

Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Química Orgánica



Uso de polímeros reciclados y convencionales como modificadores de las propiedades reológicas de grasas lubricantes

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

José Enrique Martín Alfonso

Fecha de lectura: 22 de junio de 2010

Bajo la dirección de las doctoras:

**Concepción Valencia Barragán
María del Carmen Sánchez Carrillo**

Huelva, 2011

ISBN: 978-84-92944-34-7

D.L.: H 60 - 2011

UNIVERSIDAD DE HUELVA

**Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química
Orgánica**



**Universidad
de Huelva**

**USO DE POLÍMEROS RECICLADOS Y CONVENCIONALES
COMO MODIFICADORES DE LAS PROPIEDADES
REOLÓGICAS DE GRASAS LUBRICANTES**

Tesis Doctoral

Presentada por:

José Enrique Martín Alfonso

Dirigida por:

Dra. Concepción Valencia Barragán

Dra. María del Carmen Sánchez Carrillo

Huelva, Abril 2010

**USO DE POLÍMEROS RECICLADOS Y CONVENCIONALES
COMO MODIFICADORES DE LAS PROPIEDADES
REOLÓGICAS DE GRASAS LUBRICANTES**

Memoria presentada por D. José Enrique Martín Alfonso para aspirar al
Grado de Doctor por la Universidad de Huelva.

Huelva, Abril 2010

Fdo: José Enrique Martín Alfonso



Universidad DE HUELVA

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica

Dña. CONCEPCIÓN VALENCIA BARRAGÁN, y Dña. MARÍA DEL CARMEN SÁNCHEZ, Profesoras Titulares del Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Huelva,

HACEN CONSTAR: Que D. José Enrique Martín Alfonso, Ingeniero Químico, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva, el trabajo que con el título “Uso de polímeros reciclados y convencionales como modificadores de las propiedades reológicas de grasas lubricantes.” constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Huelva, reuniendo, a nuestro juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a todos los efectos oportunos, firmamos el presente certificado a Abril de 2010.

Fdo: Concepción Valencia Barragán

Fdo: María del Carmen Sánchez Carrillo

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al profesor Dr. José María Franco Gómez, una referencia para mi, por darme la oportunidad de comenzar a trabajar en el campo de la investigación y con ello, poder realizar este trabajo.

A mis directoras agradecimientos a Dra. Concepción Valencia Barragán y Dra. María del Carmen Sánchez Carrillo.

Al grupo de Ingeniería de fluidos complejos a los que son y a los que ya no están gracias por todo.

ÍNDICE

I INTRODUCCIÓN	1
I.1 RESUMEN	3
I.2 JUSTIFICACIÓN	4
I.3 OBJETIVOS Y APORTACIONES PROPIAS.....	5
I.4 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA.....	6
II CONCEPTOS Y GENERALIDADES	9
II.1 GENERALIDADES SOBRE GRASAS LUBRICANTES	11
II.1.1 Introducción	11
II.1.2 Concepto de grasa lubricante	18
II.1.3 Composición de las grasas lubricantes	19
II.1.4 Tipos de grasas lubricantes	30
II.1.5 Propiedades mecánicas y físico-químicas.....	35
II.1.6 Funciones de las grasas lubricantes	38
II.1.7 Procesos de fabricación de grasas lubricantes	40
II.1.8 Microestructura de grasas lubricantes.....	46
II.1.9 Modificación de grasas lubricantes.....	48
II.2 GENERALIDADES SOBRE MATERIALES POLÍMERICOS	50
II.2.1 Introducción	50
II.2.2 Poliolefinas	53
II.2.3 Consumo, gestión y reciclado de plásticos	56
II.3 CONCEPTOS BÁSICOS DE REOLOGÍA	58
II.3.1 Introducción	58
II.3.2 Caracterización reológica de un material.....	64
II.3.3 Comportamientos de flujo viscoso.....	67
II.3.4 Comportamiento viscoelástico	74
II.3.5 Reología de grasas lubricantes	84
II.3.6 Reología de polímeros	87
II.4 BIBLIOGRAFÍA	90
III MATERIALES Y MÉTODOS	99
III.1 MATERIAS PRIMAS.....	101
III.1.1 Aceites lubricantes.....	101
III.1.2 Agentes espesantes	102
III.1.3 Aditivos	102
III.2 PROCESADO DE LAS GRASAS LUBRICANTES	107
III.2.1 Procesado de grasas lubricantes de litio modificadas.....	107
III.2.2 Procesado de grasas lubricantes poliméricas.....	109
III.3 TÉCNICAS, EQUIPAMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS	109

III.3.1 Caracterización reológica	109
III.3.2 Caracterización microscópica	113
III.3.3 Ensayos tecnológicos.....	116
III.3.4 Caracterización térmica	117
III.4 BIBLIOGRAFÍA	120

IV OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADICIÓN DEL POLÍMERO EN EL PROCESADO DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS SEGÚN SU COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y MICROESTRUCTURA 121

IV.1 INTRODUCCIÓN	123
IV.2 EXPERIMENTAL	124
IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	127
IV.3.1 Caracterización de aditivos	127
IV.3.2 Caracterización de grasas lubricantes modificadas	130
IV.4 CONCLUSIONES	153
IV.5 BIBLIOGRAFÍA.....	154

V MODIFICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES CON POLÍMEROS RECICLADOS 159

V.1 INTRODUCCIÓN.....	161
V.2 EXPERIMENTAL	162
V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	162
V.3.1 Caracterización de aditivos.....	162
V.3.2 Caracterización de grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.....	174
V.4 CONCLUSIONES.....	193
V.5 BIBLIOGRAFÍA.....	194

VI MODIFICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES CON POLÍMEROS CONVENCIONALES 201

VI.1 INTRODUCCIÓN	203
VI.2 EXPERIMENTAL	203
VI.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	204
VI.3.1 Caracterización de aditivos	204
VI.3.2 Caracterización de grasas lubricantes modificadas con polímeros convencionales	214
VI.4 CONCLUSIONES	235
VI.5 BIBLIOGRAFÍA.....	236

VII. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y LA MICROESTRUCTURA DE GRASAS LUBRICANTES 239

VII.1 INTRODUCCIÓN	241
VII.2 EXPERIMENTAL.....	242
VII.2.1 Materiales utilizados	242
VII.2.1 Sistemas estudiados	242
VII.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	247
VII.3.1 Comportamiento viscoelástico lineal	247
VII.3.2 Comportamiento de flujo viscoso	257
VII.3.3 Microestructura de grasas lubricantes	264
VII.3.4 Calorimetría diferencial de barrido	267
VII.3.5 Estabilidad mecánica de grasas lubricantes	269
VII.3.5 Evolución de la microestructura con el tiempo	275
VII.4 CONCLUSIONES	280
VII.5 BIBLIOGRAFÍA	281

VIII COMPORTAMIENTO TERMOREOLÓGICO DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS CON POLÍMEROS RECICLADOS 285

VIII.1 INTRODUCCIÓN.....	287
VIII.2 EXPERIMENTAL	288
VIII.2.1 Sistemas estudiados	288
VIII.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	288
VIII.3.1 Comportamiento viscoelástico lineal.....	288
VIII.3.2 Reversibilidad termomecánica.....	307
VIII.3.3 Comportamiento de flujo viscoso.....	318
VIII.4 CONCLUSIONES.....	325
VIII.5 BIBLIOGRAFÍA.....	326

IX OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE GRASAS CON ESPESANTES POLIMÉRICOS ATENDIENDO A SUS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS 329

IX.1 INTRODUCCIÓN	331
IX.2 EXPERIMENTAL	332
IX.3.1 Variables de procesado estudiadas	333
IX.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	333
IX.3.1 Comportamiento viscoelástico lineal	333
IX.3.2 Comportamiento de flujo viscoso.....	346
IX.3.3 Microestructura de grasas lubricantes	348
IX.3.4 Estabilidad mecánica de grasas lubricantes.....	349
IX.4 CONCLUSIONES	352
IX.5 BIBLIOGRAFÍA.....	353

X CONCLUSIONES GENERALES 355

X.1 CONCLUSIONES.....	357

X.2 FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	360
XI ANEXOS.....	361
XI.1 TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN DESARROLLADOS	363
XI.2 NOMENCLATURA	409
XI.3 LISTA DE FIGURAS.....	413
XI.4 LISTA DE TABLAS.....	427

I. INTRODUCCIÓN

I.1 RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que ha venido desarrollando el grupo de Ingeniería de Fluidos Complejos del departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva, sobre el procesado, la formulación y la caracterización reológica de grasas lubricantes. En concreto, este trabajo se enmarca dentro del campo de la formulación y caracterización reológica de grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados y convencionales.

Este trabajo de investigación se ha centrado en el estudio de la viabilidad técnica de la utilización de polímeros termoplásticos reciclados y convencionales, como aditivos o como agentes espesantes en el diseño de grasas lubricantes, para aplicaciones en el sector de la lubricación. En la primera parte del trabajo se ha estudiado el método de adición del polímero durante la fabricación de las grasas lubricantes, así como la posibilidad de utilizar tanto polímeros convencionales como polímeros reciclados, procedentes de residuos industriales, como modificadores de las propiedades reológicas de grasas lubricantes de litio. Los polímeros utilizados fueron: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) y poliestireno (PS). En la segunda parte, se ha estudiado el efecto de la composición sobre las propiedades reológicas de grasas lubricantes de litio modificadas con LDPE convencional y reciclado, el comportamiento termoreológico de grasas modificadas con polímeros reciclados. Y por último, en la tercera parte se ha estudiado las principales variables que afectan al procesado de grasas lubricantes utilizando como espesante polímeros reciclados y convencionales. En este trabajo de investigación se

han analizado las propiedades reológicas, las propiedades mecánicas y la microestructura de grasas lubricantes de litio modificadas con materiales poliméricos y de grasas preparadas con espesantes poliméricos, con el fin de conocer las posibilidades de su aplicación.

Palabras Claves: Reología; Grasas lubricantes; Polímeros; Reciclado

I.2 JUSTIFICACIÓN

Los lubricantes son sustancias aplicadas a las superficies de rodadura, deslizamiento o contacto de las máquinas para reducir el rozamiento de las partes móviles, permitiendo un buen funcionamiento mecánico al evitar la abrasión o agarrotamiento de las piezas metálicas, como consecuencia de la dilatación causada por el calor. Para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas de los lubricantes se incorporan aditivos a su composición. Tradicionalmente, se han empleado distintos tipos de materiales: grafito, bisulfuro de molibdeno, aditivos metálicos o polímeros. Dentro de este último grupo cabe destacar la utilización de polímeros termoplásticos (polietilenos, polipropilenos, copolímeros de etileno acetato de vinilo), además de elastómeros (poliisobutileno, copolímeros de estireno-butadieno).

La utilización de polímeros reciclados como aditivos en grasas lubricantes tiene su justificación, en parte, en la gran cantidad de desechos de este tipo de materiales que se genera en diferentes ámbitos (doméstico, industrial, agrícola, etc), siendo el grupo de las poliolefinas el más numeroso. La salida al mercado de estos productos reciclados es difícil, ya que no pueden usarse en algunas aplicaciones, su precio normalmente es superior al del plástico convencional y sus propiedades mecánicas son diferentes, debido a los procesos de degradación termomecánicos sufridos en las etapas de reciclado. Por otra parte, su eliminación a través de

procesos térmicos ocasiona, en general, graves problemas. La incineración emite a la atmósfera gran cantidad de gases contaminantes, lo que constituye un serio problema medioambiental. Otra opción, el depósito en los vertederos está siendo eliminada por su reducida degradabilidad negativo desde el punto de vista de deterioro del paisaje. En los últimos años ha aumentado considerablemente el interés de las empresas por el uso de materiales reciclados. El ahorro económico que conlleva su utilización, a causa del progresivo incremento del precio del petróleo y la apuesta por una política medioambiental son las razones principales de este cambio de mentalidad industrial.

I.3 OBJETIVOS Y APORTACIONES

El objetivo principal de este trabajo de investigación es estudiar las posibilidades de utilización de plásticos reciclados y convencionales como modificadores de las propiedades reológicas y mecánicas de grasas lubricantes de litio, así como su inclusión como único agente espesante en la formulación de grasas lubricantes. De esta forma se ha estudiado la influencia que ejercen las variables de procesado y composición sobre las características reológicas de grasas lubricantes y su relación con la estabilidad mecánica y microestructura.

Los objetivos más importantes de este trabajo de investigación se exponen a continuación:

- Estudio de la influencia del método de adición de polímeros poliolefínicos sobre las propiedades reológicas de grasas lubricantes de litio.
- Estudio reológico, mecánico y estructural de grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados y convencionales.

- Estudio reológico, mecánico y microestructural del efecto de la composición de grasas lubricantes modificadas con LDPE convencional y reciclado.
- Efecto de la temperatura sobre las propiedades reológicas de grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados (HDPE, LDPE, PP) y en la formulación de grasas modificadas con LDPE reciclado.
- Influencia de las principales variables de procesado en el comportamiento reológico de grasas lubricantes utilizando como agente espesante polímeros reciclados y convencionales.

I.4 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

La memoria se ha dividido en diez capítulos, y se presenta a continuación un breve resumen del contenido de los mismos.

Capítulo II: Conceptos y generalidades. En este capítulo se presentan diversos aspectos generales sobre las grasas lubricantes y los polímeros. Se hace una breve revisión de términos fundamentales relacionados con la microestructura y composición de dichos materiales, así como, una serie de conceptos básicos de reología.

Capítulo III: Materiales y métodos. Se describen los materiales (procedencia, composición química y otras características adicionales), la metodología empleada en el procesado de las grasas lubricantes y los ensayos realizados del presente trabajo.

Capítulo IV: Optimización del proceso de adición del polímero en el procesado de grasas lubricantes modificadas según su comportamiento reológico y microestructura. En este capítulo se estudia el método de adición de un polímero, reciclado y la velocidad y el perfil de

enfriamiento final del proceso de fabricación de una grasa lubricante de litio. También se estudió la influencia que varios aceites lubricantes minerales (nafténico y parafínico), con valores diferentes de viscosidad, ejercen sobre las propiedades reológicas y microestructurales de grasas lubricantes modificadas con un polímero reciclado.

Capítulo V: Modificación de grasas lubricantes con polímeros reciclados. El presente capítulo evalúa el comportamiento reológico de grasas lubricantes de litio modificadas, mediante la adición de cinco tipos diferentes de polímeros reciclados; HDPE, LDPE, EVA, PP, PS. Así mismo, se ha estudiado la influencia que ejerce el grado de cristalinidad y el contenido de negro de carbono presente en algunos de los polímeros empleados sobre el comportamiento reológico de las grasas. Por otra parte, este capítulo aborda el estudio de las relaciones entre la reología, microestructura y estabilidad mecánica de las grasas lubricantes de litio modificadas con estos polímeros.

Capítulo VI: Modificación de grasas lubricantes con polímeros convencionales. El presente capítulo evalúa el comportamiento reológico de grasas lubricantes de litio modificadas, mediante la adición de cinco diferentes tipos de polímeros convencionales; HDPE, LLDPE, LDPE, EVA, PP. Se ha evaluado el efecto que tienen algunas propiedades de los polímeros, tales como el peso molecular, el grado de cristalinidad y el porcentaje de acetato de vinilo de los copolímeros EVA en las propiedades viscosas y viscoelásticas de grasas lubricantes de litio y su influencia en la microestructura y la estabilidad mecánica.

Capítulo VII: Efecto de la composición sobre el comportamiento reológico y la microestructura de grasas lubricantes. El presente capítulo estudia la influencia de la concentración de jabón y la concentración de

polímero sobre el comportamiento reológico de las grasas lubricantes y su relación con la microestructura y la estabilidad mecánica. Además, se realizó un estudio comparativo utilizando como aditivos LDPE virgen y reciclado.

Capítulo VIII: Comportamiento termoreológico de grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados. En este capítulo se ha investigado la influencia de la temperatura en el comportamiento de flujo viscoso y la respuesta viscoelástica lineal de grasas lubricantes de litio modificada con polímeros reciclados así como el efecto de esta variable en la composición de las grasas modificadas con LDPE reciclado.

Capítulo IX: Optimización del proceso de fabricación de grasas con espesantes poliméricos atendiendo a sus características reológicas. El principal objetivo de este capítulo es estudiar la influencia que algunas variables de procesamiento ejercen sobre las propiedades reológicas de grasas lubricantes utilizando como agentes espesantes poliolefinas y su relación con el comportamiento reológico, microestructura y estabilidad mecánica.

Capítulo X: Se exponen las conclusiones obtenidas más relevantes, así como líneas y trabajos futuros de investigación.

Capítulo XI: Contiene los anexos de la memoria: Las publicaciones derivadas de la tesis, nomenclatura, lista de figuras y tablas.

II. CONCEPTOS Y GENERALIDADES

II.1 GENERALIDADES SOBRE GRASAS LUBRICANTES

II.1.1 INTRODUCCIÓN

Dos superficies sólidas pueden deslizarse fácilmente una sobre otra cuando hay una pequeña capa de un fluido que las separe. Este fluido que se denomina lubricante es capaz de generar las fuerzas o presiones internas necesarias que consigan separar las superficies sólidas cuando estas tiendan a juntarse y a rozar las superficies metal-metal. El fenómeno por el que se evita el rozamiento entre dos sólidos que tienen movimientos relativos entre sí se denomina lubricación y se produce gracias a que la fricción sólido-fluido es mucho menor que la fricción sólido-sólido. Por tanto, el propósito de la lubricación es la separación de dos superficies con deslizamiento relativo entre sí, de tal manera, que no se produzca ningún tipo de desgaste o daño en ellas. Se pretende que el rozamiento en el proceso de deslizamiento sea lo más pequeño posible, así como, minimizar el desgaste (Bondi, 1960). Con esta finalidad se intenta, siempre que sea posible, que haya una película de lubricante de espesor suficiente entre las dos superficies en contacto para evitar el desgaste.

La lubricación ha sido necesaria desde los comienzos de la civilización. Sería muy difícil, aun remontándose a la prehistoria y, dentro de ella, tanto como lo permitiera la existencia de datos conocidos, establecer cuál fue la época en que el hombre inició su lucha contra los fenómenos de la fricción y el desgaste. Cualquiera que fueran los primitivos medios de arrastre, de levantamiento y colocación de sus monumentos megalíticos, los de construcción de sus armas arrojadizas y de

sus instrumentos rudimentarios, hubo de tropezar en el trabajo de la piedra y en el de los primeros metales, con la resistencia al deslizamiento, con los desgastes en los filos y, en suma, con los fenómenos de la fricción a los que necesitó hacer frente desde el comienzo de su existencia, intentando suavizarlos y disminuirlos (Crespo, 1972). En estas circunstancias, cualquier sustancia era buena para reducir la fricción: aceites vegetales, grasas animales o moluscos aplastados. La pintura mural que se muestra en la Figura II.1, hallada en la gruta de El Bersheh (Bajo Egipto), con más de 4000 años de antigüedad, representa el traslado de un coloso de alabastro sobre una especie de de trineo o patines de madera. Si se examina el grabado aparece un número de hombres en la tracción y un capataz derramando el lubricante y otros tres que llevan recipientes o jarras de reserva. Por aquella misma época, los egipcios también empleaban lubricantes para resolver sus problemas de fricción en los ejes de sus carros de guerra. De los años 79 a 23 a.C., Dioscurides y Plinio compiló una lista de aceites vegetales que consideraba podían ser utilizados como lubricantes (Plini C., 1988).

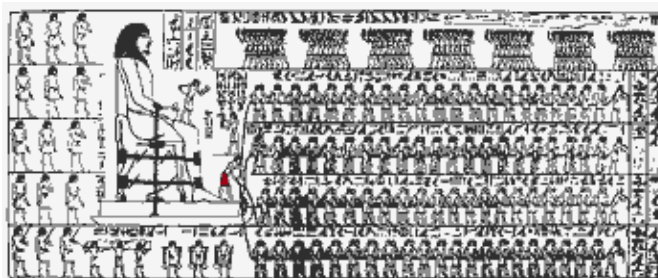


Figura II.1.- Pintura mural hallada en la gruta de El Bersheh (Bajo Egipto), con más de 4000 años de antigüedad, en ella se representa el traslado de un coloso de alabastro sobre una especie de de trineo o patines de madera (Crespo, 1972)

La gran mayoría de los autores especializados en lubricantes y lubricación coinciden en considerar a Leonardo da Vinci (1452-1519) como el padre de la tribología moderna, sin embargo, no fue hasta el siglo XVII, cuando Newton planteó y enunció las leyes fundamentales por las que se rigen los fenómenos de la lubricación. A partir de esta fecha los trabajos de Guillaume Amontons, John Theoplilius Desaguliers, Leonardo Euler, Charles-Augustin Coulumb y Reynolds, normalizaron la ciencia de la lubricación a través de leyes, muchas de las cuales siguen utilizándose hoy día en multitud de problemas ingenieriles. La complejidad de los problemas de una correcta lubricación en cualquier mecanismo, su importancia en cuanto la económica utilización de éste, a su conservación y a su óptimo funcionamiento y duración, han dado lugar, a la necesidad de especialización e independencia de esta rama de la ciencia.

El total de la producción mundial de grasas lubricantes alcanzó 0,907 mil millones de kilogramos en 2008, y fue de 0,908 millones de libras en 2007, según la última encuesta sobre la producción de grasas realizada por el National Lubricating Grease Institute (NLGI). Las grasas de litio continúan siendo las más fabricadas en todo el mundo y representan el 73 por ciento del total. La producción de grasas de poliurea aumentó un 13,3 por ciento, las grasas de calcio mostraron la mayor disminución, cayendo un 9,2 por ciento, mientras que las grasas de jabón de litio cayeron un 2,5 por ciento, desde 2007 hasta 2008.

La producción de grasas lubricantes en Europa en el año 2008 se redujo un 3,1 por ciento respecto al año 2007. Las grasas de jabón de aluminio sufrieron un fuerte incremento del 75 por ciento. Las grasas de jabones de calcio cayeron un 5,7 por ciento. La producción de grasas de jabón de litio disminuyó un 1 por ciento. Y por último, el sulfonato de calcio subió un 5 por ciento. La Figura II.2 muestra la producción de grasas

lubricantes según el tipo de agente espesante en el año 2008 tanto en el mundo como en Europa (< <http://www.nlgi.org> >).

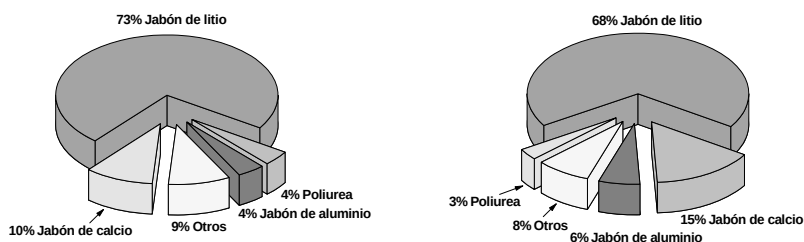


Figura II.2 Producción de grasas lubricantes en el mundo y en Europa según el tipo de agente espesante en el año 2008 (Fuente NLGI).

Según la Asociación Española de Lubricantes (ASELUBE), la cual representa más del 87% (año 2008) de las ventas totales en el mercado de lubricantes en nuestro país y por segmentos representan más del 95% del mercado de lubricantes de automoción, cerca del 88% del mercado de aceites industriales, el 100% de los marinos, por encima del 70% de las grasas y más del 48% en aceites de proceso. En España, en el año 2008 el mercado de lubricantes comenzó manteniendo la tendencia de volumen de ventas con que finalizó el 2007, con descensos en todos los apartados, salvo en aceites de proceso, que presentó un significativo crecimiento. En la Tabla II.1 se muestran los valores de ventas de lubricantes en España en los últimos tres años.

	2006	2007	2008	Variación 08/07 (%)	Porcentaje 2008 (%)
Automoción	216	209,9	186,6	-11,1	44
Industriales	178,8	194,1	176,9	-9	41,7
Marinos y aviación	30,9	31,5	28,7	-9,3	6,8
Proceso	25,3	23,9	22	-8,1	5,2
Grasas lubricantes	10,9	11,9	9,9	-14,8	2,3

Unidad: miles de toneladas.

Tabla II.1. Niveles de ventas de lubricantes en España en los años 2006, 2007 y 2008.

Todos los mercados han presentado unos resultados negativos a final de año, con descensos en cada caso superiores al 8% y con una caída general del 10%. Especialmente significativos son las tasas negativas en Grasas (-14,8%).

En la Figura II.3 se muestran las ventas de lubricantes en España de las firmas representadas en ASELUBE durante 2008:

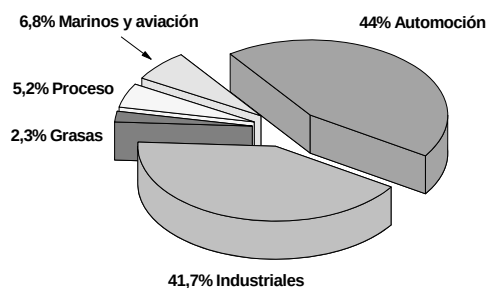


Figura II.3 Ventas de lubricantes en España de las firmas representadas en ASELUBE durante 2008.

Generalmente la lubricación se efectúa con un aceite lubricante, pero existen casos en que la utilización del aceite es imposible por las características del punto a lubricar, debido a la acción centrífuga del movimiento de las piezas mecánicas y/o a la acción de la gravedad. Las grasas tienen la ventaja respecto a los aceites lubricantes que pueden permanecer adheridas o retenidas en el punto de engrase, eliminando la necesidad de un dispositivo auxiliar que la alimente. Estas efectúan una función de sellado y evitan así la entrada de contaminantes y/o materias no deseables, además previenen de fugas y goteos y una expulsión no deseada del producto. Pero aunque amortiguan las fluctuaciones de temperaturas y cargas, así como las vibraciones, presentan la desventaja de que no enfrían el mecanismo a lubricar como un líquido circulando no limpian y arrastran residuos contaminantes en un sistema de circulación forzada.

Las grasas lubricantes han sido consideradas en las industrias lubricantes, incluyendo el Instituto Nacional de Grasas Lubricantes (NLGI), más un arte que una ciencia. La comprensión de la lubricación mediante grasas lubricantes requiere del estudio de varias ciencias: Química, Física, Tribología, Reología y Ciencias Medioambientales. Económicamente las grasas lubricantes son consideradas como “commodities”, de ahí que sea un producto de bajo precio.

Las primeras grasas estaban elaboradas con materiales que contenían cal mezclada con grasas animales y algunas veces con aceites vegetales. Este tipo de sustancia fue utilizada hasta el siglo XIX, cuando las primeras grasas a base de aceites minerales fueron desarrolladas y utilizadas como eficaces lubricantes en las vagonetas de las minas y en las máquinas industriales que en aquel entonces funcionaban con bastante lentitud. Esa grasa sólida, llamada "briqueta", fue utilizada de forma intensa hasta mediados del siglo XX. En la actualidad aún continua siendo utilizada en algunas partes del mundo. Probablemente, la primera grasa industrial fue patentada por Partridge (Partridge, 1835) en 1835. Esta grasa lubricante estaba formada por un jabón de calcio y aceite de oliva o sebo. Las primeras grasas basadas en aceites minerales y como espesantes jabones de calcio fueron propuestas por Raecz (Lewkowitsch, 1904) en 1845. Las grasas de sodio fabricadas con sebo fueron patentadas por Little (Little, 1849) en 1849.

Durante todo el siglo XX, con el desarrollo de los motores a vapor, de los vehículos motorizados y de las máquinas industriales y agrícolas, hubo una creciente necesidad de grasas más eficientes. De esta manera surgieron las producidas a base de jabones metálicos de sodio, de aluminio y de bario, entre otros. Había una gama muy variada de grasas ya que cada producto era creado en función de un uso específico: para chasis, para cojinetes, para mandos de dirección, para piñones, para vagonetas, convoyes, carros, etc. Hacia 1950 se introdujo una grasa de "multiuso", hecha a base de litio. La aparición de este producto produjo cierto escepticismo pero algunos años más tarde se transformó en la grasa más utilizada para los vehículos a motor y las máquinas industriales. Todavía hoy la grasa de litio es la más utilizada en el mundo industrial. Se han escrito varias monografías acerca de la manufactura, el uso y las

aplicaciones de grasas lubricantes (Klemgard E.N., 1937; Boner C.J., 1954; Klamann D., 1974; Vinogradov G.V., 1989)

II.1.2 CONCEPTO DE GRASA LUBRICANTE

Las grasas lubricantes se pueden considerar suspensiones coloidales en las que un agente espesante sólido, tradicionalmente un jabón metálico, se encuentra disperso en una matriz líquida, por lo general un aceite mineral, formando un entramado tridimensional tipo gel (Sachetini y col., 1985; Magnin y Piau, 1989) y que puede llevar otras sustancias, llamadas aditivos, que le confieren o mejoran ciertas propiedades. Ocupan un lugar intermedio entre los aceites y sólidos lubricantes; poseen cualidades tanto de uno como de otro, pero por su naturaleza coloidal y características reológicas se diferencian significativamente.

En 1955, la “American Society for Testing and Materials” en la norma ASTM D-288, definió una grasa lubricante como “Un lubricante sólido o semifluido compuesto por un agente espesante disperso en un líquido lubricante y otros ingredientes que aportan propiedades especiales”. Esta definición describe los constituyentes de las grasas lubricantes y ha sido usada desde entonces. Sin embargo, presenta el inconveniente de no tener en cuenta su comportamiento reológico y/o mecánico.

Teniendo en cuenta sus características reológicas, Sinitsyn (1974), describe una grasa lubricante como el material que bajo la acción de pequeñas cargas, en unas condiciones de temperatura, presenta propiedades de un cuerpo sólido, y al alcanzar la carga aplicada un valor crítico comienza a deformarse hasta fluir igual que un líquido, recobrando nuevamente las propiedades de un cuerpo sólido al suprimirse la carga actuante. Esta definición considera a las grasas como sólidos y como líquidos dependiendo de sus condiciones físicas de temperatura, cargas, etc.

II.1.3 COMPOSICIÓN DE LAS GRASAS LUBRICANTES

Las grasas lubricantes, como se ha comentado anteriormente, pueden ser consideradas suspensiones coloidales, formadas a partir de la dispersión de un agente espesante sólido, normalmente un jabón metálico, en un líquido lubricante, que puede ser un aceite mineral o sintético (Sacchettini y col., 1985). Además se emplean agentes sólidos o rellenos que no forman estructuras, así como aditivos para mejorar sus propiedades lubricantes. Como se ha demostrado a través de microscopia electrónica (Shuff y Clarke, 1991) el espesante forma un entramado sólido tridimensional, confiriéndole a la grasa lubricante una adecuada viscosidad y viscoelasticidad (Mas y Magnin, 1994). En la Figura II.4 se muestra el modelo de microestructura de una grasa lubricante de litio.

La función lubricante recae básicamente en el líquido lubricante, mientras que el agente espesante, cumple, a modo de “esponja”, la función de portador del aceite y, en algunos casos refuerza las propiedades lubricantes de la grasa (Cann, 2007). Los aditivos utilizados mejoran algunas propiedades características de la grasa lubricante.

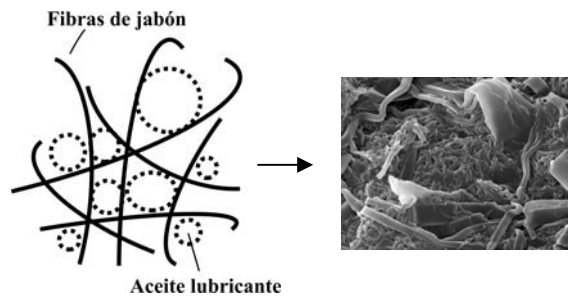


Figura II.4 Microestructura de una grasa lubricante.

Una característica importante de las grasas lubricantes, en relación con la estabilidad de la dispersión, es la afinidad que debe de existir entre el aceite lubricante y el agente espesante. La naturaleza y porcentajes de los componentes de la grasa dependen mucho de las aplicaciones para las cuales va a ser destinada.

La composición aproximada de una grasa lubricante puede ser:

- Aceite base: 70-97%
- Espesante: 3-30%
- Aditivos: 0-10%

La composición más común de una grasa lubricante de litio es la formada por el 12-hidroxiestearato de litio disperso en aceites minerales de distinta naturaleza, con antioxidantes, anticorrosivos u otros aditivos. Este espesante forma las conocidas como grasas multiusos, muy utilizadas en la lubricación general y de rodamientos porque son capaces de trabajar en un amplio intervalo de velocidades, temperaturas y cargas.

