con ZrO ₂ dispersado en: a) agua destilada en PMMA, b) glicidil metacrilato con agua destilada, c) alcohol etílico.	34
Figura 20. Imágenes de ZrO ₂ disperso en glicidil con acetona 3:1 mezclados por: a) agitación magnética y b) sonicación con duración de 60 minutos.	34
Figura 21. Medidas de las probetas obtenidas del nanocompósito de PMMA-ZrO ₂ .	35
Figura 22. Desplazamiento del líquido por inmersión del nanocompósito.	36

Figura 23. Estructura del glicidil metacrilato [34].	36
Figura 24. Estructura molecular del metil metacrilato [35].	37
Figura 25. Espectro infrarrojo del glicidil metacrilato (GMA) y metil metacrilato (MMA).	37
Figura 26. Espectro infrarrojo del metil metacrilato contra el poli (metil metacrilato).	38
Figura 27. Espectro infrarrojo del PMMA vs. PMMA-ZrO ₂ como sólido.	38
Figura 28. Imagen del nanocompósito.	39
Figura 29. Mapeo del Zr presente en el nanocompósito como sólido.	40
Figura 30. Espectro DRX del nanocompósito de PMMA-ZrO ₂ .	41
Figura 31. Coeficiente de fricción promedio de probetas de PMMA y PMMA-ZrO ₂ en condiciones de lubricación, bajo una carga de 5 N.	42
Figura 32. Coeficientes de fricción promedio del nanocompósito de PMMA-ZrO ₂ en sus distintos ensayos tribológicos.	43
Figura 33. Huellas de desgaste y perfiles a) 5 N seco 100x, b) 5 N lubricada 50x, c) topografía 5 N seco 100x y d) topografía 5 N lubricada 50x.	45
Figura 34. Micrografía 1000x prueba 5 N seco.	45
Figura 35. Impronta por carga de 200 gr _f en un periodo de 10 segundos a 500x.	46
Figura 36. Impronta de indentación a 80 segundos y carga de 200 gr _f .	47
Figura 37. Comportamiento creep del nanocompósito de PMMA-ZrO ₂ .	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Vibraciones características del PMMA [15].	9
Tabla 2. Comparación de las condiciones de reflexión y posiciones iónicas de la zirconia tetragonal y monoclinica [18].	10
Tabla 3. Mezclas para obtención de PMMA.	23
Tabla 4. Combinaciones para la dispersión de las nanopartículas de zirconia.	24
Tabla 5. Condiciones de lubricación para los ensayos tribológicos.	29
Tabla 6. Densidad comparativa de nanocompósito PMMA-ZrO ₂ y PMMA como sólidos.	36

Tabla 7. Posiciones e índices cristalográficos del ZrO ₂ (Anexo A).	40
Tabla 8. Resultados de ensayo tribológico del nanocompósito de PMMA-ZrO ₂ .	44
Tabla 9. Dureza nanocompósito PMMA-ZrO ₂ (MPa).	46

RESUMEN

En los últimos años, un creciente interés en la investigación de nanomateriales compuestos ha impulsado el desarrollo de nuevas alternativas como biomateriales. Un particular interés se ha puesto en los composites de PMMA (Poli (metil metacrilato)) con nanopartículas de óxido de zirconio (ZrO₂), ambos materiales tienen buenas propiedades mecánicas y son conocidos por su inocuidad en el cuerpo humano. Sin embargo, una de las mayores limitaciones que presenta el desarrollo de este tipo de nanocompositos es la complejidad de los procesos de fabricación para el desarrollo de nanocompositos. Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue sintetizar un nanocompósito como sólido del PMMA con nanopartículas de ZrO₂ por un método fácil, así como caracterizar sus propiedades tribológicas y mecánicas. Para la caracterización química se hizo análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) en un Spectrum 100 de la marca Perkin Elmer, el análisis de espectroscopia por energía dispersiva (EDS) se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Hitachi 1510 y el análisis de difracción de rayos-X (DRX) en un Panalytical Empyrean. Por su parte para la caracterización mecánica se realizó una prueba de desgaste con una configuración de pin-on-disk (perno en disco), en un tribómetro CSM Instruments, donde se obtuvieron valores de coeficiente de fricción, volumen perdido, razón y mecanismos de desgaste, la microdureza se evaluó mediante un Microdurómetro Metrotec. La caracterización química del nanocompósito corroboró la presencia del ZrO₂ en el PMMA, la dureza del nanocompósito tiene valores cercanos a nanocompositos utilizados como biomateriales, y tiene un menor módulo de creep que el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

ABSTRACT

During the last decades, scientists have developed an increasing interest in studying nanocomposite materials as an alternative to biomaterials. Special attention has been placed on the composite of PMMA (Poly (methyl methacrylate) with nanoparticles of zirconium oxide (ZrO₂), both materials have good mechanical properties and are compatible with the human body. However, a major limitation for the development of this type of nanocomposite is the complexity of the current manufacturing methods. For that reason, the main goal of this work was to synthesize a nanocomposite bulk of PMMA with nanoparticles of ZrO₂ by an easy method and to characterize its tribological and mechanical properties. In order to determine the easy method of synthesis: the polymerization was analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) in a Spectrum 100 of Perkin Elmer; the presence of ZrO₂ nanoparticles was corroborated by energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis in a Hitachi MEB 1510 and x-ray diffraction (XRD) analysis in a Panalytical Empyrean. The mechanical properties of the nanocomposite bulk are reported as wear resistance and hardness: the wear resistance was carried out by pin-on-disk method in a Tribometer of CSM Instruments, the friction coefficient, volume loss, wear rate and wear mechanisms were described; the hardness evaluation was performed in a Microhardener Metrotec. The chemical characterization showed the presence of ZrO₂ in the PMMA, the hardness of the nanocomposite has values near to nanocomposites used as biomaterials, and the creep modulus is lower than the ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE).

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el desarrollo de los materiales compuestos ha presentado un creciente interés, debido a la gama de posibilidades relacionadas con las propiedades de los materiales involucrados. El PMMA (Poli metil metacrilato) es un polímero inocuo, termoestable y de buena resistencia mecánica, por su parte el Óxido de zirconio (ZrO₂) es un cerámico con elevada dureza y alta resistencia al desgaste. En diversos trabajos se ha reportado la investigación de nanocompositos base PMMA-ZrO₂ sintetizados por métodos de sol-gel, modificación superficial de las partículas y mediante el proceso de inyección. El desarrollo de este tipo de materiales presenta una alta complejidad relacionada con la síntesis debido a la naturaleza de las partículas. En el caso del sol-gel como método de síntesis presenta complicaciones respecto al control del proceso para reproducir eficientemente los nanocompositos debido al control de sus parámetros, respecto a las geometrías generadas por el método suelen ser simples, básicamente láminas; por su parte, la funcionalización de partículas generalmente utiliza elementos tóxicos para el ser humano, imposibilitando su uso como materiales biocompatibles. En el presente proyecto se realizó la síntesis de un nanocompósito de PMMA-ZrO₂ mediante un método simple de fabricación, así mismo se evaluaron las propiedades mecánicas del nanocompósito y se compararon con las del PMMA sin refuerzo, ambos como sólidos. Para lograr esto, se utilizaron técnicas de análisis como espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia por energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos-X (DRX), así como técnicas de caracterización mecánica como ensayos de fricción y microdureza. El trabajo consta de cuatro capítulos, en el primero de ellos se presenta una revisión del estado del arte en los antecedentes, así mismo se establecen los objetivos del proyecto; en el segundo capítulo se describen los conceptos y técnicas utilizadas a lo largo del desarrollo del trabajo; la metodología llevada a cabo en la caracterización química y mecánica de la investigación se presenta en el capítulo tres; posteriormente, en el capítulo cuatro se muestran y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, se exponen las conclusiones del estudio.

CAPÍTULO I MARCO DE REFERENCIA

1.1 Antecedentes

El desarrollo de biomateriales comenzó hace más de 2000 años el cual inició con aplicaciones dentales, ojos de vidrio, entre otros. El avance en la ciencia en materiales y el desarrollo de polímeros sintéticos impulsaron la gama de aplicaciones de los mismos como biomateriales.

Uno de los primeros reportes de aplicación de los polímeros sintéticos data de los años 60's en donde se utilizó el PMMA (Poli (metil metacrilato)) en conjunto con materiales de naturaleza metálica y cerámica para un reemplazo total de cadera, debido a que es un polímero termoplástico con buenas propiedades químicas, físicas y mecánicas tiene una amplia gama de aplicaciones [1].

Los compositos son materiales compuestos los cuales se ven influenciados por la combinación de las propiedades y naturaleza de los materiales involucrados, siendo una mezcla de ambos. Generalmente consisten en una matriz la cual es el principal elemento, y un refuerzo presente en menor proporción, el cual se puede presentar en distintas morfologías y se pueden modificar de acuerdo al acomodo del mismo. La fabricación de un nanocompósito se puede realizar mediante dos rutas: por síntesis química o por medios físicos, en éstos últimos no existe una dispersión eficiente ni homogénea de las nanopartículas en la matriz polimérica.

En la actualidad se encuentran reportados estudios donde se estudian compositos base PMMA con diversos refuerzos y medios de síntesis. Por ejemplo, C.H. Navarro et al. (2012) reportaron la síntesis y caracterización mecánica de un nanocompósito de PMMA reforzado con Hidroxiapatita los cuales se utilizaron como recubrimientos en Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE), de acuerdo a sus resultados, sugieren la posibilidad de generar recubrimientos base PMMA reforzado para aplicaciones biomédicas [2]; W. Brostow et al. (2010) realizaron un compósito de arcilla brasileña (MMT) y PMMA mediante un proceso de extrusión del polímero, en su estudio analizaron la influencia de la arcilla en el polímero y el incremento de la razón de desgaste conforme al aumento de la concentración de arcilla, verificando el efecto en las propiedades correspondientes a las

concentraciones del material de refuerzo [3]; K. J. Moreno et al. (2015) reportaron la preparación de un sólido de PMMA reforzado con Hidroxiapatita y su caracterización tribomecánica, sus estudios confirman la posibilidad de mejorar las propiedades tribológicas de nanocompósito base PMMA al adicionar partículas de naturaleza cerámica y obteniendo resultados favorables [4].

La zirconia es un elemento de alta dureza, resistencia al desgaste y con excelente estabilidad química, las áreas de aplicación de este material son muy amplias, las cuales van desde celdas de combustible, sensores de oxígeno, dispositivos ópticos, biocerámicos y catálisis, entre otras. Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas sin modificar la reactividad química presente en el PMMA, recientemente se ha buscado adicionar nanopartículas de ZrO₂ a matrices poliméricas PMMA.

Particularmente, la fabricación de un nanocompósito de PMMA-ZrO₂ es complicada debido a la naturaleza del elemento cerámico, hay complicaciones inherentes al proceso en el cual se requiere de investigación profunda para la comprensión del fenómeno, de acuerdo lo dicho por M.A. Reyes A. et al, [5]. Se han realizado algunas investigaciones en donde reportan distintos medios de síntesis, tratamientos superficiales de las partículas de refuerzo y métodos de unión mecánicos de compositos de PMMA-ZrO₂. Fan Fangqiang (2013) en su trabajo sobre la preparación y dispersión del refuerzo de ZrO₂ en una matriz polimérica de PMMA, donde utilizaron dos concentraciones del material de refuerzo, de 0.5 y 1%wt, presentaron una vía de síntesis in situ mediante radicales libres utilizando Metacriloxipropiltrimetoxisilano (Z-6030) como agente ligante, el cual realiza una modificación superficial de las nanopartículas para su dispersión en la matriz polimérica [6]. A. Akinci (2014) reportaron que el óxido de zirconio en el PMMA obtenido por inyección, mejora el desgaste al adicionar mayor cantidad de cerámico en la matriz polimérica [7]. Yiqing Hu (2009) mostraron una vía de síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio con Metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), dispersando las nanopartículas funcionalizadas en el MMA [8]; posteriormente Yiqing Hu (2011) realizaron la síntesis del nanocompósito mediante radicales libres utilizando como agente ligante el 2-hidroxietil metacrilato, con el cual se logró la síntesis del nanocompósito [9].

La bibliografía referente a los nanocompositos de PMMA-ZrO₂ documenta principalmente distintos medios de fabricación donde los procesos utilizados fueron inyección de polímeros, proceso sol-gel y funcionalización de partículas, se han reportado distintas propiedades respecto a este tipo de nanocompositos, desde propiedades ópticas hasta propiedades mecánicas. Sin embargo, debido a la dificultad y complejidad de los métodos actuales de fabricación del nanocompósito de PMMA-ZrO₂, existe la necesidad de buscar nuevos métodos de fabricación, los cuales deben ser económicos, reproducibles y fáciles. A su vez se requiere caracterizar el material para establecer las propiedades obtenidas por el método de síntesis.

1.2 Planteamiento del problema

En la actualidad los medios de síntesis química para nanocompositos base PMMA reforzados con ZrO₂ se llevan a cabo principalmente mediante el método de sol-gel el cual tiene una baja reproducibilidad inherente al proceso; por lo que existe un creciente interés en la investigación de nuevos métodos de síntesis fáciles, con precursores de bajo costo y fácil procesamiento, en el cual se caractericen los nanocompositos fabricados y evalúen las propiedades mecánicas de los nanocompositos.

1.3 Justificación

El PMMA es un polímero termoplástico, inocuo, de gran durabilidad, el cual se ha venido utilizando como matriz en materiales compuestos para aplicaciones biomédicas tales como lentes oculares y recubrimientos para prótesis de cadera; por su parte el óxido de zirconio (ZrO₂) es un cerámico de alta dureza y una alta resistencia al desgaste; recientemente existe un creciente interés en el estudio del cambio de las propiedades del PMMA al ser reforzado con partículas de ZrO₂, lo cual impulsa el desarrollo de nuevos medios de síntesis de nanocompositos, para así ampliar las oportunidades de aplicaciones de los mismos al modificar las propiedades mecánicas, químicas, físicas, biológicas, y ópticas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Realizar la síntesis del nanocompósito sólido de poli (metil metacrilato) (PMMA) con nanopartículas de óxido de zirconio (ZrO₂) por un método fácil e identificar sus propiedades tribológicas y mecánicas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Estudiar la viabilidad de un método simple para la fabricación de un nanocompósito de PMMA-ZrO₂.
- Establecer un método simple de síntesis del nanocompósito de PMMA-ZrO₂.
- Caracterizar el PMMA mediante espectroscopia infrarroja (FTIR).
- Comprobar la presencia del ZrO₂ mediante análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos-X (DRX).
- Evaluar la dureza del nanocompósito de PMMA-ZrO₂.
- Evaluar el coeficiente de fricción, los mecanismos de desgaste y la razón de desgaste del nanocompósito de PMMA-ZrO₂ mediante el método pin on disk.