II.1.3.1 El aceite lubricante

El aceite lubricante es el mayor constituyente de una grasa (70-97%), por lo que ejerce gran influencia en las características y el comportamiento de la grasa. En la selección de una grasa lubricante, primero se debe escoger el aceite base que es el componente que va a ejercer la labor de lubricación. Una vez realizada la elección del aceite base, se fija su viscosidad. Los aceites minerales son mezclas complejas de hidrocarburos. La longitud de las cadenas de éstos es decisiva en la manufactura de las grasas, ya que a mayor longitud de cadenas en los hidrocarburos, mayor viscosidad presenta. Esta viscosidad deberá tener unos valores mínimos y máximos:

- El mínimo necesario para proveer de lubricación durante el “arranque” (o en el caso de piezas que no sean motores, al moverse por primera vez).
- El máximo necesario para no contribuir con fricción y pérdidas de potencia en forma de calor o/y desgaste innecesario.

Existe una gran variedad de tipos de aceite base en grasas lubricantes. Lo más usual es utilizar aceites de base mineral o alguno de las familias de lubricantes sintéticos, aunque también pueden utilizarse bases vegetales.

Las bases minerales son obtenidas mediante la destilación del crudo de petróleo. Las cadenas carbonadas que constituyen la estructura de los aceites pueden ser lineales, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas. Los hidrocarburos saturados de cadena lineal o parafinas, son los peores disolventes para el agente espesante, seguidos por los de cadena ramificada. Los hidrocarburos cíclicos suelen ser aromáticos o nafténicos. Ambos son mejores disolventes que los hidrocarburos parafínicos. Los aceites nafténicos suelen contener tanto hidrocarburos nafténicos como aromáticos. Los llamados aceites parafínicos nunca son exclusivamente parafínicos, ya que contienen cantidades apreciables de hidrocarburos nafténicos.

Los aceites parafínicos son los más ampliamente utilizados. Son relativamente estables a altas temperaturas pero, debido al alto contenido en parafinas que poseen, no funcionan satisfactoriamente a bajas temperaturas. Sin embargo, los aceites nafténicos son menos estables que los parafínicos. Si se utilizan estas bases se deben añadir inhibidores de la oxidación. En algunas aplicaciones se utilizan aceites nafténicos con índices de viscosidad medios o bajos al poseer un bajo contenido en ceras, lo que mejora el funcionamiento a bajas temperaturas.

Para la mayoría de las aplicaciones, un aceite mineral convencional es suficiente para garantizar una lubricación eficiente. Sin embargo, para los casos en que las condiciones de lubricación son especialmente severas, suele resultar muy conveniente utilizar una grasa que posea un aceite base sintético.

Las bases sintéticas se obtienen mediante procesos de síntesis, a partir de moléculas simples que permiten obtener estructuras mayores con unas propiedades específicas. Son refinados de aceites vegetales y/o de petróleo. Los más importantes compuestos químicos que pueden servir de base para las formulaciones de estos aceites sintéticos, pueden ser:

- Esteres, especialmente ésteres de los ácidos fosfóricos, bicarbónico, silícico, etc.
- Glicoles polialquilénicos y otros compuestos de glicoles y poliglicoles.
- Poliéteres aromáticos y alifáticos.
- Aceites de siliconas.
- Compuestos fluorados y clorados.

Si la grasa va a formar parte de un sistema en el que se utilizan temperaturas o presión extremas, la elección de un aceite sintético es más acertada debido a su mayor índice de viscosidad, estabilidad térmica y oxidativa. Trabajan bien tanto a altas como a bajas temperaturas. Entre los aceites sintéticos más comunes cabe destacar los poliglicoles, solubles tanto en agua como en aceite, ésteres orgánicos, hidrocarburos sintéticos y siliconas.

II.1.3.2 Los agentes espesantes

El agente espesante proporciona una red tridimensional, similar a la estructura de una esponja, que retiene al lubricante entre sus poros. La función de dicho espesante es actuar de manera permeable a modo de depósito de aceite, permitiendo la liberación de éste para lubricar la zona requerida durante el funcionamiento (cuando se ejerce una cierta presión sobre la grasa por el efecto del peso del elemento a lubricar se libera cierta cantidad de aceite que permite la lubricación) y su absorción cuando cesa dicha solicitud para evitar las fugas y las pérdidas por evaporación. Este componente de la grasa va a determinar la calidad final y el tipo de aplicación de la grasa, ya que es el encargado de conferir propiedades tales como resistencia al agua, capacidad de sellado y resistencia a altas temperaturas sin variar sus propiedades ni descomponerse. En la Figura II.5 se muestran algunos agentes espesantes utilizados para la fabricación de grasas lubricantes.

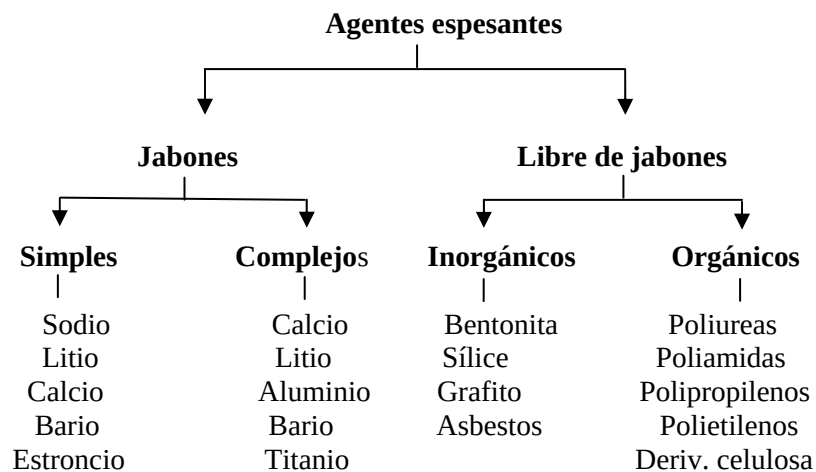


Figura II.5 Agentes espesantes utilizados para la fabricación de grasas lubricantes

La mayoría de las grasas lubricantes están compuestas por un aceite mineral espesado con un jabón metálico. La concentración del espesante contenido en la grasa suele variar entre un 3 y un 30 % en peso. Estos jabones son el resultado de la neutralización de ácidos orgánicos. El ácido más utilizado en la formulación de las grasas lubricantes es el ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$, y en concreto una modificación de éste, el ácido 12-hidroxiesteárico, $C_{18}H_{37}O_3$. Éste es un ácido débil, no corrosivo para la piel ni para la mayoría de los metales se suele obtener de la grasa animal y es soluble en aceite y no en agua.

Para formar el jabón por neutralización a partir de un ácido graso es necesaria la presencia de una base, la cual suele ser combinación de un elemento metálico con un grupo hidroxilo. Las bases de interés en la fabricación de grasas lubricantes suelen ser hidróxidos de calcio, sodio, aluminio o litio, y en menor grado las de potasio, magnesio, bario o plomo.

Existen también otros tipos de espesantes entre los cuales destacan los de sílice y los derivados de la urea. La sílice en su forma habitual es de tipo arenoso (dura, abrasiva e incapaz de formar dispersión en aceite mineral), pero por medio de determinados procesos físico-químicos, complejos y costosos, puede transformarse en un polvo ligero y no cristalino, de tal forma que se facilita su dispersión en el aceite. Estas grasas, conocidas como “grasas sin punto de gota”, son térmicamente muy estables, aunque si no están convenientemente formuladas, tienen el inconveniente de ser relativamente inestables en presencia de agua.

La urea, $H_2N-CO-NH_2$ es soluble en agua e insoluble en aceite. A través de procesos de reacción, los anillos y/o cadenas de hidrocarburos pueden formar parte de la molécula de urea, aumentando su solubilidad en aceite, pero sin llegar a ser un buen espesante. Sin embargo, si se hacen reaccionar dos o más moléculas de este tipo, $RHN-CO-NHR$, el producto

resultante puede ser un buen espesante para el aceite. Así pues, las diureas, tetraureas y, en general, las poliureas se usan como espesantes de forma comercial.

Con el fin de mejorar la resistencia de grasas lubricantes a elevadas temperaturas, tradicionalmente se han realizado investigaciones que han conducido al desarrollo de jabones complejos. Cada jabón requiere de un agente complejante diferente, pero todos tienen una característica común, el agente complejante es una sal (Hamnelid, 1999). Así pues, el carácter complejo de la grasa es conferido por la presencia de esta sal en el interior de la estructura tridimensional que forma el jabón metálico. Se denominan grasas lubricantes sencillas aquellas cuyo jabón está formado por un metal y un único ácido graso, mientras que se denominan grasas complejas aquellas que resultan de la dispersión de un jabón constituido por un metal y diferentes ácidos grasos, normalmente uno de cadena larga, por ejemplo el ácido esteárico, y otro de cadena corta, como el ácido acético.

II.1.3.3 Aditivos

Los aditivos son productos químicos que se incorporan generalmente en pequeñas cantidades para mejorar determinadas propiedades químicas o físicas del lubricante. En el caso ideal que la grasa se mantenga en la superficie de la zona a lubricar, la cantidad de aditivo puede que no sea necesaria o ser mínima, pero a las grasas modernas, además de cumplir la función lubricante, se les exige que eliminen o disminuyan efectos propios derivados del proceso de lubricación como son la oxidación, corrosión, desgaste, etc. Este hecho justifica la utilización de aditivos en la formulación de grasas lubricantes. La fabricación de aditivos exige unas técnicas muy especializadas, no sólo para las operaciones de fabricación y síntesis, sino también para la evaluación de los productos obtenidos (Drury, 1987).

Se utilizan una gran variedad de aditivos que pueden alterar el comportamiento de las grasas. Los factores que influyen en la selección de dichos aditivos son:

- Requerimientos de la aplicación.
- Compatibilidad con los otros componentes de la formulación.
- Consideraciones ambientales (olor, biodegradabilidad, disposición).
- Color.
- Coste.

Existen distintos tipos de aditivos dependiendo de la característica que éstos mejoren. La selección de un aditivo adecuado depende tanto del aceite lubricante como del agente espesante que forman la grasa lubricante. La solubilidad es un parámetro importante a la hora de utilizar un aditivo. En un aceite lubricante el aditivo debe ser soluble para evitar así problemas de sedimentación o separación de fases pero en las grasas lubricantes una solubilidad total puede ser incluso una desventaja. De ahí que algunos aditivos líquidos no funcionen bien en las grasas debido al efecto de enmascaramiento provocado por el aceite lubricante. Muchos espesantes están compuestos por moléculas muy polares con lo cual puede haber competencia entre el aditivo y el espesante en la superficie del metal a lubricar. Existen diferentes tipos de aditivos dependiendo de las propiedades que estos modifiquen:

II.1.3.3.1 Aditivos modificadores de las propiedades químicas

II.1.3.3.1.1 Antioxidantes.

Una de las propiedades de interés de una grasa lubricante es conocer su resistencia al envejecimiento. La estabilidad de una grasa frente

a la oxidación suele ser menor que la de sus componentes, debido al efecto catalizador de la interfase entre el aceite y el jabón (Bondi, 1951). Es necesario conocer si la oxidación conduce a un deterioro de la grasa almacenada o éste se produce durante su uso. Para ello se utiliza el ensayo normalizado ASTM D-942, donde sucesivas muestras de grasas están conectadas a una bomba y expuestas a oxígeno a presión y temperaturas determinadas. Mientras la oxidación tiene lugar, y el oxígeno es absorbido, la presión de la bomba va disminuyendo. Los antioxidantes más utilizados son: Nitrogenados; Difenilamina, fenil-alfa-naftilamina. Compuestos de urea; 1 (alquil-bencil) 3-fenilureato. Derivados del fenol; Dibutil-paracresol terciario (Martínez Pérez, 2002).

II.1.3.3.1.2 Anticorrosivos.

La corrosión incluye el deterioro de las superficies metálicas debido al ataque químico. Esto puede ser debido a algún ingrediente del lubricante o a factores externos. El tipo de corrosión de mayor importancia que se suele dar es la oxidación de las superficies metálicas, que aparece cuando éstas entran en contacto con aire o agua. Este fenómeno se puede controlar con la incorporación de un inhibidor adecuado a la oxidación. Estos aditivos paralizan la corrosión de las superficies metálicas si ésta ya se ha originado o la evita en caso de que pueda presentarse, formando respectivamente capas protectoras o moléculas complejas (quelatos), que impiden la actuación del metal como catalizador. Estos aditivos ejercen también una acción antioxidante muy marcada, siendo difícil distinguir entre uno y otro efecto, ya que oxidación y corrosión, son dos fenómenos que guardan una estrecha relación entre sí. Este problema es especialmente importante en aplicaciones de engranajes de acero. Suelen utilizarse como anticorrosivos: Sales de ácidos nafténicos y sulfónicos; Naftenato de

plomo, bario, magnesio y zinc. Sales de ácidos grasos; oleato de magnesio. Nitrogenados; Amidas de ácidos benzopolicarbónicos. Inorgánicos; Cromatos y bicromatos de metales alcalinos y alcalinoterreos (Martínez Pérez, 2002).

II.1.3.3.2 Aditivos modificadores de las propiedades reológicas

II.1.3.3.2.1 Modificadores del índice de viscosidad.

La elección de una viscosidad correcta, es la primera consideración de la elección de un lubricante. Una viscosidad baja supone poca fricción y un buen arranque en frío, pero también un peligro de rotura de película a temperaturas altas. Un índice de viscosidad alto hace menor este peligro, ya que significa mayor viscosidad a dichas temperaturas. Polímeros de elevado peso molecular tienen la facultad de elevar notablemente el índice de viscosidad cuando se añaden a los aceites minerales en proporciones relativamente bajas. Los más utilizados comercialmente pueden ser los siguientes: poliisobutilenos, ésteres del ácido polimetacrílico, polímeros de alquilestireno, poliestireno, poliésteres y copolímeros de olefina, que elevan poco la viscosidad y en cambio, tienen una influencia favorable en la relación de viscosidad-temperatura.

II.1.3.3.2.2 Depresores del punto de congelación.

Los mismos aditivos mejoradores o elevadores del índice de viscosidad se emplean para favorecer una disminución del punto de congelación y en consecuencia, el de fluidez. Se aplican principalmente a los aceites parafínicos, ya que la parafina por su elevado punto de congelación es la principal causante de la falta de fluidez de los aceites, formando aglomeraciones y solidificaciones al descender la temperatura. En este caso, la misión de los aditivos es la de absorber los cristales de la parafina sólida formada, pues su eliminación total por refinación es costosa

y sin garantías de éxito, exponiéndose a la pérdida de otras cualidades básicas del lubricante.

Al enfriarse progresivamente un aceite mineral que contiene parafinas lineales, se llega a una temperatura en la cual el aceite se enturbia y pierde su brillantez, es lo que se denomina punto de niebla. Esto ocurre debido a la cristalización que pueden sufrir estos materiales y a su posible posterior separación. Al continuar el enfriamiento, llega un momento en que el aceite deja de fluir. Cuando esto sucede se produce una pérdida de lubricación a ciertas temperaturas. Para superar estos problemas, existen unas sustancias de elevada actividad superficial, capaces de recubrir los cristales de parafina a medida que se forman inhibiendo su crecimiento. Los depresores del punto de congelación típicos son los polimetacrilatos.

II.1.3.3.3 Aditivos modificadores lubricación límite

II.1.3.3.3.1 Antidesgaste y de presión extrema

Como se ha comentado anteriormente una de las funciones primarias a cumplir por una grasa lubricante es la de mantener una película lubricante interpuesta entre dos superficies en movimiento, evitando así el contacto metal-metal. Un aumento de presión o temperatura, o una disminución de velocidad pueden afectar la continuidad de dicha película, existiendo en esos casos contacto. En la medida en la que nos aproximamos más a esta última situación, mayores serán los valores de los coeficientes de fricción, aumentando así la probabilidad de daños sobre la superficie metálica y generándose fenómenos de desgaste y fatiga.

Para evitar la situación expuesta anteriormente, se utilizan básicamente dos tipos de aditivos, unos denominados antidesgaste, en general de naturaleza polar y que facilitan el deslizamiento entre superficies; otros los de extrema presión, que reaccionan con la capa

superficial del metal formando compuestos que bajan el coeficiente de fricción. Dichos aditivos a base fundamentalmente de azufre, fósforo, cloro y plomo, actúan en general de forma sinérgica, y necesitan un incremento local de temperatura para reaccionar, ocurriendo esto por el aumento puntual de fricción generado ante fuertes cargas de trabajo. Por otro lado, si la cantidad de lubricante no es adecuada, la película del mismo se hace tan delgada que tan solo una parte de las superficies permanece separada.

Existen varios ensayos para medir el desgaste tanto con presiones ligeras como en casos de desgaste más severo. Un ensayo muy conocido es el llamado test de cuatro bolas (ASTM D-2266), donde una de ellas, la bola rotativa, se coloca en un plano superior presionando las otras tres bolas estacionarias recubiertas con grasa lubricante. Una vez terminado el ensayo, se extraen las tres bolas y se controla el desgaste sufrido. El equipo puede operar a distintas velocidades, temperaturas, presiones y tiempos. Las normas ASTM presentan distintos resultados para cada conjunto de condiciones impuestas.

II.1.4 TIPOS DE GRASAS LUBRICANTES

De todas las grasas lubricantes usadas en la actualidad, la más común es la formada por 12-hidroxiestearato de litio disperso en aceites minerales de diversa naturaleza y antioxidantes, anticorrosivos u otros aditivos. Otros cationes metálicos como el calcio, aluminio, sodio y bario pueden ser usados en sustitución del litio (Hamnelid, 1999), así como diferentes combinaciones de ácidos grasos con el mismo catión para formar las grasas complejas. La tipología en las grasas lubricantes varía en función del espesante usado, así pues, en base a ellos, puede realizarse una clasificación como la mostrada en la Tabla II.2.

GRASAS	ESPESANTE SÓLIDO	PRINCIPALES PROPIEDADES
Grasa de Calcio	Estearato de calcio hidratado	De aspecto mantecoso y no fibroso. Temperatura de trabajo moderadas, inferiores a 80 °C (Presenta agua en su composición). No posee una alta estabilidad mecánica, pero si buena resistencia al agua. Grasa común de bajo precio para la lubricación de maquinaria agrícola, coches, camiones y autobuses. Maquinaria en general que trabaje a poca velocidad.
Grasa de Sodio	Jabón metálico de sodio	Estructura fibrosa. Utilización en ambientes secos o con poca humedad (pueden emulsionar con el agua). Temperatura de trabajo inferior a 120 °C. Más estables mecánicamente que las grasas de calcio y aluminio. Presenta una estabilidad a la cizalla aceptable y su resistencia a la oxidación es mejorable con el uso de aditivos. Se utiliza en sistemas de transmisión, cajas de engranajes, cojinetes de bolas, etc.
Grasa de Aluminio	Estearato de aluminio	De aspecto fibroso y muy adherente. Temperatura de trabajo inferior a 80 °C. Resistente a endurecerse a bajas temperaturas pero tiende a adquirir propiedades de goma a alta Tª. Baja estabilidad a la cizalla, pero excelente estabilidad a la oxidación. Se emplean en juntas, cadenas, engranajes, cables y en sistemas de engrase centralizado.

Grasa de Bario	Jabón metálico de bario	Con propiedades similares a la grasa de litio pero con mejor resistencia a la acción del agua. Punto de fusión superior a 200 °C. Presentan problemas a baja temperatura.
Grasa de Litio	12-hidroxiestearato de litio	Buena resistencia al agua y buena capacidad de adherencia a superficies. Temperatura de trabajo inferiores a 135 °C. Fácil de manejar a bajas temperaturas. Aceptable resistencia a la corrosión y con una excelente estabilidad a la cizalla. De excelente calidad. Es la grasa "multiuso" más utilizada a nivel mundial. Se emplean para aplicaciones generales como rodamientos, pivotes de mangueta en automóviles, rodamientos sellados, cojinetes, elevadores, acoplamientos, bisagras, etc.
Grasa de urea sustituida	Aril-urea o alquil-aril-poliurea	Temperatura de trabajo inferior a 175 °C. Fácil manejo a bajas temperaturas. Buena resistencia a la oxidación gracias a la ausencia de metales. Buena resistencia a la temperatura y al agua. Poca estabilidad a la cizalla. Muy usada en la lubricación de rodamientos.

Grasa Compleja Calcio	Estearato de calcio (complejado con acetato de calcio)	Excelente resistencia a la acción del agua. Fácil de bombear. Excelente estabilidad mecánica. Buena protección contra la corrosión. Presenta buenas propiedades de adherencia incluso a altas temperaturas. Temperatura de trabajo inferior a 175 °C. Se endurece a altas temperaturas y durante almacenamientos prolongados. Se usa en aeronaves, cámaras refrigerantes, etc.
Grasa Compleja de Litio	Estearato de litio (formado por neutralización del ácido 12-hidroxiesteárico, complejado con dimetil azelato, con hidróxido de litio)	Presenta una textura suave. Buena capacidad de bombeo, incluso a bajas temperaturas. Buena resistencia a la temperatura y al agua. Excelente estabilidad a la oxidación y a la deformación. Buena protección contra la corrosión. Excelente estabilidad mecánica, con poca separación de aceite. Temperatura de trabajo inferior a 175 °C. Soporta bien picos de temperatura inferiores a 200 °C. Largo tiempo de vida tanto en su uso en cojinetes de automóviles como en maquinaria industrial.

Grasa de modificadas	arcillas	Bentonita organofílica o montmorillonita	Temperatura de trabajo inferior a 177 °C, aunque puede alcanzar picos de 260 °C. Buena resistencia a la acción del agua. Ésta se puede aumentar haciéndola reaccionar con amonio cuaternario para cambiar la naturaleza hidrofílica de la arcilla. Excelente resistencia a las altas temperaturas. No presentan punto de gota. Excelentes propiedades de adherencia a superficies metálicas. Buena estabilidad al trabajo mecánico. Se usa en rodamientos pesados y cojinetes planos sujetos a vibración y en zonas de alta temperatura.
Grasa Aluminio	Compleja	de Estearato de aluminio (complejado con benzoato de aluminio)	Buena resistencia al ablandamiento a alta temperatura. Aunque los tiempos de vida medios son cortos Temperatura de trabajo 100 °C mayor que la grasa de aluminio. Excelente resistencia a la acción del agua. Estable a la acción de la cizalla y del bombeo. Usada en cojinetes y engranajes de maquinarias pesadas, rodamientos de bolas, etc. Textura gel.

Tabla II.2 Clasificación de grasas lubricantes en función del agente espesante.

II.1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FÍSICO-QUÍMICAS

El conocimiento de las propiedades mecánicas y fisico-químicas de las grasas lubricantes es un factor decisivo a la hora de entender su comportamiento reológico y tribológico, así como para el diseño y optimización de los sistemas de lubricación. Las propiedades de grasas y aceites lubricantes suelen definirse y medirse mediante un gran número de ensayos tecnológicos normalizados por varias organizaciones, “American Society for Testing and Materials” (ASTM) en Estados Unidos, o la “Deutsches Institut für Normung” Instituto Alemán de Normalización (DIN). Además existen otros organismos en otros países como las normas AFNOR en Francia, las IP en Inglaterra o las JIS en Japón. De carácter internacional existe la “International Organization for Standardizations” (ISO) Organización Internacional para la Estandarización. En la Tabla II.3 se presentan los principales métodos y ensayos normalizados según algunas de estas normas para grasas lubricantes.

Propiedades	Ensayos	Normas ASTM	Normas DIN	Normas IP
Consistencia	Ensayo de penetración	ASTM D-217-97/ 1403-97	DIN ISO 2137	-
	Ensayo con rodillos	ASTM D-1831	-	-
Viscosidad aparente Resistencia a la temperatura	Determinación de la Viscosidad aparente	ASTM D-1092	-	-
	Ensayo de punto de gota	ASTM D-566-97 ASTM D-1742	DIN ISO 2176	-
	Ensayo de separación de aceite	ASTM D-972/2595	DIN 51821-2	-
	Ensayo de evaporación			
Resistencia a la oxidación	Ensayo de oxidación en el bombeo de grasas	ASTM D-942-90 ASTM D-5483	DIN 51808	-
	Ensayo de tiempo inducido de oxidación			
Resistencia a la corrosión	Ensayo para el control de las características inhibidoras de la corrosión	ASTM D-1743 ASTM D-4048-86	DIN 51811	-
Resistencia al agua Estabilidad mecánica	Ensayo de lavado con agua	ASTM D-1264		-
	Ensayo de cizalla en rodamientos	ASTM D-3336 ASTM D-3527		-
	Ensayo de cizalla en cojinetes			
Presión extrema	Medida de EP en ensayo de cuatro bolas	ASTM D-2596-97	DIN 51350-4	IP-239
	Propiedades extrema presión (carga soldadura)			
Propiedades antidesgaste	Medición del desgaste en ensayo de cuatro bolas	ASTM D-2266-91	DIN 51350-5	-
Estabilidad al almacenamiento	-	-	-	IP-121

Tabla II.3 Principales métodos y ensayos normalizados según las normas para grasas lubricantes.

La consistencia de una grasa lubricante da una idea de la firmeza de la grasa y depende básicamente de la relación entre el espesante y el aceite base. La consistencia de una grasa debe ser apropiada para su aplicación en

cada caso. Así una grasa demasiado dura puede tener problemas a la hora de acceder a algunas zonas que necesiten ser lubricadas, mientras que una grasa demasiado blanda puede que no permanezca en la zona de lubricación. La consistencia aumenta proporcionalmente con la cantidad de espesante añadido. Dependiendo de la viscosidad del aceite base, necesitaremos más o menos cantidad de espesante. En el caso que tengamos un aceite de poca viscosidad, la cantidad de espesante necesaria para una buena lubricación será mayor, para disminuir el efecto de separación de fases. En cambio, los aceites más viscosos necesitarán menor cantidad de agente espesante para permitir una buena liberación del mismo. Dentro del mismo tipo de grasas (con igual viscosidad y tipo de aceite base), se seleccionará la grasa de menor consistencia para los casos de lubricación centralizada y la de mayor consistencia para aquellos casos en que se quiera sellar o evitar la contaminación por elementos extraños, agua, polvo, productos de proceso, etc.

El National Lubricating Grease Institute (NLGI), estableció una clasificación de las grasas en función de su consistencia. El sistema para clasificar las consistencias de las grasas, se define por la penetración producida por la caída de un cono estándar en una muestra de grasa (ASTM-D-217). Dependiendo del valor obtenido en esta prueba se clasifica la grasa. Los grados van desde el 000 para las grasas más fluidas, hasta el 6 para las grasas de mayor consistencia (Tabla II.4). El número de consistencia más comúnmente empleado es el NLGI N° 2. Menores grados, especialmente el 0 y el 1, se utilizan con frecuencia para mejorar la bombeabilidad o para servicios a bajas temperaturas. Las grasas de números de consistencia mayores se usan para ciertos cojinetes de alta velocidad.

Grado NLGI	Clasificación según ASTM-D-217 (dmm) 25°C	
000	445 - 475	Líquida
00	400 - 430	Líquida
0	355 - 385	Semilíquida
1	310 - 340	Semilíquida
2	265 - 295	Blanda
3	220 - 250	Regular
4	175 - 205	Semidura
5	130 - 160	Dura
6	85 - 115	Extra dura

Tabla II.4 Clasificación NLGI de las grasas en función de su consistencia.

A altas temperaturas, el comportamiento de una grasa lubricante dependerá en gran medida de la naturaleza del aceite lubricante y del tipo de espesante que componga la grasa, pero, por lo general, un aumento de temperatura provocará una disminución progresiva de la consistencia hasta alcanzar un punto en el que la estructura del espesante se destruye, liberando el aceite por completo. Variaciones de temperatura ambiente no van a tener un efecto apreciable sobre la consistencia de una grasa en particular.

II.1.6 FUNCIONES DE LAS GRASAS LUBRICANTES

Las grasas, en ciertas aplicaciones, se pueden utilizar en sustitución de los aceites lubricantes. Su uso está normalmente limitado a aquellos puntos y órganos en los que no es posible ni cómoda la utilización de aceites lubricantes debido a la acción centrífuga del movimiento de las piezas sólidas y/o a la acción de la gravedad o donde, desde el principio, se presupone un conjunto de restricciones para un buen rendimiento del aceite.

Estos lubricantes permiten aislar las zonas internas de los mecanismos, del contacto de contaminantes ambientales e incluso del agua, disminuyendo así el riesgo de corrosión (Gesdorf y col., 1986) y manteniendo sus propiedades de lubricación. Además, amortiguan las fluctuaciones de temperaturas y cargas, así como las vibraciones y el ruido a las que estos mecanismos pueden estar sometidos. En 1954 Boner enumeró trece ventajas que presentaban las grasas frente a los aceites (Boner, 1954). En 1988 sólo siete fueron consideradas como válidas, mientras que en 1996 según Lansdown (Lansdown, 1996) sólo podían considerarse seis:

- Ser capaz de formar una película lubricante lo suficientemente resistente como para separar las superficies metálicas y evitar el contacto metal-metal (reduciendo la fricción y el desgaste).
- Las grasas lubricantes no tienen problemas de parada-arranque.
- Tener propiedades sellantes (evitando el agua y otros contaminantes).
- Minimiza la contaminación de productos.
- Existen grasas lubricantes para multitud de usos.
- Las grasas permiten el uso de aditivos sólidos.

Sin embargo, poseen fundamentalmente tres desventajas que se deben tener en cuenta:

- Menor capacidad de transferencia de calor.
- Limitaciones de velocidad en los rodamientos, debido a su alta viscosidad.
- Menor resistencia a la oxidación.

Se debe tener en cuenta que una grasa no enfría el mecanismo como un fluido circulando y tampoco es capaz de arrastrar los contaminantes no deseados como lo hace un aceite. Un lubricante debe reducir el coeficiente de fricción y de este modo reducir la cantidad de calor que genera. Las grasas poseen coeficientes de fricción más bajos que los aceites que se utilizan en su propia fabricación, por tanto se consume menos energía con grasas que con aceites. Cuando los aceites se calientan, su coeficiente de fricción aumenta considerablemente. Lo mismo ocurre con las grasas pero en menor grado.

II.1.7 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES

Las propiedades físicas y químicas de las grasas lubricantes dependen no sólo de su formulación, también están directamente relacionadas con su proceso de manufactura. La incorporación del agente gelificador en el aceite lubricante es el paso esencial en la fabricación de las grasas, y debe hacerse en condiciones que conduzcan a la formación de fibras de jabón estables. Sin embargo, es difícil reproducir de forma idéntica el tamaño y forma de la microestructura adquirida por el espesante durante el procesado (Yeong y col., 2005).

En la actualidad, según si el agente espesante es producido in situ o no existen dos procesos de fabricación. Ambos procesos de fabricación son muy parecidos, con la salvedad del lugar de generación del jabón. En la fabricación industrial, el equipamiento, la composición y las variables de procesado pueden variar notablemente de un caso a otro, en función del espesante utilizado.

Proceso A: Grasas lubricantes con jabones espesantes producidos in situ.

Etapas de este proceso:

- Saponificación de grasas o de ácidos grasos.
- Deshidratación.
- Disolución o calentamiento del jabón formado en el aceite hasta un punto cercano a su fusión.
- Enfriamiento y cristalización del jabón.
- Tratamientos de alta cizalla para la homogenización de los aglomerados.
- Ajuste de la consistencia y aditivación.

Proceso B: Grasas lubricantes con jabones espesantes o espesantes inorgánicos producidos al margen del proceso y añadidos al aceite lubricante. Etapas de este proceso:

- Adición del espesante.
- Mezclado a baja y moderada cizalla.
- Mezclado a alta cizalla.
- Disolución o calentamiento hasta un punto cercano a su fusión.
- Adición de alcohol o agua.
- Enfriamiento y cristalización del jabón.
- Tratamientos de alta cizalla para la homogenización de los aglomerados.
- Ajuste de la consistencia y aditivación.