1.5 Impacto

En los últimos años, ha habido un interés creciente en el estudio de los nanocompositos para sus diversas aplicaciones, en el caso de los métodos de síntesis de los nanocompositos de PMMA-ZrO₂ presentan una alta complejidad y baja reproducibilidad, por lo que los estudios de nuevos métodos simples de fabricación abrirá las puertas, al permitir la generación de nuevas geometrías y posibilitar el control de los parámetros para la fabricación de los nanocompositos, es decir, hacerlo de manera eficiente, para aplicaciones diversas de los nanocompositos, una de ellas es la posibilidad de aplicación como biomateriales.

1.6 Alcances

El presente trabajo se centra en la síntesis con un método simple de fabricación y caracterización de un nanocompósito como sólido de PMMA (Poli metil metacrilato)

con ZrO₂ (Óxido de zirconio), del cual se evaluarán sus propiedades de microdureza Vickers, coeficiente de fricción, razón de desgaste y volumen perdido mediante un método de pin-on disk de acuerdo a la norma ASTM-G99-05.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Biomateriales

Los biomateriales se han utilizado desde las épocas más antiguas, comenzando con metales como el oro el cual era utilizado por los Romanos, Chinos y Aztecas en aplicaciones dentales hace más de 2000 años. En inicios de este siglo los polímeros se han convertido en una opción para diferentes aplicaciones tal como en el área biomédica, ya que su fácil fabricación impulsó diversas implantaciones experimentales. Los biomateriales tanto se puede utilizar para aplicaciones médicas, así como para el crecimiento de células, el manejo de proteínas en laboratorios, en dispositivos para regular la fertilidad en el ganado, y en un futuro cercano se utilizarán células-silicio “biochip” los cuales se integrarán en las computadoras [1].

Biocompatibilidad es la habilidad de un material de desempeñarse con una respuesta apropiada del huésped en una aplicación específica [10-11]. Existe una tendencia de un grupo de materiales e investigadores quienes se encuentran estudiando “los biomateriales para remplazo de tejidos duros” representados por aquellos involucrados en lo ortopédico y materiales dentales y en “los biomateriales para remplazo de tejidos blandos, relacionados con la cirugía plástica en general y materiales cardiovasculares [11]. Para la generación de los materiales es importante conocer la necesidad, tal como tratar una condición, el reemplazo de un órgano o aplicación cosmética, posterior se requiere el diseño del dispositivo y su posterior síntesis, aunado al diseño y síntesis, está la realización de las pruebas en los biomateriales, como son la evaluación de las propiedades mecánicas, ensayos de toxicología, bioreacción al material con la interacción de proteínas, activación de células, reacción de tejidos y bioestabilidad mecánica y química. La biocompatibilidad se define en términos del desempeño de un material para una aplicación específica. Es importante hacer notar que para el desarrollo industrial se requiere optimizar el proceso de fabricación de los biomateriales [11]. Cada biomaterial y dispositivo depende de las propiedades mecánicas y los requerimientos de desempeño los cuales se originan del material sólido (bulk). Estos

requerimientos se pueden dividir en desempeño mecánico, durabilidad mecánica y propiedades físicas [11].

Los polímeros son principalmente utilizados para fijación de fracturas, reparación de cartílagos, fijación de ligamentos y distribuidor de medicamento. Los compuestos de cerámico/polímero, se pueden utilizar en algunos casos como sustitutos de injertos óseos y para la regeneración de huesos. Los compuestos de polímero/cerámico deben de imitar el colágeno y minerales del hueso respectivamente. El futuro de la ingeniería de tejido duro, depende de la composición apropiada de una matriz facilitadora, mediadores y células osteogénicas. La necesidad de crear un tejido similar al original es esencial. Los ingenieros de tejidos deben considerar las propiedades elásticas y de rigidez del hueso y buscar mejores materiales matriz con propiedades mecánicas iguales al tejido original [12].

Uno de los primeros registros de aplicación del PMMA (Poli (metil metacrilato) como biomaterial fue en el área dental en 1937, posteriormente en los inicios de la década de los 60's Charnley utilizó el PMMA, UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular) y acero inoxidable para un remplazo total de cadera [1].

2.2 Poli (metil metacrilato) (PMMA)

Los polímeros son un tipo de macromoléculas, que se caracterizan por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula, donde las pequeñas moléculas que se combinan entre sí mediante un proceso químico llamado reacción de polimerización, forman el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva o unidad monomérica [13].

El poli (metil metacrilato) (PMMA) tiene como monómero el metil metacrilato (MMA) el cual pertenece a la familia de los acrílicos. La estructura molecular del PMMA tiene la fórmula $C_5H_8O_2$ la cual se presenta en la figura 1 [14], las vibraciones características del PMMA se muestran en la tabla 1 [15], donde está dado un rango de valor para las energías de los estiramientos.

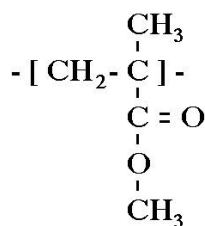


Figura 1. Estructura molecular del PMMA [14].

Tabla 1. Vibraciones características del PMMA [15].

Descripción de las vibraciones	Longitud de ondas (cm⁻¹)
C-H	2927-2986
C=O	1700-1744
CH₃	1439
-OCH₃	1195

El PMMA es un termoplástico transparente, duro y rígido, con buena resistencia a la intemperie. Es el material más importante del grupo de los termoplásticos conocidos como acrílicos. En la estructura del PMMA la sustitución de los grupos metilo y metacrilato en cada uno de los átomos de carbono de la cadena de carbono principal proporciona un considerable impedimento estérico y por tanto hace que el PMMA sea rígido y relativamente fuerte. La configuración aleatoria de los átomos de carbono asimétricos produce una estructura completamente amorfa que tiene una alta transparencia a la luz visible. La deformación de los materiales termoplásticos puede ser principalmente elástica, plástica (permanente) o una combinación de ambos tipos. Por debajo de sus temperaturas de transición vítrea, los termoplásticos se deforman principalmente por deformación elástica según se observa por los valores de 40-68 °C que corresponden al poli metil metacrilato. El cemento óseo se realiza principalmente del polímero no degradable como lo es el PMMA. Debido a las características del PMMA tiene la ventaja de poder realizar la inyección del monómero y realizar la polimerización in situ [16].

2.3 Óxido de zirconio (ZrO₂)

Los materiales cerámicos tienen como característica ser materiales inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos enlazados químicamente entre sí, son de gran dureza y resistencia a altas temperaturas. Las ventajas a destacar de los materiales cerámicos en aplicaciones industriales son su peso ligero, gran resistencia y dureza, resistencia al calor y al desgaste, así como poca fricción. Las principales industrias donde son aplicados son la aeronáutica, metalúrgica, biomédica, automotriz entre otras. Por otro lado, las principales desventajas de este tipo de materiales son la dificultad para elaborar con ellos productos terminados ya que tienen un alto costo y son frágiles [17].

El óxido de zirconio es también conocido como zirconia, el cual es un cerámico versátil con una amplia gama de aplicaciones en el área eléctrica, mecánica y biomédica. Tiene tres fases de baja presión, las cuales son monoclinica, tetragonal y cúbica las cuales son estables a altas temperaturas. En la tabla 2 se compara las correlaciones cristalográficas generales de la zirconia monoclinica y la tetragonal en donde se observan las condiciones de reflexión y las posiciones iónicas correspondientes a cada una de sus estructuras cristalográficas respectivamente [18].

Tabla 2. Comparación de las condiciones de reflexión y posiciones iónicas de la zirconia tetragonal y monoclinica [18].

	Tetragonal	Monoclinica
Condiciones de reflexión	hk0: $h + k = 2n$	h0l: $h + l = 2n$
	hhl: $l = 2n$	0k0: $k = 2n$
	00l: $l = 2n$	h00: $h = 2n$
Posiciones iónicas	Zr ⁴⁺ : 2b	Zr ⁴⁺ : 4e
	O ²⁻ : 4d	O _I ²⁻ : 4e
		O _{II} ²⁻ : 4e

La medición de las propiedades mecánicas de la zirconia tetragonal pura y cubica son complicadas debido a la dificultad que requieren para realizar la medición a elevadas temperaturas [18-19]. Entre las propiedades de la zirconia podemos decir que la zirconia tetragonal y monoclinica como sólido (bulk) tienen un módulo de Young en un rango de 150-200 GPa. La dureza de la zirconia monoclinica es aproximadamente de 9.2 GPa [18-19].

En la figura 2 se muestran las estructuras cristalinas características de la zirconia, donde se observa el polimorfismo del óxido de zirconio, donde se puede encontrar la zirconia cúbica, la tetragonal y la monoclinica.

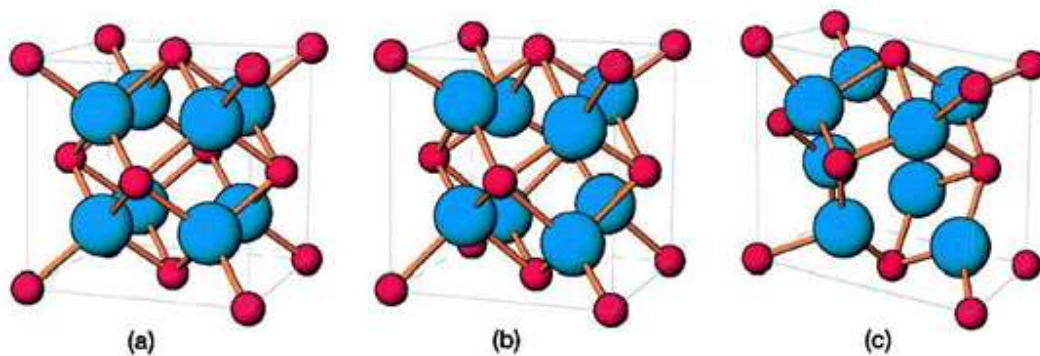


Figura 2. Estructura cristalina de ZrO₂ a) Cúbica b) Tetragonal c) Monoclinica.

2.4 Tribología

Tribología es el nombre colectivo dado a la ciencia y tecnología que estudia la interacción entre superficies en movimiento relativo. Durante el contacto de dos piezas nominalmente planas, el contacto ocurre en puntos discretos debido a la rugosidad, y la adhesión ocurre debido al contacto profundo [20-23].

La tribología se ha estudiado desde hace varios siglos, comenzando con Leonardo Da Vinci quien dedujo un enfoque científico, Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la tribología basado en los estudios de Leonardo Da Vinci, Charles-Augustin Coulomb verificó las leyes de Amontons y agregó una tercera ley, los estudios posteriores se vieron enfocados en los principios de lubricación hidrodinámica [21-23].

Los tribosistemas se ven influenciados por la configuración del sistema que se presente, de los materiales involucrados, los cuales pueden ser de la misma o diferente naturaleza (metálicos, polímeros o cerámicos), así como del medio lubricante presente, entre otros, estos parámetros podrán implicar variaciones en los valores obtenidos de fricción, la razón de desgaste, el volumen perdido y los mecanismos de desgaste.

2.4.1 Fricción

La resistencia al movimiento relativo entre las superficies de dos cuerpos en contacto, que se presentan debido a la naturaleza de las superficies en contacto, se le conoce como fricción o resistencia a la fricción. La fricción en la práctica en general puede presentarse de dos tipos de acuerdo al movimiento relativo que presenten, los cuales pueden ser deslizamiento y rodamiento [21-25].

La fricción se caracteriza por seguir las leyes de fricción las cuales son empíricas y no aplican en todos los sistemas y materiales, sin embargo, se ha encontrado una alta tendencia a cumplirla para todas las configuraciones de los materiales [21]:

- 1er. Ley: La fuerza de fricción es proporcional a la fuerza normal donde se tiene $F = \mu N$
- 2da. Ley: La fuerza no depende del área de contacto aparente (geometría).
- 3er. Ley: La fuerza de fricción es independiente de la velocidad.

2.4.2 Desgaste

El fenómeno de desgaste se genera por la fricción entre de dos superficies en contacto y presenta como pérdida o remoción progresiva de material de las superficies [23]. El desgaste generará una alteración en la topografía de las superficies de las piezas. En las operaciones de manufactura podemos enunciar los principales tipos de desgaste los cuales se describen a continuación [21]:

- a) Adhesivo: este tipo de desgaste se debe a la transferencia de material de una superficie a otra por cizallamiento de juntas soldadas sólidas de las asperezas.

- b) Abrasivo: se presenta cuando partículas duras o protuberancias se deslizan a lo largo de una superficie sólida suave.
- c) Fatiga: cuando la superficie de un material se somete a cargas cíclicas se producen las fracturas superficiales o fatiga superficial.
- d) Corrosivo: es producido por las reacciones químicas o electroquímicas entre las superficies y el ambiente. Para poder evitar el desgaste corrosivo se puede controlar el material que resista el ataque químico, controlando el ambiente y reduciendo las temperaturas de operación.
- e) Erosión: se presenta cuando la interacción mecánica entre una superficie sólida y un fluido o un líquido incidente o partículas sólidas.
- f) Delaminación: es causado por la delaminación de capas delgadas de material debajo de la interface in la superficie.

En la figura 3 se observa de manera ilustrativa los mecanismos de desgaste más comunes que se presentan y algunos de sus rasgos característicos de los daños superficiales provocados por los distintos mecanismos, como se puede apreciar, el desgaste por fatiga presenta agrietamientos en la superficie, mientras que en el desgaste abrasivo se pueden presentar surcos, por su parte en el desgaste adhesivo se caracteriza por la presencia de bultos.

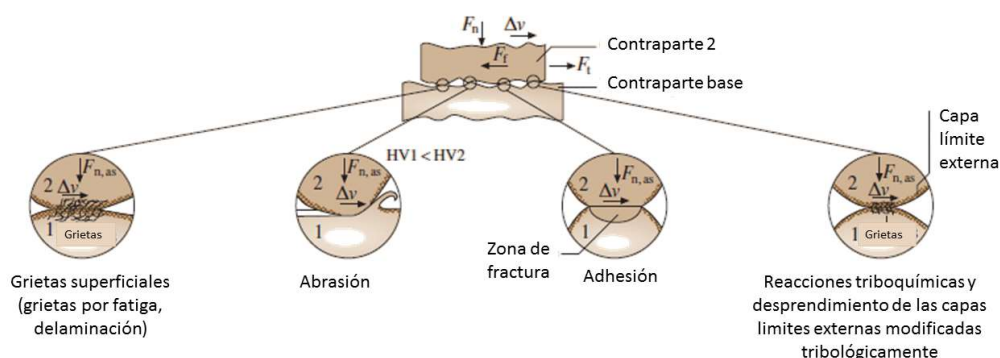


Figura 3. Principales mecanismos de desgaste [22].

2.5 Dureza

La dureza implica la resistencia local de la deformación de la superficie en oposición a una indentación [27]. Las mediciones de la dureza pueden entrar tres distintas categorías las cuales pueden ser por rayado (scratch), indentación estática e indentaciones dinámicas. La dureza por rayado fue la primera medición de dureza, es la habilidad de un sólido de rayar o ser rayado por otro sólido, primeramente, utilizado por MOHS (1882) para los minerales. La indentación estática crea una indentación permanente en la superficie del material analizado, determinada por la carga y la forma generada por la indentación. Se derivan una serie de posibles ensayos como lo son Brinell, Rockwell, Vickers y Knoop para los cuales hay características específicas para cada ensayo. La dureza dinámica involucra la deformación dinámica o indentación del material analizado. En la mayoría de los casos la dureza se expresa en términos de la energía de impacto y el tamaño resultando de la indentación.