La mayoría de grasas son fabricadas a nivel industrial en procesos por lotes, aunque existen procesos en semicontinuo y continuo (Figuras II.8 y

II.10). Estos últimos no son siempre efectivos, ya que ligeros cambios en este tipo de procesos pueden ocasionar pérdidas de eficiencia y calidad del producto final (NLGI, 1994). En todos ellos, el proceso no da lugar a ningún tipo de corrientes de aguas residuales, de gases perjudiciales o de corrientes de desecho, por lo que no necesitan de ningún tratamiento especial de purificación. Como puede observarse en las Figuras II.8 y II.10 en todos los casos la producción de las grasas consiste básicamente en un reactor que puede ser abierto a la atmósfera o cerrado donde se lleva a cabo la reacción de saponificación, múltiples recipientes de mezclado con sistema de calefacción de camisa envolvente donde se transfiere el contenido del reactor para las etapas de calentamiento y enfriamiento y donde se completará la formulación final de la grasa lubricante, un sistema de homogenización, filtros de grasa para la eliminación de grandes aglomerados de partículas de jabón, sistemas de vacío para la desaireación de la grasa terminada y diversos sistemas de bombeo.

	Tanque horizontal
	Tanque vertical de fondo redondo y cubierta movable
	Tanque de seguridad
	Tanque vertical de fondo redondo y cubierta movable encamisado
	Tanque vertical de fondo cónico y cubierta movable encamisado
	Tanque vertical de fondo cónico y cubierta movable
	Equipo con agitador de turbina, tapa y fondo redondo encamisado
	Equipo con agitador tipo ancla, tapa y fondo redondo encamisado
	Equipo con agitador de paletas, tapa y fondo redondo encamisado
	Equipo con agitador de paletas y raspado, tapa y fondo redondo encamisado
	Autoclave
	Cámara de secado
	Tanque de reserva
	Evaporador

FiguraII.6 Símbolos de los diagramas de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes I.

	Intercambiador de calor de tubos concéntricos
	Intercambiador de calor de carcasa y tubo
	Intercambiador de calor con rasquetas
	Calentador eléctrico
	Mezclador
	Separador
	Mezclador de vórtice
	Enfriador de tambor
	Filtro estacionario
	Filtro en tubería
	Desaireador
	Válvula tipo homogeneizador
	Dosificador de peso
	Dosificador de volumen
	Parte del volumen del bote
	Bomba
	Bomba de pistón
	Bomba de vacío
	Ventilador
	Unidad de bombeo de pistón
	Válvula de homogeneización

FiguraII.7 Símbolos de los diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes II.

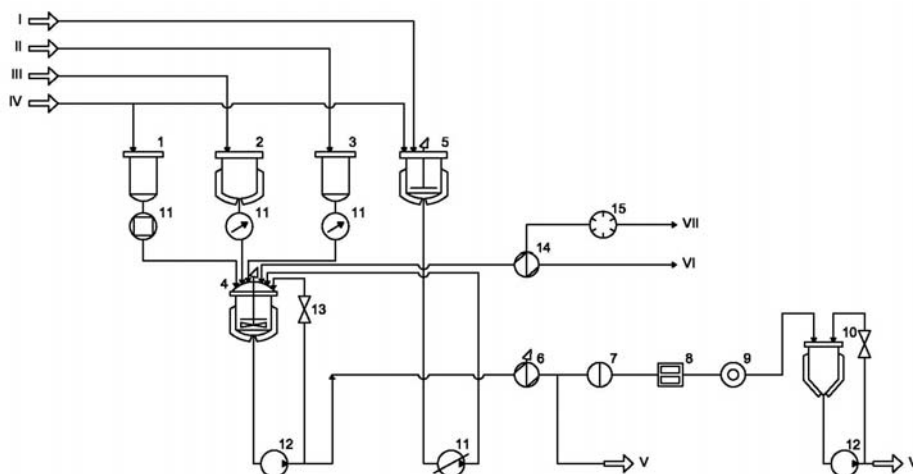


Figura II.8 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes a escala industrial por lotes (Ishchuk, 2005).

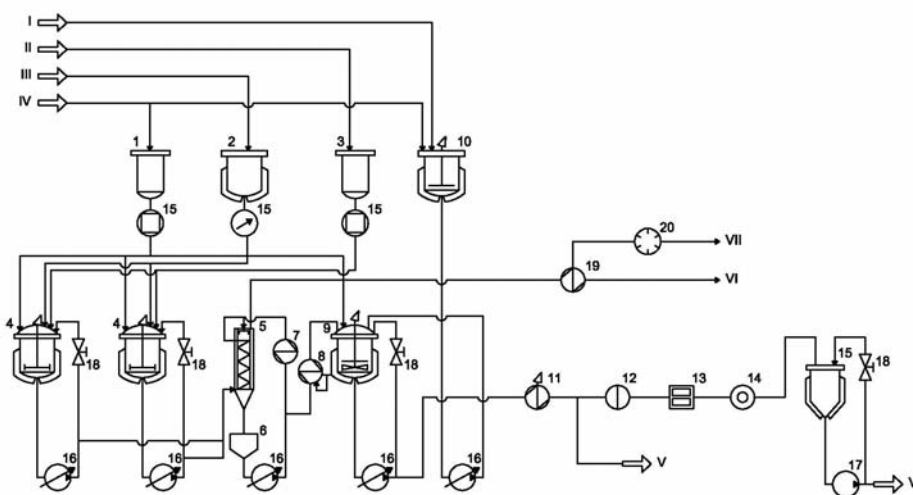


Figura II.9 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes a escala industrial semicontinuo (Ishchuk, 2005).

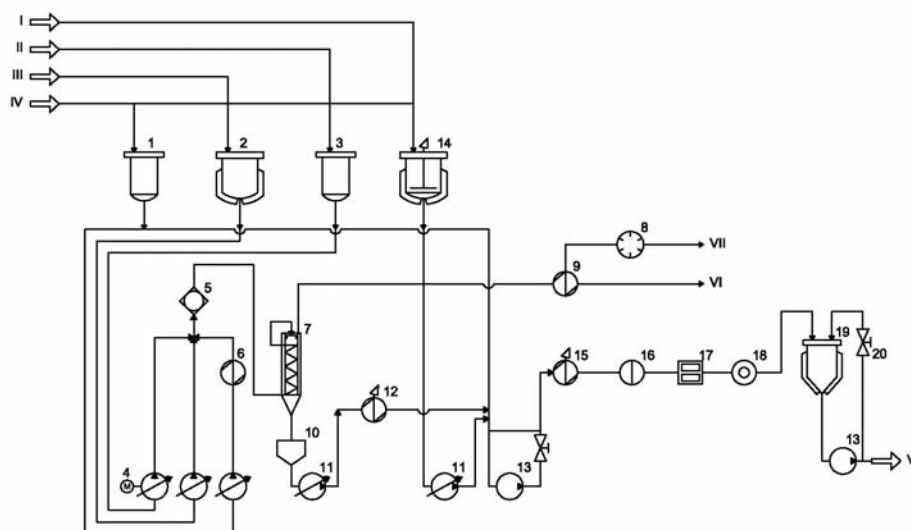


Figura II.10 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes a escala industrial en continuo (Ishchuk, 2005).

II.1.8 MICROESTRUCTURA DE GRASAS LUBRICANTES

Desde la primera mitad del siglo XX se han realizado grandes progresos en el estudio de la microestructura de grasas lubricantes. Durante este tiempo se han utilizado técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para el estudio de la estructura de una grasa lubricante, aunque de todas ellas es la microscopía electrónica de barrido es la que se ha utilizado más extensamente (Vinogradov y Sinitsyn, 1961; Hurley y Cann, 2001).

La microestructura de una grasa lubricante se forma por la cristalización de las partículas de jabón que conforman la grasa. Un esqueleto estructural se crea como consecuencia de las interacciones entre fibras, escamas, esferas o pequeños bastoncillos que conforman las

unidades estructurales de moléculas del jabón metálico al cristalizar, confiriéndole a la grasa lubricante una estructura sólida característica con un adecuado comportamiento viscoelástico (Kirk y Othmer, 1962; Adhvaryu y col., 2005).

Para la formación satisfactoria de una estructura jabonosa que espese al aceite lubricante, las partículas de jabón han de ser extremadamente pequeñas (nivel coloidal) y, además, debe existir cierto grado de interacción entre el espesante y el aceite lubricante. Estas interacciones proporcionan a la microestructura cierta fortaleza y debilidad al mismo tiempo, teniendo ésta la habilidad de recuperarse tras la acción repetida de una deformación durante un largo periodo de tiempo (Hamnelid, 1999). Las fuerzas de atracción entre un líquido y un sólido tan sólo son efectivas en la superficie de éste último, de modo que para que esas fuerzas sean importantes, debe existir una gran superficie específica del sólido expuesta al líquido. Las variables de procesado, tales como, temperatura máxima de procesado, perfiles de enfriamiento, intensidad de mezclado y/o homogenización, así como las propiedades físico-químicas de los componentes de la grasa, son las que principalmente influyen sobre la forma y tamaño de las fibras de jabón (NLGI, 1994). En principio, cuanto mayor es la relación longitud/diámetro de las fibras y menor es su diámetro absoluto, más consistente y estable será dicha estructura (Kirk y Othmer, 1962). La microestructura y, en definitiva, las propiedades resultantes de una grasa lubricante también van a estar afectada por la composición de la grasa (Wilson, 1964; Mansot y col., 1989). Siendo la relación longitud/diámetro de las fibras formadas mayor cuanto mayor es la viscosidad del aceite lubricante (Delgado y col., 2006). La microestructura también está significativamente afectada por los aditivos utilizados como demuestran las fotografías obtenidas por SEM y AFM para grasas

lubricantes de litio modificadas con polímeros reactivos (Moreno y col., 2006; Moreno y col., 2008a; Moreno y col., 2008b;).

II.1.9 MODIFICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES

II.1.9.1 Introducción

Las grasas lubricantes como se ha comentado anteriormente son generalmente suspensiones altamente estructuradas consistentes en un espesante disperso en un aceite mineral, sintético o vegetal. La función principal del agente espesante es aumentar la consistencia de la grasa, mientras que las propiedades de lubricación son atribuidas principalmente al aceite (NLGI, 1994). El espesante forma una estructura tridimensional que atrapa al aceite en su interior, cuyas características dependen, entre otros factores, del contenido en jabón y la solvencia del aceite, que le confiere a la grasa un comportamiento reológico y tribológico apropiado para la lubricación (Mas y Magnin, 1994; Whittingstall, 1997). La retención del aceite lubricante por el agente espesante siempre no es suficiente para soportar las exigencias de lubricación de un equipo, por lo que se añaden aditivos para mejorar este rendimiento (Gow, 1997; NLGI, 1994). Una gran variedad de aditivos pueden usarse para mejorar el rendimiento de las grasas lubricantes. Estos aditivos modifican la energía de interfase entre el aceite lubricante y las partículas de agente espesante y su efectividad dependen, tanto de sus propiedades físicas-químicas como de la cantidad utilizada (Czarny y Paszkowski, 2007). Los polímeros son a menudo usados como suplementos para algunos tipos de agentes espesantes (Hussey, 1987), para mejorar características como la adhesión y cohesión (Al-Sammerrai, 1986). La incorporación de un polímero a una grasa lubricante da lugar a interacciones entre este y los componentes de la grasa, produciendo modificaciones de la estructura tridimensional que se forma al

cristalizar el jabón durante el procesado y por consiguiente, un cambio de sus propiedades. De forma general dentro de los polímeros usados como aditivos podríamos distinguir polímeros solubles en el aceite lubricante, y rellenos que suelen ser inorgánicos (Samgina y Col, 1973). Estos últimos forman una fase sólida independiente en la grasa. La selección de las características del polímero, dependerá de las propiedades finales de la grasa lubricante. Desde un punto de vista práctico, la compatibilidad entre una grasa y un polímero significa que ambos se pueden mezclar para formar un producto homogéneo, en que las propiedades se encuentran mejoradas con respecto a las de la grasa sin polímero. Tanto el polietileno como el polipropileno, cuando son correctamente seleccionados y mezclados en condiciones óptimas pueden mejorar la estabilidad mecánica y química de grasas tanto a altas como a bajas temperaturas (Samgina y Col., 1973). En los últimos años se han realizado varios trabajos de investigación en el campo de la modificación de grasas lubricantes con una nueva generación de polímeros reactivos (Moreno y Col, 2006; Moreno y Col, 2008a; Moreno y Col, 2008b).

II.1.9.2 Modificación con polímeros termoplásticos

Los polímeros termoplásticos se usan en la producción de grasas lubricantes como aditivos en la fase dispersa o como agentes espesantes y su uso es una práctica común para modificar las propiedades reológicas (Al-Sammerrai, 1986; Ver Strate, y Struglinski, 1991). Los principales polímeros termoplásticos utilizados en la modificación de grasas lubricantes son: poliolefinas (polipropilenos, polietilenos, copolímeros de olefinas) (Vdovichenko y Col, 1977; Zarkalis y Col, 1990; Seni y col., 1976) elastómeros, poliestireno, poliisobutilenos, polimetacrilatos (Fucks y Col, 1974) así como otras modificaciones en las que participan mezclas de los anteriores y/u otros aditivos. La cantidad de polímero puede variar entre

0-30% en peso, dependiendo si este se utiliza como aditivo o como agente espesante. Los polietilenos y polipropilenos, si se mezclan en las grasas en condiciones óptimas, pueden mejorar las propiedades mecánicas y/o químicas, así como el funcionamiento a baja y alta temperatura (Sammerrai, 1986). Polímeros amorfos como el polipropileno atáctico también pueden ser usados como aditivos en jabones complejos y su adición se ha comprobado que mejora considerablemente la adhesión y las propiedades antidesgaste de las grasas lubricantes (Samgina y Col, 1973). El efecto modificador de estos polímeros dependerá tanto de las características de las grasas como de las del polímero (densidad, peso molecular, polidispersidad, linealidad o ramificaciones, pureza, cristalinidad, etc.), además de la forma en la que el polímero es adicionado en la grasa.

II.2 GENERALIDADES SOBRE MATERIALES POLIMÉRICOS

II.2.1 INTRODUCCIÓN

El nombre científico de los plásticos es el de polímeros o macromoléculas. Un polímero es una molécula constituida por repetición de pequeñas unidades estructurales, unidades químicas simples, llamadas monómeros. Cuando se les adicionan ciertas sustancias (aditivos, cargas, etc.) que modifican sus propiedades y pueden ser comercializados, se denominan plásticos. El plástico es un producto no natural que se obtiene en la industria a través de reacciones químicas. Es, por tanto, un producto de síntesis de laboratorio o un producto sintético. Las propiedades finales

del material son muy diferentes según sea la naturaleza del producto de partida y el procedimiento seguido en su obtención.

Existen diferentes criterios para la clasificación de los polímeros (Areizaga y Col, 2002; Horta, 1982) aunque los más habituales son los que se refieren: al tipo de reacción química de obtención, al comportamiento termo-mecánico o a la composición.

En función del tipo de reacción química de obtención del polímero se distingue entre:

- Polímeros de adición
- Polímeros de condensación.

Atendiendo al comportamiento termo-mecánico del polímero se distingue entre: polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros.

- Los termoplásticos son aquellos que funden al ser calentados, por lo que son susceptibles de un nuevo moldeado. Esto es debido a que sus cadenas poliméricas no están unidas mediante enlaces químicos y pueden desplazarse a temperaturas suficientemente elevadas.
- Los polímeros termoestables son aquellos que tienen la propiedad opuesta a los termoplásticos, es decir, no funden al ser calentados. Ello es debido a la existencia de enlaces químicos entre las cadenas poliméricas, en las tres dimensiones del espacio, formando una red muy densa. Estos enlaces adicionales son los responsables de que estos materiales no puedan volver a ser fundidos ni cambiar de forma.
- En los polímeros termoestables las cadenas macromoleculares se encuentran unidas unas a otras tridimensionalmente por fuertes

enlaces covalentes, denominándose nudos los puntos comunes a varias cadenas. Aunque aumente la temperatura, las cadenas pueden moverse exclusivamente en la extensión que les permita la distancia entre los puntos de unión de las cadenas. Nunca hay desplazamientos efectivos de unas cadenas sobre otras, llegando el material a descomponer si la temperatura a la que se le somete es muy elevada. Por tanto, no fluyen ni se disuelven en disolventes orgánicos, sólo se hinchán. Si la distancia entre nudos es muy grande, el compuesto presenta propiedades elásticas y se denomina elastómero. Los elastómeros son los componentes fundamentales de los cauchos.

Según el número de monómeros constituyentes del polímero se distingue entre: Homopolímeros y copolímeros.

- Homopolímeros son aquellos polímeros que se obtienen a partir de un único tipo de monómero, cuya unidad constitucional se va repitiendo a lo largo de toda la estructura. Los ejemplos más representativos de este grupo son las poliolefinas.
- Copolímeros son aquellos polímeros que, a diferencia de los anteriores, se obtienen cuando en la reacción de polimerización intervienen varios tipos de monómeros químicamente diferentes. Existen varias unidades que se van repitiendo a lo largo de toda la estructura de diferente forma dando lugar a copolímeros en bloque, alternados y al azar.

En este trabajo de investigación se ha trabajado con diferentes polímeros poliolefínicos, a continuación se resumen los principales tipos, propiedades y aplicaciones de los mismos.

II.2.2 POLIOLEFINAS

Las poliolefinas se obtienen como resultado de la polimerización de monómeros olefinicos (etileno, propileno, etc...). Existen cinco familias de plásticos de alto volumen. Se trata del polietileno (incluido el de baja densidad (LDPE), el lineal de baja densidad (LLDPE), y el de alta densidad (HDPE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS y PSE expandido) y el polietilen-tereftalato (PET). En este trabajo se han empleado tres de ellas.

II.2.2.1 Polietileno (PE)

El polietileno se obtiene por polimerización de etileno. Dependiendo de las condiciones de reacción se obtienen distintos tipos de polietilenos.

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Es un polímero lineal, por lo que posee una densidad elevada y un elevado grado de cristalinidad. La cristalinidad de un polímero puede definirse como el grado de ordenamiento de las cadenas del polímero. Las principales aplicaciones de este polímero son la fabricación de films, envases de alimentos, utensilios domésticos, juguetes, tanques de gas, tuberías, etc.

Polietileno de baja densidad (LDPE)

Este es un polímero muy ramificado y, por tanto, con una baja cristalinidad y densidad, pero con un alto grado de flexibilidad. El uso de este plástico está muy extendido en la fabricación de bolsas, envases de alimentos, invernaderos, botellas, aislamiento de cables, etc.

Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

Este polímero se produce mediante polimerización de etileno y α -olefinas, especialmente 1-buteno y 1-hexeno. El papel de estas α -olefinas es controlar el número y la longitud de las ramificaciones. Por tanto, el polietileno de baja densidad lineal presenta propiedades intermedias entre el polietileno de alta y de baja densidad, según el número de ramificaciones que posea. Las principales aplicaciones para esta poliolefina también son la fabricación de films o el aislamiento de cables.

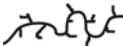
	LDPE	LLDPE	HDPE
Estructura molecular			
Grado de ramificación	Alto, 20-40, ramas de cadena corta y larga	Medio, 15-30, ramas de cadena corta, hasta 6 carbonos	Bajo, 1-10, ramas de cadena corta, normalmente
Cristalinidad	40-50	55-65	70-75
Intervalo de fusión (°C)	102-114	115-125	125-135
Densidad aparente (g/ml)	0,912-0,925	0,92-0,94	0,94-0,965
Resistencia, dureza	Escasa	Media	Alta
Alargamiento, resistencia al impacto	Altos	Medios (en algunos casos muy altos)	Bajos

Tabla II.5 Características de los distintos tipos de polietilenos.

II.2.2.2 Polipropileno (PP)

El polipropileno se obtiene por polimerización de propileno. Principalmente, se pueden obtener tres tipos de polipropilenos con aplicaciones comerciales: polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico.

Polipropileno isotáctico (i-PP)

En este polímero, todos los grupos metilo unidos a la cadena principal están situados en el mismo lado de la cadena, lo cual provoca una elevada cristalinidad. Las principales aplicaciones comerciales son la producción de envases, tuberías, fibras textiles para alfombras, etc. El polipropileno isotáctico es más rígido y más resistente a la rotura que el HDPE, además de presentar buenas propiedades como aislante. Este material posee una temperatura de fusión más elevada que el PE, por lo que es posible utilizarlo en un número mayor de aplicaciones.

Polipropileno sindiotáctico (s-PP)

En este caso, los grupos metilo unidos al esqueleto de la cadena se encuentran en posiciones alternantes a un lado y a otro de la misma. Por ello, el polímero resultante es menos cristalino y posee menor densidad, menor resistencia mecánica y menor temperatura de fusión que el isotáctico.

Polipropileno atáctico (a-PP)

En este polímero los grupos metilo unidos al esqueleto de la cadena principal se encuentran distribuidos al azar a ambos lados de la cadena. Se utiliza en la modificación de elastómeros, polietilenos, betunes, etc ..

II.2.2.3 Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA)

Las propiedades de los copolímeros EVA dependen fundamentalmente de su contenido en acetato de vinilo (AV), presentando un ordenamiento al azar de los monómeros de AV dentro de la cadena polimérica. El contenido en AV es un factor determinante en las características físico-químicas del EVA. El polietileno (PE) es un polímero termoplástico parcialmente cristalino, y al introducir en su estructura un monómero flexible y polar, como es el AV, se rompe la regularidad de la cadena y provoca una disminución de la cristalinidad. A medida que aumenta la proporción de AV van apareciendo fragmentos amorfos, normalmente más blandos, que contribuyen a aumentar la transparencia y la flexibilidad.

II.2.3 CONSUMO, GESTION Y RECICLADO DE PLÁSTICOS

La importancia de los materiales plásticos se refleja en los índices de crecimiento mantenidos a lo largo de los años, que superan a casi todos los grupos de materiales en las actividades industriales. Dicho auge es debido a la gran gama de características y posibilidades que ofrecen. En la actualidad se consumen una gran cantidad de materiales poliméricos. La demanda de plásticos en Europa en el año 2007 fue de 65 millones de toneladas según la Asociación Europea de Fabricantes de Plásticos (APME). Alemania es el mayor productor, y es responsable del 7,5 % de la producción total, seguida del Benelux (Belgica-Paises Bajos y Luxemburgo) (4,5%), Francia (3%), Italia (2%) y el Reino Unido y España (1,5%). La demanda varía significativamente de un país a otro, siendo Alemania e Italia los países mayores demandantes, suponiendo esto un 40% de la cantidad total. España se sitúa en cuarto lugar con una demanda de 4,5 millones de toneladas justo por detrás de Francia. Si juntamos las cinco

familias de plásticos de alto volumen. Polietilenos (incluido el de baja densidad (LDPE), el lineal de baja densidad (LLDPE), y el de alta densidad (HDPE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS y PSE expandido) y el polietilentereftalato (PET). Suponen aproximadamente el 75% de la demanda total de plásticos de Europa. En 2007, todas ellas experimentaron un aumento en la demanda de entre un 0,5 y 7,5% con un promedio del 3 % según la Asociación Europea de Fabricantes de Plásticos (APME).

Debido a este enorme volumen de consumo ha surgido el problema de cómo deshacerse de estos materiales una vez utilizados (Guillet, 1973; Kyrikou y Briassoulis 2007). Existen varias alternativas para tratar estos materiales. La incineración es una idea interesante desde la perspectiva de recuperación de energía puesto que los materiales plásticos poseen un elevado poder calorífico. Sin embargo, la incineración debe estar sujeta a fuertes controles medioambientales, debido a los residuos sólidos y los efluentes gaseosos generados (Rodríguez, 1989). Otra solución podría ser su deposición en vertederos (Bohlmann y Toki, 2004), pero esto puede causar la acumulación incontrolada y la mezcla con otro tipo de residuos generando problemas medioambientales (un gran volumen ocupado, impacto visual y permanencia en el tiempo, ya que estos residuos tardan cientos de años en degradarse) (Chiellini y Col, 2003).

Los plásticos son materiales idóneos para ser reutilizados ya que son duraderos, resistentes, lavables etc, y el reciclado parece ser un método adecuado para el tratamiento de este tipo de residuos (Noda, 2001). De acuerdo con la Environmental Protection Agency (EPA), reciclaje es todo “proceso por medio del cual elementos o materiales usados o de desecho se convierten en materias primas para elaborar nuevos productos”. Las técnicas de reciclaje empezaron a desarrollarse en los años setenta cuando

algunos países empezaron a incinerar sus residuos plásticos. Desde entonces, ha habido muchos avances en la manera de reciclar plásticos (Gobin y Manos 2004). Dependiendo el tipo de técnica usada de varios factores como: tipo de plástico, limpieza, homogeneidad, valor del material de desecho y de la aplicación final.

II.3 CONCEPTOS BÁSICOS DE REOLOGÍA

II.3.1 INTRODUCCIÓN

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales; esta palabra proviene del verbo griego “ $\rho\epsilon\iota\nu$ ”, que significa fluir. El concepto fue introducido por Eugene Bingham en 1920 (Makosco, 1994) con el fin de definir, de una forma más precisa, la mecánica de los cuerpos deformables, restringida hasta entonces a la elasticidad clásica de Hooke y a la mecánica de fluidos de Newton. Así, la Reología estudia la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que éstas producen. El nacimiento de la Reología como ciencia diferenciada se produjo en la primera mitad del siglo XX, consecuencia del interés que suscitaron el desarrollo y utilización, a nivel industrial, de materiales con características de flujo especiales, tales como plásticos, pinturas, disoluciones de polímeros, fluidos biológicos, suspensiones coloidales, etc.

Para entender el comportamiento reológico de un material es necesario definir algunos conceptos básicos de Reología.

Tensor esfuerzo

En general, sobre un elemento material cualquiera pueden actuar dos tipos de esfuerzos, los esfuerzos normales, que se refieren a la componente en dirección perpendicular a la superficie considerada, y esfuerzos de cizalla o cortantes, que son las componentes tangenciales a dichas superficies (Darby, 1976; Dealy, 1982).

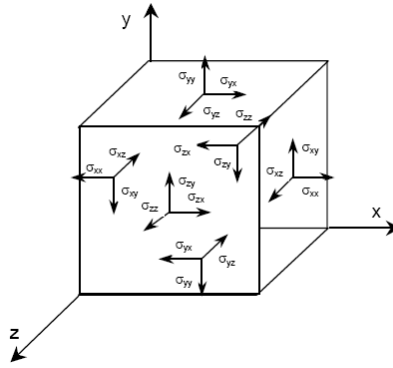


Figura II.11 Espacio Euclideo

El esfuerzo se define como la fuerza externa aplicada por unidad de área y, por tanto, tiene unidades de presión. Tanto fuerza como superficie son magnitudes direccionales que pueden ser representadas por sendos vectores con las tres componentes correspondientes al espacio tridimensional (Figura II.11). Por ello, para definir completamente el esfuerzo es necesario especificar nueve componentes. Es, por tanto, un tensor de segundo orden que se representa por σ_{ij} y se denomina tensor de tensiones. En su forma matricial presenta la siguiente forma (Darby, 1976):

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{II-1})$$

Donde el primer subíndice, i , se refiere a la orientación de la cara sobre la que actúa la fuerza en el elemento material y el segundo, j , indica la dirección de la fuerza. Además, como consecuencia de la condición de equilibrio entre pares de fuerzas, el tensor es simétrico, es decir, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, con lo que sólo seis de las nueve componentes son independientes. El tensor esfuerzo total (σ_{ij}) puede descomponerse en la suma de una componente isotrópica (σ) y otra anisotrópica (τ_{ij}) (Dealy, 1982).

$$[\sigma_{ij}] = \sigma [\delta_{ij}] + [\tau_{ij}] \quad (\text{II-2})$$

donde (δ_{ij}) es el tensor unitario o delta de Kronecker. Los esfuerzos isotrópicos son perpendiculares a todas las superficies del material sobre las que actúan, y poseen idéntica magnitud en todas las direcciones, lo que puede ocasionar un cambio de volumen, pero nunca una alteración de la forma del material. Los esfuerzos anisotrópicos pueden actuar normal o tangencialmente a varias superficies del material, pudiendo provocar un cambio en la forma del material, pero no en su volumen. La expresión matemática de esta componente anisotrópica es el tensor esfuerzo desviatorio, (τ_{ij}) que se anula cuando el material está en reposo, ya que en este estado el único esfuerzo que puede existir es la presión interna, P , que obedece la ley de la distribución hidrostática y es isotrópica. No es posible medir directamente componentes aisladas del esfuerzo normal anisotrópico, pero sí es posible medir componentes del esfuerzo total.

$$[\sigma_{ij}] = P [\delta_{ij}] + [\tau_{ij}] \quad (\text{II-3})$$

Además, considerando diferencias de esfuerzos normales es posible eliminar la contribución de la presión en las componentes del esfuerzo total:

$$(\sigma_{11} - \sigma_{22}) = (-P + \tau_{11}) - (-P + \tau_{22}) = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (\text{II-4})$$

$$(\sigma_{22} - \sigma_{33}) = (-P + \tau_{22}) - (-P + \tau_{33}) = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (\text{II-5})$$

Para los materiales incompresibles, como la mayoría de materiales de interés reológico, sólo tiene significación los esfuerzos de cizalla y las diferencias de esfuerzos normales. Un esfuerzo isotrópico no provoca cambios en un material incompresible, ya que no puede cambiar su volumen, por lo que $P = 0$. De esta forma, las componentes del tensor esfuerzo total, (σ_{ij}) podrán sustituirse por las del tensor esfuerzo desviatorio, (τ_{ij}) :

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (\text{II-6})$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (\text{II-7})$$

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} \text{ si } i \neq j \quad (\text{II-8})$$

Tensor deformación y velocidad de deformación

La deformación, γ , y la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$ son las expresiones matemáticas que definen la respuesta dinámica del material al esfuerzo aplicado sobre el mismo. La deformación se define como el cambio de forma y/o volumen que experimenta un cuerpo cuando se le somete a una fuerza exterior. El flujo, por su parte, es una deformación continua en el tiempo. Se puede considerar que una deformación tiene lugar siempre que ocurra un cambio en la separación entre dos puntos de un elemento material. Es una magnitud adimensional, ya que se expresa como el cociente entre el incremento de separación y la separación inicial entre los dos puntos. Puesto que ambas magnitudes son vectoriales, la deformación debe ser también un tensor de segundo orden, con nueve

componentes. Se habla entonces de tensores deformación y velocidad de deformación. La deformación es un tensor simétrico y puede definirse una forma isotrópica (e) y una anisotrópica (γ_{ij}) (Dealy, 1982):

$$[e_{ij}] = e[\delta_{ij}] + [\gamma_{ij}] \quad (\text{II-9})$$

Al igual que en el caso del tensor esfuerzo, la componente isótropa indica un cambio de volumen (dilatación o compresión), sin alterar la forma, mientras que la anisotrópica refleja una modificación de la forma del material, sin alteración de su volumen. La expresión matemática de esta componente anisotrópica es el tensor deformación desviatoria, (γ_{ij}). Para un material incompresible, $e = 0$, resultando $e_{ij} = \gamma_{ij}$.

En cuanto al tensor velocidad de deformación, se obtiene directamente por derivación con respecto al tiempo del tensor deformación:

$$\dot{\gamma} = \frac{d(e_{ij})}{dt} \quad (\text{II-10})$$

Cizalla simple

Es el tipo de deformación generada cuando un material está comprendido entre dos placas paralelas, separadas una distancia infinitesimal, y la placa superior es sometida a una fuerza, F , que le obliga a desplazarse linealmente una distancia x , mientras que la placa inferior se mantiene en reposo. La aplicación de una fuerza constante provoca un desplazamiento lineal del plato superior a velocidad constante, y una respuesta en el material en forma de deformación de cizalla simple o flujo (Schramn, 1994). Si no existe deslizamiento sobre la superficie de las placas, cada elemento del material sufrirá una deformación que viene expresada como:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (\text{II-11})$$

y una velocidad de deformación o velocidad de cizalla simple, definida como la variación de la deformación respecto al tiempo,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{II-12})$$

donde γ es la deformación de cizalla simple, siendo dx el desplazamiento de la superficie superior del elemento con respecto a la superficie inferior en la dirección x , y dy la altura del elemento (Figura II.12).

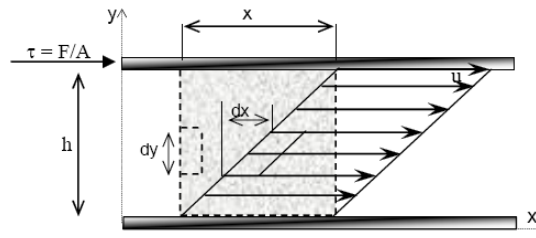


Figura II.12 Ensayo de cizalla simple entre dos placas paralelas.

Como la deformación es uniforme e independiente del tamaño del elemento, puede representarse también en función de la distancia entre placas, h , y del desplazamiento de la placa superior, x :

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (\text{II-13})$$

Normalmente, para el estudio de fluidos, el material se somete a una cizalla continua, alcanzándose, en estado estacionario, una velocidad lineal constante, u . De esta forma, la velocidad de un elemento del material se expresa:

$$u = \frac{dx}{dt} \quad (\text{II-14})$$

y la velocidad de deformación o velocidad de cizalla viene dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\left(\frac{dx}{dy}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{dy} = \frac{du}{dy} \quad (\text{II-15})$$

o también como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{h}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{h} = \frac{u}{h} \quad (\text{II-16})$$

siendo constante a través del material. La velocidad de flujo que puede alcanzarse para un esfuerzo aplicado viene controlada por la resistencia interna del líquido, cuantificada por la viscosidad. Asimismo, este parámetro se puede definir como una medida de la resistencia al flujo (Macosko, 1994).

II.3.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UN MATERIAL

La caracterización reológica de un material consiste en encontrar la relación matemática que existe entre el esfuerzo aplicado y la respuesta dinámica del material (Darby, 1976). Dicha expresión matemática puede relacionar todos los componentes del tensor esfuerzo con los del tensor deformación o velocidad de deformación; en tal caso se le conoce como ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado, y define el comportamiento reológico más general posible. Por otro lado, dicha expresión puede relacionar sólo ciertas componentes parciales de los tensores anteriores, por lo que constituiría una particularización de la ecuación constitutiva, denominada función del material.

Para encontrar una función del material en el laboratorio se recurre a flujos reales que se asemejen al de cizalla simple, ya que en esta situación idealizada tanto el esfuerzo como la deformación se distribuyen homogéneamente a lo largo de todo el material, estando relacionados de forma sencilla con fuerzas externas y desplazamientos medibles directamente. Estos ensayos de flujo semejantes a los de cizalla simple son los denominados flujos viscosimétricos. Se define el flujo viscosimétrico como una corriente estacionaria en la que la velocidad tiene una sola componente en cada punto, que además depende sólo de una variable espacial. Las geometrías entre las que se coloca el material pueden ser diversas, siendo las más comunes las de tipo placa-placa, de geometría circular y plana, la cono-placa, en la que la superficie superior tiene una forma cónica con un ángulo pequeño ($\leq 4^\circ$), y los cilindros coaxiales, donde el flujo se establece en el espacio comprendido entre dos cilindros concéntricos de distintos diámetros.

II.3.2.1 Clasificación de los distintos comportamientos reológicos

Las teorías clásicas de la elasticidad y la hidrodinámica distinguen de forma radical entre sólidos y fluidos mediante los conceptos de sólido perfectamente elástico y, en el otro extremo, el fluido puramente viscoso (Whorlow, 1992; Macosko, 1994):

- Sólido elástico perfecto: Según Hooke (1678), es el sólido perfectamente elástico, la aplicación de una fuerza produce una deformación permanente proporcional al esfuerzo aplicado. Esta proporcionalidad vendrá dada por el módulo elástico del material o módulo de Young (G). Cuando esta fuerza por unidad de superficie

cesa, el cuerpo recupera instantáneamente su estado inicial imperturbado.

$$\tau = G \cdot \gamma (G = cte) \quad (II-17)$$

- Líquido viscoso puro: Según Newton (1687), si el material en consideración es un fluido de viscosidad constante, el esfuerzo aplicado es proporcional al cambio instantáneo de deformación con el tiempo o velocidad de deformación, independientemente de la deformación producida. Esta proporcionalidad viene dada por la viscosidad del material (μ).

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} (G = cte) \quad (II-18)$$

En realidad, ambos conceptos no constituyen más que idealizaciones del comportamiento dinámico de los materiales, que se cumplen sólo en casos límite. Entre estos comportamientos extremos se engloba un gran número de materiales, definidos como materiales viscoelásticos, porque presentan tanto características de flujo viscoso como de sólido elástico. En la Figura II.7 se presentan una clasificación típica de los materiales, desde un punto de vista reológico, atendiendo a la relación que existe entre el esfuerzo aplicado y la deformación o velocidad de deformación (Darby, 1976). Una clasificación más correcta debería tener en cuenta que un material podría manifestar un comportamiento u otro dependiendo de la magnitud del esfuerzo o de la deformación así como del tiempo de cizalla previa.

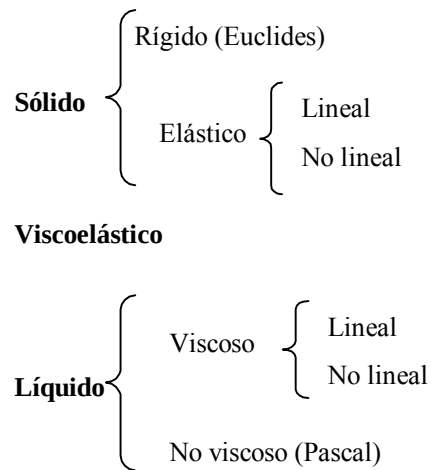


Figura II.13 Clasificación de los materiales en función de su comportamiento ante la deformación (cizalla simple).

II.3.3 COMPORTAMIENTOS DE FLUJO VISCOSO

En una situación de flujo estacionario, los fluidos se pueden comportar como newtonianos o no newtonianos, en función del cumplimiento de la Ley de Newton (1687). Como se ha comentado, los fluidos newtonianos son aquellos en los que los valores de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla mantienen una relación de proporcionalidad directa. Atendiendo a la Ley de Newton de la viscosidad dicho coeficiente de proporcionalidad, denominado viscosidad dinámica o viscosidad de Newton, μ , se define como la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación.

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{II-19})$$

Este parámetro es una propiedad del material, y es independiente del esfuerzo, siendo sólo función de la naturaleza de material, la presión y

la temperatura. Presentan este comportamiento la mayoría de fluidos con estructura sencilla y compuestos por moléculas relativamente simples en una sola fase. Sin embargo, para los fluidos no newtonianos la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla no es constante, sino que depende de la magnitud de los mismos. El comportamiento de flujo viscoso de estos fluidos no puede definirse según la ecuación II.19. Aunque, de forma análoga a la viscosidad de Newton, se define la viscosidad aparente para estos fluidos, η , como la relación existente entre el esfuerzo y la velocidad de deformación, para cada velocidad de cizalla:

$$\eta \left(\dot{\gamma} \right) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II-20})$$

Existe una gran variedad de fluidos no newtonianos, tales como emulsiones, suspensiones concentradas, cristales líquidos, fluidos que contienen macromoléculas, etc., los cuales se pueden clasificar en función de la dependencia con la velocidad de deformación o con el tiempo de cizalla (Macosko, 1994), aunque muchos de ellos manifiestan ambos fenómenos simultáneamente.

Los tipos de fluidos no ideales más comunes, dependientes de la velocidad de cizalla, son los pseudoplásticos, dilatantes y plásticos:

Comportamiento pseudoplástico

El comportamiento de flujo pseudoplástico (“shear-thinning”) es el más frecuente, exhibido por productos como grasas lubricantes, disoluciones de polímeros, emulsiones y suspensiones, etc. Se caracteriza por una disminución de la viscosidad aparente del fluido al aumentar la velocidad de cizalla. El ejemplo más extendido de comportamiento pseudoplástico es el de los materiales estructurados, caracterizado por tres zonas bien diferenciadas (Reiner, 1960). Estos materiales muestran una

viscosidad newtoniana a bajas velocidades de cizalla, η_0 ; seguida de una región no newtoniana caracterizada por un descenso potencial de la viscosidad aparente; y por último una nueva tendencia a alcanzar una viscosidad límite a altas velocidades de cizalla, η_∞ , (Figura II.14).

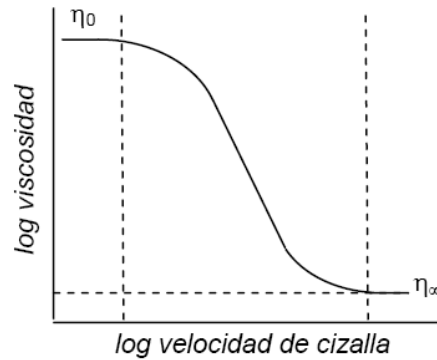


Figura II.14 Comportamiento de flujo característico de los fluidos estructurados.

El origen de este fenómeno puede deberse a cambios en la estructura compleja de estos materiales, como consecuencia de la variación en la velocidad de deformación. Estas estructuras están distribuidas al azar manteniendo un estado altamente desordenado que origina una gran resistencia interna al flujo. La aplicación de un gradiente de velocidad de cizalla creciente genera una deformación y orientación de las partículas que componen la estructura en la dirección del esfuerzo aplicado, lo cual se traduce en un descenso de la resistencia al flujo y, por tanto, de la viscosidad aparente. En el caso extremo de velocidades de cizalla elevadas, la estructura del material está totalmente destruida y/o reorientada con respecto a su estado inicial, tal que no existe interacciones entre las

partículas dispersas, lo que origina un valor constante de viscosidad (Schramn, 1994; Mocosko, 1994).

Comportamiento dilatante

Los fluidos dilatantes son menos frecuentes que los pseudoplásticos y su comportamiento refleja un aumento de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla (“shear-thickening”). La dilatancia puede ser una consecuencia de:

- Agregación de partículas inducida por cizalla.
- Aumento de colisiones entre partículas.
- Enmarañamiento de moléculas de polímeros.
- Expansión en volumen inducido por cizalla en suspensiones muy concentradas.

Dicho comportamiento se puede encontrar en algunas suspensiones concentradas de sólidos, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes.

Comportamiento plástico

Los materiales plásticos presentan un comportamiento viscoso caracterizado por un valor de esfuerzo cortante, definido como esfuerzo umbral, τ_0 , por debajo del cual se comporta como un sólido elástico, pero fluye como un fluido cuando supera este esfuerzo. Ello puede asociarse a la destrucción de un entramado estructural sólo cuando un esfuerzo externo aplicado supera el valor de las fuerzas atractivas que mantienen el esqueleto estructural. El concepto de esfuerzo umbral es ciertamente polémico, ya que en principio todo material distinto a un sólido rígido puede fluir al ser sometido a un esfuerzo, siempre que el tiempo de observación sea suficiente (Barnes y Walters, 1985). Sin embargo, se debe destacar que el

esfuerzo umbral es un parámetro reológico perfectamente admitido desde el punto de vista ingenieril y de gran utilidad a nivel industrial (Astarita, 1990). Los materiales plásticos pueden exhibir un comportamiento lineal por encima del esfuerzo umbral, denominándose plásticos de Bingham, o un comportamiento no newtoniano, similar a los descritos anteriormente.

Cuando la estructura de un fluido necesita un período de tiempo significativo para adaptarse a cambios en la velocidad de cizalla, la viscosidad medida en un experimento de cizalla simple no varía sólo con la velocidad de cizalla, sino también con el tiempo (Quemada y Col, 1984). Además, si la viscosidad alcanza progresivamente su valor inicial una vez que cesa la deformación, debido a una recuperación estructural, el proceso es reversible. En este caso, el fluido se denomina tixotrópico, es decir, cuando a velocidad de cizalla constante, la viscosidad aparente desciende con el tiempo, y antitixotrópico o reopéctico cuando lo que se produce es un aumento de viscosidad con el tiempo (Groves y Ahmad, 1976). De forma que cuando no se produzca una recuperación estructural completa debe aplicarse el término "destrucción estructural" y no el de tixotropía. Y cuando no hay recuperación alguna de viscosidad tras el cese de la cizalla entonces el fenómeno se denomina "tixotropía irreversible".

II.3.3.1 Modelos Reológicos

Los intentos de descripción con más éxito de la variación del esfuerzo y velocidad de cizalla, en estado estacionario, de fluidos no newtonianos han sido fundamentalmente empíricos. Aunque existen teorías que intentan explicar el comportamiento observado experimentalmente, rara vez se dispone de un número suficiente de parámetros experimentales, y de relaciones entre ellos, que permita el desarrollo completo de la explicación del comportamiento reológico, basado en parámetros moleculares. Por lo que, en función de los resultados obtenidos en los

ensayos de flujo viscosimétrico en estado estacionario, se pueden establecer una serie de ecuaciones empíricas para definir las diversas relaciones existentes entre el esfuerzo de cizalla y la viscosidad aparente o la velocidad de deformación. Se han desarrollado un gran número de modelos reológicos empíricos o funciones del material para describir matemáticamente el comportamiento reológico de fluidos no newtonianos. A continuación se resumen los modelos más ampliamente utilizados para describir el comportamiento de flujo de estos fluidos.

II.3.3.1.1.1 Modelo de Ostwald-de Waele o Ley Potencial.

$$\tau = k' \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{II-21})$$

Es un modelo de dos parámetros en el que k' y n son los índices de consistencia y flujo, respectivamente.

- Si $n=1$, comportamiento newtoniano, donde $k'=\eta$.
- Si $n>1$, comportamiento dilatante.
- Si $n<1$, comportamiento pseudoplástico.

II.3.3.1.1.2 Modelos para fluidos estructurados.

- Modelo de Carreau.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^2\right]^s} \quad (\text{II-22})$$

Si $\eta_{\infty}=0$, se tiene una expresión útil para una sola zona de viscosidad newtoniana a baja $\dot{\gamma}$, quedando la expresión como sigue:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^2\right]^s} \quad (\text{II-23})$$

Cuando $\dot{\gamma}$ tiende a 0, η lo hace a un valor límite η_0 , es decir, prevé un comportamiento newtoniano hasta una $\dot{\gamma}$ crítica ($\dot{\gamma}_c$). El parámetro s está relacionado con la pendiente de la región pseudoplástica.

▪ Modelo de Cross.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^p} \quad (\text{II-24})$$

Este modelo tiene cuatro parámetros: η_0 y η_{∞} son las viscosidades en las zonas de baja y alta velocidad de cizalla, λ es una constante de tiempo característico igual al recíproco del valor de $\dot{\gamma}$ para el que $\eta = (\eta_0 + \eta_{\infty})/2$, y p es un parámetro de ajuste adimensional.

▪ Modelo de Sisko.

$$\eta = \eta_{\infty} + m \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1} \quad (\text{II-25})$$

Este modelo tiene tres parámetros: η_{∞} es la viscosidad en la zona de alta velocidad de cizalla, m es una constante relacionada con el orden de magnitud de la viscosidad, equivalentes al índice de consistencia, k , del modelo potencial y n es el índice de flujo, relacionado con la velocidad de variación de la viscosidad en la zona no newtoniana.

Además de los modelos de flujo viscoso descritos anteriormente existen otros modelos que sirven para caracterizar el comportamiento tixotrópico de algunos fluidos:

▪ Modelo de Weltman.

$$\sigma = A_1 + B_1 \cdot \log t \quad (\text{II-26})$$

- Modelo de Hahn.

$$\log(\sigma - \sigma_e) = A_2 + B_2 \cdot t \quad (\text{II-27})$$

En estos modelos, σ_e es el esfuerzo de equilibrio y los coeficientes A_1 , A_2 , B_1 , B_2 denotan el esfuerzo inicial.

- Modelo de Figoni y Shoemaker.

En este modelo el descenso del esfuerzo es una suma de funciones cinéticas de primer orden:

$$(\sigma - \sigma_e) = \sum \sigma_{o,i} - \sigma_{e,i} \cdot \exp(-k_i t) \quad (\text{II-28})$$

En la que σ_e es el esfuerzo cortante de equilibrio, σ_0 el correspondiente al tiempo inicial y k_i son las constantes cinéticas de degradación estructural.

II.3.4 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento viscoso y elástico simultáneamente. En un material elástico lineal ó sólido de Hooke, toda la energía mecánica aplicada al material es almacenada deformando los enlaces y es recuperada como energía mecánica una vez retirada la fuerza aplicada (no hay pérdidas de energía). Por otro lado, en un material viscoso lineal o líquido newtoniano, toda la energía mecánica aplicada al material es disipada en forma de calor como consecuencia de la fricción. En un material viscoelástico, parte de la energía es almacenada como energía mecánica dentro del mismo, y parte de la energía es disipada en forma de calor. En este caso, la respuesta de estos materiales ante una fuerza externa puede estar condicionada por la historia de la deformación a

la que haya podido estar sometido previamente, por no haber recuperado completamente su estado original. El estudio de la viscoelasticidad implica establecer relaciones entre el esfuerzo, la deformación o velocidad de cizalla y el tiempo. En este tipo de comportamientos es posible encontrar dos situaciones diferentes. En el caso en el que tanto el esfuerzo como la deformación sean relativamente pequeños, de manera que la estructura del material se conserva en estado prácticamente imperturbado, las relaciones entre ambas magnitudes y el tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes y el comportamiento se denomina viscoelasticidad lineal. Esto implica que la relación entre la deformación y el esfuerzo es sólo función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo (Darby, 1976; Dealy, 1982). En el caso contrario, en el que la cizalla aplicada sea suficientemente elevada como para producir destrucción estructural, a dicho comportamiento se le denominará viscoelasticidad no lineal.

Los criterios para caracterizar los materiales viscoelásticos son relativos y dependen del tiempo característico requerido por el material para responder a un cambio en esfuerzo o deformación, en comparación con la escala de tiempo de observación, además de la magnitud del esfuerzo o de la deformación. Esta escala de tiempo se cuantifica a través del número de Deborah (Reiner, 1960); cuando $D_N \rightarrow 0$, los materiales tienden a un comportamiento puramente viscoso, mientras que cuando $D_N \rightarrow \infty$ se comportan como sólidos, siendo la definición más común de este parámetro: el cociente entre el tiempo de relajación característico del material y el tiempo de observación. El estudio del comportamiento viscoelástico lineal es muy útil a la hora de obtener información sobre la microestructura del material (Forster y Kolfenbach, 1958; Ferry, 1980),

estudiar el comportamiento de un material durante su almacenamiento, detectar posibles separaciones de componentes, etc.

II.3.4.1 Modelos analógicos mecánicos

Clásicamente las respuestas de los materiales viscosos y elásticos han sido descritas mediante analogías con las de ciertos elementos mecánicos (Darby, 1976; Ferry, 1980; Tschoegl, 1989). La descripción de los materiales viscoelásticos se realiza, entonces, por combinación lineal de elementos viscosos y elásticos; por tanto, estos modelos son aplicables solamente a comportamientos viscoelásticos lineales. El elemento puramente elástico se representa mediante un muelle ideal, ya que éste almacena toda la energía aplicada, mientras que el elemento puramente viscoso se representa mediante un amortiguador hidráulico en el que el pistón se mueve holgadamente dentro de un líquido newtoniano, disipándose en forma de calor toda la energía aplicada. Para el caso del muelle ideal, el factor de proporcionalidad entre esfuerzo y deformación es el módulo de Young, G , mientras que para el amortiguador el factor de proporcionalidad es la viscosidad dinámica, μ . Los materiales reales muestran comportamientos no lineales bajo grandes deformaciones, con lo que estos modelos sólo son adecuados para pequeños esfuerzos. Sin embargo, a pesar de esta limitación, los modelos analógicos resultan extraordinariamente útiles para comprender la respuesta de un material viscoelástico a una sollicitación mecánica.

Los comportamientos elásticos y viscosos vendrán dado por las ecuaciones siguientes, respectivamente:

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (\text{II-29})$$

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{II-30})$$

Modelo de Maxwell

Este modelo consta de los dos elementos mecánicos citados colocados en serie (Figura II.15a), tal que la deformación total es la suma de la deformación elástica, γ_s , y la deformación viscosa del fluido, γ_d , (Macosko, 1994). Diferenciando respecto al tiempo y sustituyendo los valores de deformación elástica y velocidades de deformación viscosa por sus equivalentes, según las ecuaciones II.29 y II.30, respectivamente, se obtiene el esfuerzo total:

$$\sigma + \lambda \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{II-31})$$

donde $\lambda = \mu/G$ es el tiempo de relajación. Este parámetro es característico del material y está relacionado con el tiempo necesario para la relajación del esfuerzo cuando este se somete a una deformación. Valores bajos del tiempo de relajación corresponden a materiales en los que existe un carácter predominantemente fluido, en tanto que valores elevados de λ corresponden a un mayor predominio del carácter sólido. No obstante, este modelo representa el comportamiento de un líquido viscoelástico, ya que se produce un flujo neto consecuencia del pistón. Según este modelo, un elemento material que ha sido sometido a una deformación constante presenta una relajación del esfuerzo de forma exponencial (Tschoegl, 1989).

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (\text{II-32})$$

donde σ_0 es el valor inicial del esfuerzo.

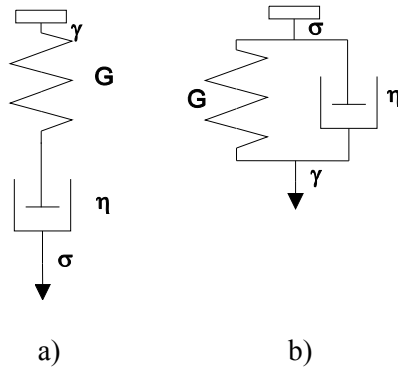


Figura II.15 Modelos mecánicos de Maxwell y Voigt.

Modelo de Voigt

En este modelo los dos elementos mecánicos se colocan en paralelo (Figura II.15b) (Macosko, 1994). En este caso, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos elásticos, σ_s , y viscosos, σ_d . Sustituyendo los valores del esfuerzo elástico y viscoso por sus equivalentes, según las ecuaciones II.29 y II.30, respectivamente, se obtiene:

$$\frac{\sigma}{G} = \lambda \cdot \dot{\gamma} + \gamma \quad (\text{II-33})$$

donde $\lambda = \mu/G$ es un tiempo característico del material, denominado tiempo de retardación. Aunque se define del mismo modo que el tiempo característico del modelo de Maxwell el significado es el inverso, es decir, está relacionado con la rapidez con que se deforma un material sometido a un esfuerzo constante. Para un material que ha sido sometido a un esfuerzo constante, el modelo de Voigt predice una variación de la deformación de la siguiente forma (Tschoegl, 1989):

$$\gamma = \gamma_{\infty} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (\text{II-34})$$

donde γ_{∞} es el valor de la deformación máxima final.

Modelos generalizados

Los modelos de Maxwell y Voigt son modelos muy simples que no pueden describir por sí mismo el comportamiento real de un material viscoelástico. Por lo general, estos materiales no tienen un tiempo de relajación tan simple, sino que relaja progresivamente. En este sentido, es necesario establecer una distribución de tiempo de relajación. Así, puede definirse el modelo de Maxwell generalizado, el cual se usa frecuentemente para describir fluidos reales eligiendo una distribución de tiempos de relajación adecuada (Thomson, 1988). Físicamente, el modelo consta de una disposición de n modelos de Maxwell individuales en paralelo, cada uno con un tiempo de relajación diferente (Figura II.16).

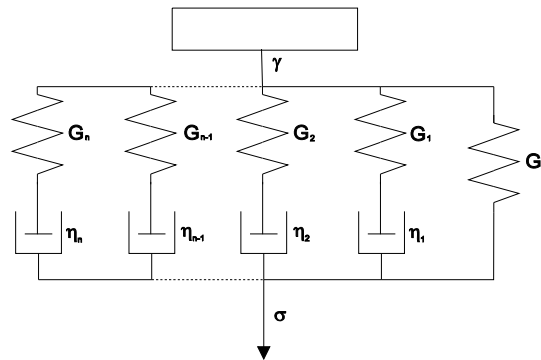


Figura II.16 Esquema del modelo mecánico de Maxwell generalizado.

De la misma forma, es necesario establecer una distribución de tiempos de retardación, a partir del modelo de Voigt generalizado, para describir el comportamiento de sólidos reales.

II.3.4.2 Funciones viscoelásticas lineales

Un material viscoelástico puede ser caracterizado por ciertas funciones respuesta de éste, ante la aplicación de determinadas condiciones

experimentales. Tres tipos de ensayos, son los más utilizados para caracterizar las propiedades reológicas de materiales viscoelásticos: ensayos de fluencia (“creep”) y recuperación, relajación del esfuerzo y oscilación sinusoidal (Whorlow, 1992). En la Figura II.17 pueden observarse comparativamente las respuestas características de materiales viscosos lineales, elásticos lineales y viscoelásticos lineales en estos ensayos reológicos.

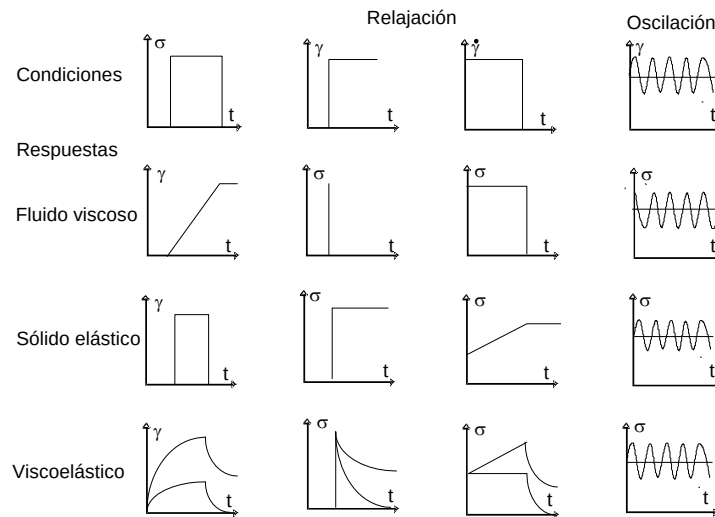


Figura II.17 Excitación y respuesta de los distintos tipos de materiales.

Ensayos de fluencia (“creep”) y recuperación

Consiste en aplicar un esfuerzo de cizalla constante a tiempo cero, σ , y medir la deformación resultante en función del tiempo. Los ensayos de fluencia suelen ir acompañados de un ensayo de recuperación, a través del cual se estudia la respuesta del material tras el cese del esfuerzo de cizalla (Schramn, 1994). La función respuesta que se define en este ensayo es la capacitancia, $J(t)$:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (\text{II-35})$$

Los sólidos elásticos perfectos alcanzan rápidamente una situación en la que $J(t)$ deja de variar con el tiempo. Este valor constante se define como capacitancia de equilibrio, J_e , y es característico de cada material. Los líquidos viscosos puros dan lugar a una función lineal creciente cuya pendiente es la inversa de la viscosidad dinámica. Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio, cuadrático, a tiempos pequeños, y lineal, a tiempos altos (Figura II.11).

Ensayo de relajación del esfuerzo

En este tipo de experimento se aplica una deformación constante sobre el material y se mide la variación del esfuerzo resultante en función del tiempo. La función característica del material que se define es el módulo de relajación, $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (\text{II-36})$$

En el caso de un sólido elástico perfecto se alcanza una situación de equilibrio, que permite definir el módulo de rigidez de equilibrio, G_e , mientras que, en el caso de líquidos viscosos puros, el material relaja rápidamente a valores de esfuerzo nulos. Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio (Schramn, 1994).

Ensayos dinámicos de cizalla oscilatoria

Las medidas dinámicas proporcionan un método prácticamente no destructivo para determinar el carácter viscoelástico de un material (Elliott y Ganz, 1977). Se basan en la aplicación de un esfuerzo cortante o deformación por cizalla que varía de forma sinusoidal con el tiempo.

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 + \text{sen}(\omega t) \\ \gamma &= \gamma_0 + \text{sen}(\omega t)\end{aligned}\tag{II-37}$$

donde σ_0 y γ_0 son las amplitudes del esfuerzo y deformación, respectivamente, ω es la frecuencia y t el tiempo de ensayo. Un material sometido a una deformación sinusoidal, que garantice una respuesta viscoelástica lineal, responde con un esfuerzo de cizalla que sigue también una función sinusoidal respecto al tiempo a la misma frecuencia, con un ángulo de desfase, δ , y con una amplitud característica de la naturaleza de dicho material (Schramn, 1994).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)\tag{II-38}$$

Para sólidos elásticos ideales el desfase es cero y para líquidos viscosos puros el desfase es de $\pi/2$ radianes. Los materiales viscoelásticos, que muestran un comportamiento intermedio, generan una respuesta con un ángulo de desfase comprendido entre 0 y $\pi/2$ radianes.

Una forma conveniente de manipular las variables dinámicas es en forma de sus equivalentes complejas, desembocando en la obtención de ciertas funciones viscoelásticas de los materiales de especial interés. De esta forma, la deformación de cizalla y la respuesta del material en forma de esfuerzo cortante vienen dado por las siguientes expresiones complejas:

$$\gamma(\omega t) = \gamma'(\omega) + j\gamma''(\omega)\tag{II-39}$$

$$\sigma(\omega t) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega)\tag{II-40}$$

donde $(')$ representa la parte real y $('')$ la parte imaginaria de las magnitudes complejas, resultando:

$$\sigma' = \sigma_0 \cos \delta\tag{II-41}$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cdot \text{sen} \delta\tag{II-42}$$

Las relaciones entre estas componentes de la deformación y el esfuerzo oscilatorio son la base para las definiciones de varias funciones del material. La más común es el módulo de cizalla complejo, G^* , que se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación en cizalla oscilatoria (Darby, 1976).

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (\text{II-43})$$

La componente en fase, G' , representa el carácter elástico del material y es llamada módulo de almacenamiento. La componente en desfase, G'' , representa el carácter viscoso y se denomina módulo de pérdidas. El cociente entre estas funciones viscoelásticas se define como tangente del ángulo de desfase o tangente de pérdidas, $\tan \delta$, y es una medida de la razón de energía almacenada y disipada en un ciclo de deformación por unidad de volumen (Forster y Kolfenbach, 1958):

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{II-44})$$

La representación gráfica de la tangente de delta con la frecuencia, para sistemas altamente estructurados, se caracteriza por la existencia de un mínimo en la $\tan \delta$ a frecuencias intermedias, relacionado con la región “plateau”. Otra función viscoelástica de interés en la caracterización de materiales es la viscosidad compleja, η^* :

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) + j\eta''(\omega) \quad (\text{II-45})$$

Un sólido elástico puro se caracteriza por un ángulo de desfase nulo, lo cual implica que $G' = \sigma_0/\gamma_0$; $G'' = 0$ y $\eta' = 0$. Por el contrario, un líquido viscoso perfecto se caracteriza por un ángulo de desfase de $\pi/2$ radianes, por tanto $G' = 0$; $G'' = \sigma_0/\gamma_0$; $\eta' = \sigma_0/\dot{\gamma}_0$.

Esta función suele utilizarse para materiales viscoelásticos de carácter predominantemente fluido. Para comportamiento mayoritariamente elástico, además de G^* también puede emplearse el recíproco del módulo complejo, denominado capacitancia dinámica o compleja, J^* , aunque su uso es menos frecuente:

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} = J'(\omega) + jJ''(\omega) \quad (\text{II-46})$$

donde J' se define como la capacitancia de almacenamiento y J'' como la capacitancia de pérdidas. Puesto que las funciones resultantes de los ensayos dinámicos son manifestaciones diferentes de las mismas propiedades, pueden relacionarse fácilmente entre sí (Ferry, 1980):

$$\begin{aligned} |G^*| &= \sqrt{G'^2 + G''^2} \\ J' &= \frac{G'}{|G^*|^2} \quad ; \quad J'' = \frac{G''}{|G^*|^2} \\ \eta' &= \frac{G'}{\omega} \quad ; \quad \eta'' = \frac{G''}{\omega} \end{aligned} \quad (\text{II-47})$$

II.3.5 REOLOGÍA DE GRASAS LUBRICANTES

Las investigaciones sobre reología de grasas lubricantes, han ido aumentando en los últimos años (Whittingstall y Shah, 1998 Gallegos y Franco, 1995). El interés de la caracterización reológica de grasas lubricantes por parte de los fabricantes se debe a la utilización de estos tipos de ensayos como complemento a los ensayos tecnológicos tradicionales.

Para pequeñas deformaciones, las grasas lubricantes muestran propiedades mecánicas similares a geles, no fluyendo por su propio peso. Para que las grasas empiecen a fluir es necesario superar lo que se conoce como “esfuerzo umbral” o “yield stress”. El valor de “yield stress” decrece

con el incremento de la temperatura (Balan, 2000). La reología de las grasas lubricantes está dominada por este fenómeno. Por debajo del “yield stress”, la elasticidad y plasticidad juegan mayor papel en el comportamiento reológico de las grasas, el proceso de deformación es lento con velocidades de deformación muy pequeñas (10^{-5} s^{-1}) y por lo tanto la escala de tiempo de observación asociada es muy grande. Mientras que por encima de “yield stress”, el carácter pseudoplástico de las grasas lubricantes llega a ser dominante.