La dureza Vickers analiza microdureza, y su ensayo se basa en utilizar un indentador piramidal cuadrado de diamante en donde los ángulos α entre las caras no adyacentes de la pirámide son de 136°, la dureza está dada por la ecuación 2.1:

$$HV = \frac{2Ps \left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

HV; Dureza vickers

P; Fuerza (kgf)

d; El promedio de la longitud de las diagonales (mm)

2.6 Creep

El creep es la dependencia del tiempo de la deformación plástica de una superficie polimérica bajo la deformación generada por la carga de un indentador [27]. Las curvas creep se caracterizan por un esfuerzo decreciente el cual se puede describir por una ley del tiempo mediante la ecuación 2.2:

$$H = H_0 t^{-K} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

H_0 ; coeficiente para una determinada morfología, dependiente de la temperatura y la deformación por la carga.

K ; constante de creep, característica de cada material.

H ; correlación de la microdureza con otra propiedad mecánica siguiendo la relación establecida por Tabor 1951 que involucra el esfuerzo de fluencia.

En la figura 4 se observa la deformación y recuperación que presentan los materiales al aplicarse la carga y ser removida, la cual genera una profundidad de indentación, en donde conforme se modifica el tiempo de la penetración se modifica h .

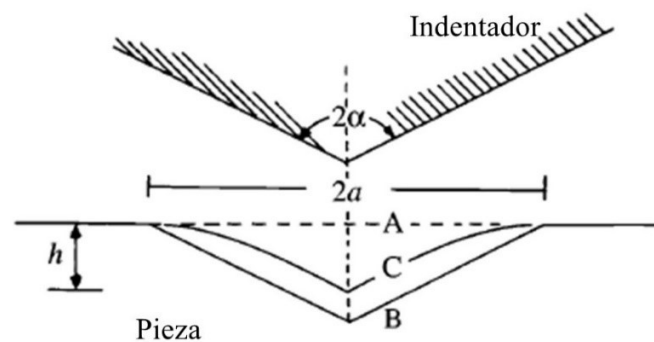


Figura 4. Geometría de contacto del indentador, donde: (A) es la carga cero, (B) carga máxima y (C) descarga[27].

Los factores que influyen en el creep son, mayormente, la temperatura de la medición y la perfección de los cristales, debido a que el creep involucra la viscosidad elemental y puede estar asociado al mecanismo de deslizamiento de cristal-cristal, los sistemas orientados pueden presentar medidas anisotrópicas.

2.7 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia por radiación infrarroja se genera cuando se hace incidir radiación infrarroja en una muestra, una parte de la radiación incidida es absorbida por la muestra y otra es atravesada (transmitida). El principio de la técnica se basa en la interacción de la radiación con la materia a nivel de enlace. Los enlaces moleculares presentarán momentos dipolares de las moléculas (cuando los átomos que forman el momento tienen diferente electronegatividad y se crea un enlace

covalente, donde dos electrones de enlace son atraídos con distinta fuerza por los átomos que los comparte), las cuales serán capaces de absorber energía de la radiación electromagnética incidente. Mientras mayor sea el momento dipolar oscilante del grupo en la molécula, más intensa será su absorción. Sólo un grupo funcional que posea un momento dipolar oscilante grande, presentara un pico muy intenso. Las vibraciones medidas se pueden clasificar de estiramiento y deformación las cuales absorben energía en cierta longitud de onda [28].

En la figura 5 se pueden observar las regiones donde se encuentran ciertos enlaces característicos de acuerdo a su naturaleza, pudiéndolos utilizar de esta manera para la posterior identificación de los picos en el espectro obtenido en el análisis.

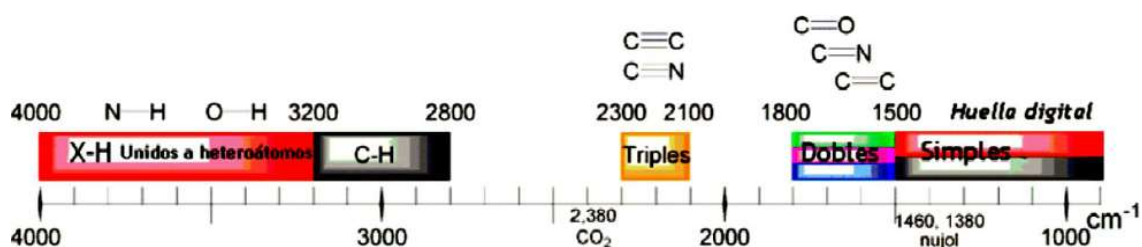


Figura 5. Espectro de radiación electromagnética infrarroja para la identificación de grupos funcionales [28].

2.8 Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

La Microscopia Electrónica de Barrido conocida como MEB por su nombre en inglés “Scanning Electron Microscopy”. Consiste en un cañón de electrones el cual produce un haz de electrones en una columna al vacío, el haz es dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra, las bobinas de barrido permiten al haz barrer una pequeña área de la superficie de la muestra. Los electrones con un ángulo pequeño de dispersión interactúan con las protuberancias de la superficie y generan una dispersión de electrones secundarios que producen una señal electrónica que a su vez produce una imagen con una profundidad de campo de aproximadamente unas 300 veces superior a la del microscopio óptico [16].

Existen dos tipos de dispersión la elástica y la inelástica. La dispersión elástica corresponde a los electrones que modifican la trayectoria del haz de electrones

dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los electrones. Un ejemplo de ellos son los electrones retrodispersados. La dispersión inelástica se da cuando existe una transferencia de energía de la muestra que conlleva a la generación de electrones secundarios, Auger, radiación y fonones, por mencionar algunos. En la figura 6 se muestran el comportamiento de la interacción de la muestra con el haz incidente, donde se tiene emisión de electrones secundarios y electrones retrodispersados, y rayos-X.

Los electrones secundarios se conocen como “SE” por sus siglas en inglés correspondiente a “Secondary Electrons”, son resultado de la interacción entre el haz de electrones incidente y un enlace débil de electrones de conducción en metales o electrones de valencia de las capas externas: Los electrones retrodispersados respuesta de las dispersiones elásticas donde una fracción de los electrones es expulsada a través de la misma superficie por la que penetran.

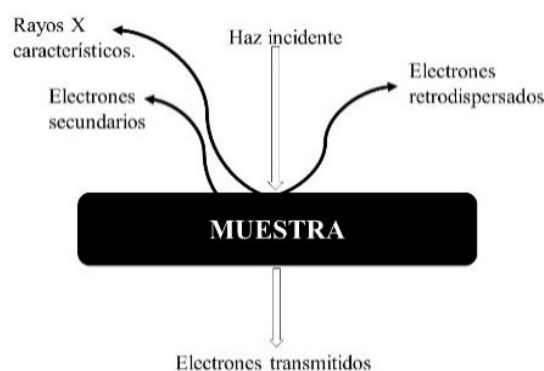


Figura 6. Esquema de algunas de las dispersiones de electrones generadas en el MEB.

Los electrones secundarios nos proporcionan gran detalle relacionado a la topografía de la muestra debido a la interacción superficial de los electrones de las capas externas, por su parte, los electrones retrodispersados nos dan información relacionada a la composición química de la muestra analizada [29].

2.9 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva EDS por sus siglas en inglés “Energy dispersive spectroscopy”, es una técnica que consiste en detectar los rayos-X

característicos producidos por cada elemento después de un bombardeo a la muestra con electrones de alta energía en un microscopio electrónico. Se utiliza un proceso conocido como mapeo de rayos-X, la información de la composición elemental puede ser superpuesta en la imagen adquirida en el microscopio [30]. Se conoce que los rayos-X emitidos por átomos excitados están íntimamente relacionados con su estructura atómica debido a que ésta es diferente para cada elemento, cuando se estimula cada elemento produce un patrón de rayos-X específico [30].

2.10 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda del orden de 1Å. Los cristales con su estructura repetida regularmente, son capaces de difractar luz de longitud de onda similar a las separaciones interatómicas. Cuando los cristales difractan luz son los átomos o iones los que actúan como fuentes puntuales secundarias y dispersan la luz [31].

Las ecuaciones de Laue nos dicen que para el cristal monodimensional se obtiene una ecuación que relaciona la separación de los átomos en la fila a , la longitud de onda de los rayos X empleados λ , y el ángulo de difracción φ se encuentran relacionados mediante la ecuación 2.3:

$$a = \text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ec. 2.3}$$

Los cristales reales son arreglos tridimensionales de átomos para los cuales se puede escribir tres ecuaciones de Laue:

$$a_1 = \text{sen}\phi_1 = n\lambda$$

$$a_2 = \text{sen}\phi_2 = n\lambda$$

$$a_3 = \text{sen}\phi_3 = n\lambda$$

Teniendo en cuenta que cada ecuación corresponde a la condición para la difracción para filas de átomos en una dirección determinada y que en un cristal se necesitan tres direcciones o ejes para representar el ordenamiento atómico, se concluye que para que sea observado un haz difractado las tres ecuaciones deben ser satisfechas simultáneamente.

2.10.1 Ley de Bragg

Los materiales con estructura cristalina presentan un ordenamiento atómico, mientras que por su parte los rayos-X son una radiación electromagnética de alta energía y longitudes de onda muy corta, las longitudes de onda son del orden de los espacios atómico de los sólidos, por lo cual al hacer incidir rayos-X en un material cristalino generara reflexiones en distintos planos, por las separaciones interplanares (hkl) características para cada material. Para aproximar la ley de Bragg se considera que los cristales están constituidos por capas o planos, de manera tal que cada uno de ellos actúe como un espejo semitransparente. Parte de los rayos X son reflejados por el plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto es transmitido para ser reflejado subsecuentemente por los sucesivos planos.

En la figura 7 se observa la derivación de la ley de Bragg, donde dos haces de rayos X son reflejados por planos adyacentes. La distancia entre pares de planos adyacentes (espaciamiento interplanar), d , y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg, θ , se relacionan con la distancia xyz a través de las siguientes ecuaciones:

$$xy = yz = d \sin \theta \quad \frac{1}{2} xyz \quad \text{Ec. 2.4}$$

Por lo tanto:

$$xyz = 2d \sin \theta$$

Y como

$$xyz = n\lambda$$

Se tiene que

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 2.5}$$

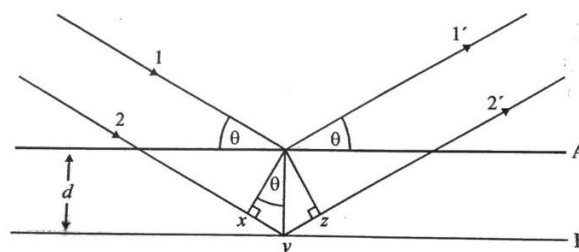


Figura 7. Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos X [31].

Cuando la ley de Bragg satisface, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. En ángulos de incidencia diferentes del ángulo de Bragg, la interferencia es destructiva. En cristales reales, que contienen cientos de planos, no sólo los dos mostrados en la figura 7 de la ley de Bragg imponen una condición estricta a los valores de los ángulos en que la reflexión puede ocurrir [31].

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.1 Esquema general

En la figura 8 se muestran las etapas del desarrollo del presente trabajo, donde se comenzó con la síntesis de PMMA y el análisis por espectroscopia infrarroja, posteriormente seguimos con la síntesis de los nanocompuestos PMMA-ZrO₂ y su caracterización química y tribomecánica.

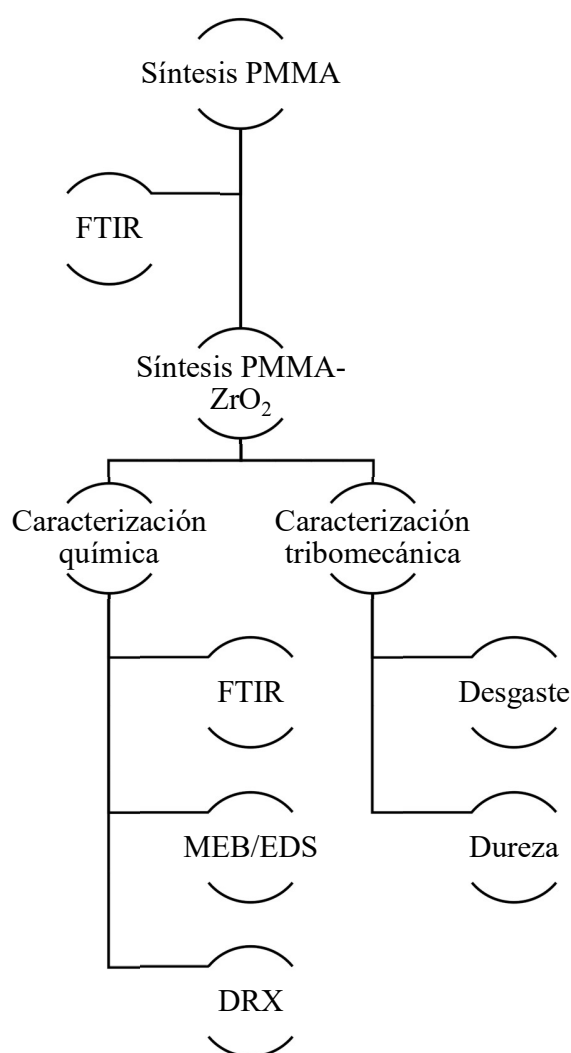


Figura 8. Esquema de la metodología del proyecto.

3.2 Material y equipo

El material y equipo que se utilizó durante el desarrollo del presente proyecto se enlistan a continuación:

Material:

- MMA (Metil Metacrilato) (Sigma-Aldrich) inhibido con MEHQ (Mono metil éter hidroquinona)
- NaOH (Hidróxido de Sodio) (J.T. Baker)
- PBO (Peróxido de benzoilo) (Sigma-Aldrich)
- GMA (Glicidil metacrilato) (Sigma-Aldrich)
- Acetona (Meyer)
- Ácido acético (Sigma-Aldrich)
- Etanol (Golden bell)
- Agua destilada (Meyer)
- ZrO₂ (Nanopartículas de óxido de zirconio) (Sigma-Aldrich)
- Agua destilada

Equipo:

- Vaso de precipitado de 20 y 50ml
- Tubo de corning
- Agitador magnético (Octagonales de Poli Tetra Flúor Etileno)
- Espátulas (Acero Inoxidable y PE)
- Pipeta graduada de 10ml
- Parrilla magnética SCI-LOGEX
- Balanza OHAUS
- Baño ultrasónico 2510 (Branson)
- Microscopio Óptico SteREO Discovery V8 (Zeiss)
- Microscopio Óptico AXIO (Zeiss)
- FTIR (Fourier transform infrared) Spectrum 100 (Perkin Elmer)
- Tribómetro configuración PIN-on-Disk (CSM Instruments)
- Micro durómetro Vickers-Knoop Auto smvk-1000ZS (Metrotec)
- MEB 1510 (Hitachi)

- XRD Empyrean (Panalytical)

3.3 Síntesis del nanocompuesto

La síntesis del nanocompuesto se logró a través de un procedimiento el cual comenzó con la preparación y verificación de la fabricación del PMMA, posteriormente se buscaron distintos medios para poder dispersar la zirconia y adicionarla en el PMMA y finalmente establecer un procedimiento de fabricación del nanocompuesto de PMMA-ZrO₂.

3.3.1 Preparación de PMMA

La síntesis del PMMA se realizó mediante los precursores MMA, NaOH y PBO, distintas combinaciones siguiendo las propuestas de A.J. Aguirre [32], las cuales se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Mezclas para obtención de PMMA.

Ensayo	1	2	3	4	5	6
MMA (ml)	10	5	10	8	7	10
NaOH (gr)	1,0065	1,53	0,27145	-	0,0660	1
PBO (gr)	0,025	0,0268	0,025	9	0,175	0,25
Temp. (°C)	70/ T _{amb}	150/ T _{amb}	150/ T _{amb}	T _{amb}	90°C/ T _{amb}	T _{amb}
MMA/NaOH+PBO						
Agitación	Vigorosa	60 rpm	60 rpm	60 rpm	240 rpm	Vigorosa
Tiempo (min)						
MMA+NaOH	30	30	60	-	40	30
Tiempo (min)						
MMA/NaOH+PBO	30	30	60	24	15	60

Se consideraron diversos factores que pudieran modificar la reacción de polimerización durante la síntesis, tales como la concentración del desinhibidor y el

catalizador (NaOH y PBO), durante las mezclas se modificó la temperatura. Se realizó un análisis mediante FTIR con un módulo ATR (Reflectancia Total Atenuada).

3.3.2 Dispersión de nanopartículas de ZrO₂ en polímero

Para lograr la dispersión del óxido de zirconio en el PMMA se realizaron diversas combinaciones y se observó físicamente la diferencia para poder determinar cuál era el camino más viable. Las mezclas realizadas se llevaron a cabo por distintos solventes y las nanopartículas de ZrO₂ como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Combinaciones para la dispersión de las nanopartículas de zirconia.

Precursor	ZrO ₂	MMA	Ácido acético	Agua destilada	Etanol	Acetona	GMA
1	■	■					
2	■		■	■			
3	■				■		
4	■					■	
5	■			■			
6	■				■		■
7	■			■			■
8	■					■	■

3.3.3 Fabricación nanocompósito sólido PMMA-ZrO₂ con Glicidil metacrilato (GMA) como ligante

La fabricación del nanocompósito sólido se realizó de la siguiente manera:

- Mezclar 10 ml de MMA con 1 gr de NaOH durante un lapso de sesenta minutos en parrilla magnética con agitador magnético.
- A su vez, en el sonicador, mezclar en un tubo de corning 0.06 gr de ZrO₂ (0.5 %P/P) con 1 ml de solución de GMA con acetona 3:1 durante sesenta minutos. *
- Filtrar la solución de MMA/NaOH para eliminar los residuos en el MMA

- d) Realizar una extracción de 2 ml de la solución MMA/NaOH filtrada y mantener el resto en agitación magnética.
- e) Colocar en el sonicador los 2 ml extraídos de la solución MMA/NaOH filtrada, en conjunto con la solución de GMA-acetona/ZrO₂ y sonicar por sesenta minutos. *
- f) Adicionar la solución sonicada (paso e) al restante de la solución MMA/NaOH filtrada para continuar su mezclado en la parrilla magnética durante sesenta minutos.
- g) Adicionar 0.25 gr de PBO para catalizar la reacción, mantener en agitación magnética por veinticuatro horas.
- h) Sonicar la mezcla durante tres horas y veinte minutos. *

*La temperatura durante la sonicación se eleva hasta los 40 ° C y mantiene constante durante el proceso. La sonicación se realiza a 40 kHz.

3.4 Análisis de Espectroscopia por Radiación Infrarroja

Para el análisis e identificación de los enlaces moleculares de los precursores y de los materiales obtenidos, se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja, llevado a cabo en un equipo de la marca Perkin Elmer con Software Spectrum 10.4, el rango de utilizado de 600 a 4000 cm⁻¹, realizando 4 barridos a 20 cm/s, realizando la lectura en por ciento en transmitancia. Se realizó el barrido del fondo para realizar la supresión ocasionada por la contaminación durante la lectura. En el módulo ATR la muestra se coloca en un platillo de acero inoxidable con un diamante en el centro sobre el cual se coloca una gota de la solución y se realizan las mediciones de los espectros necesarios. Se tomaron muestras de la solución de MMA, GMA, PMMA y del nanocompuesto sólido base PMMA-ZrO₂ en los cuales se pudieron observar los cambios más relevantes en los picos del espectro.

En la figura 9 podemos observar el equipo con el cual se realizaron los espectros con el módulo de ATR en el cual se coloca el material de manera líquida o sólida, en caso de ser sólida es necesario ejercer una presión para asegurar el contacto del material con el diamante y realizar apropiadamente la medición.



Figura 9. Equipo Spectrum 100 con módulo ATR acoplado.

3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Energía Dispersiva

Para el análisis en microscopía electrónica de barrido la adquisición de imágenes se utilizó el microscopio electrónico de barrido Hitachi 1510 el cual trabaja a presión variable de 60 GPa, los parámetros utilizados fueron velocidad de aceleración (Vacc) de 15 y 20 kV y detector de electrones retrodispersados. Las magnificaciones utilizadas estuvieron dentro de los 600 y 4000 aumentos. Se hizo un análisis de EDS con una distancia de trabajo de 15 mm para el análisis mediante el detector EDAX. Se observó la morfología de la probeta, así como detalles en la huella de desgaste, y el análisis químico con la finalidad de comprobar la presencia del ZrO₂ en el nanocompuesto sólido.

En la figura 10 se observa el equipo utilizado para el análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva realizado mediante mapeo de zonas para conocer el porcentaje de los elementos contenidos en el nanocompuesto.



Figura 10. Equipo MEB HITACHI 1510 con detector EDAX para análisis EDS.

3.6 Análisis de Difracción de Rayos-X

La identificación de la estructura característica de las nanopartículas del óxido de zirconio dispersas en la matriz polimérica, se realizó un análisis de Difracción de Rayos X (DRX) mediante un barrido con un ánodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), manteniendo un rango de barrido entre los ángulos de 38.01° a 99.95° y un paso de 0.039° con un tiempo de escaneo continuo de 55 seg. Para el análisis de los picos se utilizó como primer método la coincidencia obtenida por el software del equipo XPert HighScore y posteriormente se comparó con tarjetas cristalográficas para corroborar la identificación de los picos obtenidos en el espectro. En la figura 11 se puede observar el equipo utilizado para la difracción de rayos X en el nanocompuesto. Se colocó la pieza del nanocompuesto tal como fue obtenido de la síntesis.

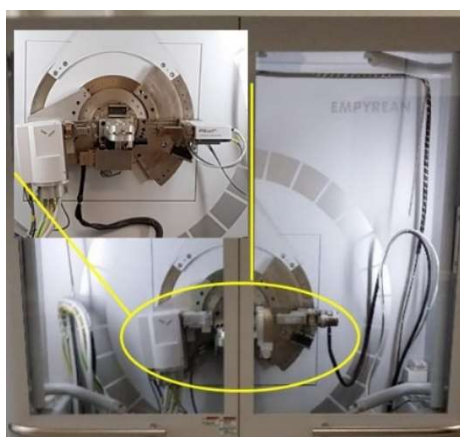


Figura 11. Equipo de Difracción de rayos X PANalytical Empyrean.

3.7 Análisis tribológico

El análisis tribológico se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM-G99-05 [26], la cual es un estándar para la realización de pruebas de desgaste con una configuración de perno en disco o pin on disk. La configuración general de esta prueba consiste en dos elementos en contacto, siendo la contraparte estática para nuestro caso el pin y el elemento en movimiento el disco. En la figura 12 se observa la configuración que se tiene cuando se realiza este tipo de ensayo donde: R es el radio de la huella de desgaste, F corresponde a la fuerza normal aplicada en el pin, d el diámetro del pin y W la velocidad rotacional.

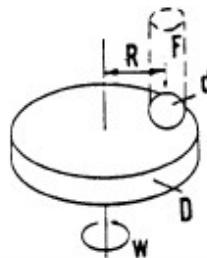


Figura 12. Configuración Pin-on-disk de acuerdo a norma ASTM G-99 [25].

Las propiedades tribológicas del PMMA como sólido y del nanocompuesto de PMMA-ZrO₂, se obtuvieron mediante ensayos en el equipo CSM Tribometer con una configuración de perno en disco, para los cuales se utilizó una bola de carburo de tungsteno (WC) de 6 mm de diámetro como contraparte, la cual se limpió con acetona. El radio de la huella seleccionado fue de 2 mm, la velocidad lineal de deslizamiento fue de 5 cm/s, y una distancia total de deslizamiento de 1000 m. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (aprox. 25 °C) y bajo condiciones de humedad normales (aprox. 48%). Se realizaron cuatro ensayos con cargas de 5 y 10 N bajo diferentes condiciones de lubricación, tal como se muestra en la tabla 5. Para los ensayos lubricados se utilizaron 35 ml de agua destilada. En la figura 13 se puede observar el tribómetro en el cual se realizaron las pruebas, se distingue el brazo levantado donde va colocado el pin de carburo de tungsteno y donde se coloca la carga normal, también se observa la mordaza la cual se utiliza en las pruebas en seco para la sujeción de las probetas.

Tabla 5. Condiciones de lubricación para los ensayos tribológicos.

Disco	Carga (N)	Condición	
PMMA	5	Lubricada	
PMMA-ZrO ₂	5	Lubricada	Seco
	10	Seco	

De estos ensayos se puede obtener:

- El coeficiente de fricción de nuestro tribosistema.
- La pérdida de volumen en milímetros cúbicos para el pin y/o el disco.
 - La pérdida de volumen para el disco (mm³) se obtiene mediante la siguiente ecuación 3.1:

$$V \text{ (mm}^3\text{)} = \frac{\pi(r)(d)^3}{6(R)} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

V; volumen de perdido (mm³)

r; radio del pin (mm)

d; ancho de la huella de desgaste (mm)

R; radio de la huella de desgaste (mm)



Figura 13. Tribómetro CSM Instruments con mordaza para pruebas en seco.

- La razón de desgaste, ecuación 3.2:

$$k = \frac{V}{FD} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

- k; razón de desgaste
- V; volumen desgastado (mm³)
- F; carga normal utilizada (N)
- D; distancia de deslizamiento (m)

Para poder calcular los parámetros anteriores es necesario obtener el ancho de la huella de desgaste, la cual se realizó en el microscopio SteReo Zeiss el cual se observa en la figura 14. Se obtuvieron micrografías para observar y medir la huella, posteriormente se realizaron 100 mediciones distribuidas de igual manera sobre toda superficie de la huella de desgaste, en la figura 15 se observan los cuatro cuadrantes bajo los cuales se realizaron las mediciones.



Figura 14. Microscopio SteREO Zeiss.

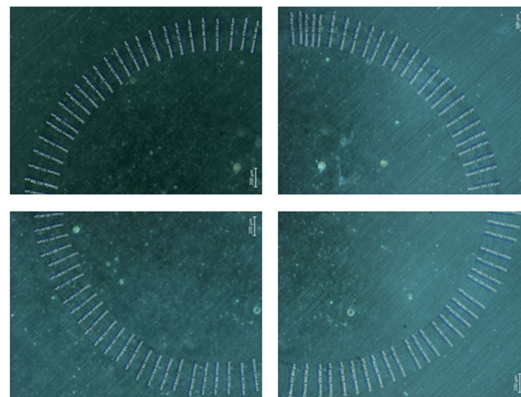


Figura 15. Cuadrantes muestra con mediciones.

3.8 Análisis dureza

Para medir la dureza del nanocompuesto de PMMA-ZrO₂, se realizaron ensayos de microdureza Vickers en un microdurómetro Metrotec Vickers Knoop Auto SMVJ-1000ZS, llevados a cabo con cargas de 100, 200 y 500 gr_f y un tiempo de aplicación de carga de 10 seg. Se realizaron cinco indentaciones para cada carga y se obtuvo el promedio y la desviación estándar de la microdureza obtenida.

3.8.1 Análisis Creep

Para el análisis creep del material se realizaron indentaciones con una carga constante de 200 gr_f en los tiempos de 5, 10, 20, 40 y 80 seg. De igual forma se realizaron cinco indentaciones para cada ciclo, se obtuvo el promedio y la desviación estándar de la microdureza obtenida. En la figura 16 se observa el momento en el cual se está efectuando la indentación en el nanocompuesto, como se puede observar en la imagen el equipo cuenta con oculares mediante los cuales con apoyo de la instrumentación propia del equipo se realizaron las mediciones de las diagonales de la impronta generada.

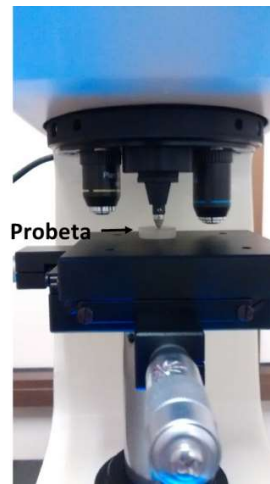


Figura 16. Ensayo del nanocompuesto en equipo Microdurómetro Metrotec Vickers Knoop Auto SMJ-1000ZS.

CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Síntesis del nanocompósito

4.1.1 Síntesis del PMMA

Como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizaron varias combinaciones para lograr la polimerización del PMMA (Poli (metil metacrilato)) mediante los precursores de MMA (Metil metacrilato), NaOH (Hidróxido de sodio) y PBO (Peróxido de benzoilo). La combinación enlistada como ensayo 6 de la tabla 3, presentó las mejores condiciones para la fabricación del PMMA. Ésta consistió en la mezcla de 10 ml de MMA lavados con 1 gr de NaOH como pellets, los cuales fueron mantenidos en agitación magnética vigorosa por 1 hr en una parrilla magnética; posterior al lavado se procedió a realizar el filtrado de la solución, donde se removieron los pellets de NaOH del MMA y se agregaron 0.25 gr de PBO el cual se mantuvo en agitación vigorosa en la parrilla magnética durante 24 horas, la solución se colocó en un molde de vidrio en el cual se dejó reposar durante 24 horas hasta conseguir la probeta como se muestra en la figura 17, se puede observar que es un polímero sólido, transparente y rígido.



Figura 17. PMMA como sólido.