El estudio reológico de las grasas lubricantes presenta peculiaridades y dificultades inherentes a su microestructura. De esta forma se han puesto en evidencia algunas dificultades prácticas observadas a la hora de determinar la viscosidad en estos sistemas (Hutton, 1973; Balan y Franco, 2001). El efecto de deslizamiento en la pared o “wall-slip depletion” es uno de los fenómenos más importantes a tener en cuenta en la determinación de la viscosidad de estos materiales (Bramhall y Hutton, 1960). La utilización de sensores rugosos ayuda a la obtención de resultados más representativos del comportamiento de flujo viscoso real en estado estacionario de la grasa lubricante. Pero, no sólo las características de la superficie influyen en la existencia o no de este fenómeno, sino también las dimensiones de la geometría a través de la cual fluye. La importancia de la separación entre las superficies, así como, de la geometría del sistema sensor se hace mayor cuanto más baja sea la velocidad de deformación, observándose una fuerte influencia en el intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 10^{-3} - 10^{-1} s^{-1} . Además, se ha observado el desplazamiento de la muestra de grasa lubricante hacia el exterior debido a los efectos de la fuerza centrífuga. Este fenómeno es conocido como “efecto de expulsión” de muestra. Los efectos de fractura de la muestra también han de ser tenidos en cuenta a la hora de interpretar

el comportamiento de flujo en estado estacionario, ya que éstos inducen una discontinuidad en el perfil de velocidades a altas velocidades (por ejemplo sensores placa-placa o cono-placa), dando lugar a una repentina reducción de la viscosidad aparente. Estos fenómenos suelen aparecer en los ensayos con reómetros de rotación a altas velocidades de deformación.

Los problemas de flujo que presentan las grasas lubricantes son muy interesantes desde un punto de vista ingenieril (Dobson y Tompsett, 1973; Larson y Larson 1968; Delgado y Col, 2005b; Ruiz-Viera y Col, 2006a; Ruiz-Viera y Col, 2006b) y reológico (Delgado y Col, 2006b). Además, durante su aplicación en sistemas tribológicos las grasas lubricantes están expuestas a condiciones de trabajo muy severas. Esto produce cambios estructurales y modificaciones funcionales, las cuales hacen que el comportamiento tribológico de las grasas lubricantes sea algo difícil de predecir. Sin embargo, el conocimiento de las propiedades reológicas iniciales de estos materiales proporciona información importante para predecir el comportamiento de flujo bajo unas condiciones de operación estándar. Esto requiere del conocimiento de cómo las grasas lubricantes fluyen o se deforman, con relación a su composición y estructura. En este sentido, en los últimos años se han realizado importantes trabajos en el campo de la modificación reológica de grasas lubricantes de litio con polímeros reactivos (Moreno y Col, 2006; Moreno y Col, 2008a; Moreno y Col, 2008b). Por tanto, una caracterización reológica de estos materiales empleados como lubricantes es de vital importancia para conocer su comportamiento tribológico (Delgado y Col, 2008; Delgado y Col, 2009).

II.3.6 REOLOGÍA DE POLÍMEROS

II.3.6.1 Viscoelasticidad de polímeros

A través de ensayos reológicos puede obtenerse información acerca de la microestructura de los polímeros. Los polímeros son materiales viscoelásticos, por tanto, es muy importante conocer la relación de propiedades viscosas y elásticas a diferentes temperaturas. Los ensayos de cizalla oscilatoria muestran el comportamiento característico de estos materiales al aplicarles esfuerzos o deformaciones sinusoidales a distintas frecuencias. En la Figura II.18 se muestra el espectro mecánico de estos materiales. A bajas frecuencias el valor del módulo de almacenamiento se aproxima a cero, lo que indica que la energía almacenada es despreciable frente a la disipada en forma de calor existiendo una frecuencia a partir de la cual G' se hace proporcional a ω^2 y el módulo de pérdidas, G'' , se hace proporcional a ω , esta zona, se conoce como zona terminal. Esto equivale a una situación en la cual, las cadenas poliméricas disponen de tiempo suficiente para deslizar unas sobre otras, produciendo un flujo efectivo y de acuerdo ciertas teorías moleculares una zona terminal bien definida debería observarse para polímeros con una distribución de pesos moleculares uniforme, sin embargo para una distribución ancha puede no observarse el valor de los exponentes uno y dos (Ferry, 1980). A medida que aumenta el grado de densidad de entrecruzamiento químico entre las cadenas del polímero, las pendientes en esta zona serán menores (Winter y De Rosa, 1994).

Como puede observarse en la gráfica a frecuencias intermedias, el modulo de almacenamiento G' llega a ser casi independiente de la frecuencia. Dicha región equivale a una relajación muy pequeña, siendo el comportamiento casi perfectamente elástico, disipándose, por tanto, poca energía en las deformaciones periódicas. Por otra parte, G'' tiende a ser

considerablemente menor que G' en esta zona, pudiendo presentar un valor mínimo. A esta región se la conoce como región “plateau” o de entrelazamientos, ya que, en ella se producen entrelazamientos físicos de cadenas poliméricas que causan un aumento en la elasticidad del sistema.

En la zona de altas frecuencias, el módulo de almacenamiento es mayor que el de pérdidas es la zona que se conoce como región vítrea. En esta región el movimiento de cadenas está restringido a pequeños segmentos moleculares, movimientos de corto alcance. En la zona de transición entre la región de entrecruzamientos, donde de nuevo vuelve a estar G'' por encima de G' , y la zona vítrea, se producen reordenamientos configuracionales de segmentos de cadenas. No se trata de una transición en el sentido termodinámico, sino un reflejo del cambio de respuesta de un determinado sistema cuando varía la frecuencia del esfuerzo o deformación. Así, conforme se avanza en la escala de frecuencias en esta zona, el tiempo requerido para los cambios configuracionales llega a ser grande comparado con el tiempo de cada deformación. En esta zona se obtienen valores del módulo de pérdidas mayores que los del de almacenamiento.

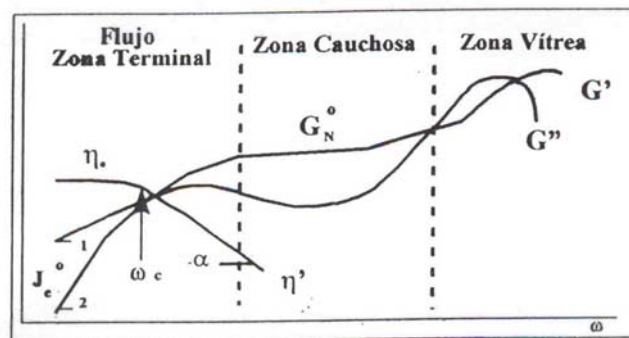


Figura II.18 Espectro mecánico de un polímero.

II.3.6.2 Flujo de polímeros

Los polímeros son materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor grado y es el comportamiento más común, por ejemplo en emulsiones, suspensiones, o dispersiones. La pseudoplasticidad en los polímeros está más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión.

En general, como se muestra en la Figura II.19, la viscosidad suele mostrar una zona Newtoniana a bajas velocidades de cizalla (con una viscosidad η_0), hasta una velocidad de cizalla crítica a partir de la cual se observa un descenso paulatino, marcado por la pendiente de la representación en escala doble logarítmica de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (índice de pseudoplasticidad). Cada uno de los parámetros que determinan la forma de la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla, dependen en gran medida de la distribución de pesos moleculares y las ramificaciones del polímero estudiado.

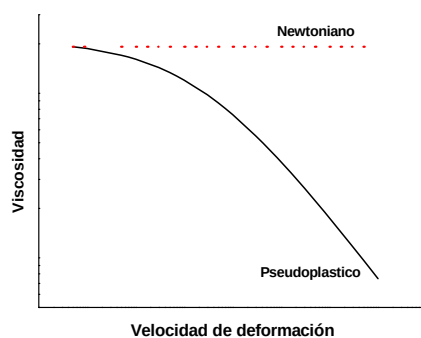


Figura II.19 Dependencia de la viscosidad frente a la velocidad de deformación para los polímeros fundidos.

Las propiedades de flujo de los polímeros pueden verse afectadas por distintos factores. El efecto de algunos parámetros sobre la viscosidad se representa en la (Figura II.20). El peso molecular es un parámetro que influye considerablemente en la viscosidad del polímero fundido. Esta magnitud aumenta de forma proporcional con el peso molecular hasta un valor crítico de este, por encima del cual el crecimiento se hace exponencial (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros y col., 2004)

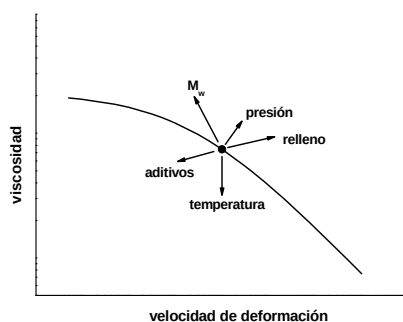


Figura II.20 Efecto de algunos parámetros en la viscosidad para polímeros fundidos (Cogswell, 1996).

II.4 BIBLIOGRAFIA

Adhvaryu, A.; Sung, C. y Erhan, S.Z. (2005) Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures, *Ind. Crops. Prod.*, 21, 285-291.

Al-Sammerrai, D.J. (1986) Investigation of thermal degradation of polyethylene-polypropylene-based grease, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1-6.

Areizaga, J.; Cortázar, M.M.; Elorza, J.M. y Iruin, J.J. (2002) *Polímeros, Síntesis* (ed), Madrid.

- Astarita, G.** (1990) The Engineering reality of yield stress, *J. Rheol.*, 34, 275-277.
- Balan, C.** (2000) *The Rheology of lubricating greases*, ELGI (ed.), Amsterdam.
- Balan, C. y Franco, J.M.** (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.
- Barnes, H.A. y Walters, K.** (1985) The yield stress myth, *Rheol. Acta*, 24, 323-326.
- Baumgaertel, M.; De Rosa, M.E.; Machado, J.; Masse, M. y Winter, H.H.** (1992) The relaxation-time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts, *Rheol. Acta*, 31, 78-82.
- Bohlmann, G. y Toki G.** (2004) *Chemical economics handbook* SRI International (ed), Menlo Park.
- Bondi, A., Caruso, J.P., Fraser, H.M., Smith, J.D., Abrams, S.T., Cravath, A.M., Moore, K.J., Peterson, W.M., Smith, A.E., Stross, F.H., White, E.R. y Wilson, J.N.** (1951) *Developments in the field of soda base greases*, Proc. 3rd World Petroleum Congress, The Hague, p. 373 Section VII.
- Bondi, A.** (1960) *Rheology of lubrication and lubricants*, en F.R. Eirich (ed.) *Rheology. Theory and Applications*, 3, Academic Press, Nueva York, 443-478.
- Boner, C.J.** (1954) *Manufacture and application of lubricating greases*, Reinhold Publishing Corp (ed), New York.
- Bramhall, A.D. y Hutton, J.F.** (1960) Wall effect in the flow of lubricating greases in plunger viscometers, *British J. Appl. Phys.*, 11, 363-371.

- Cann, P.M.** (2007) Grease lubrication of rolling element bearings role of the grease thickener, *Lubrication Science.*, 19, 183-196.
- Cogswell, F.N.** (1996) *Polymer Melt Rheology*, Woodhead Publishing (ed), Cambridge.
- Crespo, E.** (1972) *Los lubricantes y sus aplicaciones*, Interciencia (ed), Madrid.
- Chiellini, E.; Corti, A. y Swift, G.** (2003) Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes, *Polym. Degrad. Stabil.*, 81, 341.
- Darby, R.** (1976) *Viscoelastic fluids*, Marcel Dekker (ed), Nueva York.
- Dealy, J.M.** (1982) *Rheometer for molten plastics*, Van Nostrand (ed), Nueva York.
- Delgado, M.A.; Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M. y Gallegos, C.** (2005a) Relation among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83, 1085-1092.
- Delgado, M.A.; Franco, J.M.; Partal P. y Gallegos, C.** (2005b) Experimental study of grease flow in pipelines: wall slip and air entrainment effects, *Chem. Eng. Process.*, 44, 805-817.
- Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C.** (2006a) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.
- Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C.** (2006b) Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease, *Tribol. Lett.*, 23, 47-54.

Delgado, M.A.; Franco, J.M. y Kuhn, E. (2008) Effect of rheological behaviour of lithium greases on the friction process, *Ind. Lubr. Tribol.*, 60, 37-45.

Delgado, M.A.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Kuhn, E. y Gallegos, C. (2009) Transient shear flow of model lithium lubricating greases, *Mech. Time. Depend. Mater.*, 13, 63-80.

Dobson, G.R. y Tompsett, A.C. (1973) *The rheometry of lubricating greases*, en Davenport, T. C. (ed.) *The Rheology of lubricants.*, John Wiley & Sons, Nueva York, 96- 107.

Drury, A. (1987) Review of greases containing solids for centralized systems, *NLGI Spokesman*, 51, 91-93.

Elliott, J.M. y Ganz, A.J. (1977) Salad dressings-primary rheological characterization, *J. Texture Stud.*, 8, 359-371.

Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of Polymers*, J. Wiley & Sons (ed), Nueva York.

Forster, E.O. y Kolfenbach, J.J. (1958) *Viscoelastic behaviour of greases*, presentado en Lubrication Conference, Los Angeles.

Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2005) Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2409-2418.

Fucks, I.G.; Bakaleinokou, M.B. y Samgina, V.V. (1974) Structurizing effect of polyethylene and polyisobutylene in oils and greases. *Chem. Technol. Fuel. Oil*, 10, 559-562.

Gallegos, C.; Franco, J.M. y Steinbruggen, R. (1995) *Rheology of lubricating greases*, Eurogrease, September/October, 2-13.

Gesdorf, E.J., Gordon, J. R. y Czerwinski, J. (1986) NLGI Spokesman, Septiembre, 215-217.

Gobin, K. y Manos, G. (2004) Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polym. Degrad. Stabil.*, 83, 267–279.

Groves, M.J. y Ahmad, A.B. (1976) Some rheological properties of lyotropic liquid crystals formed by phosphated polyoxyethylene surfactants, n-hexane and water, *Rheol. Acta.*, 15, 501–507.

Guillet, J. (1973). *Polymers and ecological problems*, Plenum Press (ed), New York.

Hamnelid, L. (1999) *The Rheology of lubricating greases*, ELGI (ed), Amsterdam.

Hurley, S. y Cann, P.M. (2001) Examination of grease structure by SEM and AFM techniques, NLGI Spokesman, 65, 17-26.

Horta, A. (1982) *Macromoléculas*, UNED (ed), Madrid.

Hussey, G.D. (1987) Alteration of grease characteristics with new generation polymers. NLGI Spokesman 51, 175-180.

Hutton, J.F. (1973) *The Rheology of petroleum-based lubricating oils and greases: a review*, en Davenport, T.C. (ed.) *The Rheology of lubricants*, John Wiley & Sons, Nueva York, 16-29.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Garrido, L. y Marco C. (2004) *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ed), Madrid.

Ishchuk, Yu. L. (2005) *Lubricating Grease Manufacturing Technology*, New age international (P) limited publishers (ed), New Delhi.

Kirk, R.E. y Othmer, D.F. (1962) *Lubricantes y lubricación*, en Enciclopedia de Tecnología Química, Unión tipográfica editorial Hispano-americana (ed), México.

Klamann, D. (1984) *Lubricants and related products; Synthesis, Properties, Applications, International Standards*, Verlag Chemie (ed), Weinheim.

Klemgard, E.N. (1937) *Lubricants greases. Their manufacture and use*, Reinhold Publishing Corp (ed), New York.

Kyrikou, I. y Briassoulis, D. (2007) Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *J. Polym Environ.*, 15, 125–150.

Lansdown, A.R. (1996) *Lubrication and lubricant selection*, Mechanical engineering publications (ed), London.

Larson, C.M. y Larson, R. (1968) *Lubricant additives*, en *Standard handbook of lubrication engineering*, McGraw-Hill (ed), Nueva York.

Lewkowitsch J., (1904) *Chemical Technology and Analysis of oil, Fats and Waxes*, Macmillan (ed), London.

Little, BP Pat n° 12571 16 Abril (1849)

Macosko, C.W. (1994) *Rheology, principles, measurements and applications*, VCH Publishers Inc. (ed), Nueva York.

Mang, T., Dresel W. (2001) *Lubricants and lubrication*, Wiley-VCH (ed), Alemania.

Magnin, A., Piau, J.M. (1989) Application of freeze –fracture technique for analyzing the structure of lubricant grease. *J. Mater. Res.*, 4, 990-995.

Mansot, L.; Terech, P. y Martin, J.M. (1989) Structural investigation of lubricating greases, *Colloids Surfaces A.*, 39, 321.

- Martínez Pérez** (2002) *La tribología*, Limusa Noriega (ed), Mexico.
- Mas, R. y Magnin. A.** (1994) Rheology of colloidal suspensions: Case of lubricating greases, *J. Rheol.*, 38, 889-908.
- Moreno, G.; Valencia, C.; de Paz, M.V.; Franco, J.M. y Gallegos, C.** (2006) Use of reactive diisocyanate-terminated polymers as rheology modifiers of lubricating greases, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 45, 4001-4010.
- Moreno, G.; Valencia, C.; de Paz, M.V.; Franco, J.M. y Gallegos, C.** (2008a) Rheology and microstructure of lithium lubricating greases modified with a reactive diisocyanate-terminated polymer: Influence of polymer addition protocol, *Chem. Eng. Process.*, 47, 528-538.
- Moreno, G.; Valencia, C.; de Paz, M.V.; Franco, J.M. y Gallegos, C.** (2008b) Influence of molecular weight and free NCO content on the rheological properties of lithium lubricating greases modified with NCO-terminated prepolymers, *Eur. Polym. J.*, 44, 2262-2274.
- Muntada, L.** (2002) *Lubricant market in Spain*, Eurogrease (ed).
- NLGI** (1994), *Lubricating greases guide*, National Lubricating Grease Institute (ed), Kansas.
- Noda, R.; Masanori, K.; Eriko, S. y Tadeo, K.** (2001) Evaluation of material recycling for plastics: environmental aspects, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.*, 3, 118–125.
- Partridge**, (1835) BP Patent nº 69450712
- Plini, C.** (1988) *Secundi Naturalis Historiae liber XXVIII*, Artemis, R. Konig (ed), Munchen.
- Quemada, D.; Flaud, P. y Jezquel, P.H.** (1984) en Proc. IX Int, Congress on Rheology, vol. 3, México, 481.
- Reiner, M.** (1960) *Deformation, strain and flow*, Lewis (ed), Londres.

Rodriguez F. (1989) *Principles of Polymer Systems*, Hemisphere (ed), Washington.

Ruiz-Viera M.J.; Delgado M.A.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2006a) Evaluation of wall slip effects in the lubricating grease/air two-phase flow along pipelines, *J. Non. Newtonian. Fluid. Mech.*, 139, 190-196.

Ruiz-Viera M.J.; Delgado M.A.; Franco, J.M.; Sánchez, M.C. y Gallegos, C. (2006b) On the drag reduction for the two-phase horizontal pipe flow of highly viscous non-Newtonian liquid/air mixtures: Case of lubricating grease, *Int. J. Multiphas. Flow*, 32, 232-247.

Sacchetti, M.; Magnin, A.; Piau, J.M. y Pierrard, J.M. (1985) Caractérisation d'une graisse lubrifiante en écoulements viscosimétriques transitoires, *J. Theor. Appl. Mech.*, 4, 165-199.

Samgina, V.V.; Fuks, I.G. y Bakaleinikov, M.B. (1973) Polymers used as components of greases, *Chem. Technol. Fuels. Oils*, 9, 490-493.

Schramm, G. (1994) *A practical approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder Haake GmbH (ed), Alemania.

Seni, L. S., Witte A.C., Coleman R.L. (1976) Lubricant with synergistic extreme pressure additives, U.S. Patent nº3933657.

Shuff P.J. y Clarke L.J. (1991) Imaging of lubricating oil insolubles by electronic microscopy, *Tribo. Int.*, 24, 381-387.

Thomson, J.J. (1888) *Applications of dynamics to physics and chemistry*, Macmillan and Co. (ed), Londres.

Tschoegl, N.G. (1989) *The phenomenological theory of linear viscoelastic behaviour*, Springer-Verlag (ed), Berlin.

Vinogradov G.V. (1989) *Rheological and thermophysical properties of grease*, Gordon and Breach Science Publications (ed), London.

Vinogradov G.V. y Sinitsyn V.V. (1961) Electron microscopy of lubricating greases, *J. Inst. Petrol.*, 47, 357-364.

Vdovichenko, P.N.; Voznyuk, F.Z.; Ishchuk, L.P. y Artem'ev, Yu, I. (1977) Influence of polymeric additives on antiscoring and antiwear properties of lithium greases. *Chem. Technol. Fuels. Oils*, 13, 417-419.

Whittingstall, P. y Shah, R. (1998) Yield stress studies on greases, *NLGI Spokesman*, 62, 3, 8-22.

Whorlow, R.W. (1992) *Rheological Thecniques*, Ellis Horwood (ed), Nueva York.

Wilson, J. (1964) The three dimensional structure of grease thickener, *NLGI Spokesman*, marzo, 372-377.

Winter H.H., De Rosa M. (1994) The effect of entanglements on the rheological behavior of polybutadiene critical gels, *Rheol. Acta*, 33, 220-237.

Yeong, S.K.; Luckham, P.F. y Tadros, Th.F. (2004) Steady flow and viscoelstic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations, *J. Coll. Int. Sci.*, 274, 285-293.

Zarkalis, V.S.; Duda, J.L. y Klaus, E.E. (1990) Preparation and rheological properties of some filled greases, *Lubr. Eng.*, 46, 523-528.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1 MATERIAS PRIMAS

Las grasas lubricantes estudiadas han sido fabricadas a partir de un aceite lubricante mineral (nafténico o parafínico), y como agentes espesantes se han utilizado tanto 12-hidroxiestearato de litio como polímeros. Se han empleado polímeros convencionales y reciclados como aditivos.

III.1.1 ACEITES LUBRICANTES

Se ha utilizado un aceite nafténico SR-10 y varios aceites parafínicos, 70-SN, 500-SN y BS-95 procedentes del refino de petróleo, suministrados por la empresa Verkol Lubricantes, S.A. (España). En las Tablas III.1-III.4 se muestran las especificaciones técnicas principales de estos aceites lubricantes.

Características	Método	Valor típico
Densidad a 15 °C (g/cm ³)	ASTM D4052	0,916
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ISO 3104	110
Viscosidad a 100 °C (cSt)	ISO 3104	8,5
Punto de anilina (°C)	ASTM D611	-
Punto de inflamación V/A (°C)	ISO 2719	216
Punto de congelación (°C)	ISO 3016	-24
Índice de viscosidad	ASTM D2270	-

Tabla III.1 Características del aceite lubricante SR-10.

Características	Método	Valor típico
Densidad a 15 °C (g/cm ³)	ASTM D4052	0,847
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	11
Viscosidad a 100 °C (cSt)	ASTM D445	-
Punto de anilina (°C)	ASTM D611	-
Punto de inflamación V/A (°C)	ASTM D92	172
Punto de congelación (°C)	ASTM D97	-12
Índice de viscosidad	ASTM D2270	99

Tabla III.2 Características del aceite lubricante 70-SN.

Características	Método	Valor típico
Densidad a 15 °C (g/cm ³)	ASTM D4052	0,885
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	98,5
Viscosidad a 100 °C (cSt)	ASTM D445	11
Punto de anilina (°C)	ASTM D611	105
Punto de inflamación V/A (°C)	ASTM D92	230
Punto de congelación (°C)	ASTM D97	-9
Índice de viscosidad	ASTM D2270	95

Tabla III.3 Características del aceite lubricante 500-SN.

Características	Método	Valor típico
Densidad a 15 °C (g/cm ³)	ASTM D4052	0,907
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	657
Viscosidad a 100 °C (cSt)	ASTM D445	33
Punto de anilina (°C)	ASTM D611	110
Punto de inflamación V/A (°C)	ASTM D92	280
Punto de congelación (°C)	ASTM D97	-9
Índice de viscosidad	ASTM D2270	95

Tabla III.4 Características del aceite lubricante BS-95.

III.1.2 AGENTES ESPESANTES

Como agentes espesantes se han empleado un jabón metálico de litio (12-hidroxiestearato de litio), que se obtuvo a partir de la reacción de saponificación in situ del ácido 12-hidroxiesteárico y el hidróxido de litio, y varios polímeros convencionales y reciclados.

III.1.3 ADITIVOS

Para la formulación de las grasas lubricantes modificadas se han utilizado como aditivos cuatro familias de polímeros reciclados y convencionales: polietilenos de alta densidad (HDPE), polietilenos de baja densidad (LDPE), polipropilenos (PP), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y poliestirenos (PS). A continuación se presenta la nomenclatura seguida y algunas características generales de los polímeros utilizados:

III.1.3.1 Polietilenos de alta densidad (HDPE)

- **HDPEr-1:** Polietileno de alta densidad reciclado procedente de plásticos de desecho proporcionado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). De color grisáceo con una densidad de $0,950 \text{ g/cm}^3$.
- **HDPEr-2:** Polietileno de alta densidad reciclado procedente de plásticos de desecho proveniente de botellas de productos de limpieza proporcionado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). De color negro con una densidad de $0,964 \text{ g/cm}^3$.
- **HDPE-3:** Polietileno de alta densidad virgen, cuyo nombre comercial es ALCUDIA 6006-L, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). De color blanco con una densidad de $0,957 \text{ g/cm}^3$.
- **HDPE-4:** Polietileno de alta densidad virgen, cuyo nombre comercial es ALCUDIA 4810, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). De color blanco con una densidad de $0,950 \text{ g/cm}^3$.

III.1.3.2 Polietilenos de baja densidad (LDPE)

- **LDPEr-1:** Polietileno de baja densidad reciclado procedente de plásticos de desecho de bolsas proporcionado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). De color grisáceo con una densidad de $0,922 \text{ g/cm}^3$.
- **LDPEr-2:** Polietileno de baja densidad reciclado procedente de plásticos de desecho de bolsas proporcionado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). De color negro con una densidad de $0,930 \text{ g/cm}^3$.

- **LDPE-3:** Polietileno de baja densidad virgen proporcionado en forma de granza por Dow Chemical, con nombre comercial LDPE 302 R. De color blanco con una densidad de 0,924 g/cm³.
- **LDPE-4:** Polietileno de baja densidad virgen, cuyo nombre comercial es PE ALCUDIA PE-033, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). Transparente con una densidad de 0,921 g/cm³.
- **LDPE-5:** Polietileno de baja densidad virgen, cuyo nombre comercial es PE ALCUDIA PE-015, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). Transparente con una densidad de 0,921 g/cm³.
- **LDPE-6:** Polietileno de baja densidad virgen, cuyo nombre comercial es PE ALCUDIA PE-003, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). Transparente con una densidad de 0,920 g/cm³.
- **LDPE-7:** Polietileno de baja densidad virgen, cuyo nombre comercial es PE ALCUDIA PE-071, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). Transparente con una densidad de 0,919 g/cm³.
- **LLDPE:** Polietileno lineal de baja densidad virgen, suministrado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). Transparente con una densidad de 0,920 g/cm³.

III.1.3.3 Polipropilenos (PP)

- **PPr-1:** Polipropileno reciclado procedente de plásticos de desecho proporcionado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). De color negro con una densidad de 0,942 g/cm³.
- **PPr-2:** Polipropileno reciclado procedente de plásticos de desecho de films con tintas, proporcionado en forma de granza por Eslava

Plásticos S.A. (España). De color negro con una densidad de 0,910 g/cm³.

- **PP-3:** Polipropileno virgen, cuyo nombre comercial es ISPLEN PP 020 G3E, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). De color blanco con una densidad de 0,902 g/cm³.
- **PP-4:** Polipropileno virgen, cuyo nombre comercial es ISPLEN PP 070 G2M, y suministrado en forma de granza por Repsol-YPF (España). Transparente con una densidad de 0,905 g/cm³.
- **PP-5:** Polipropileno virgen, suministrado por Repsol-YPF (España). Transparente con una densidad de 0,901 g/cm³.
- **PP-6:** Polipropileno virgen, proporcionado por Sigma Aldrich. Transparente con una densidad de 0,900 g/cm³.

III.1.3.4 Copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA)

- **EVAr-1:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) reciclado procedente de plásticos de desecho de la actividad agrícola de Andalucía. Proporcionado en forma de granza por Egmasa (España) con un contenido en acetato de vinilo del 5%. De color negro con una densidad de 0,926 g/cm³.
- **EVAr-2:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) reciclado procedente de plásticos de desecho de la actividad agrícola de Andalucía. Proporcionado en forma de granza por Egmasa (España) con un contenido en acetato de vinilo del 2%. De color marrón con una densidad de 0,924 g/cm³.
- **EVA-3:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) virgen, cuyo nombre comercial es EVA ALCUDIA PA-501, suministrado en forma de granza por Repsol YPF con un contenido en acetato de vinilo del 7,3%. Transparente con una densidad de 0,929 g/cm³.

- **EVA-4:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) virgen, cuyo nombre comercial es EVA ALCUDIA PA-411, suministrado en forma de granza por Repsol YPF con un contenido en acetato de vinilo del 18%. Transparente con una densidad de 0,937 g/cm³.
- **EVA-5:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) virgen, cuyo nombre comercial es EVA ALCUDIA PA-443, suministrado en forma de granza por Repsol YPF con un contenido en acetato de vinilo del 28%. Transparente con una densidad de 0,950 g/cm³.
- **EVA-6:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) virgen, cuyo nombre comercial es EVA ALCUDIA PA-446, suministrado en forma de granza por Repsol YPF con un contenido en acetato de vinilo del 28%. Transparente con una densidad de 0,946 g/cm³.
- **EVA-7:** Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) virgen, cuyo nombre comercial es EVA ALCUDIA PA-461, suministrado en forma de granza por Repsol YPF con un contenido en acetato de vinilo del 34%. Transparente con una densidad de 0,956 g/cm³.

III.1.3.5 Poliestireno (PS)

- **PSr-1:** Poliestireno reciclado procedente de plásticos de desecho de láminas de envases de yogurt, proporcionado en forma de granza por Eslava Plásticos S.A. (España). De color crema con una densidad de 1,037 g/cm³.
- **PS-2:** Poliestireno virgen proporcionado en forma de granza por Sigma Aldrich Transparente con una densidad de 1,047 g/cm³.

III.2 PROCESADO DE GRASAS LUBRICANTES**III.2.1 PROCESADO DE GRASAS LUBRICANTES DE LITIO MODIFICADAS**

La fabricación de grasas lubricantes de litio se llevó a cabo, a escala laboratorio, con un agitador mecánico modelo RW 20 (Ika, Alemania), al cual se le acopló un agitador tipo ancla. El tanque de procesamiento posee unas dimensiones de 108 mm de diámetro y 148 mm de altura. Dicho tanque se introdujo en un baño con polietilenglicol 400, al cual se le aplicó la rampa de temperatura deseada mediante un termostato de inmersión, modelo Tectron-L (Selecta, Alemania). Para la etapa final de homogenización se utilizó un homogenizador Ultra-Turrax, modelo T50 (Ika, Alemania).

En el procesamiento de las grasas lubricantes estudiadas, la velocidad de agitación fue siempre constante de 60 rpm (García-Morales y col., 2004; Franco y col., 2005). El 55% del total de aceite lubricante empleado (primer lote) se calentó hasta 60 °C. A esta temperatura se añadió la cantidad correspondiente de ácido 12-hidroxisteárico. Dicha mezcla se calentó hasta 90 °C. En este momento, se adicionó el hidróxido de litio disuelto en agua durante un tiempo de 20 minutos en varios lotes para producir la reacción de saponificación. Una vez completada dicha reacción, la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura máxima de procesamiento (180°C). En esta etapa de calentamiento se añadió el segundo lote de aceite base (15% del total) a la temperatura de 120 °C. Después se mantuvo la mezcla a la temperatura máxima durante una hora, y se añadió un tercer lote de aceite. Posteriormente se adicionó un cuarto lote de aceite a 120 °C. Finalmente, se homogeneizó durante 15 minutos a 8800 rpm. En las Figuras III.1 y III.2 se presentan las diferentes etapas del procesamiento y el protocolo térmico seguido en la fabricación de las grasas lubricantes.

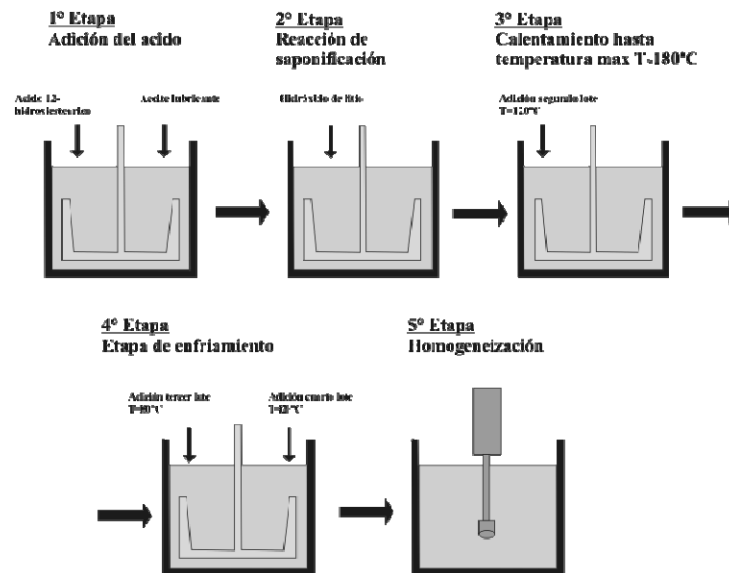


Figura III.1 Etapas del procesamiento de grasas lubricantes de litio modificadas.

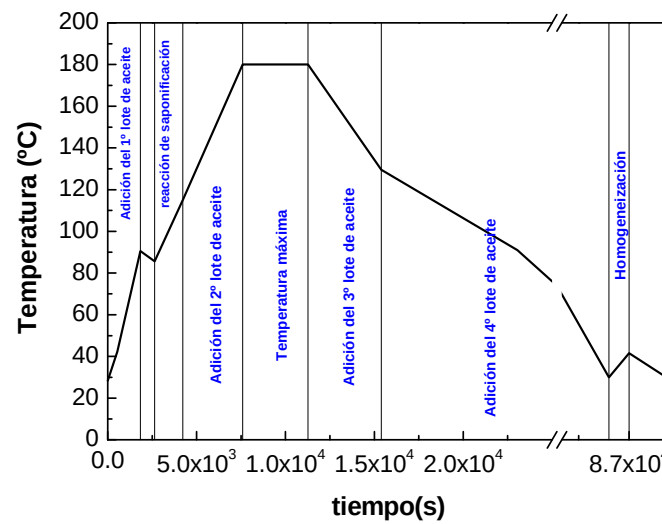


Figura III.2 Protocolo térmico seguido en la fabricación de las grasas lubricantes de litio.

III.2.2 PROCESADO DE GRASAS LUBRICANTES POLIMÉRICAS

Estas grasas lubricantes fueron preparadas a escala laboratorio utilizando el aceite lubricante base de origen nafténico SR-10. Como sistema de agitación se empleó una varilla agitadora de cuatro palas con un diámetro de 98 mm, acoplada a un agitador modelo EUROSTAR Basic (Ika, Alemania), en un intervalo de velocidades de agitación de 25-2000 rpm y un par de giro máximo del árbol agitador de 30 Ncm. Este dispositivo de agitación se conectó a un reómetro de mezclado de velocidad de agitación controlada, modelo Ika-Viscoclick (Ika, Alemania), el cual convierte la señal del agitador en valores de par de torsión. Dicho reómetro de mezclado posee un indicador digital que permite visualizar los valores de par de torsión en un intervalo de 0-199 Ncm. En todos los casos se prepararon 600 gramos de muestra en tanques de agitación de dimensiones 143 mm de diámetro y 192 mm de altura. Este reactor se introdujo en un baño con un fluido calefactor a la temperatura de estudio. El procedimiento de mezcla consiste en calentar en dicho sistema el aceite lubricante hasta la temperatura de mezclado y añadir paulatinamente la cantidad de polímero.

III.3 TÉCNICAS, EQUIPAMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

III.3.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

III.3.1.1 Ensayos de flujo viscoso

Se llevaron a cabo ensayos de flujo viscoso, en estado estacionario, sobre todas las grasas procesadas sin historia previa de cizallamiento, realizándose al menos dos replicados por cada ensayo. Se utilizaron para ello reómetros de esfuerzo controlado GEMINI (Bohlin, Gran Bretaña), RS-150 (Thermohaake, Alemania) y deformación controlada ARES

(Rheometrics Scientific, Gran Bretaña). Las curvas de flujo se han obtenido en un intervalo de velocidades de deformación de 10^{-4} a 10^2 s^{-1} , utilizando sensores rugosos de varios diámetros para evitar los efectos de deslizamiento “wall-slip”. Después de colocar la muestra en el sistema sensor, se ha esperado en todas las medidas un tiempo de 30 minutos antes de comenzar el ensayo.

III.3.1.2 Ensayos de flujo transitorio

Los ensayos de flujo transitorio se han realizado en un reómetro de deformación controlada, ARES (Rheometrics Scientific, Gran Bretaña), a velocidades de cizalla de 0,01, 0,1, 1, 10 s^{-1} , durante 7200 segundos. Todos estos ensayos se realizaron a la temperatura de $25 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.3.1.3 Ensayos de cizalla oscilatoria

Con el fin de obtener la respuesta viscoelástica de las grasas lubricantes procesadas, se han realizado ensayos en cizalla oscilatoria. En primer lugar, se efectuó un barrido de deformación a una frecuencia de 1 Hz para determinar el intervalo viscoelástico lineal. Una vez elegido un valor de deformación dentro de la zona viscoelástica lineal, se realizaron diferentes replicados para determinar las distintas funciones viscoelásticas desde una frecuencia de 10^{-2} a 10^2 rad/s . Las medidas experimentales se realizaron 30 minutos después de colocar la muestra. Se utilizaron sensores rugosos de 25 y 35 mm.

III.3.1.4 Caracterización termoreológica

La caracterización termoreológica de estas muestras se realizó con un reómetro de esfuerzo controlado RS150 (Thermohaake, Alemania) y otro de deformación controlada ARES (Rheometrics Scientific, Gran Bretaña), en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para el control de la temperatura, en los ensayos a esfuerzo controlado, se

utilizó un horno eléctrico y, para los ensayos reológicos realizados a deformación controlada, se usó un horno de convección forzada de aire. En los ensayos realizados a altas temperaturas se observó síntomas de oxidaciones alrededor del sistema sensor.

Se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria dentro del intervalo viscoelástico lineal en un intervalo de frecuencias de 10^{-2} a 10^2 rad/s y barridos de temperatura en cizalla oscilatoria con velocidades de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a una deformación de 0,05 % y una frecuencia constante de 1 Hz. También, se realizaron ensayos de recuperación en los que se somete a la muestra a una frecuencia constante (1 Hz) y a esfuerzos que están dentro, fuera y dentro del intervalo viscoelástico lineal durante un tiempo y a una temperatura determinados. Estos ensayos se han realizado en un reómetro de esfuerzo controlado (RS-150, Haake), utilizando una geometría placa-placa cerámica de 35 mm de diámetro (con 1 mm de separación entre placas), y se han llevado a cabo aplicando diferentes combinaciones de programas de esfuerzo-tiempo-temperatura.

III.3.1.5 Equipos empleados en la caracterización reológica

Los reómetros utilizados para la caracterización reológica de las grasas lubricantes estudiadas fueron los siguientes:

- Reómetro de esfuerzo controlado RS-150 (Thermohaake, Alemania) (Figura III.3), utilizando sistemas sensores placa-placa de superficie rugosa (35 mm de diámetro, 1 mm de separación, PP35R). El máximo par de torsión que puede aplicar el equipo es de 150 mNm y el mínimo desplazamiento angular que puede ser medido es de 1×10^{-7} rad. Para el control de temperatura el equipo lleva acoplada un horno eléctrico.



Figura III.3 Reómetro de esfuerzo controlado RS-150.

- Reómetro de esfuerzo controlado Gemini, BOHLIN (Gran Bretaña) (Figura III.4), utilizando sistemas sensores tipo placa-placa de superficie rugosa (25 mm de diámetro, 1 mm de separación entre placas, PP25R). El intervalo de torque que permite medir este equipo en cizalla oscilatoria es de 0.05 μNm -150 mNm con una resolución de 1 nNm. Para la termostatización de las muestras el equipo lleva acoplada en la placa inferior una unidad Peltier.



Figura III.4 Reómetro de esfuerzo controlado Gemini BOHLIN.

- Reómetro de deformación controlada ARES (Rheometric Scientific, USA) (Figura III.5), usando sistemas sensores placa-placa de superficie rugosa (25 mm de diámetro, 1 mm de separación, PP25R). Tiene un intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 10^{-2} - 10^2 s⁻¹, siendo el mínimo ángulo de desplazamiento que puede ser medido de 0.01 rad. Para la termostatación de las muestras, el equipo posee un horno de convección forzada con inyección directa de aire a la cámara de medida.



Figura III.5 Reómetro de deformación controlada ARES.

III.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

III.3.2.1 Microscopía óptica

Se ha empleado un microscopio óptico Olympus BX51, con diferentes lentes de magnificación: 10x, 20x y 50x. Este microscopio se acopla a una cámara digital Olympus Camedia C-5050ZOOM (zoom óptico 3x y una máxima resolución de 5.0 Mega Píxeles), a una video cámara a color JVC TKC1481B, (velocidad de 50 frames/segundo) y a los sistemas Linkam Cryo-CSS450 y Linkam LTS350 (Figura III.6).

Las grasas lubricantes se depositaron sobre un portamuestras y se tomaron fotografías a temperatura ambiente con distinto grado de magnificación, empleando filtros de luz polarizada, que permiten observar las fracciones cristalinas presentes en las muestras.



Figura III.6 Microscopio óptico

III.3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

El estudio de la microestructura de algunas grasas lubricantes se realizó con un microscopio electrónico de barrido, modelo JSM-5410 (Jeol, Japon) (Figura III.7). Se tomaron imágenes de retrodispersión entre 500 y 7500 aumentos a 15 kv. Todas las muestras fueron previamente recubiertas por una fina capa de oro en un metalizador modelo BAL-TEC SCD 005 (BAL-TEC AG., Principado de Liechtenstein) a vacío de 0,05 mbar durante 120 segundos. Para poder realizar este ensayo, las grasas fueron extraídas con hexano para eliminar el aceite lubricante durante dos o tres horas y posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente. Fueron necesarias varias extracciones para la completa eliminación del aceite lubricante.



Figura III.7 SEM modelo JSM-5410.

III.3.2.3 Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM)

El estudio de la microestructura de algunas grasas lubricantes se realizó con un microscopio electrónico de barrido ambiental (Environmental Scanning Electron Microscope - ESEM) marca FEI modelo Quanta 200 equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX), una platina Peltier de enfriamiento (-30°C a +60°C) y platina de calentamiento con rangos hasta 1000°C. Permite realizar observaciones en tres modos de operación diferentes: alto vacío, bajo vacío y condiciones ambientales.

- Modo de alto vacío: es el modo en que trabajan los microscopios electrónicos convencionales, con una alta resolución de imagen y de microanálisis. Presenta el inconveniente de que las muestras deben ser conductoras, por lo que si no lo son deben recubrirse con películas conductoras como oro o grafito.
- Modo de bajo vacío: este modo de trabajo permite observar muestras no conductoras sin recubrir, como puede ser el caso de pinturas o materiales cerámicos.

- Modo ambiental: en este modo, además de muestras no conductoras, se pueden observar muestras orgánicas o muestras altamente hidratadas.

III.3.3 ENSAYOS TECNOLÓGICOS

Se han estudiado propiedades mecánicas de las grasas lubricantes como la consistencia. Para ello, se realizaron ensayos de penetración tanto a grasas trabajadas como no trabajadas para determinar los índices de penetración, según la norma ASTM D1403. Se empleó un penetrómetro modelo Seta Universal Penetrometer 17000-2 (Stanhope-Seta, Gran Bretaña) con un cono de un cuarto de escala (Figura III.8). Los valores de penetración obtenidos con este cono se convirtieron a la escala completa de penetración de acuerdo a la norma ASTM D217:

$$P = 3,75 * p + 24 \quad (III-1)$$

donde P es la penetración a escala completa según norma ASTM D217 y p es la penetración con el cono de un cuarto de escala.



Figura III.8 Penetrómetro modelo Seta Universal Penetrometer 17000-2 (Stanhope-Seta, Gran Bretaña).

Para trabajar las grasas se empleó un equipo que evalúa la estabilidad frente al laminado (Roll Stability Tester) modelo 19400-3 (Stanhope-Seta, Gran Bretaña) de acuerdo a la norma ASTM D1831 (Figura III.9). En los ensayos de laminado se introdujeron 50 g de grasa

lubricante en el espacio comprendido entre la carcasa cilíndrica y el cilindro interno que cizalla la grasa de forma continua durante 2 horas. La carcasa cilíndrica gira en el interior del equipo a 165 ± 15 rpm y en un intervalo de temperatura de 20-35°C.



Figura III.9 Roll Stability Tester modelo 1940-3 (Stanhope-Seta, Gran Bretaña).

III.3.4 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

III.3.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

Las medidas calorimétricas fueron realizadas con un calorímetro diferencial de barrido modelo Q-100 (TA Instruments Waters, USA) (Figura III.10). Acoplado al calorímetro, un ordenador controla el proceso de medida, el almacenamiento de datos y la representación gráfica en tiempo real. Además, este ordenador permite la salida y el análisis de los datos a través del software Universal Análisis 2000. Para el presente trabajo fue necesario proveer al calorímetro de un circuito de nitrógeno (50 ml), como gas de purga, cuya finalidad es mantener seca tanto la atmósfera que rodea al calorímetro como su interior y de un sistema de refrigeración tipo RCS ("Refrigerated Cooling System") para poder alcanzar temperaturas de hasta -90 °C.



Figura III.10 Calorímetro diferencial de barrido (DSCQ-100).

Todas las muestras fueron sometidas al mismo protocolo de medida para evitar, por una parte, la influencia de la historia térmica, y, por otra, suprimir los posibles efectos de reorganizaciones estructurales o cristalizaciones durante el almacenamiento de las muestras. Se colocaron cantidades de muestra comprendidas entre 5 y 10 mg en el interior de cápsulas de aluminio selladas. Inicialmente, las muestras se introdujeron en la cámara de medida y se le aplicaron dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento en el intervalo de temperaturas de $(-85-220)^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.3.4.2 Termogravimetría

La termogravimetría estudia el cambio de masa que experimenta una muestra en función del tiempo (método isoterma) o en función de la temperatura (método dinámico). Dicho cambio puede ser debido a reacciones químicas, procesos de descomposición, evaporación de disolventes, transiciones de Curie u oxidaciones. Por ello, esta técnica es utilizada para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo determinadas condiciones y para examinar las cinéticas de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra.

Las medidas fueron realizadas con una balanza termogravimétrica modelo TGA-Q50 (TA Instruments Waters, USA) (Figura III.11). Al igual que en calorimetría diferencial de barrido, un ordenador controla el proceso de medida, el almacenamiento de datos y la representación gráfica en tiempo real. Además, este ordenador permite la salida y el análisis de los datos a través del software Universal Análisis 2000. La balanza está compuesta por:

- Una microbalanza electrónica: extremadamente sensible, pudiendo detectar variaciones de $0.2 \mu\text{g}$ con una capacidad máxima de 1 g.
- Un horno, que permite trabajar en un intervalo muy amplio de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1000°C , con velocidades de calentamiento que se pueden variar desde $0,1-50^\circ\text{C}/\text{min}$. A lo largo de todo el ensayo un termopar platino II (P^{**}) situado en la base del horno proporciona las medidas de temperatura. El equipo posee un sistema de gas de purga dividido en dos líneas, una que atraviesa el horno de forma horizontal y otra que entra por la parte superior. El flujo total de gas de purga es de 100 ml min^{-1} .
- Sistema de refrigeración. La balanza utiliza como sistema de refrigeración una corriente de aire a temperatura ambiente.

Para todas las muestras el peso estuvo comprendido entre 10-15 mg. La velocidad de calentamiento utilizada en cada experimento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 35 a 600°C , utilizándose una atmósfera de nitrógeno ó aire con un caudal total de 100 ml min^{-1} .



Figura III.11 Analizador Termogravimétrico (TGAQ-50).

III.4 BIBLIOGRAFÍA

Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2005) Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2409-2418.

Garcia-Morales, J.A.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2004) Influence of processing variables on the rheological properties of lubricating greases manufactured in a stirred tank, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 368-378.

**IV. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
ADICIÓN DEL POLÍMERO EN EL PROCESADO
DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS
SEGÚN SU COMPORTAMIENTO REOLÓGICO
Y MICROESTRUCTURA.**

IV.1 INTRODUCCIÓN

La fabricación de grasas lubricantes, con generación in situ del agente espesante es un proceso complejo que consiste en llevar a cabo la reacción de saponificación entre ácidos grasos y una disolución alcalina, seguida por una deshidratación, calentamiento hasta la temperatura de transición, etapa de enfriamiento y finalmente un proceso de homogenización (Franco y col., 2005). Desde un punto de vista reológico, la complejidad del proceso tiene su origen en la variación de las propiedades reológicas durante el procesado (Garcia-Morales y col., 2004; Delgado y col., 2005). Estas variaciones dependen principalmente del transcurso de la reacción de saponificación y del desarrollo microestructural posterior del espesante, el cual no es fácil de reproducir de forma precisa (Yeong y col., 2004). Por otra parte, la incorporación de aditivos en la formulación de grasas lubricantes no es un proceso arbitrario y, una optimización de la forma de adición es necesaria para obtener mejores propiedades físicas/químicas y, por tanto un mayor rendimiento del lubricante (Ishchuk, 2005). Teniendo en cuenta que las grasas lubricantes son dispersiones coloidales, es decir, sistemas complejos desde un punto de vista estructural, y que el proceso de fabricación consta de varias etapas con diferentes condiciones termomecánicas, la etapa y condiciones en la que el polímero es añadido puede modificar significativamente las propiedades reológicas de las grasas lubricantes (Moreno y col., 2008).

El objetivo de este capítulo es optimizar la adición de un polímero reciclado, la velocidad y el perfil de enfriamiento final durante el procesado de una grasa lubricante de litio. También se estudió la influencia que ejercen diferentes aceites lubricantes minerales (nafténico y parafínico) con diferentes viscosidades sobre las propiedades reológicas y la

microestructura de grasas lubricantes modificadas con un polímero reciclado.

IV.2 EXPERIMENTAL

Se prepararon diversas grasas lubricantes de litio, a escala laboratorio, a partir de un jabón de litio, formado por saponificación in situ del ácido 12-hidroxiesteárico con hidróxido de litio, utilizando los aceites lubricantes base SR-10, 70-SN, 500-SN, BS-95. Para abordar el estudio de la optimización de la adición del polímero, se ha mantenido constante la composición de la grasa, con un contenido en jabón del 14 % (p/p) y un contenido en polímero de 2,5 % (p/p). La Tabla IV.1 muestra las proporciones de cada ingrediente en función de su porcentaje en peso. Se eligió esta formulación por estar dentro del intervalo típico de grasas comerciales (NLGI, 1994).

Aceite lubricante (g)	Ác12-hidroxiesteárico (g)	LiOH-H ₂ O (g)	Polímero (g)
506,1	82,4	11,5	15,4

Tabla IV.1 Proporciones de cada ingrediente en función de su porcentaje en peso.

El proceso de fabricación de las grasas lubricantes seguido fue el mismo que el descrito en el capítulo III de la presente memoria. En las Figuras IV.1 y IV.2 se muestran los puntos de adición del polímero durante el procesado y los tipos de enfriamientos utilizados, respectivamente. La Tabla IV.2 detalla las condiciones a las que fueron procesadas las grasas lubricantes teniendo en cuenta las variables de procesado seleccionadas.

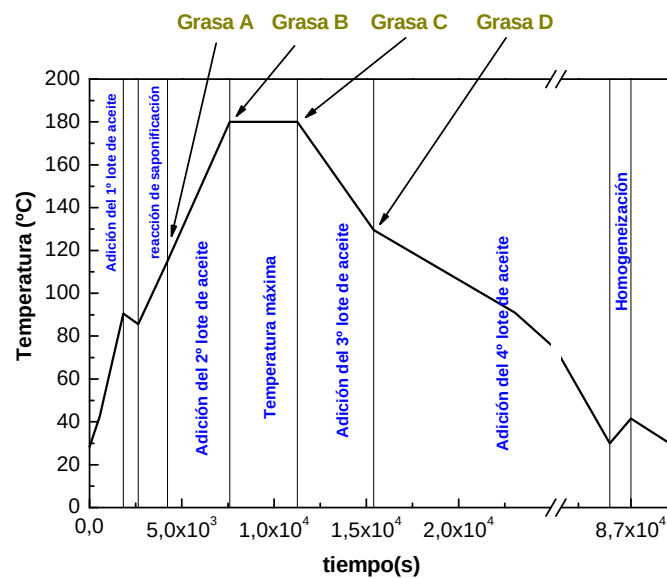


Figura IV.1 Puntos de adición del polímero durante el procesado de varias grasas lubricantes.

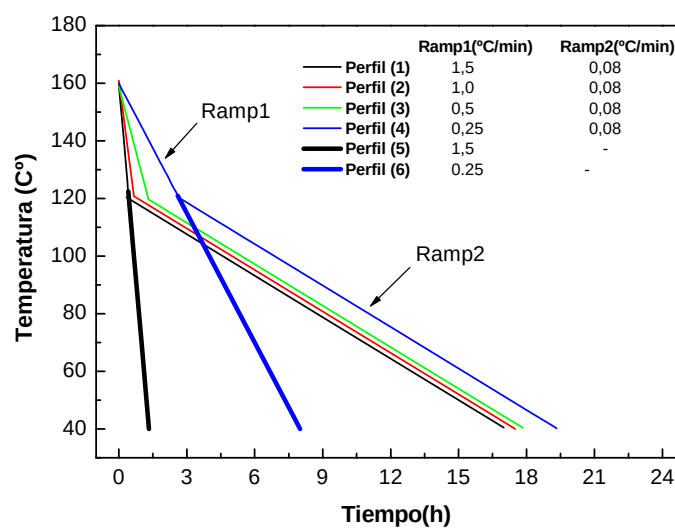


Figura IV.2 Tipos de perfiles de enfriamiento seguidos en la manufactura de las grasas lubricantes.

Grasas	Aceite Lubricante	Aditivo	Forma y etapa de adición	Perfil
Referencia	SR-10	-	-	3
Grasa A	SR-10	EVAr-1	Disuelto en el aceite lubricante 2º lote de aceite (120°C)	3
Grasa B	SR-10	EVAr-1	Directamente en forma de granza Temperatura máxima (180°C)	3
Grasa C	SR-10	EVAr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite lubricante (180°C)	3
Grasa D	SR-10	EVAr-1	Disuelto en el aceite lubricante 4º lote de aceite (120°C)	3
Grasa E	SR-10	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	1
Grasa F	SR-10	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	2
Grasa G	SR-10	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	3
Grasa H	SR-10	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	4
Grasa I	SR-10	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	5
Grasa J	SR-10	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	6
Grasa K	70-SN	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	3
Grasa L	500-SN	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	3
Grasa M	BS-95	LDPEr-1	Disuelto en el aceite lubricante 3º lote de aceite (180°C)	3

Tabla IV.2 Grasas lubricantes estudiadas y condiciones de procesado

IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1 CARACTERIZACIÓN DE ADITIVOS

Como aditivos se utilizaron los polímeros reciclados EVAr-1 y LDPEr-1. En la Tabla IV.3 se presentan algunas características físico/químicas de estos polímeros.

Propiedad	EVAr-1	LDPEr-1
¹ % de acetato de vinilo	5	-
¹ Densidad (g/cm ³)	0,926	0,922
¹ Negro de carbono (%)	<1	-
² MFI (g/10 min)	-	0,49
³ M _w	1,20 10 ⁵	1,13 10 ⁵
³ M _w / M _n	10,54	11,15

¹Suministrado por el fabricante

²Suministrado por el fabricante referido a la norma ASTM D1238 2.16 kg a 190 °C

³Determinado por GPC (150 CV Water GPC) utilizando como patrón PS y como eluyente triclorobenceno (TCB) a 135°C

Tabla IV.3 Propiedades de los polímeros reciclados EVAr-1 y LDPEr-1.

En la Figura IV.3 se muestran los resultados obtenidos mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido para los dos polímeros. Como puede observarse, ambos polímeros (EVAr-1, LDPEr-1) tienen dos picos de fusión, por lo que, estos materiales reciclados pueden considerarse como una mezcla de polímeros. El primer pico corresponde al LDPE (temperatura de fusión alrededor de 111°C), y el otro pico corresponde al LLDPE (temperatura de fusión alrededor de 124°C) (Dintcheva y col., 1997). En algunos casos se adiciona LLDPE al LDPE para fabricar films y mejorar tanto sus propiedades viscosas como elásticas (Dintcheva y col., 2001; Abraham y col., 1998; Lacoste y Carlsson, 1992). También es común

encontrar el copolímero EVA mezclado con otras poliolefinas para mejorar sus propiedades mecánicas (Li y col., 2004).

En la Figura IV.4 se presenta los termogramas de los polímeros LDPEr-1 y EVAr-1. En ella se puede observar una única etapa de pérdida de peso para el LDPEr-1 debida a la descomposición de los grupos etilénicos. Para el caso del EVAr-1 la descomposición térmica sucede en dos etapas, el primer escalón, de pendiente más suave corresponde a la descomposición del acetato de vinilo y su consecuente desprendimiento de ácido acético, mientras que la segunda descomposición, de carácter más rápido, es debida a la fracción etilénica.

En las Tablas IV.4 y IV.5 se muestran los datos obtenidos a partir de las curvas calorimétricas y termogravimétricas. El grado de cristalinidad se ha determinado dividiendo el área del pico de fusión por el valor de la entalpía de fusión de un cristal perfecto de polietileno, 293 J/g (Varma-Nair y Wunderlich, 1991).

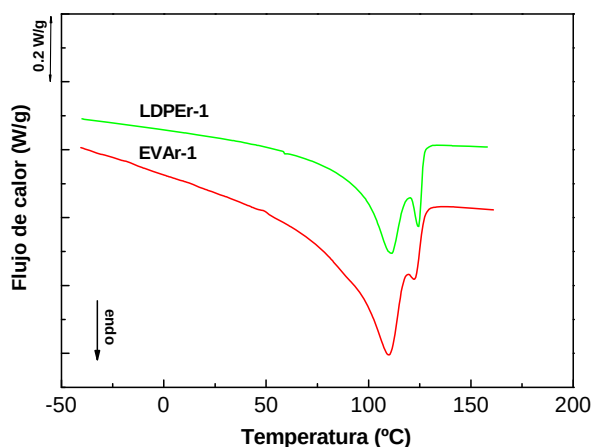


Figura IV.3 Curvas de flujo de calor obtenidas por DSC para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).

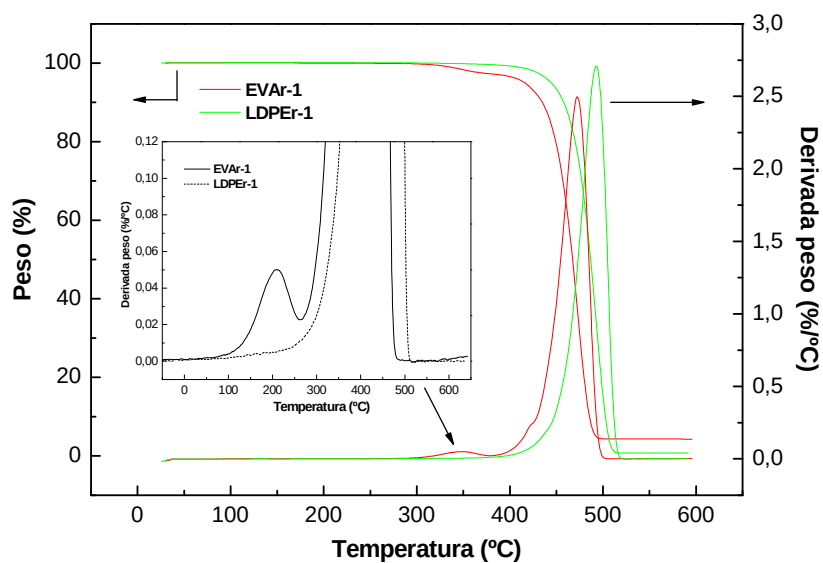


Figura IV.4 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).

Polímeros	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
LDPEr-1	111:124	116	40
EVAr-1	109: 122	84	30

Tabla IV.4 Temperatura de fusión, entalpía de fusión y grado de cristalinidad para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).

Polímeros	T _i (°C)	Intervalo de reacción (°C)	T _{max} (°C)	Residuos (%)
LDPEr-1	444	444-518	493	0,8
EVAr-1	415	415-504	472	4,3

Tabla IV.5 Temperatura de comienzo de pérdida de peso, intervalo de reacción, temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso y porcentaje de residuo de la muestra para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).

IV.3.2 CARACTERIZACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS.

IV.3.2.1 Comportamiento viscoelástico lineal

IV.3.2.1.1 Influencia del punto y de la forma de adición del polímero

Con el fin de estudiar la influencia del punto y de la forma de adición del polímero sobre las propiedades reológicas de las grasas lubricantes se realizaron ensayos en cizalla oscilatoria dentro del intervalo viscoelástico lineal.

La Figura IV.5 muestra el efecto de la adición del polímero en distintos puntos del proceso de fabricación de las grasas, así como la influencia del método de adición del polímero (disuelto en aceite o directamente en forma de granza) en el espectro mecánico de grasas lubricantes modificadas con EVAr-1 a 25 °C, dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal. Todos los espectros mecánicos son cualitativamente similares a los encontrados para otras grasas lubricantes comerciales (Madiedo y col., 2000), lo cual evidencia que estas muestras son sistemas con un alto grado de estructuración, como se ha detectado previamente por

microscopía electrónica (Delgado y col., 2006). Como puede apreciarse en la Figura IV.5a, el módulo de almacenamiento, G' , es siempre mayor que el módulo de pérdidas, G'' , en todo el intervalo de frecuencias estudiado, presentando G'' un mínimo en este intervalo de frecuencias. Este comportamiento viscoelástico, que delimita la denominada región “plateau” del espectro mecánico, es típico de sistemas altamente estructurados (Ferry, 1980; Franco y col., 2005).

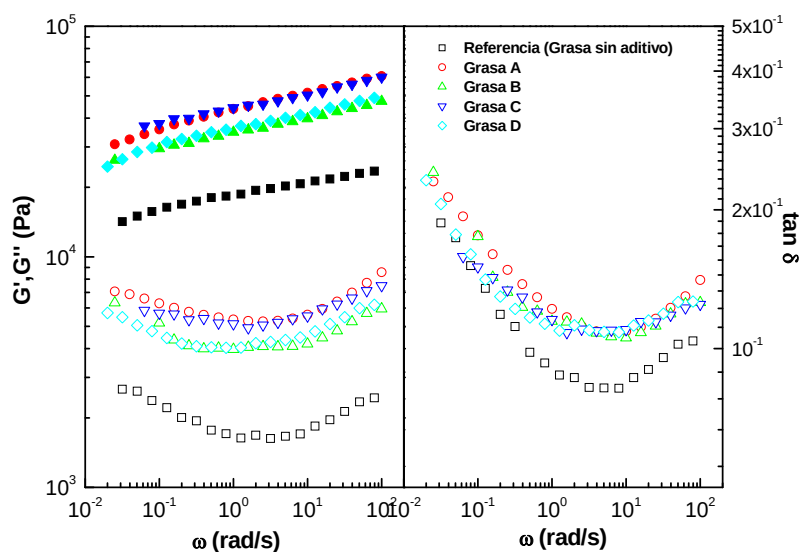


Figura IV.5 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con EVAr-1 adicionado en distintos puntos del proceso.

Un parámetro característico de la región plateau es el módulo “plateau”, G_N^0 , definido como la extrapolación a altas frecuencias de la contribución de los entrelazamientos a G' (Baumgaertel y col., 1992) y puede ser considerado como una medida de las interacciones entre

agregados de partículas de jabón y, por consiguiente, una medida de la fortaleza de la microestructura de la grasa lubricante. Existen varios metodos para estimar el módulo “plateau” (Liu y col., 2006). Un método fácil de estimarlo es a través de la tangente de pérdidas (Wu, 1989). El valor de G_N^o , ha sido estimado a partir del módulo de almacenamiento, G' , para la frecuencia, $\omega_{\min}$ en la que la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) presenta un valor mínimo. Es decir:

$$G_N^o = [G']_{\tan \delta \rightarrow \min} \quad (IV.1)$$

Los valores del parámetro característico de esta región, G_N^o se presentan en la Tabla IV.6.