4.1.2 Dispersión de nanopartículas de ZrO₂ en polímero

Una vez establecido el procedimiento para la síntesis del PMMA se procedió a realizar una serie de pruebas para lograr la dispersión de las nanopartículas en el

PMMA, utilizando distintos solventes reportados que habían sido exitosos para la dispersión de partículas cerámicas en una matriz polimérica, los solventes utilizados y sus combinaciones se mencionan en la tabla 4. En las figuras 18 y 19 se observa la evolución de las mezclas y los resultados obtenidos con algunos de los medios de dispersión, mezclados mediante agitación magnética:

En la figura 18 a) se muestra como al intentar dispersar el ZrO₂ en MMA no se logró una correcta homogenización de la mezcla lo cual se visualiza en la parte inferior como la sedimentación del óxido en la matriz polimérica.

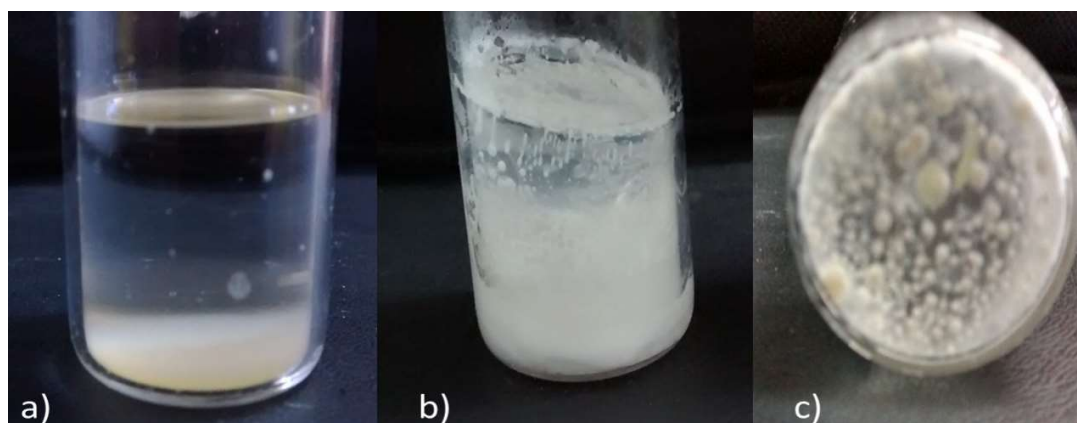


Figura 18. Imágenes de PMMA con ZrO₂ dispersado en: a) MMA, b) ácido acético y c) ácido acético con agua destilada.

En las figuras 18 b) y c) se observa la aglomeración y sedimentación de las nanopartículas, dicha aglomeración se presentó preferencialmente en las paredes del molde y la parte inferior del mismo. Como la presencia del ácido acético exhibió aglomeración de las nanopartículas, se utilizaron otros medios dispersantes.

Las muestras de PMMA con nanopartículas de ZrO₂ dispersas con agua destilada, agua destilada con glicidil metacrilato y alcohol etílico se muestran en las figuras 19 a), b) y c) respectivamente. En las figuras 19 a) y b) se observa la formación de una capa en la zona superior de la probeta, los efectos observados al mezclarlo con agua destilada no fueron favorables. Por otro lado, en la figura 19 c) se observa sedimentación de las partículas al intentar ser dispersadas en alcohol etílico.

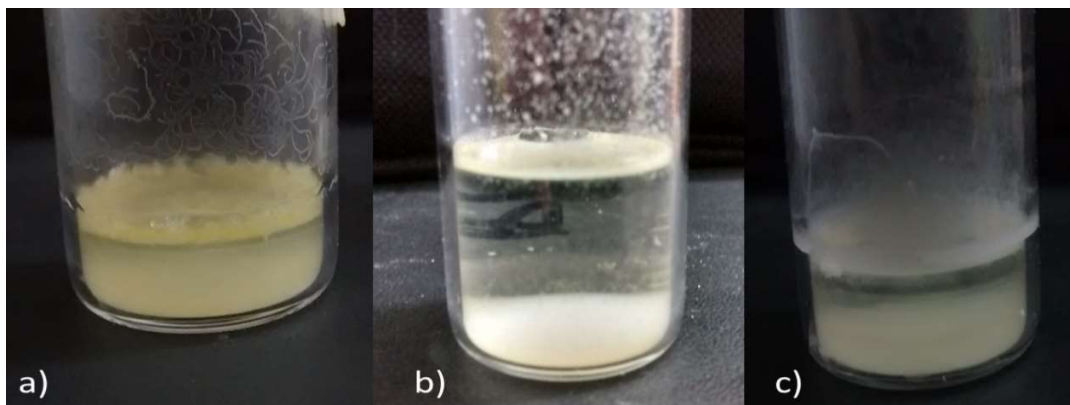


Figura 19. Imágenes de PMMA con ZrO₂ dispersado en: a) agua destilada en PMMA, b) glicidil metacrilato con agua destilada, c) alcohol etílico.

En la figura 20 se presentan muestras de PMMA con nanopartículas de ZrO₂ dispersas en glicidil metacrilato con acetona 3:1, las cuales se mezclaron mediante: a) agitación magnética vigorosa y b) mediante un sonicador. Se puede observar que la dispersión lograda en la parrilla magnética con glicidil metacrilato y acetona, comparada con las combinaciones anteriores, presentó la mejor dispersión teniendo una menor sedimentación y sin presencia de capas en la zona superior de la probeta. Por su parte, al realizar la síntesis en el sonicador, la energía por la alta frecuencia (40 kHz) manejada permitió una mejor dispersión de las nanopartículas, en la figura 20 b) se puede observar que no hubo sedimentación ni aglomeración de las nanopartículas en la matriz polimérica.

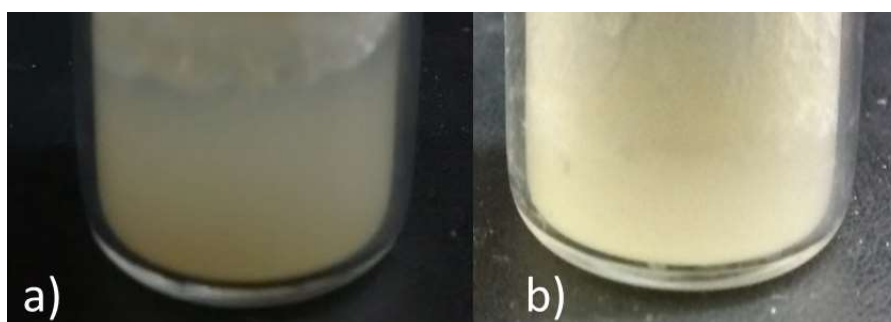


Figura 20. Imágenes de ZrO₂ disperso en glicidil con acetona 3:1 mezclados por: a) agitación magnética y b) sonicación con duración de 60 minutos.

Una vez que se encontraron las condiciones en las que se observó una mejor dispersión de nanopartículas, se procedió a la fabricación de un nanocompuesto de PMMA-ZrO₂ siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.3. En la figura 21 se observa el nanocompuesto que se obtuvo el cual tiene un diámetro de 20.18 mm y un espesor de 5.22 mm, la probeta tiene un color blanquecino y es rígida.

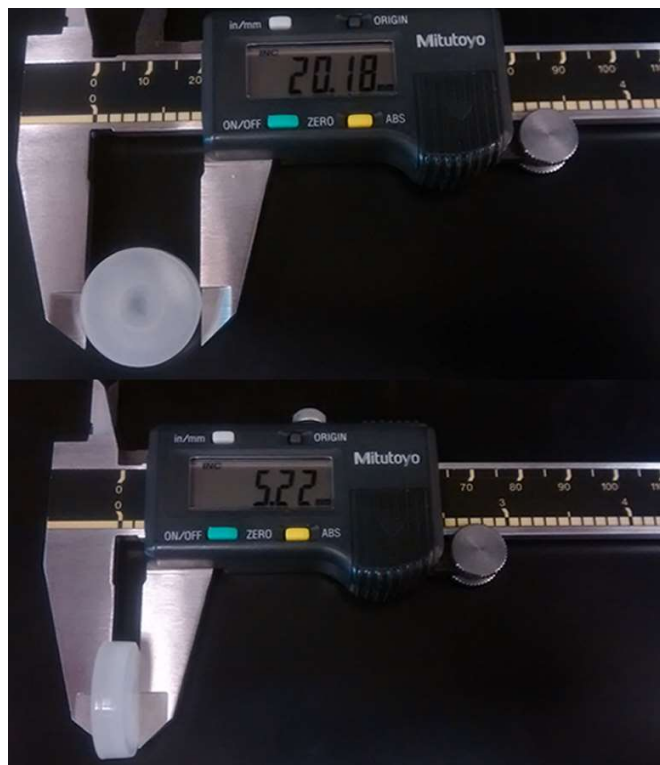


Figura 21. Medidas de las probetas obtenidas del nanocompuesto de PMMA-ZrO₂.

Se midió la densidad mediante el principio del desplazamiento de un líquido, para el nanocompuesto de PMMA-ZrO₂ y el PMMA como sólido, las mediciones se llevaron a cabo en una bureta con agua destilada. Las muestras se sometieron a un proceso de secado de 1 hr a 50 °C, posteriormente se pesaron en una balanza Ohaus, para de ésta manera sumergirlas en el agua destilada y así medir el volumen desplazado. En la figura 22 se observa el desplazamiento que generó el nanocompuesto de PMMA-ZrO₂ al ser introducido en el agua destilada dentro de la bureta. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 5 donde se puede apreciar

que disminuyó la densidad del nanocompuesto, probablemente atribuida a la presencia del cerámico en la matriz polimérica.



Figura 22. Desplazamiento del líquido por inmersión del nanocompuesto.

Tabla 6. Densidad comparativa de nanocompuesto PMMA-ZrO₂ y PMMA como sólidos.

Densidad (gr/cm ³)	
PMMA como sólido	Nanocompuesto PMMA-ZrO ₂ como sólido
1.42	1.34

4.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Primeramente, se realizó análisis por FTIR para identificar la composición de los materiales precursores involucrados en el estudio, y con ello, posteriormente poder observar su evolución en el nanocompuesto formado. Los espectros generados se compararon para ver los picos de los enlaces característicos de los precursores.

Las figuras 23 y 24 muestran las estructuras moleculares de los precursores, glicidil metacrilato (GMA) y metil metacrilato (MMA), respectivamente. Se puede ver el grupo glicidil presente al final de la cadena, siendo este elemento la diferencia en comparación al MMA el cual tiene únicamente un enlace -OCH₃.

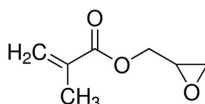


Figura 23. Estructura del glicidil metacrilato [34].

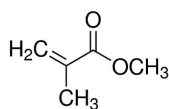


Figura 24. Estructura molecular del metil metacrilato [35].

Por otro lado, la figura 25 muestra los espectros obtenidos al analizar en el módulo de ATR el glicidil metacrilato (GMA) y el metil metacrilato (MMA) (Sigma-Aldrich). Como se puede observar, la señal producida por ambas sustancias es muy similar debido al parecido de ambas estructuras moleculares. Sin embargo, en el número de onda de 3000 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de enlaces C-H, existe diferencia en las señales encontradas, donde el GMA presenta una cresta de mayor amplitud y menor intensidad comparándolo con el que genera el MMA.

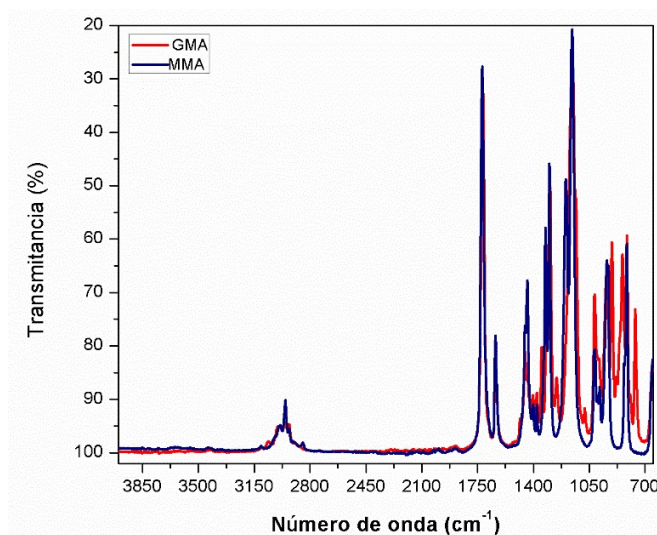


Figura 25. Espectro infrarrojo del glicidil metacrilato (GMA) y metil metacrilato (MMA).

El espectro infrarrojo obtenido del metil metacrilato (MMA) puro, así como el de la polimerización obtenida mediante el método simple de síntesis se muestran en la figura 26. Se puede ver que algunos picos disminuyeron en intensidad, y algunos otros desaparecieron debido a la polimerización del monómero.

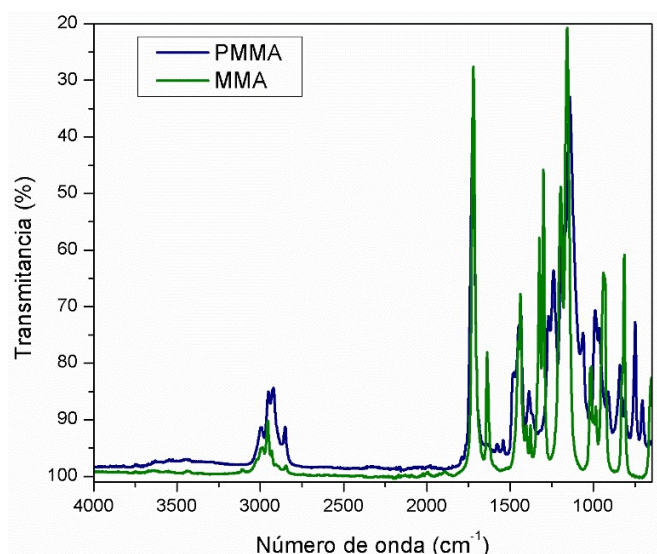


Figura 26. Espectro infrarrojo del metil metacrilato contra el poli (metil metacrilato).

En la figura 27 se observan los enlaces característicos del PMMA los cuales están marcados en las posiciones correspondientes [15]. Se observa claramente la posición del grupo carbonilo en 1719 cm^{-1} el cual se presenta por la polimerización del material. La disminución de la intensidad que se presenta del espectro de PMMA comparado con el de PMMA-ZrO₂ se puede atribuir a la presencia del ZrO₂ del nanocompuesto.

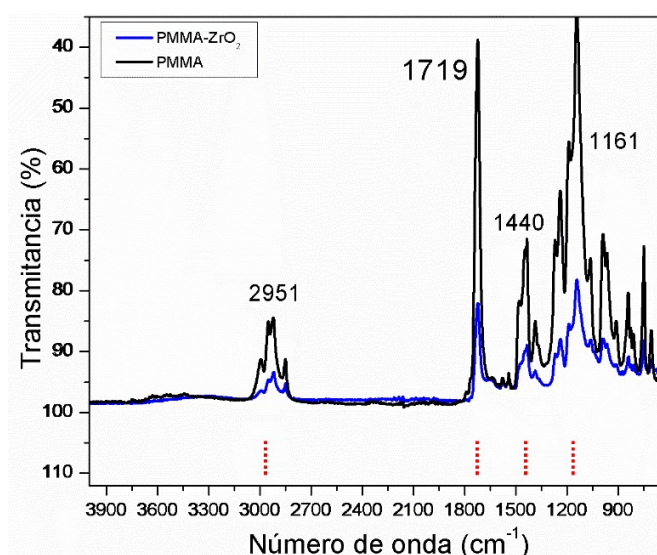


Figura 27. Espectro infrarrojo del PMMA vs. PMMA-ZrO₂ como sólido.