Grasas	G_N^o (Pa)
Referencia (Sin aditivo)	2,07 10 ⁴
Grasa A	4,99 10 ⁴
Grasa B	3,97 10 ⁴
Grasa C	4,54 10 ⁴
Grasa D	4,11 10 ⁴

Tabla IV.6 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con EVAr-1 adicionado en distintos puntos del procesado.

De los resultados obtenidos puede observarse que, independientemente del punto del proceso donde se incorpore y de la forma

de adición del polímero, éste provoca un aumento en los valores de los módulos viscoelásticos en todo el intervalo de frecuencias estudiado y en el valor del módulo “plateau”. Las grasas lubricantes A y C, en las que el polímero reciclado ha sido añadido inmediatamente después de la reacción de saponificación (120°C), disuelto previamente en uno de los lotes de aceite lubricante durante la etapa de calentamiento y en la etapa de enfriamiento (180°C), respectivamente, muestran valores de los módulos viscoelásticos ligeramente superiores. Mientras la grasa lubricante D, donde el polímero es adicionado en la etapa de enfriamiento (120°C) disuelto en un lote de aceite o la grasa B, con el polímero adicionado directamente a la máxima temperatura, presentan un aumento menor.

Cuando un polímero de estas características entra en contacto con una grasa lubricante, la forma, dimensiones y características mecánicas de éste cambian, debido al proceso de mezclado que sufre el polímero con la fase dispersa de la grasa lubricante, es decir, del aceite lubricante produciéndose el hinchamiento del polímero. De esta manera, la grasa lubricante sufrirá una modificación, tanto mayor cuanto más disperso esté el polímero en el esqueleto estructural que forma el agente espesante. Teniendo esto en cuenta, los resultados mostrados sugieren que en las grasas lubricantes B y D el polímero no ha sido dispersado de forma adecuada. Es evidente que el proceso de mezclado es más fácil cuando el polímero ha sido previamente disuelto en el aceite lubricante y que el mezclado de esta dispersión, desde un punto de vista termo-mecánico, favorece el proceso de formación de la microestructura de la grasa lubricante (Samgina y col., 1973). En cambio, la adición del polímero en forma sólida sin mezclar previamente con el aceite lubricante (grasa B), debido a la menor movilidad de las cadenas del polímero en un medio tan viscoso, no favorece el procesamiento de la grasa lubricante. Por tanto, estos

resultados demuestran que la interacción del polímero con la microestructura de la grasa lubricante es mayor cuando el polímero está previamente disuelto en el aceite, estando limitado este proceso cuando el polímero se añade de forma sólida debido a la menor movilidad de las cadenas poliméricas.

Por otra parte, los aditivos suelen añadirse en las grasas lubricantes en la etapa de enfriamiento o en la etapa final para ajustar algunas propiedades como la consistencia. La Figura IV.5a muestra que es en la etapa de enfriamiento y a la temperatura máxima de procesado donde se obtienen los mejores resultados. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que es a la temperatura máxima donde se produce un mejor mezclado polímero-aceite lubricante y una mayor interacción polímero-jabón.

La Figura IV.5b muestra los valores de la tangente de pérdidas ($\tan \delta = G''/G'$) frente a la frecuencia en el intervalo viscoelástico lineal. Estos resultados reflejan que las grasas modificadas con polímeros poseen un menor carácter elástico relativo que la grasa sin aditivo. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que, aunque como se ha comentado anteriormente, la adición de los polímeros provoca un aumento en los valores del módulo elástico G' , el efecto que provoca el proceso de hinchamiento que sufre el polímero al mezclarse con el aceite lubricante, produce un aumento de la viscosidad del medio, lo que da lugar a un aumento en los valores de G'' , teniendo este efecto mayor importancia y aumentando, por consiguiente, los valores de la tangente de pérdidas.

IV.3.2.1.2 Influencia de la velocidad y del perfil de enfriamiento

La etapa de enfriamiento del agente espesante es una de las etapas principales en el proceso de fabricación de grasas lubricantes. A medida que disminuye la temperatura del jabón fundido en el seno del aceite lubricante, el esqueleto estructural de la grasa se va formando, el cual determina sus principales propiedades reológicas y mecánicas. Variando la velocidad y el tipo de perfil en esta etapa es posible actuar en el proceso de cristalización y formación de la microestructura, con el fin de controlar el tamaño y la forma de las partículas de jabón y así obtener las propiedades deseadas (Ishchuk, 2005; NLGI, 1994). La temperatura se midió en el centro del tanque o reactor, a través de un termopar y se observó un pequeño gradiente de temperaturas entre el centro y la pared del tanque. La disminución en la temperatura se aceleró ligeramente utilizando un sistema de agitación tipo ancla. El perfil de enfriamiento deseado se obtuvo por regulación de la temperatura del baño. Para estudiar el efecto de esta variable, se han diseñado dos tipos de perfiles. Uno consistente en el enfriamiento en una única etapa y el otro en dos etapas. En la Figura IV.2 se representan estos perfiles, así como, las velocidades de enfriamiento aplicadas en cada caso. Este estudio se llevó a cabo adicionando el polímero previamente disuelto en el tercer lote de aceite lubricante.

La Figura IV.6 muestra el efecto que tienen los distintos perfiles de enfriamiento en el espectro mecánico de grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 a 25 °C, en el intervalo de viscoelasticidad lineal. Esta variable tiene un efecto significativo en las propiedades reológicas de las grasas lubricantes modificadas. La influencia de la primera rampa de enfriamiento puede ilustrarse comparando los perfiles 1-4. Como puede ilustrarse en la Figura IV.6 un incremento en la velocidad de enfriamiento de esta rampa produce un aumento en los valores de los módulos viscoelásticos. Por otra

parte, comparando los perfiles 1-5 y 4-6 se estudió el efecto de la segunda rampa de enfriamiento. Así, un descenso en la velocidad de enfriamiento de esta rampa produce un aumento importante en los valores de los módulos viscoelásticos y en G_N^0 . Por último, con los perfiles 5 y 6 se comparó la velocidad de enfriamiento en una sola etapa, mostrando que una velocidad de enfriamiento menor provoca, nuevamente, mayores valores de los módulos viscoelásticos. Por otra parte, los valores de la tangente de pérdidas son ligeramente inferiores para la grasa con el perfil 3, pero similares para el resto de grasas lubricantes estudiadas.

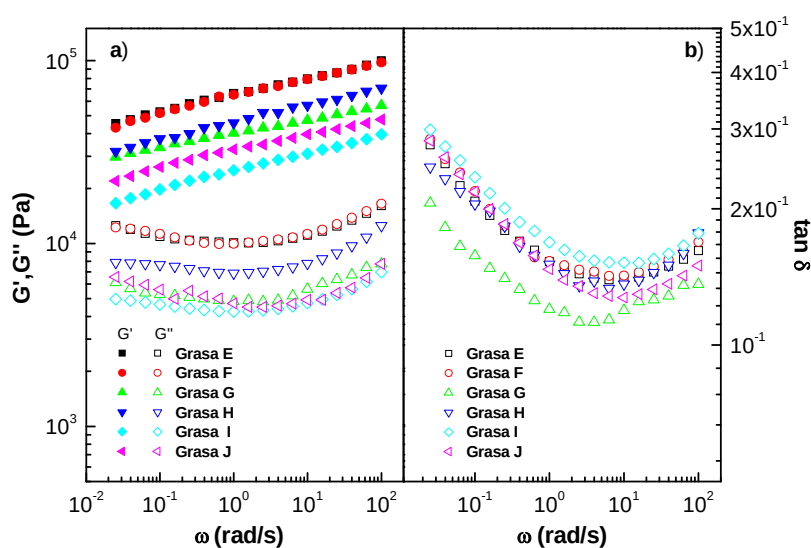


Figura IV.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con LDPER-1 con distintos perfiles de enfriamiento.

Grasas	G°_N (Pa)
Referencia (Sin aditivo)	2,07 10 ⁴
Grasa E	7,64 10 ⁴
Grasa F	7,61 10 ⁴
Grasa G	4,58 10 ⁴
Grasa H	5,23 10 ⁴
Grasa I	3,10 10 ⁴
Grasa J	3,95 10 ⁴

Tabla IV.7 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos perfiles de enfriamiento.

Estos resultados muestran que los enfriamientos en una sola etapa, en los intervalos de velocidades estudiados, son menos efectivos que los enfriamientos en dos etapas y, que el perfil que provoca mejores resultados estaría compuesto, en primer lugar, por un enfriamiento rápido (1,5°C/min) hasta 120°C y un segundo enfriamiento lento (0,08°C/min) desde 120°C hasta temperatura ambiente. Esta dependencia de las propiedades de las grasas con la temperatura a la que se mantienen durante su procesado en la etapa de enfriamiento puede explicarse por la dependencia que tiene la velocidad de cristalización del jabón con la temperatura (Podlennykh y Ishchuk, 1987). En este sentido, un aumento de la velocidad de enfriamiento en el intervalo de temperaturas de 170-120°C provoca un mayor crecimiento de cristales de jabón, de ahí que la velocidad mayor de enfriamiento utilizada (1,5°C/min) en esta etapa de cristalización favorezca un aumento de la densidad de fibras y, por tanto, de las propiedades

viscoelásticas. Por otra parte, en los perfiles de enfriamiento de una sola etapa, una velocidad de enfriamiento más baja favorece la formación de unidades estructurales más grandes, uniformes y resistentes (Vinogradov y Sinitsyn, 1961; Mullin, 2001), como consecuencia de un mejor desarrollo de la microestructura de la grasa lubricante y, por tanto, de un aumento de los módulos viscoelásticos.

IV.3.2.1.3 Influencia del tipo de aceite lubricante y de su viscosidad

Las propiedades relacionadas con la lubricación en grasas lubricantes están relacionadas fundamentalmente con el aceite lubricante. El origen, la naturaleza química o el intervalo de temperaturas de trabajo del aceite lubricante afecta sustancialmente a propiedades reológicas de las grasas lubricantes (Delgado y col., 2006). En general, los aceites nafténicos tienden a mezclarse mejor químicamente con los jabones y aditivos y formar, por tanto, estructuras con una fortaleza mayor que los aceites parafínicos.

Para estudiar este efecto se prepararon grasas aditivadas con el polímero reciclado LDPEr-1 con aceites lubricantes de distinta naturaleza y viscosidad. Como puede observarse en la Figura IV.7, el comportamiento viscoelástico lineal de las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 está afectado por el tipo y la viscosidad del aceite lubricante. Así, los valores del módulo de almacenamiento, G' y el módulo de pérdidas G'' disminuyen a medida que la viscosidad del aceite base parafínico aumenta. Las grasas lubricantes preparadas con el aceite nafténico SR-10 posee valores superiores de G' y valores más bajos de G'' a bajas frecuencias que las grasas obtenidas con un aceite parafínico de similar viscosidad. Por otro

parte, los valores de la tangente de pérdidas también están afectadas por el tipo y la viscosidad del aceite lubricante, disminuyendo sus valores cuando lo hace la viscosidad del aceite lubricante parafínico, presentando los valores mínimos el aceite lubricante de tipo nafténico. Estas diferencias en el comportamiento de las grasas lubricantes modificadas pueden ser atribuidas a la diferencia de solvencia y solubilidad que poseen los componentes de las grasas lubricantes como se comprobará posteriormente, mediante calorimetría diferencial de barrido.

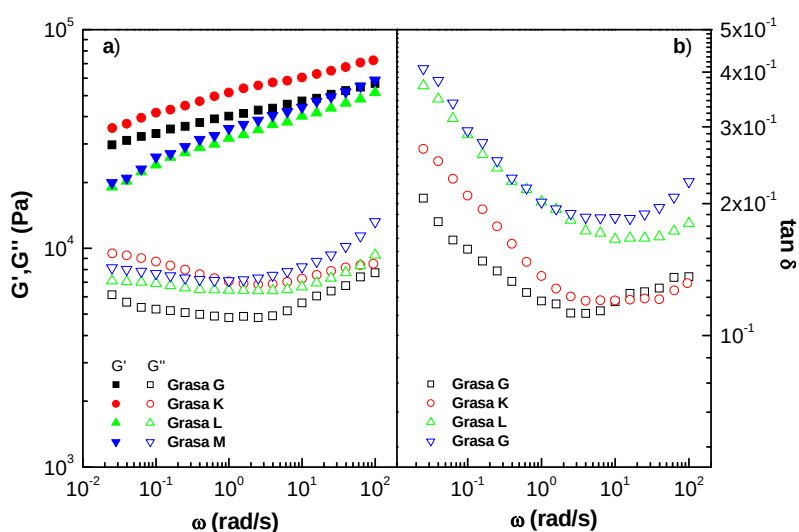


Figura IV.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos tipos de aceites lubricantes.

Grasas	G_N^o (Pa)
Referencia (Sin aditivo)	$2,07 \cdot 10^4$
Grasa G	$4,58 \cdot 10^4$
Grasa K	$5,72 \cdot 10^4$
Grasa L	$4,02 \cdot 10^4$
Grasa M	$4,42 \cdot 10^4$

Tabla IV.8 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos tipos de aceites lubricantes.

IV.3.2.2 Comportamiento de flujo viscoso

Desde un punto de vista reológico, la caracterización de una grasa lubricante incluiría ensayos en viscoelasticidad lineal y flujo viscoso. Se realizaron ensayos de flujo viscoso de las grasas lubricantes después del procesado. Todas las muestras mostraron un comportamiento pseudoplástico en el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. Este comportamiento de flujo viscoso se ajusta al modelo de Sisko (Delgado y col., 2006) ($r^2 > 0,995$) (Figura IV.8). En este caso, la viscosidad límite a altas velocidades de cizalla se incluye como simple parámetro de ajuste, al no encontrarse una tendencia bien definida a alcanzarse este valor. En todos los casos los valores del índice de flujo son extremadamente pequeños ($n=0,01-0,09$). Este hecho se debe a que se obtienen valores del esfuerzo prácticamente constante en un amplio intervalo de velocidades de cizalla (“yielding behaviour”), como consecuencia del comportamiento de flujo típico de estos materiales (Balan y Franco, 2001; Franco y col., 2005).

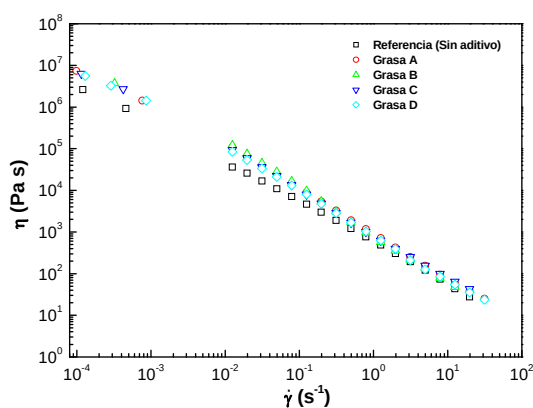


Figura IV.8 Curvas de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con EVAr-1.

Como puede observarse en la Figura IV.8 y para todas las grasas estudiadas, la adición de EVA o LDPE reciclado produce un aumento de la viscosidad de la grasa, en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado, siendo más acusado a bajas velocidades de cizalla. La Tabla IV.9 muestra los valores de los parámetros de ajuste al modelo de Sisko en función de las variables de procesamiento estudiadas. Como puede apreciarse, la adición del polímero en distintos puntos del proceso de fabricación no afecta significativamente en los valores del índice de consistencia. Por otra parte, al igual que en viscoelasticidad lineal los perfiles de enfriamiento con dos rampas son los que provocan un cambio mayor en la viscosidad de la grasa lubricante en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. Por último, y como cabe esperar la grasa fabricada con aceite mineral nafténico es la que presenta un mayor valor del índice de consistencia.

Grasas	m (Pa sⁿ)	n
Referencia (Sin aditivo)	545	0,06
Grasa A	918	0,02
Grasa B	940	0,03
Grasa C	940	0,02
Grasa D	870	0,05
Grasa E	1305	0,05
Grasa F	1464	0,01
Grasa G	1014	0,03
Grasa H	1147	0,09
Grasa I	667	0,08
Grasa J	897	0,07
Grasa K	1027	0,01
Grasa L	772	0,05
Grasa M	978	0,01

Tabla IV.9 Valores del índice de consistencia y del índice de flujo del modelo de Sisko para las grasas modificadas.

IV.3.2.3 Microestructura de grasas lubricantes modificadas

La microestructura de las grasas lubricantes formadas por jabones metálicos está compuesta por las fibras del jabón correspondiente y el aceite lubricante. Estas fibras cristalinas tienen diferentes formas y tamaños dependiendo de la base metálica y del ácido del que procedan. En el caso de las grasas de litio esta microestructura aparece en forma de fibras largas con un alto nivel de entrecruzamientos (Shuff, 1991; Couronné y col., 2003). En las Figuras IV.9-IV.11 se presentan las fotografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) para grasas procesadas con distintos perfiles de enfriamiento y distintos tipos de aceite lubricante.

La eficiencia de un aditivo en las grasas lubricantes queda reflejado por el grado de dispersión de este aditivo en la microestructura de la grasa lubricante y de la capacidad de mantenerse en esta microestructura durante el mecanismo de lubricación. Como puede observarse en la Figura IV.9, las grasas en las que previamente se ha disuelto el polímero en un lote de aceite no presentan grandes diferencias en el tamaño o distribución del polímero en la matriz de la grasa, quedando en forma de gránulos con un tamaño comprendido entre 40 y 200 μm . La velocidad en la etapa de enfriamiento es una variable que afecta a la microestructura de las grasas (NLGI, 1994), como puede observarse en la Figura IV.10, para grasas con perfiles de enfriamiento en una sola etapa. Las grasas presentan fibras en forma de placas que son más cortas a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, disminuyendo además la relación longitud/anchura de fibras, evitando la formación de entrecruzamientos y dando lugar a grasas más blandas (Kimura y col., 2001).

Couronné y col., (2003), demostraron que una alta solvencia entre el aceite lubricante y las partículas de jabón genera una microestructura

compacta y un alto grado de entrecruzamientos y, por consiguiente, un esqueleto estructural más resistente. Por el contrario, una baja afinidad del aceite por el jabón implica un esqueleto estructural más débil y heterogéneo. En este sentido, se observaron diferencias interesantes entre la microestructura de las grasas fabricadas con aceites de distinta naturaleza, tras el análisis de las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Como puede observarse, la viscosidad y el tipo de aceite no sólo afecta al tamaño y forma de las fibras (Figura IV.11), sino también al tamaño de los huecos entre fibras donde el aceite es retenido (Delgado y Col, 2006). En este sentido, se observan fibras largas y grandes en las grasas preparadas con el aceite parafínico de mayor viscosidad (Figura IV.11c). A pesar de estas largas fibras, esta estructura es más esponjosa y la densidad de entrecruzamientos es menor que la presentada por grasas manufacturadas con aceites nafténicos o parafínicos de menor viscosidad, ue presentan una microestructura más compacta (Figuras IV.11a y IV.11b).

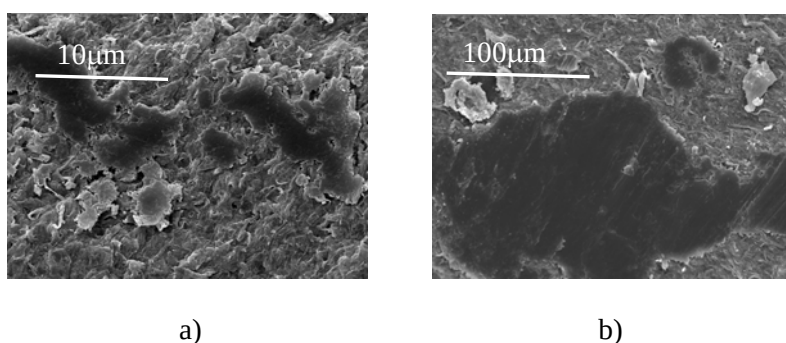


Figura IV.9 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 1000x y 500x aumentos para las grasas lubricante A y C.

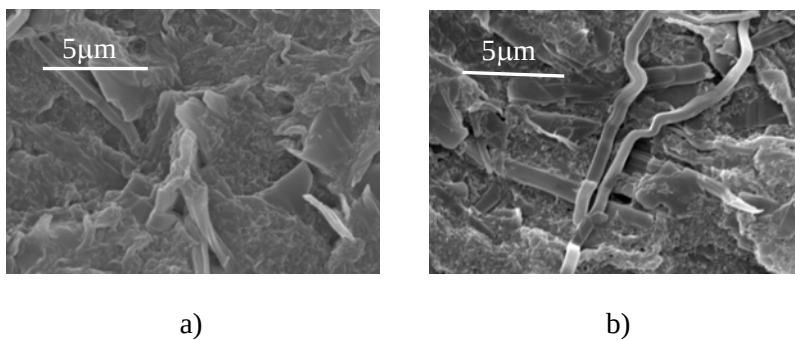


Figura IV.10 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 7500x aumentos de grasas lubricantes modificadas fabricadas con diferentes perfiles de enfriamiento: a) Perfil de enfriamiento 5 y b) Perfil de enfriamiento 6

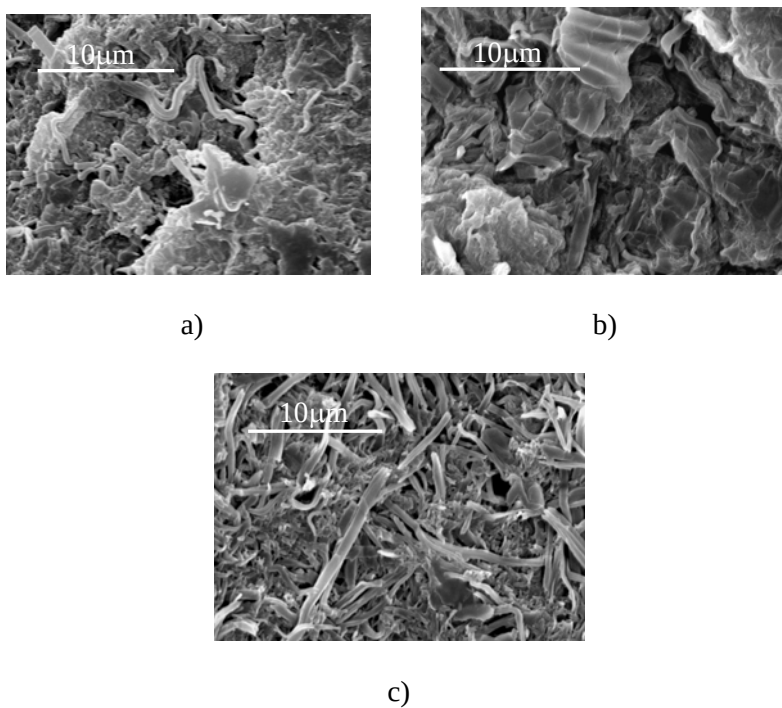


Figura IV.11 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 5000x aumentos de grasas lubricantes modificadas fabricadas con diferentes tipos de aceites lubricantes: a) SR-10, b) 70-SN y c) BS-95.

IV.3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido

Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para analizar las transiciones térmicas relacionadas con la microestructura de las grasas lubricantes. La Figura IV.12 muestra la curva de flujo de calor del primer y segundo calentamiento obtenida para la grasa lubricante sin aditivo. Como puede observarse estas curvas presentan varios eventos térmicos. El primer evento aparece en la región de baja temperatura, alrededor de -60°C , y corresponde a la transición vítrea del aceite nafténico. El segundo evento que tiene lugar es en la región de alta temperatura alrededor de 165°C y corresponde a una reestructuración de los cristales de jabón (Mansot y col., 1989) al pasar al estado “waxy”. Este pico es reversible, si la muestra no se calienta hasta la temperatura de fusión del 12-hidroxiestearato de litio, en cambio al pasar la temperatura de fusión del jabón desaparece y no aparece en el segundo ciclo de calentamiento. Por último, el tercer evento corresponde al pico de fusión característico del 12-hidroxiestearato de litio que aparece a una temperatura de 201°C .

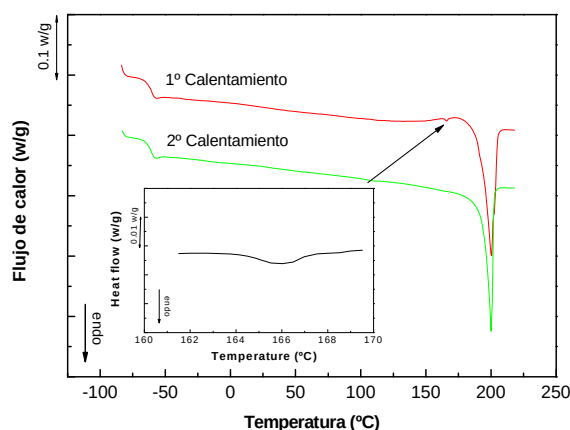


Figura IV.12 Curvas de flujo de calor del primer y segundo calentamiento para la grasa sin aditivo.

La Figura IV.13 muestra las curvas de flujo de calor del primer ciclo de calentamiento para las grasas C y G, es decir para grasas modificadas con EVAr-1 y LDPEr-1, respectivamente. Como puede observarse la figura presenta todos los eventos térmicos explicados anteriormente, además de, otros picos de fusión que corresponden a los polímeros reciclados. Cada polímero presenta dos picos como consecuencia de estar formados por una mezcla de polímeros. Sin embargo, como puede observarse, el punto de fusión aparece desplazado a temperaturas más bajas, como consecuencia del incremento de volumen que sufre el polímero debido al efecto plastificante del aceite por el hinchamiento del polímero (Garcia-Morales y col., 2004). Este desplazamiento del punto de fusión es aproximadamente el mismo para todas las grasas modificadas, según sea la forma de adición y el punto del proceso donde el polímero es añadido, así como en diferentes perfiles de enfriamiento (Tabla IV.10). Sin embargo, no se observa ningún desplazamiento en la temperatura de transición vítrea (T_g) del aceite, indicando que la parte amorfa del polímero reciclado y el aceite muestran una gran incompatibilidad. Sin embargo, las grasas

preparadas con distintos tipos de aceites (grasas G, K, L, M), como se muestra en la Tabla IV.10, presentan desplazamientos de la temperatura de fusión de todos los picos característicos. El desplazamiento del pico de fusión del polímero aumenta cuando disminuye la viscosidad del aceite lubricante parafínico, por tanto, este mayor desplazamiento indica que hay una mayor compatibilidad aceite-polímero a medida que disminuye la viscosidad del aceite. El punto de fusión del 12-hidroxiestearato de litio también se ve afectado por el tipo de aceite disminuyendo cuando incrementa la viscosidad de esta.

Por otra parte, la entalpía de fusión del polímero en las grasas lubricantes con distintos perfiles de enfriamiento (Grasas E, F, G, H, I, J) no cambia significativamente. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que en el tratamiento de homogenización se alcanzan temperaturas alrededor de 60-70°C que pueden enmascarar las diferencias obtenidas durante el procesado. Sin embargo para las grasas manufacturadas con distinto tipo de aceite, esta entalpía de fusión aumenta con la viscosidad del aceite parafínico.

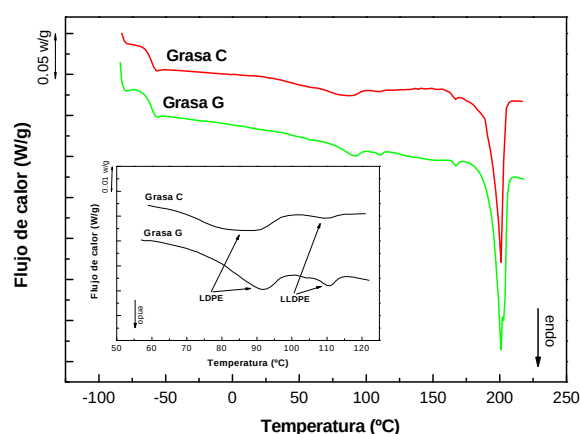


Figura IV.13 Curvas de flujo de calor del primer calentamiento para las grasas lubricantes C y G.

Grasas	T_f^1 (°C)	T_c^1 (°C)	ΔH_f^1 (J/g)	T_f^2 (°C)
Referencia (Sin aditivo)	-	-	-	202,4
Grasa A	89,7/110,6	63,7/81,7	2,54	202,6
Grasa B	91,1/110,2	63,5/81,4	2,52	201,2
Grasa C	87,0/110,2	63,3/81,6	2,24	201,2
Grasa D	90,9/111,6	63,3/82,8	2,57	201,0
Grasa E	92,8/110,1	74,4/88,2	4,54	203,6
Grasa F	92,3/110,8	73,7/87,9	3,28	202,6
Grasa G	91,8/110,4	74,9/87,4	2,75	200,9
Grasa H	92,1/110,9	75,6/86,9	2,98	202,4
Grasa I	90,9/109,5	75,6/88,6	2,64	204,1
Grasa J	91,5/110,2	74,8/87,9	2,75	202,3
Grasa K	91,6/109,9	73,7/86,7	2,15	200,7
Grasa L	96,1/114,5	80,0/92,7	2,39	207,2
Grasa M	100,3/116,2	85,1/95,6	2,73	210,1

¹ Polímero, ² Grasas

Tabla IV.10 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpía de fusión del polímero y temperatura de fusión del jabón para las grasas estudiadas.

IV.3.2.5 Estabilidad mecánica de grasas lubricantes modificadas

La estabilidad mecánica de grasas lubricantes es la habilidad de estas para resistir a los cambios de consistencia durante el trabajo mecánico. Por tanto, esta es una medida de la resistencia a la destrucción de la microestructura durante el servicio en los elementos mecánicos. La estabilidad mecánica depende de la composición del agente espesante, es decir, de su origen y contenido así como de la presencia de aditivos (Stepina, 1992). Un método para determinar la estabilidad es mediante la medida de la penetración de la grasa antes y después de ser trabajada en un equipo que simula las condiciones de trabajo de una grasa a una velocidad y temperatura determinada. Las grasas pueden considerarse estables cuando el incremento de penetración antes y después de ser trabajada es alrededor de cero. En la Tabla IV.11 se muestran los valores de penetración para las grasas modificadas antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado, así como, el incremento de penetración y el grado NLGI correspondiente. Los valores de penetración para las grasas no trabajadas y modificadas con polímeros son inferiores a los de la grasa sin modificar. Sin embargo, los incrementos de penetración son superiores para las grasas modificadas. Sólo las grasas G y H muestran valores de incremento de penetración similares (+24 dmm). Es significativo que en las grasas donde el polímero no está bien disperso los valores de incrementos de penetración son muy altos. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que como hemos visto por microscopia electrónica de barrido, el polímero actúa como un relleno en la microestructura de la grasa y, en este sentido podría actuar como un agente que provoca una mayor destrucción en la microestructura dando lugar a valores de penetración después del ensayo de laminado mayores que la grasa sin polímero. En este sentido, el grado de dispersión del polímero tiene un efecto significativo en el grado de destrucción

estructural, puesto que, en las grasas donde el polímero no está bien disperso, los valores de penetración después del ensayo de laminado son mucho mayores que en las grasas donde el polímero está bien disperso. Por otra parte, las grasas lubricantes manufacturadas con enfriamientos llevados a cabo en dos etapas en general, tienen un incremento de penetraciones menor y por tanto una mayor estabilidad mecánica que las grasas enfriadas en una sola etapa. Además, las grasas con un perfil de enfriamiento compuesto, en primer lugar por un enfriamiento lento seguido por uno a mayor velocidad (grasas G, H) que poseen módulos viscoelásticos más bajos que las grasas E y F tienen mejores resultados, es decir son menos sensibles a los ensayos de laminado. Por último, en la tabla también puede observarse como las grasas procesadas con un aceite lubricante parafínico de mayor viscosidad presentan una menor estabilidad mecánica, es decir, un incremento de penetraciones mayor que las grasas de menor viscosidad. Este hecho es debido a que presentan una microestructura formada por fibras delgadas con grandes huecos, como ya se ha comprobado por microscopia electrónica de barrido (Figura IV.11).

Grasas	Penetración trabajada (dmm)	Penetración no trabajada (dmm)	Incremento de penetración (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
Referencia	336	312	24	0
Grasa A	323	246	77	3
Grasa B	303	236	67	3
Grasa C	304	267	37	2
Grasa D	300	269	31	2
Grasa E	305	267	37	2
Grasa F	282	249	33	3
Grasa G	310	289	21	2
Grasa H	321	297	24	1-2
Grasa I	348	319	29	1
Grasa J	321	273	48	2
Grasa K	307	280	27	2
Grasa L	373	340	33	1
Grasa M	342	291	51	2

Tabla IV.11 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas modificadas con EVAr-1 y LDPEr-1 antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.