4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)/ Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Mediante microscopía electrónica de barrido se logró observar con detalle la superficie del nanocompósito. En la figura 28 se pueden observar la micrografía a 4500x sobre la superficie del nanocompósito, en donde se ve un poco sobre la topografía obtenida y las partículas presentes en el nanocompósito.

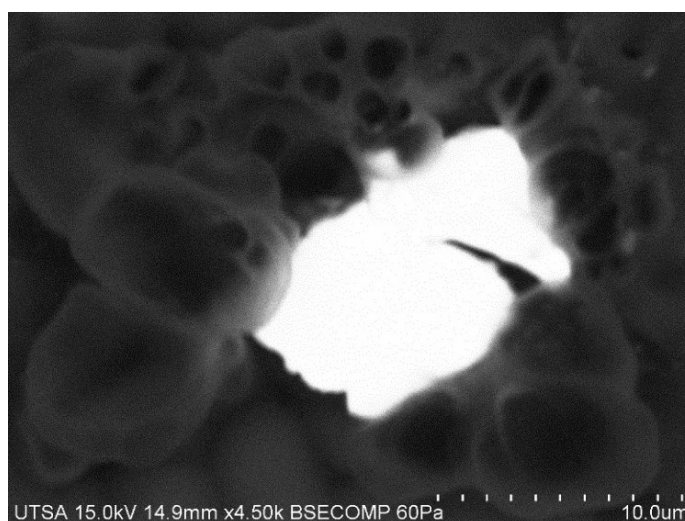


Figura 28. Imagen del nanocompósito.

Gracias al análisis de espectroscopia por energía dispersiva, se encontró que el porcentaje de zirconio presente en el nanocompósito es de aproximadamente 0.34 % (P/P), lo que indica que hubo una mínima pérdida de material de refuerzo en el nanocompósito de PMMA-ZrO₂, dando pie a que el método durante el método fácil de fabricación el material remanente en los equipos utilizados es mínimo en cuanto pérdidas en el vaciado, y por lo tanto se puede considerar a éste método de síntesis como una posible vía para fabricar nanocompositos de PMMA-ZrO₂.

En la figura 29 se puede observar del lado izquierdo la micrografía de la superficie del nanocompósito de PMMA-ZrO₂ a 80x, mientras que del lado derecho se observa el mapeo realizado en la superficie del nanocompósito como sólido, el cual presenta pequeños puntos de color claro correspondientes a la distribución del elemento detectado Zr (zirconio).

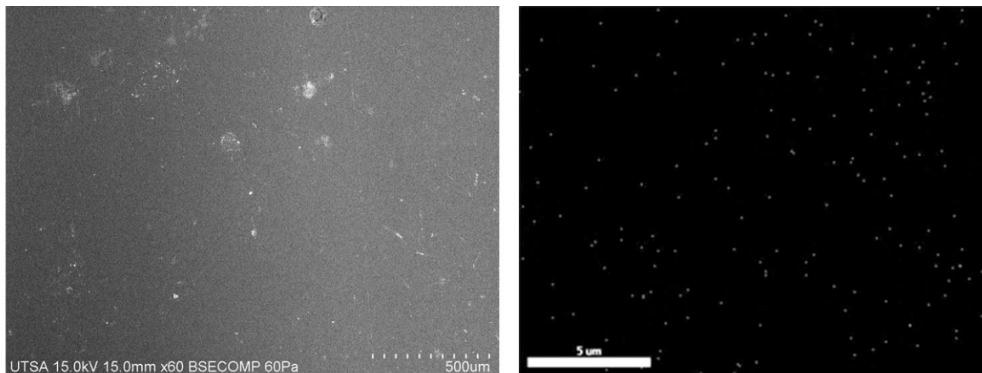


Figura 29. Mapeo del Zr presente en el nanocompósito como sólido.

4.5 Difracción de Rayos-X (DRX)

El resultado obtenido de la difracción de rayos-X en el nanocompósito permitió confirmar la presencia del cerámico en el nanocompósito. Las señales identificadas en el equipo se compararon con el programa XPert High Score el cual encontró coincidencias mayormente con la estructura cristalina correspondiente a zirconia tetragonal. En la tabla 6 podemos observar los picos encontrados y su correspondencia a los planos con el código de referencia 00-042-1164 (Anexo A) para el óxido de Zirconio (ZrO₂).

En la figura 30 se observa el espectro DRX obtenido del análisis del nanocompósito de PMMA-ZrO₂ en el cual se encuentran identificados los picos coincidentes con la estructura del zirconio y los planos correspondientes para cada pico.

Tabla 7. Posiciones e índices cristalográficos del ZrO₂ (Anexo A).

Posición 2θ	h k l
42.2443	1 0 2
49.6384	1 1 2
73.7744	2 2 0
81.3091	3 0 1

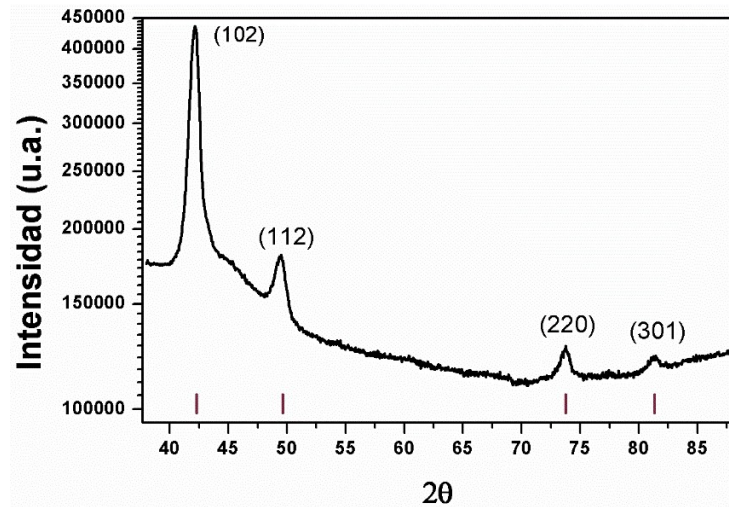


Figura 30. Espectro DRX del nanocompósito de PMMA-ZrO₂.

4.6 Ensayo tribológico

Con el fin de analizar el desempeño tribológico del nanocompósito de PMMA-ZrO₂, se realizaron diferentes ensayos de fricción y desgaste. Primeramente, en orden de evaluar la influencia en las propiedades tribológicas de las nanopartículas de ZrO₂ en la matriz polimérica, se evaluó el desempeño del PMMA sin partículas de refuerzo, así como del nanocompósito de PMMA-ZrO₂ bajo las mismas condiciones. En la figura 31 se puede observar la evolución del coeficiente de fricción del PMMA y el nanocompósito de PMMA-ZrO₂ como sólidos, ambas pruebas realizadas bajo una carga normal de 5 N y utilizando 35 ml de agua destilada como lubricante, el ensayo se realizó hasta llegar a 30000 ciclos. Se obtuvo un coeficiente de fricción promedio de $\overline{\mu_k} = 0.19$ y $\overline{\mu_k} = 0.06$ para PMMA y PMMA-ZrO₂ respectivamente, lo que representa un coeficiente 68% menor para el nanocompósito, comparado con el PMMA. La disminución de este comportamiento se puede atribuir a la presencia de las nanopartículas de óxido de zirconio.

La figura 32 muestra las gráficas del comportamiento a la fricción que presentó el nanocompósito como sólido de PMMA-ZrO₂ a lo largo de la prueba de pin on disk. Se observa que el mayor coeficiente de fricción fue obtenido bajo la carga de 5 N con condiciones en seco la cual tiene un $\overline{\mu_k} = 0.626$; al incrementar la carga a 10 N manteniendo las mismas condiciones de lubricación, se obtuvo una disminución del

10% aproximadamente. La prueba realizada con carga de 5 N lubricada, presentó un comportamiento a la fricción creciente hasta alrededor de los 40000 ciclos donde presentó un comportamiento más cercano a los valores del coeficiente de fricción de las pruebas en seco; esto pudo suceder debido a que cuando un recipiente cilíndrico que contiene un líquido se pone en rotación alrededor de su eje, la superficie del líquido adquiere la forma de un paraboloides gracias a la fuerza centrífuga, y, debido a la velocidad de la prueba utilizada, la lubricación en el centro de la probeta se perdió, ocasionando una lubricación no uniforme.

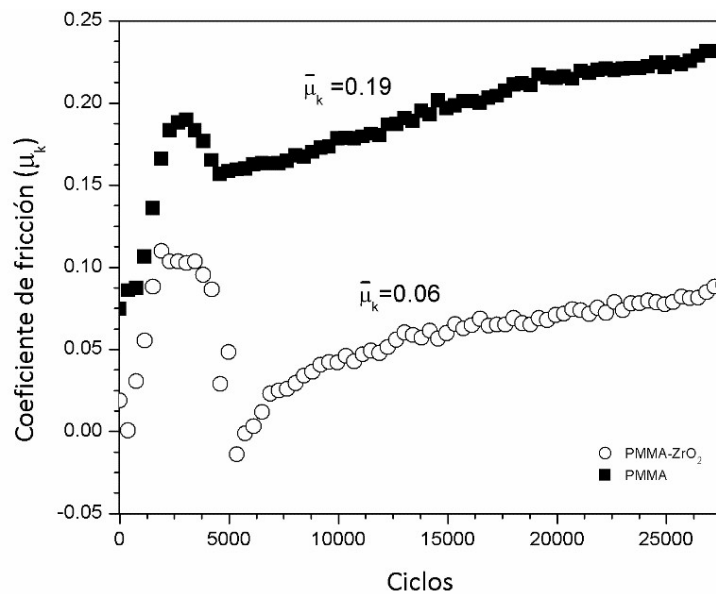


Figura 31. Coeficiente de fricción promedio de probetas de PMMA y PMMA-ZrO₂ en condiciones de lubricación, bajo una carga de 5 N.

Una vez realizados los ensayos de fricción del nanocompuesto de PMMA-ZrO₂, se realizaron 100 mediciones de ancho de huella para cada huella, para así poder obtener un promedio y con ello calcular los valores de volumen perdido y razón de desgaste siguiendo las ecuaciones 3.1 y 3.2 de acuerdo a la norma ASTM G99. Éstos valores se muestran en la tabla 8. En ésta tabla se puede ver que el ancho de huella de la prueba 1 respecto a la 3 es aproximadamente 65% menor, sin embargo, al obtener el volumen perdido podemos observar que éste valor es cerca de 66 veces mayor en la prueba 3. Respecto a la razón de desgaste, se observa

nuevamente que el mayor valor sin lubricación, se obtuvo con la carga de 10 N, presentando un valor poco más de 34 veces el valor de la prueba 1. El mayor ancho de huella, volumen perdido y razón de desgaste, se obtuvieron en condiciones lubricadas donde, se puede considerar que el lubricante absorbido por la probeta permitió que la deformación lograda por la misma fuera tuviera un mayor impacto, respecto al mecanismo de desgaste abrasivo presentado en la prueba con condiciones de lubricación, se considera que puede ser debido a la falta de remoción de las partículas del mismo material, al carecer de un lubricante y tener un abrasivo en la huella, puede ser que las partículas logren un desgaste mayor que en condiciones en seco, y la absorción de agua del nanocompósito permite una mayor deformación.

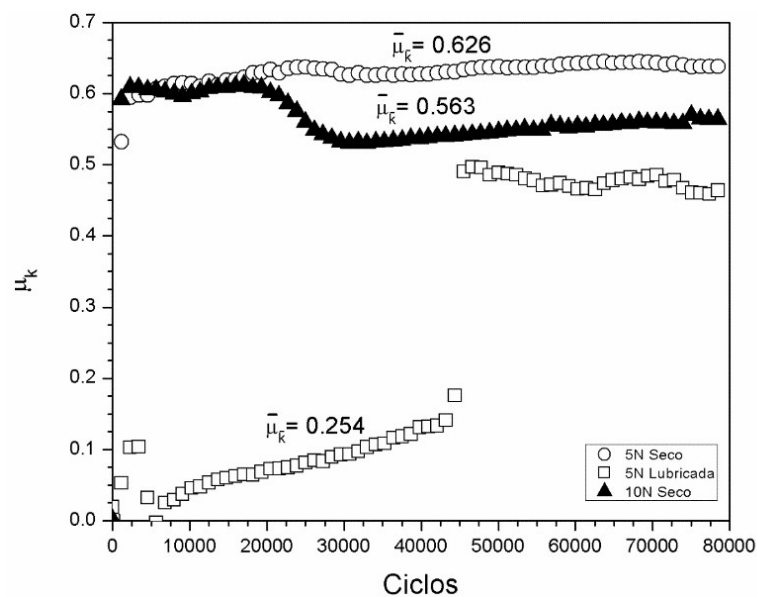


Figura 32. Coeficientes de fricción promedio del nanocompósito de PMMA-ZrO₂ en sus distintos ensayos tribológicos.

En las figuras 33 (a), (b), (c) y (d) se muestran micrográficas de la huella de desgaste del PMMA-ZrO₂ exhibiendo los mecanismos característicos que se obtuvieron en condiciones en seco y lubricada, bajo una carga normal de 5 N. En la figura 33 a) se puede observar la presencia de acumulación del material, éstas marcas corresponden al desgaste adhesivo, también se observan pequeñas grietas dentro de la huella, correspondientes a la fatiga presentada en el nanocompósito; se

muestra en la figura 33 b) los mecanismos presentes en el ensayo bajo condiciones de lubricación, donde se pueden apreciar surcos característicos del desgaste abrasivo, y acumulaciones de material por el desgaste adhesivo, lo cual se puede corroborar con la figura 33 d) donde se aprecia la topografía de la huella; en la figura 33 c) se puede observar la imagen de la huella realizada por la prueba en el nanocompósito de PMMA-ZrO₂ la cual se observa por la topografía de la misma debido a las intensidades de luz en ella, en la huella se aprecian picos sobresalientes correspondientes a las acumulaciones de material; como se aprecia en la figura b).

Tabla 8. Resultados de ensayo tribológico del nanocompósito de PMMA-ZrO₂.

Resultado tribológico	Prueba		
	1 (5 N, Seco)	2 (5 N, Lubricada)	3 (10 N, Seco)
Ancho de huella (mm)	0.331 ± 0.035	0.974 ± 0.072	0.956 ± 0.088
Volumen perdido (mm ³) x10 ⁻⁵	0.00011 ± 0.00004	0.00762 ± 0.00206	0.00721 ± 0.00262
Razón de desgaste (mm ³ /Nm) x10 ⁻⁸	2.102 ± 0.853	152.34 ± 41.26	72.09 ± 26.25
Coefficiente de fricción (μ _k)	0.625 ± 0.042	0.253 ± 0.197	0.562 ± 0.034

La micrografía de la figura 34 se obtuvo en un microscopio electrónico de barrido donde se tiene un mayor detalle de las grietas, esta imagen permite observar de manera general la topografía de la huella de desgaste donde también se puede observar ciertas texturas correspondientes a las acumulaciones, como ya se mencionó, características del desgaste adhesivo.

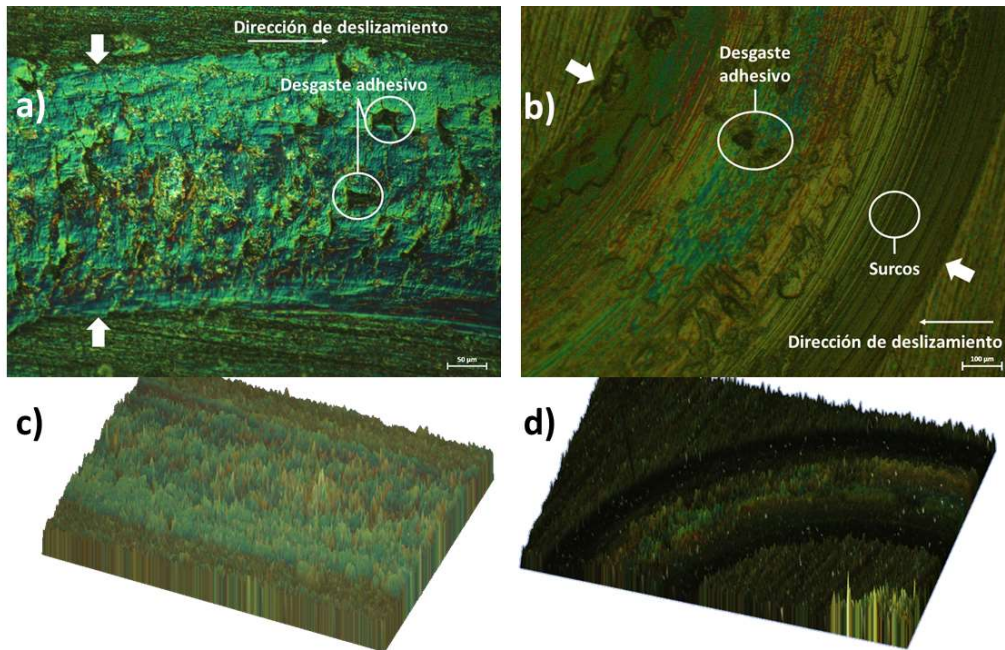


Figura 33. Huellas de desgaste y perfiles a) 5 N seco 100x, b) 5 N lubricada 50x, c) topografía 5 N seco 100x y d) topografía 5 N lubricada 50x.

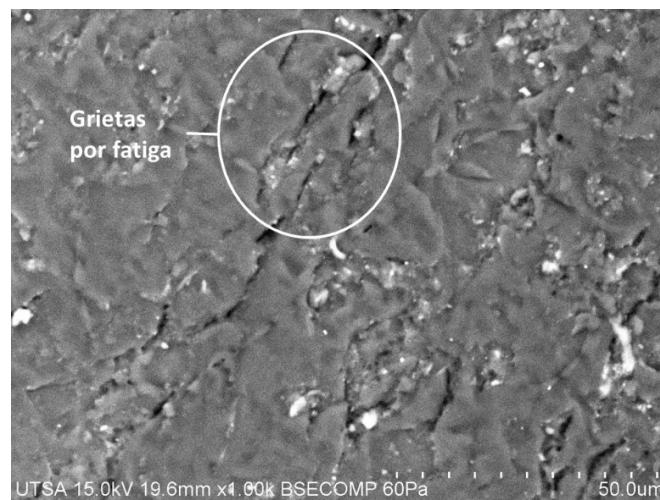


Figura 34. Micrografía 1000x prueba 5 N seco.

4.7 Ensayo de dureza

Los ensayos de microdureza Vickers se realizaron con tres cargas distintas. En la figura 35 se observa la impronta generada por la prueba de dureza en la superficie

del nanocompósito donde se observa una figura piramidal correspondiente al indentador para prueba Vickers.

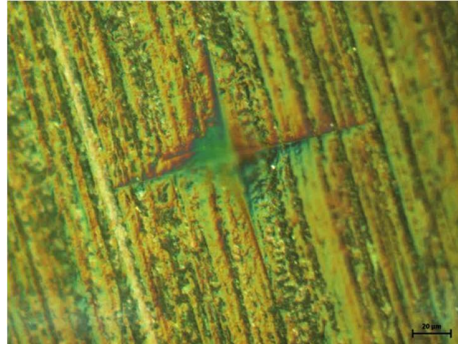


Figura 35. Impronta por carga de 200 gr_f en un periodo de 10 segundos a 500x.

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de dureza, se puede observar que el incremento de la dureza del nanocompósito fue proporcional a la carga aplicada.

Tabla 9. Dureza nanocompósito PMMA-ZrO₂ (MPa).

Carga (gr _f)	Dureza (MPa)
100	137.4 ± 10.1
200	170.16 ± 14.9
500	185.46 ± 8.6

La dureza del nanocompósito de PMMA-ZrO₂ tiene un valor de dureza promedio de 137 MPa a 100 gr_f similar a durezas que se han obtenido en nanocompositos de PMMA con nanopartículas de SiO₂ y CaO (140 MPa) para aplicaciones como cemento óseo de PMMA y compuestos de resinas dentales [36].

4.7.1 Análisis creep

Para el análisis creep se realizaron ensayos de dureza a 200 gr_f, en 4 tiempos distintos: 10, 20, 40 y 80 segundos. A 80 segundos, se observar un incremento en la deformación de la impronta, ver figura 36. En la figura 37 se muestra el comportamiento que tuvo el nanocompósito de PMMA-ZrO₂, se observa la

tendencia del material, la cual, es decreciente, la dureza disminuye conforme se incrementa el tiempo, aumenta la deformación conseguida, de acuerdo a estudios [33] se puede obtener la constante de creep del material al realizar la regresión lineal de los logaritmos del tiempo y dureza aplicados en el material, donde obtuvieron valores aproximados para el UHMWPE de $K=0.09$, en el nanocompósito de PMMA-ZrO₂ se obtuvo una constante de creep $K= 0.0754$; presentando una constante de creep para el material mayor que el reportado, al tener una menor dureza la constante de creep (K) debe ser mayor, debido a la mayor deformación que se puede tener en el material. La constante K para el nanocompósito, se obtuvo al realizar la regresión lineal del logaritmo del promedio de durezas, graficado contra el logaritmo de los tiempos en los que se realizaron las indentaciones, como se muestra en la figura 37.

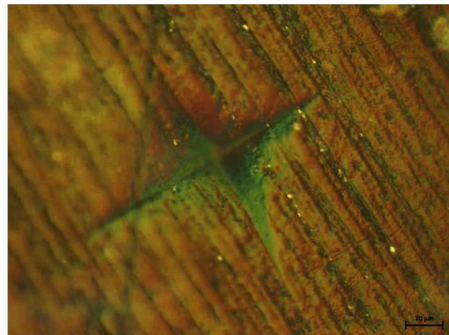


Figura 36. Impronta de indentación a 80 segundos y carga de 200 grf.

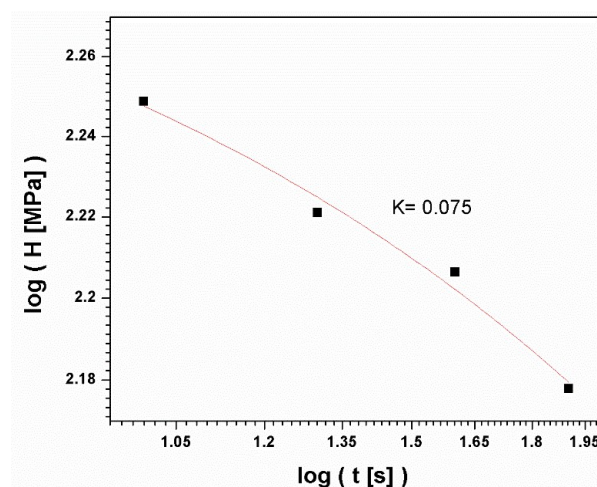


Figura 37. Comportamiento creep del nanocompósito de PMMA-ZrO₂.

CONCLUSIONES

La presente investigación ha permitido proponer un método fácil de fabricación de nanocompositos base PMMA-ZrO₂, en el cual la dispersión de las nanopartículas fue viable gracias a la agitación de alta frecuencia, siendo los tiempos finales de agitación en el sonicador de la mezcla los parámetros más importantes a controlar. Así mismo, se caracterizó química y mecánicamente el nanocompósito, de los cual se puede concluir lo siguiente:

- Se realizó la caracterización química del nanocompósito PMMA-ZrO₂ y del PMMA como sólidos mediante FTIR, donde el nanocompósito presentó una disminución en la intensidad en la transmitancia lo cual se puede atribuir a la presencia de las nanopartículas de óxido de zirconio; el análisis de difracción de rayos-x demostró la presencia de las nanopartículas del cerámico, y mediante espectroscopia de energía dispersiva se cuantificó el porcentaje de óxido en el nanocompósito, obteniendo pérdidas de las nanopartículas menores al 30%.
- Respecto a las propiedades mecánicas, el nanocompósito de PMMA-ZrO₂ presentó el mayor coeficiente de fricción con la carga de 5 N sin lubricación, por su parte el mayor volumen perdido y razón de desgaste se obtuvieron para las condiciones lubricadas. Los mecanismos de desgaste presentes en las pruebas sin lubricación predominan el desgaste adhesivo y tiene presencia de grietas por fatiga, mientras que, en condiciones de lubricación hubo presencia de desgaste adhesivo y abrasivo. Se obtuvo una buena dureza del nanocompósito de PMMA-ZrO₂, similar a valores de nanocompositos de PMMA reforzados con partículas cerámicas propuestos como biomateriales en diversas aplicaciones. La K del nanocompósito es de 0.0754, lo cual nos indica que tendrá una menor deformación a materiales utilizados actualmente como biomateriales.

Finalmente, este proyecto tuvo resultados favorables en relación a la síntesis de nanocompositos de PMMA-ZrO₂ mediante un método fácil, y presentó un buen comportamiento mecánico.

Recomendaciones para futuras investigaciones

Los resultados de éste estudio sugieren que sería conveniente el estudio de diversas composiciones de materiales cerámicos y posibles combinaciones de concentración del material de refuerzo en el polímero (PMMA), para así poder observar la influencia de las mismas en las propiedades tribomecánicas, también es necesario complementar el estudio con pruebas de biocompatibilidad para evaluar la reacción con el cuerpo humano.

REFERENCIAS

- [1] Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen and Jack E. Lemons. *Biomaterials Science An Introduction to Materials Medicine*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [2] C.H. Navarro, K.J. Moreno, A. Chavéz-Valdez, J.S. García-Miranda, R. Lesso and A. Arizmendi-Morquecho, *Friction and wear properties of poly(methyl methacrylate)-hydroxyapatite hybrid coating on UHMWPE substrates*, *Wear*, (2012) 76-80.
- [3] W. Brostow, M. Dutta, J. Ricardo de Souza, P. Rusek, A. Marcos de Medeiros, E. N. Ito, *Nanocomposites of poly (methyl methacrylate) (PMMA) and montmorillonite (MMT) Brazilian clay: A tribological study*, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 9, (2010) 570-575.
- [4] KJ Moreno, JS García-Miranda, C Hernandez-Navarro, F Ruiz-Guillen, LD Aguilera-Camacho, R Lesso and A Arizmendi Morquecho, *Preparation and performance evaluation of PMMA/HA nanocomposite as bulk material*, *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, (11) (2015) 1345-1353.
- [5] M.A. Reyes-Acosta, A.M. Torres-Huerta, M.A. Dominguez-Crespo, A.I. Flores-Vela, H.J. Dorantes-Rosales and E. Ramírez-Meneses, *Influence of ZrO₂ nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO₂ hybrid coatings*, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 63, (2015) S150-S158.
- [6] Fan Fangqiang, Xia Zhengbin, Li Quinying, Li Zhong and Chen Huanqin, *ZrO₂/PMMA Nanocomposites: Preparation and Its Dispersion in Polymer Matrix*, *Materials and Product Engineering*, Vol. 21, (2) (2013) 113-120.
- [7] A. Akinici, S. Sen and U. Sen, *Friction and wear behavior of zirconium oxide reinforced PMMA composites*, *Composites: Part B*, Vol. 56, (2014) 42-47.

- [8] Yiqing Hu, Shuxue Zhou and Limin Wu, *Surface mechanical properties of transparent poly (methyl methacrylate zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization*, Polymer ,Vol. 50, (200) 3609-3616.
- [9] Yiqing Hu, Guangxin Gu, Shuxue Zhou and Limin Wu, *Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO₂ nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as coupling agent*, Polymer, Vol. 52, (2011) 122-129.
- [10] Takeshi Otsuka and Yoshiki Chujo, *Poly (methyl methacrylate) (PMMA)-based hybrid materials with reactive zirconium oxide nanocrystals*, Polymer Journal, Vol. 42, (2010) 58-65.
- [11] D.F. Williams, *Definitions in Biomaterials*, Journal of Biomechanics, Vol. 22, Issue 1, (1987) 1-79.
- [12] Michael J. Yaszemskim, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vaslf Hasirci, David E. Altobelli, Donald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, USA 2004.
- [13] Francisco López-Carrasquero, *Fundamentos de Polímeros*, Research Gate, 2004. DOI: 10.13140/RG.2.1.2573.0000
- [14] Chris E. Scott, *Poly(methyl methacrylate)*, www.polymerprocessing.com/polymers/PMMA.html, consultada el 26 de Septiembre del 2016.
- [15] S. Ramesh, Koay Hang Leen, K. Kumutha, A.K. Arof, *FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes*, Spectrochimica Part A, Vol. 66, (2007) 1237-1242.

- [16] William F. Smith, Javad Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería en materiales*, Mc Graw Hill, México 2006.
- [17] James F. Shackelford, Robert H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, Springer 2008.
- [18] Sai-Kit Chan, Yue Fang, Marcos Grimsditch, Zhuang Li, Michael V. Nevitt, William M. Robertson, Elias S. Zouboulis, *Temperature Dependence of the Elastic Moduli of Monoclinic Zirconia*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, Issue 7 (1991) 1742-1744.
- [19] P. Bouvier, E. Djurado and G. Lucazeau, *High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia*, Physical Review B, Vol. 62, Number 13, (2000) 8732-8737.
- [20] H.G. Phakatkar, R. R. Ghorpade, *Tribology*, Nirali Prakashan, Nagar, 2009.
- [21] Pradeep L. Menezes, Sudeep P. Ingole, Michael Nosonvsky, Satish V. Kailas, Michael R. Lovell, *Tribology for scientists and Engineers*, Springer, USA 2013.
- [22] Grotte, Antonsson, *Springer Handbook of Mechanical Engineering*, Springer, USA.
- [23] Steven R. Schmig, *Manufactura, ingeniería y tecnología*, Prentice Hall, USA 2001.
- [24] Consultada el día 28 de septiembre del 2016.
https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/TMT/Webinars/Tribology_101_Webinar-1_Intro_and_Basics_29-Jan-2013.pdf

- [25] Bharat Bhushan, *Modern Tribology Handbook*, 2000.
- [26] ASTM Standard G99, 2000, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.
- [27] F. J. Baltá Calleja, S. Fakirov, *Microhardness of polymers*, Cambridge University Press, 2007.
- [28] Curso Perkin-Elmer actualización de técnicas de Espectroscopia infrarroja y Raman, Instituto Tecnológico de Celaya 2016.
- [29] David B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer 2009.
- [30] John Wiley, *Energy Dispersive Spectroscopy*, Essential Knowledge Briefings 2015.
- [31] Luis Reinaudi, Raúl E. Carbonio, *Determinación de Estructuras Cristalinas a Partir de Datos de Difracción de Polvos y Métodos de Optimización Global*, Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C., México 2005.
- [32] Aguirre G. J. J., *Síntesis de nanocompositos de tipo PMMA-BCP y su evaluación como recubrimientos sobre acero inoxidable*, Tesis Maestría, Instituto Tecnológico de Celaya.
- [33] Miroslav Slouf, Tatana Vackova, Martina Nevoralova, David Pokorny, *Micromechanical properties of one-step and sequentially crosslinked UHMWPE for total joint replacements*, Polymer Testing, Vol. 41, (2015) 191-197
- [34] Imagen de la estructura molecular del glicidil metacrilato consultada el 13/10/2016

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/glycidylmethacrylate1421510691211?lang=es®ion=MX>.

[35] Imagen de la estructura molecular del metil metacrilato consultada el 13/10/2016

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/methylmethacrylate100128062611?lang=es®ion=MX>

[36] Kyu-Hyeon Lee, Sang-Hoon Rhee, *The mechanical properties and bioactivity of poly (methyl methacrylate)/SiO₂-CaO nanocomposite*, Biomaterials, Vol. 30, (2009) 3444-3449

ANEXOS

A) HOJA DE DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LA TARJETA DE REFERENCIA 00-042-1140 DEL ZRO₂

Date: 5/3/2016 Time: 12:24:09 PM File: HighScore Plus - pmmazro2_c User: User

Name and formula

Reference code: 00-042-1164
 Compound name: Zirconium Oxide
 PDF index name: Zirconium Oxide
 Empirical formula: O₂Zr
 Chemical formula: ZrO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: P42/nmc
 Space group number: 137
 a (Å): 3.6400
 b (Å): 3.6900
 c (Å): 5.2700
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Volume of cell (10⁶ pm³): 69.83
 Z: 2.00
 RR: -

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Forensic
 Inorganic
 Superconducting Material
 Quality: Star (S)

Comments

Creation Date: 9/1/1992
 Additional Patterns: To replace 00-024-1164. See PDF 01-073-1441
 General Comments: D-values calculated using cell parameters reported in reference
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 1523 K
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Teufer, G., *Acta Crystallogr.*, 15, 1187, (1962)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta(deg)	I (%)
1	1	0	1	2.99500	29.807	100.0
2	0	0	2	2.63500	33.995	39.0
3	1	1	0	2.67400	34.827	34.0

Date: 5/3/2016 Time: 12:24:09 PM File: HighScore Plus - pmmazro2_c User: User

4	1	0	2	2.13400	42.319	2.0
5	1	1	2	1.84100	49.469	34.0
6	2	0	0	1.82000	50.079	39.0
7	1	0	3	1.58200	58.276	12.0
8	2	1	1	1.55530	59.376	13.0
9	2	0	2	1.49750	61.913	7.0
10	2	1	2	1.38500	67.383	1.0
11	0	0	4	1.31750	71.559	6.0
12	2	2	0	1.28700	73.528	8.0
13	1	0	4	1.23880	76.897	1.0
14	2	1	3	1.19400	80.353	3.0
15	3	0	1	1.18240	81.305	3.0
16	1	1	4	1.17250	82.113	3.0
17	2	2	2	1.15640	83.536	2.0
18	3	1	0	1.15110	84.008	2.0
19	2	0	4	1.06720	92.406	2.0
20	3	1	2	1.05480	93.820	3.0
21	1	0	5	1.01240	99.081	2.0
22	3	0	3	0.99830	100.998	2.0
23	3	2	1	0.99150	101.956	2.0
24	2	2	4	0.92060	113.594	2.0
25	4	0	0	0.91000	115.662	3.0
26	2	1	5	0.85470	121.078	1.0
27	0	0	6	0.87850	122.573	1.0
28	3	2	3	0.87530	123.294	1.0
29	4	1	1	0.87070	124.427	1.0
30	3	1	4	0.86680	125.413	1.0
31	4	0	2	0.86020	127.142	1.0
32	3	3	0	0.85800	127.737	1.0
33	1	1	6	0.83130	135.620	1.0
34	3	3	2	0.81580	141.547	3.0
35	4	2	0	0.81390	142.522	3.0
36	3	0	5	0.79570	150.968	2.0
37	2	0	6	0.79100	153.726	3.0
38	4	1	3	0.78880	155.132	3.0
39	4	2	2	0.77770	164.178	3.0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	ref	Wyck.
1	O1	O	0.25000	0.25000	0.05000	0.5000	1.0000	4d
2	Zr1	Zr	0.75000	0.25000	0.25000	0.5000	1.0000	2b

Stick Pattern

B) POSTER “SYNTHESIS BY A FACILE METHOD OF A NANOCOMPOSITE BASED PMMA/ZRO₂ BULK”



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Synthesis by a facile method of a nanocomposite based PMMA/ZrO₂ bulk

Alejandra Rivas Franco^a ale.rivfra@gmail.com, Karla Judith Moreno Bello^a, J. Santos García Miranda^a, Luis Daniel Aguilera Camacho^a, Arturo Ponce Pedraza^b

^a Instituto Tecnológico de Celaya, Dept. Mechanical Engineering, Celaya Gto.
^b University of Texas at San Antonio, Dept. Physics and Astronomy, San Antonio Tx.

INTRODUCTION

Polymers have a wide range of properties such as mechanical, electrical, chemical and their biocompatible nature when combined with other materials are known as composites. Recent studies have focused more on composites rather than using individual materials in biomedical implants and devices¹. PMMA (Poly (methyl methacrylate)) has been used as cranioplasty and rhinoplasty, intraocular lens, as bone cement in total joint replacements and porous PMMA space maintainers (patience with craniofacial tissues and bones)². In recent studies it has been develop different composites based on PMMA reinforced with ZrO₂ (Zirconium oxide) for denture³, the properties have been improved with the reinforcement, the mean of this work is to synthetize a composite based on PMMA reinforced with ZrO₂ by a facile method and verify the presence or loss of the zirconium oxide during the synthesis. The nanocomposite bulk FTIR analysis was done in an FTIR (Fourier Transform Infrared) Spectrum 1100, the EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analysis was performed in the SEM (Scanning Electron Microscopy) Hitachi 1510 with an EDAX detector and the XRD was developed in a PANalytical Empyrean.

EXPERIMENTAL

Synthesis of bulk PMMA/ZrO₂

Preparation PMMA

MMA wash
 Precursors:
 MMA (Methyl methacrylate)
 NaOH (Sodium Hidroxide)

Filtered solution and addition of PBO (Benzoyl Peroxide)
 FTIR analysis

Add ZrO₂ to the solution

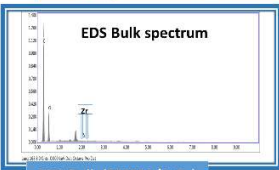


Bulk fabrication

Analysis
 XRD
 EDS



PMMA peaks identification ³	
Stretching	Wavelength range (Å)
C-H	2927-1986
C=O	1700-1744
CH ₃	1439
-OCH ₃	1195

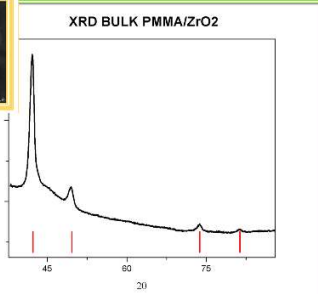
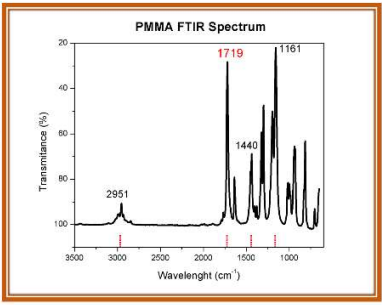


EDS Bulk (PMMA/ZrO ₂)	
Element	Weight %
C	66.91
O	32.76
Zr	0.34



XRD Bulk (PMMA/ZrO ₂)	
Peak	Matched
42.2543	00-042-1164
49.6384	00-042-1164
73.7744	00-042-1164
81.3091	00-042-1164

RESULTS



CONCLUSIONS

The bulk of 20mm of diameter and 5mm of height, opaque and whitish was obtained. The FTIR spectrum evidence the polymerization characteristic peak of PMMA with the value of 1719 where is the carbonyl group. The analysis in the SEM give us the morphology in the bulk and the EDS analysis demonstrate the presence of the zirconium oxide with minimum loss of the material. The XRD exhibit the tetragonal phase of the zirconium oxide present in the nanocomposite.

Reference: ¹Teo, A.J.T., Mishra, A., Park, I., Kim, Y., Park, W.T., Yoon, Y.I., 2016, Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices. ACS Biomaterials Science Engineering 2(4) 454-472. DOI:10.1021/acsbomaterials.5b0042f
²Yu, W., Wang, X., Tang, Q., Guo, M., Zhao, J., 2014, Reinforcement of denture base PMMA with ZrO₂ nanorods. Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials
³Ramesh, S., Leen, K.H., Kumutha, K., Araf, A.K., 2007, FTIR Studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. Spectrochimica ACTA PART A 66 1237-1242

C) ARTÍCULO EASY PREPARATION OF PMMA/ZRO₂ NANOCOMPOSITE

ARTÍCULO No. IM-41
ARTÍCULO

8^o CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERÍA
ELECTROMECÁNICA Y DE SISTEMAS (CIES 2016)

Easy preparation of PMMA/ZrO₂ nanocomposite (Fácil preparación de un nanocompósito de PMMA/ZrO₂)

A. Rivas-Franco, L.D. Aguilera-Camacho, J.S. García-Miranda, J.K. Moreno*

Resumen—El estudio de la síntesis de materiales compuestos a base PMMA (Polí (metil metacrilato)) ha incrementado durante los últimos años debido a sus diversas aplicaciones que van desde la optoelectrónica hasta las biomédicas; particularmente en esta última el PMMA se ha combinado con un gran número de compuestos cerámicos con el fin de incrementar tanto sus propiedades de biocompatibilidad como mecánicas, sin embargo la combinación con nanopartículas de óxido de zirconio (ZrO₂) no ha sido nada trivial debido a la naturaleza compleja de dispersión del ZrO₂ en el PMMA. El presente trabajo se enfoca en un método de síntesis simple donde se dispersó la zirconia partiendo del precursor MMA (Metil metacrilato). El nanocompósito se obtuvo mediante la polimerización de la solución PMMA/ZrO₂ en un molde de vidrio del cual obtuvimos discos con dimensiones de 20mm de diámetro y 5mm de espesor. Se realizó un análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para observar la obtención del polímero de PMMA y del nanocompósito PMMA/ZrO₂. Se determinó la densidad del nanocompósito obtenido y se comparó con uno sin contenido de PMMA. Para finalizar se realizó un ensayo de microdureza Vickers en el sólido con un periodo de aplicación de carga de 15 segundos a una carga de 100kg, como estudio preliminar para futuros ensayos tribológicos mediante el método de Pin-on disk de acuerdo a la norma ASTM G-99.

Palabras Clave— Nanocompósito, PMMA, óxido de zirconio, síntesis.

Abstract—The study of the synthesis of composite materials as the ones based on PMMA (Poly (methyl methacrylate)) have been incrementing for the last decades, due to wide applications ranging from optoelectronic to biomedical; particularly, in this last, PMMA has been combined with a large number of ceramic composites in order to increase both its biocompatibility properties as mechanical, however the combination with nanoparticles zirconium oxide (ZrO₂) has not been trivial due to complex nature of ZrO₂ dispersion of PMMA. This work has the

aim to propose a new route to synthesis PMMA beginning from a precursor MMA where it was realized a FTIR (Fourier Transform Infrared) to be able to see the polymerization of the precursor and continue with the dispersion in the polymer matrix. The nanocomposite was made in a glass mold and we obtained discs of 20mm of diameter and a thickness of 20mm. The nanocomposite was reinforced with nanoparticles of ZrO₂ with a size average of 50nm. Density measurements were carried out in order to evidence the ZrO₂ incorporation. Finally, it was done a Vickers Microhardness test to the bulk for periods of 15 seconds and with a load of 100kg; as a preliminary study for future Tribological analysis by the method pin-on disk by the standard ASTM-G99.

Keywords— Nanocomposite, PMMA, Zirconium oxide, synthesis.

I INTRODUCTION

The mechanical properties in the composite materials are improved as known with the reinforcement materials; PMMA has been studied and has exhibited excellent properties such as hardness and high elastic modulus. [1-2]. PMMA as a thermoplastic material an easy way to produce it is by melting process due to the properties of the process. [3] The injection process is one of the most used methods for the fabrication of these composite materials. To fabricate a composite based of PMMA with zirconia nanoparticles has shown difficulties [4] different works have done the synthesis of the composite with the Sol-Gel method in which they have reported different improvements as the tribological properties [5]. The reinforcement of PMMA with hydroxyapatite has also shown an improvement in the tribological properties, due to the biocompatibility of the materials, it has been considered to replace biomaterials that are used commonly in the biomedical field [6]. UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) can be used as a hip prosthesis. The proposal of studying a composite based PMMA reinforced with zirconium oxide is to understand more [7-8] and find new methods of synthesis to be reproducible and cheap. The synthesis of the composite has not been completely studied and understood so it is important to contribute to the information of the composite materials. The mean of this study is to probe the

¹Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, Apartado Postal 57, 38000-Celaya, Guanajuato, México.

*For correspondence: Tel: +52 461 6117575; fax: +52 461 6117678; e-mail: karla.moreno@itcelaya.edu.mx

d) CONSTANCIAS Y RECONOCIMIENTOS

D.1) Capacitación durómetro universal



d.2) Curso manejo de desechos



d.3) Curso de seguridad en laboratorios



d.4) Curso seguridad de rayos-x



d.5) Curso de normas de conducta



d.6) Constancia capacitaciones en equipos del Centro de Nanotecnológica y Materiales Avanzados en la Universidad de Texas en San Antonio



d.7) Reconocimiento por participación en Semana Nacional de Ciencia y Tecnología



d.8) Diploma participación en Congreso Internacional de Ingeniería Electromecánica y de Sistemas