IV.4 CONCLUSIONES

1. Los polímeros reciclados LDPEr-1 y EVAr-1 pueden ser considerados como potenciales agentes modificantes de las propiedades reológicas de grasas lubricantes de litio para posibles aplicaciones tecnológicas.
2. La forma más eficaz de adicionar el polímero consiste en el mezclado previo del aceite lubricante y el polímero, mientras que el punto óptimo de la adición es a la temperatura máxima de procesado, puesto que en ambos casos se favorece la dispersión del polímero en la microestructura de la grasa lubricante.
3. Los enfriamientos en una sola etapa en los intervalos de velocidades estudiados son menos efectivos que los enfriamientos en dos etapas, siendo el perfil que tiene mejores resultados, el que incluye primero una rampa de enfriamiento a la velocidad más alta hasta 120°C seguido por una rampa de enfriamiento a la menor velocidad estudiada hasta temperatura ambiente.
4. Las grasas lubricantes presentan un comportamiento pseudoplástico, aumentando su viscosidad aparente con la adición de los polímeros reciclados, debido al proceso de hinchamiento que sufren estos al ponerse en contacto con el aceite lubricante.
5. Los polímeros quedan dispersos en la microestructura de la grasas lubricantes como un relleno, en forma de gránulos o capas con un tamaño comprendido entre 40 y 200 μm cuando están bien dispersos. La microestructura de las grasas lubricantes modificadas está influenciada tanto por la naturaleza y viscosidad del aceite lubricante como por el perfil utilizado en su fabricación. Los aceites lubricantes de alta viscosidad producen una disminución de

las interacciones entre las partículas de jabón que componen la microestructura de la grasa, generando un esqueleto estructural con fibras de gran tamaño, grandes espacios huecos con una menor densidad de entrecruzamientos entre ellas.

6. La estabilidad mecánica de las grasas modificadas en general son peores que las de la grasa sin modificar. Cuando el polímero no está bien disperso en la microestructura, las grasas presentan incrementos de penetración muy superiores a la grasa sin modificar, en cambio cuando el polímero está bien disperso presenta valores similares o ligeramente superiores. Un aumento de la viscosidad de aceite parafínico provoca una disminución en la estabilidad mecánica de las grasas lubricantes.

IV.5 BIBLIOGRAFÍA

Abraham, D.; George, K.E. y Francis, D.J. (1998) Effect of chemical modification on the flow behaviour of LDPE and its blends with linear LDPE, *Polymer*, 39, 117-121.

Balan, C. y Franco, J.M. (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.

Baumgaertel, M.; De Rosa, M.E.; Machado, J.; Masse, M. y Winter, H.H. (1992) The relaxation-time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts, *Rheol. Acta*, 31, 78-82.

Couronné, I.; Mazuyer, D.; Vergne, P.; Truong-Dinh, N. y Girodin, D. (2003) Effects of grease composition and structure on film thickness in rolling contact, *Tribol. Trans.*, 46, 31-36.

Delgado, M.A.; Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2005) Relation among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83, 1085-1092.

Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2006) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.

Dintcheva, N.T.; Jilov, N. y La Mantia, F.P. (1997) Recycling of plastics from packaging, *Polym. Degrad. Stabil.*, 57, 191-203.

Dintcheva, N.T.; La Mantia, F.P.; Acierno, D.; Di Maio, L.; Camino, G.; Trotta, F.; Luda, M.P. y Paci, M. (2001) Characterization and reprocessing of greenhouse films, *Polym. Degrad. Stabil.*, 72, 141-146.

Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley (ed), Nueva York.

Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2005) Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2409-2418.

Garcia-Morales, J.A.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2004) Influence of processing variables on the rheological properties of lubricating greases manufactured in a stirred tank, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 368-378.

Ishchuk, Yu. L. (2005) *Lubricating Grease Manufacturing Technology*, New age international (P) limited publishers (ed), New Delhi.

Kimura, H.; Imai, Y. y Yamamoto, Y. (2001) Study on fiber length control for esterbased lithium soap grease, *Tribol. Trans.*, 44, 405-410.

Lacoste, J. y Carlsson, D.J. (1992) Gamma-initiated, photo-initiated, and thermally-initiated oxidation of linear low-density polyethylene - a quantitative comparison of oxidation-products, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 493-500.

Li, C. X.; Kong, Q. S.; Zhao, J.; Zhao, D. L.; Fan, Q. R.; Xia, Y. Z. (2004) Crystallization of Partially Miscible Linear Low-Density Polyethylene/Poly(Ethylene-co-vinylacetate) Blends, *Mater. Lett.*, 58, 3613.

Liu, C.; He, J.; Ruymbeke, E.V.; Keunings, R. y Bailly, C. (2006) Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight, *Polymer*, 47, 4461-4479.

Madiedo, J.M.; Franco, J.M.; Valencia, C. y Gallegos, C. (2000) Modelling of the non-linear rheological behavior of a lubricating grease at low-shear rates, *J. Tribol.*, 122, 590-596.

Mansot, L.; Terech, P. y Martin, J.M. (1989) Structural investigation of lubricating greases, *Colloids Surfaces A.*, 39, 321.

Moreno, G.; Valencia, C.; de Paz, M.V.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2008) Rheology and microstructure of lithium lubricating greases modified with a reactive diisocyanate-terminated polymer: Influence of polymer addition protocol, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 528-538.

Mullin, J.W. (2001) Crystallization, Butterworth-Heinemann (ed), Oxford.

NLGI (1994), Lubricating greases guide, National Lubricating Grease Institute (ed), Kansas.

Podlennykh L.V. y Ishchuk L.P. Influence of cooling rate and soap concentration on isothermal crystallization temperature of lithium greases (1987) *Chem. Technol. Fuels. Oils.*, 23, 79-81.

Samgina, V.V.; Fuks, I.G. y Bakaleinikov, M.B. (1973) Polymers used as components of greases, *Chem. Technol. Fuels. Oils.*, 9, 490-493.

Shuff, P.J. y Clarke, L.J. (1991) Imaging of lubricating oil insolubles by electronic microscopy, *Tribol. Int.*, 24, 381-387.

Stepina, V. y Vesely, V. (1992) Lubricants and special fluids, Elsevier Tribology (ed), Amsterdam.

Vinogradov, G.V. y Sinitsyn, V.V. (1961) Electron microscopy of lubricating greases, *J. Inst. Petrol.*, 47, 357-364.

Wu, S. (1989) Chain structure and entanglement, *J. Polym. Sci. Part. B.*, 27, 723-741.

Yeong, S.K.; Luckham, P.F. y Tadros, Th.F. (2004) Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations, *J. Coll. Int. Sci.*, 274, 285-293.

V. MODIFICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES CON POLÍMEROS RECICLADOS

V.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso de materiales plásticos se ha difundido y diversificado con asombrosa rapidez. Los plásticos ofrecen, respecto a otros materiales, una serie de ventajas tales como facilidad de manejo, transporte y fabricación. Estas características han permitido sustituirlos por otros materiales como el aluminio, papel y vidrio en numerosas aplicaciones. Este hecho ha permitido el crecimiento acelerado de su producción generando a su vez una gran cantidad de desechos que están causando graves problemas ambientales (Mohleer y Kaisenberger, 1993). El reciclado es una de las alternativas para reducir el impacto causado por los residuos de estos materiales. Algunos polímeros reciclados tienen buenas propiedades y pueden obtenerse fácilmente en grandes cantidades a partir de desechos plásticos generados por la agricultura y los residuos sólidos urbanos (Ehrig, 1992; Ha y col., 1999; Hites y Czuczwa, 1984; Ajjí, 1995; Akkapeddi y col., 1993). Los materiales plásticos reciclados son básicamente poliolefinas: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) (Miguez y col., 1999) y poliestireno (PS). Las poliolefinas constituyen un grupo muy versátil de polímeros, que poseen características comunes. Además, tienen la cualidad de presentar un amplio espectro de propiedades mecánicas que pueden ser modificadas mediante mezclas entre ellos. Este tipo de mezclas pueden originarse en las etapas de reciclado, siendo la morfología y propiedades mecánicas de estos materiales un tema complejo, ya que dependen de factores tales como, el comonomero, la tacticidad, la distribución de pesos moleculares o la historia termo-mecánica de los polímeros que componen la mezcla.

Existe un gran interés por parte de la administración pública y de las empresas privadas en el desarrollo de nuevos productos que se basen en este tipo de materiales reciclados. El objetivo del presente capítulo es evaluar el efecto que ejercen en las propiedades reológicas, la microestructura y la estabilidad mecánica de grasas lubricantes de litio, la utilización de varios polímeros reciclados (HDPE, LDPE, PP, EVA, PS) como aditivos y su comparación con polímeros convencionales. Así mismo, se ha estudiado la influencia que ejerce el peso molecular de los polímeros, el grado de cristalinidad y el contenido de negro de carbono presente en algunos de los polímeros empleados.

V.2 EXPERIMENTAL

Este estudio se realizó sobre grasas lubricantes de litio preparadas a escala laboratorio, con un contenido en jabón (14 % (p/p)), un contenido en polímero (2,5 % (p/p)) y un aceite base nafténico (SR-10). El polímero se adicionó disuelto en el tercer lote de aceite y el perfil de enfriamiento empleado fue en dos etapas con las velocidades de enfriamiento de 0,5°C/min y 0,08°C/min (perfil 3). Estas condiciones de procesamiento corresponden a la grasa G del capítulo IV.

V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.3.1 CARACTERIZACIÓN DE ADITIVOS

Como aditivos se utilizaron distintos tipos de polímeros reciclados y convencionales. En la Tabla V.1 se presentan algunas características físico/químicas de los polímeros utilizados.

Polímeros	² MFI	¹ Negro de carbono (%)	¹ Cenizas (%)	³ M _w	³ M _n	³ M _w / M _n
HDPEr-1	0,20	-	0,15	9,44·10 ⁴	2,53·10 ³	37,31
HDPEr-2	0,33	1,53	1,44	2,32·10 ⁵	2,55·10 ⁴	9,10
HDPE-3	0,60	-	-	1,46·10 ⁵	2,63·10 ⁴	5,55
LDPEr-1	0,49	-	0,30	1,14·10 ⁵	1,02·10 ⁴	11,18
LDPEr-2	0,80	1,12	0,80	2,23·10 ⁵	3,99·10 ⁴	5,59
LDPE-3	0,80	-	-	2,07·10 ⁵	3,58·10 ⁴	5,78
PPr-1	10,10	0,95	0,87	1,61·10 ⁵	1,93·10 ⁴	8,34
PPr-2	3,96	1,15	3,05	4,03·10 ⁵	6,71·10 ⁴	6,01
PP-3	0,91	-	-	8,24·10 ⁵	1,32·10 ⁵	6,24
EVAr-1	-	<1	-	1,23·10 ⁵	1,17·10 ⁴	10,51
EVAr-2	-	<1	-	*_	*_	*_
EVA-3	2,05	-	-	2,11·10 ⁵	4,24·10 ⁴	4,98
PSr-1	8,95	-	-	2,74·10 ⁵	1,06·10 ⁵	2,59
PS-2	-	-	-	2,80·10 ⁵	-	-

¹ Suministrado por el fabricante

² Suministrado por el fabricante referido a la norma ASTM D1238 (2.16 kg a 190 °C para HDPE, LDPE and EVA, 2.16 kg a 230°C para PP, and 5.00 kg a 200°C para PSr-1)

³ Determinado por GPC (150 CV Water GPC) utilizando como patrón PS y como eluyente triclorobenceno (TCB) a 135°C

* Problemas de solubilidad en los ensayos de GPC

Tabla V.1 Propiedades de los polímeros reciclados y convencionales.

De los resultados obtenidos mediante la técnica cromatografía de permeación en gel (GPC) mostrados en la Tabla V.1 puede concluirse que en general, los polímeros reciclados presentan valores más bajos de peso molecular promedio en peso que los polímeros convencionales, exceptuando el LDPEr-2 y el HDPEr-2 que presentan valores ligeramente superiores. Por otro lado, los polímeros reciclados presentan mayor polidispersidad debido a que normalmente son mezcla de polímeros y a la degradación termo-mecánica inducida por las temperaturas y esfuerzos de cizalla inherentes al proceso de reciclado.

También se han llevado a cabo ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estos polímeros. En la Figura V.1 se presentan las curvas de flujo de calor de los polímeros utilizados en el presente capítulo.

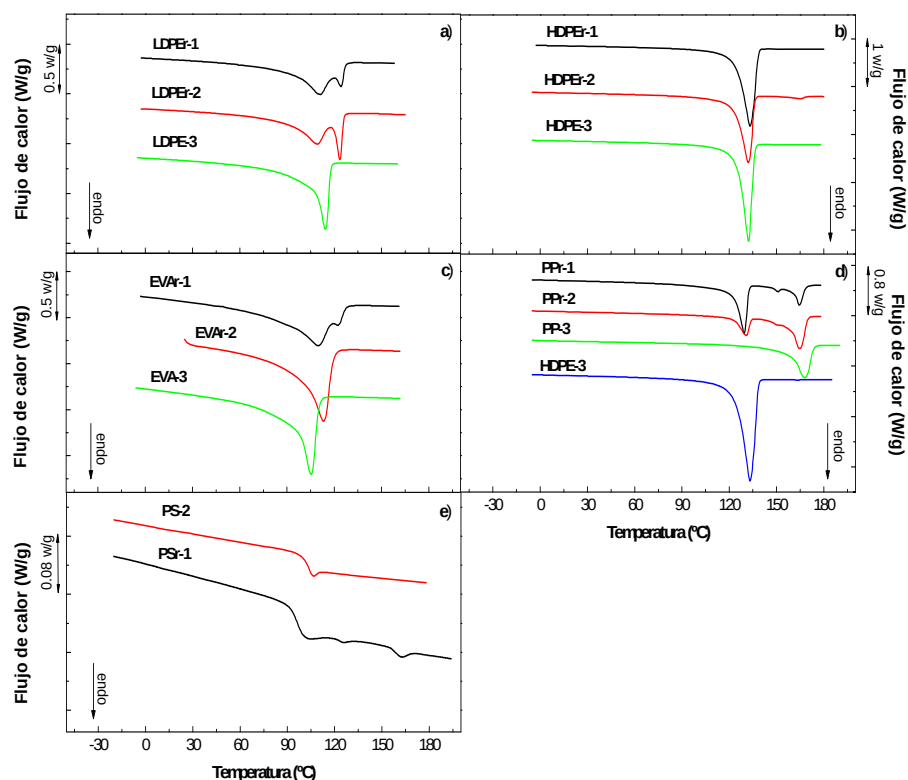


Figura V.1 Curvas de flujo de calor obtenidas por DSC para los polímeros reciclados y convencionales: a) LDPE; b) HDPE; c) EVA; d) PP; e) PS

Los polietilenos reciclados LDPEr-1, LDPEr-2 muestran dos picos de fusión, por lo que, estos materiales reciclados resultan ser una mezcla polímeros (Figura V.1a). El primer pico corresponde al LDPE (temperatura de fusión alrededor de 111°C), y el otro pico corresponde al LLDPE (temperatura de fusión alrededor de 124°C) (Dintcheva y col., 1997). En algunos casos se adiciona LLDPE al LDPE para fabricar films y mejorar tanto sus propiedades viscosas y como elásticas

(Dintcheva y col., 2001; Abraham y col., 1998; Lacoste y Carlsson, 1992). Además, se puede observar cómo, el polietileno LDPEr-2 tiene un mayor contenido de LLDPE y presenta un pico pequeño a 163°C correspondiente a una pequeña porción de polipropileno. El polietileno de baja densidad convencional presenta únicamente un pico endotérmico pronunciado a 114°C correspondiente a la fusión de los cristales de polímero. Los polietilenos de alta densidad (HDPE) presentan únicamente un pico endotérmico pronunciado, alrededor de 132°C correspondiente a la fusión de los cristales de HDPE (Figura V.1b). El polietileno HDPEr-2 presenta un pico pequeño a 165°C correspondiente a una porción pequeña de polipropileno, (en este gráfico el pico es muy tenue debido a la escala). En la Figura V.1c se muestran los resultados de calorimetría diferencial de barrido de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Como se puede observar los polímeros EVAr-2 y EVA-3, que tienen un bajo porcentaje de acetato de vinilo, presentan un único pico de fusión a 105°C y 113°C respectivamente, correspondiente a la fusión de los cristales de polietileno. El EVAr-1 presenta dos picos en la zona de fusión del polietileno a 109°C y 122°C, sugiriendo que este material es una mezcla de LDPE y LLDPE. Es común encontrar el copolímero EVA mezclado con otras poliolefinas para mejorar sus propiedades mecánicas (Li y col., 2004). Los polipropilenos reciclados muestran tres picos diferentes (Figura V.1d). El primero corresponde al HDPE, alrededor de 130°C y los otros dos (151°C y 165°C) pueden ser atribuidos a los distintos tipos de cristales del polipropileno isotáctico (Mano y col., 2000) (debido a la escala el pico correspondiente a 151°C no puede distinguirse claramente). El PPr-1 presenta el pico de mayor intensidad para el HDPE mientras que el PPr-2 presenta el pico mayor para el PP. Por otra parte el PP-3, muestra un sólo pico de fusión, alrededor de 165°C. Esto sugiere que este polímero es un polipropileno isotáctico, obtenido a

partir de reacciones de polimerización utilizando catalizadores de Ziegler-Natta (Shu y col., 2009). La curva de DSC de poliestireno convencional presenta un cambio de pendiente correspondiente a la transición vítrea típica del poliestireno alrededor de los 100°C (Figura V.1e). El poliestireno reciclado presenta esta transición vítrea típica de este polímero y dos pequeños picos de fusión a 125°C y 162°C correspondiente a contaminaciones por polietileno y polipropileno, respectivamente.

La Tabla V.2 muestra la temperatura de fusión, la entalpía de fusión y el grado de cristalinidad obtenidos a partir de las curvas calorimétricas de estos polímeros. El grado de cristalinidad se ha determinado dividiendo el área del pico de fusión por el valor de la entalpía de fusión de un cristal perfecto de polietileno y polipropileno respectivamente, 293 J/g (Varma-Nair y Wunderlich, 1991) y 209 J/g (Grecco y col., 1987).

Polímeros	T_f (°C)	T_t (°C)	ΔH_f (J/g)	χ (%)
HDPEr-1	133	-	203	69
HDPEr-2	132	-	162	58
HDPE-3	132,2	-	201,1	67
LDPEr-1	111:124	-	116	40
LDPEr-2	109:124	-	122	42
LDPE-3	114	-	122,1	41,6
EVAr-1	109: 122	-	84	30
EVAr-2	113	-	99	35
EVA-3	105	-	89	32
PPr-1	130:151:165	-	81:19	-
PPr-2	131:151:165	-	15:64	-
PP-3	168	-56,1	84,8	40,6
PSr-1	-	97	-	-
PS-2	-	103	-	-

Tabla V.2 Temperatura de fusión, temperatura de transición vitrea, entalpia de fusión y grado de cristalinidad para los polímeros reciclados y convencionales.

Se realizaron ensayos termogravimétricos para ver los procesos de descomposición térmica que sufren estos polímeros, así como la cantidad de residuos de cada material. En las Figuras V.2-V.4 se

presentan los termogramas de los polímeros LDPE, HDPE y PP. En ellas se puede observar una única etapa de pérdida de peso, debida a la descomposición de las cadenas de etileno y polipropileno. En la Tabla V.4 se muestran la temperatura de comienzo de descomposición, el intervalo de reacción, la velocidad de descomposición máxima y el porcentaje de residuos de los polímeros. De estos datos puede deducirse que los polímeros reciclados tienen una mayor estabilidad térmica que los vírgenes. Y los porcentajes de residuos como era de esperar son superiores para los polímeros reciclados.

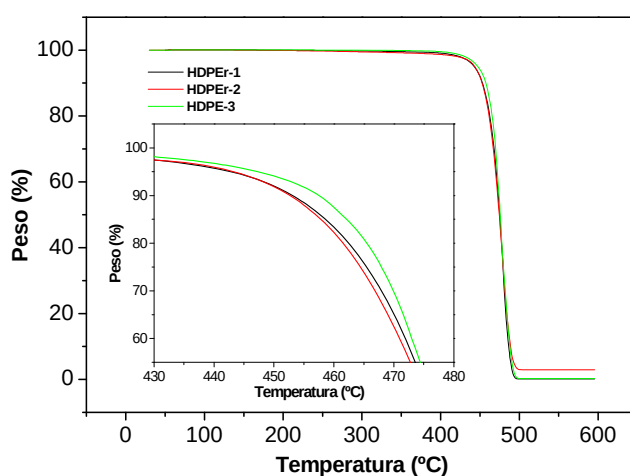


Figura V.2 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de alta densidad (HDPEr-1, HDPEr-2, HDPE-3).

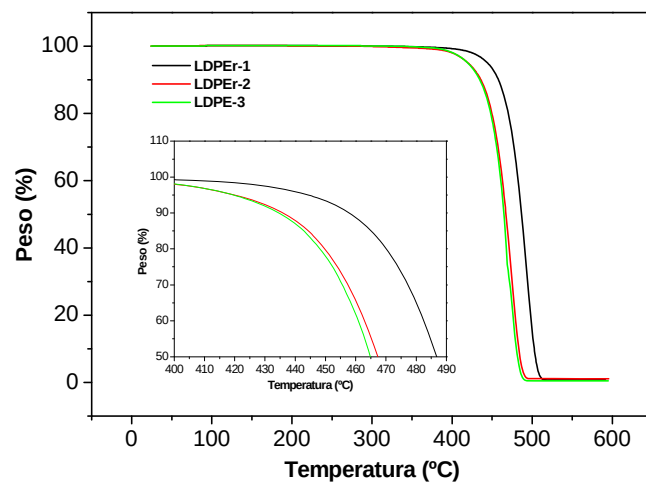


Figura V.3 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de baja densidad (LDPEr-1, LDPEr-2, LDPE-3).

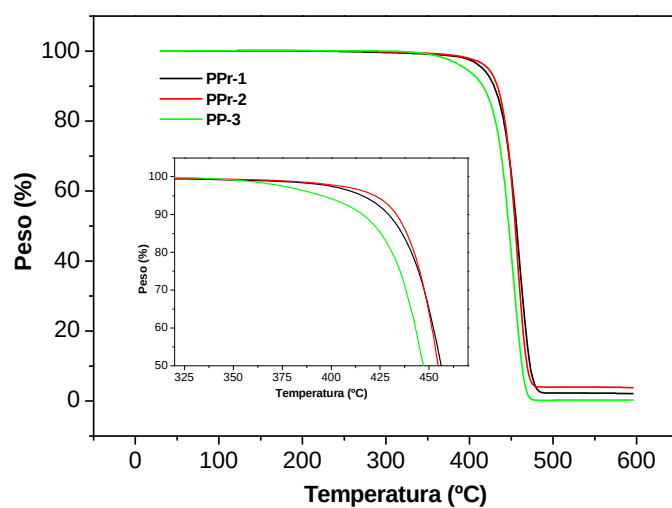


Figura V.4. Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los polipropilenos (PPr-1, PPr-2, PP-3).

Para el caso de la descomposición de los polímeros etilenoacetato de vinilo (Figura V.5), se distinguen varios tramos en las curvas termogravimétricas que pueden asociarse a la presencia de diferentes componentes de la muestra. Desde temperatura ambiente hasta 300 °C, las muestras se están calentando, y no sufren prácticamente pérdida de peso. La descomposición térmica sucede principalmente en dos etapas solapadas, la primera termina alrededor de los 380°C y la segunda transcurre desde 390°C hasta 480°C. Este primer escalón, de pendiente más suave corresponde a la descomposición del acetato de vinilo y su consecuente desprendimiento de ácido acético, mientras que la segunda descomposición, de carácter más rápido, es debida a la fracción etilénica (Ray y Col, 1994; Marcilla y Col, 2005). La Tabla V.4 muestra la temperatura de comienzo de descomposición, el intervalo de reacción, la velocidad de descomposición máxima y el porcentaje de residuos de los polímeros. Los datos reflejan que a medida que aumenta el porcentaje de acetato de vinilo disminuye la estabilidad térmica de los polímeros.

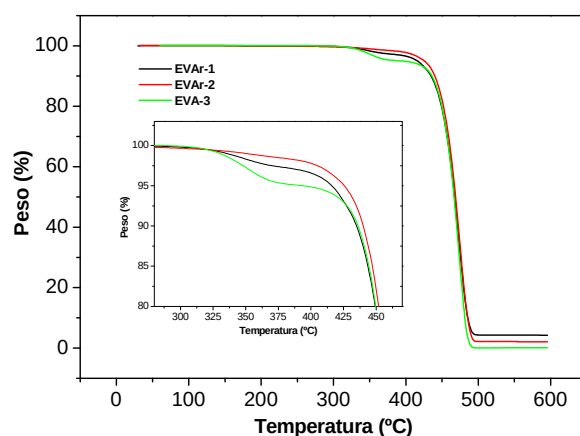


Figura V.5 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVAr-1, EVAr-2, EVA-3).

La cuantificación de los termogramas permite obtener el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros, teniendo en cuenta que la primera descomposición corresponde a los grupos acetato con la consecuente formación de ácido acético. El contenido en acetato de vinilo vendrá dado por la expresión:

$$\%AV = \%Perdidas \frac{Pm(Acetato)}{Pm(Acético)} \quad (3-1)$$

donde %Perdidas es la pérdida de peso del primer proceso de descomposición. La Tabla V.3 muestra los resultados obtenidos.

Polímeros	%Perdidas	% AV
EVA-1	2,52	3,62
EVA-2	-	-
EVA-3	4,88	7

Tabla V.3 Porcentaje de pérdidas del primer proceso de descomposición y el correspondiente porcentaje de acetato de vinilo.

Polímeros	T _i (°C)	Intervalo de reacción (°C)	T _{max} (°C)	Residuos (%)
HDPE-1	442	442-501	479	0,15
HDPE-2	443	443-503	478	2,9
HDPE-3	447	447-500	476	0,2
LDPE-1	444	444-518	493	0,8
LDPE-2	420	420-545	473	1,1
LDPE-3	426	426-497	469	0,3
PP-1	416	416-490	460	2,2
PP-2	422	422-483	457	4
PP-3	395	395-478	452	0,2
EVA-1	415	415-504	472	4,3
EVA-2	425	425-501	475	2,1
EVA-3	393	393-495	474	0,1
PS-1	383	383-487	425	2,1
PS-2	378	378-451	417	0,4

Tabla V.4 Temperatura de comienzo de pérdida de peso, intervalo de reacción, temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso y porcentaje de residuo de la muestra para los polímeros reciclados y convencionales.

V.3.2 CARACTERIZACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS CON POLÍMEROS RECICLADOS.

V.3.2.1 Comportamiento viscoelástico lineal

Las Figuras (V.6-V.10) muestran la evolución de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') con la frecuencia, a 25 °C en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados y convencionales. Todos los espectros mecánicos obtenidos son cualitativamente similares a los encontrados para otras grasas lubricantes previamente estudiadas (Capítulo IV). Como puede apreciarse en estas figuras, el módulo de almacenamiento, G' , es siempre mayor que el módulo de pérdidas, G'' , en todo el intervalo de frecuencias estudiado. La evolución de G' con la frecuencia sigue una relación potencial, con pendientes cercanas a cero, mientras que G'' muestra un mínimo claro en este intervalo de frecuencias. Este comportamiento viscoelástico, que delimita la denominada región “plateau” del espectro mecánico, es típico de este tipo de sistemas. No obstante, pueden observarse diferencias entre las grasas lubricantes modificadas con los diferentes tipos de polímeros. De manera general, se aprecia que la adición de polímeros, tanto convencionales como reciclados e independientemente del tipo de polímero, provoca un aumento significativo de los módulos viscoelásticos. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta el efecto que produce la adición del polímero en la microestructura de las grasas lubricantes. Estos polímeros quedan insertados en la matriz de la grasa, actuando como un relleno, modificando tanto la microestructura de la grasa en su etapa de cristalización como la viscosidad del aceite lubricante, como se ha observado a partir de microscopia electrónica de barrido (ver Apartado V.4). Por otra parte, si se comparan los resultados

obtenidos con grasas lubricantes aditivadas con diferentes tipos de polímeros, se observa que las grasas lubricantes que contienen LDPEr-2 y HDPEr-2, presentan valores superiores de los módulos viscoelásticos lineales. Estos polímeros contienen cantidades significativas de negro de carbono, que suele utilizarse como material de relleno, teniendo un efecto importante en las propiedades reológicas de estos materiales (Zhang y Yi, 2002; Malik y col., 1991). Además, el negro de carbono se ha utilizado ocasionalmente como agente espesante o como aditivo en grasas lubricantes para mejorar su comportamiento con la temperatura y la presión (Sinitysyn y col., 1985). También es significativo cómo los polietilenos convencionales y reciclados que no tienen negro de carbono dan módulos viscoelásticos similares, a pesar de la diferencia en sus pesos moleculares (ver Tabla V.1). No obstante, las grasas lubricantes que contienen en su formulación HDPE-3 presentan valores altos del módulo de pérdidas (Figura V.6), con características viscosas más acusadas, incluso mayores que en el caso de grasas modificadas con HDPE reciclado. Las grasas modificadas con LDPE muestran una elasticidad relativa ligeramente superior, a la grasa libre de polímero, aunque el uso de negro de carbono como relleno en los LDPE provoca una disminución en la elasticidad relativa de las grasas lubricantes modificadas con estos polímeros.

Las grasas lubricantes modificadas con EVA reciclados presentan valores superiores de los módulos viscoelásticos (Figura V.9) que los vírgenes a pesar de tener estos un peso molecular mayor. Esto puede deberse, de nuevo, a la presencia de negro de carbono en el polímero reciclado, además de su menor contenido en acetato de vinilo. En cuanto a la elasticidad relativa puede observarse cómo las grasas modificadas con EVA presentan valores ligeramente superiores que la grasa sin modificar. Estos datos fueron confirmados con la utilización

de otros copolímeros EVA con diferentes porcentajes de acetato de vinilo (Ver Capítulo VI) como aditivos en grasas lubricantes.

Todas las grasas modificadas con polipropilenos tienen valores similares de G'' , sin embargo la grasa modificada con PPr-1 presenta valores superiores del módulo elástico resultando una grasa con valores de elasticidad relativa similares a la grasa sin polímero. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que los plásticos procedentes de residuos sólidos urbanos contienen mezclas de HDPE y PP (Camacho y Karlsson, 2001) y, una separación total de estos polímeros es difícil ya que poseen propiedades físicas similares. En este sentido, tanto el PPr-1 como el PPr-2 son una mezcla de polímeros (HDPE y PP) pero el contenido de HDPE en el PPr-1 es mayor de ahí sus valores más altos del módulo elástico. Por último, los resultados obtenidos para las grasas modificadas con PS, muestran un aumento del módulo de pérdidas sobre todo la grasa modificada con PSr-1 debido a la presencia de HDPE en este polímero, mientras que el módulo elástico sufre sólo una ligera modificación (Figura V.10) provocando esto una disminución del carácter elástico de esta grasa lubricante.

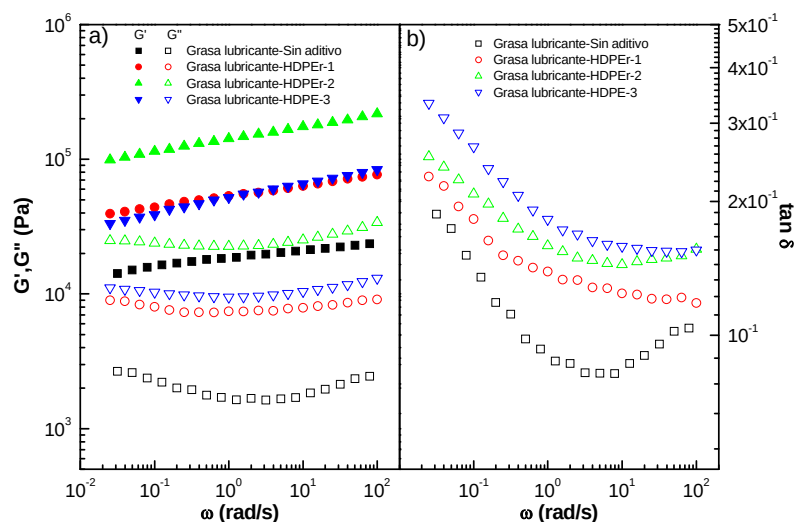


Figura V.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados.

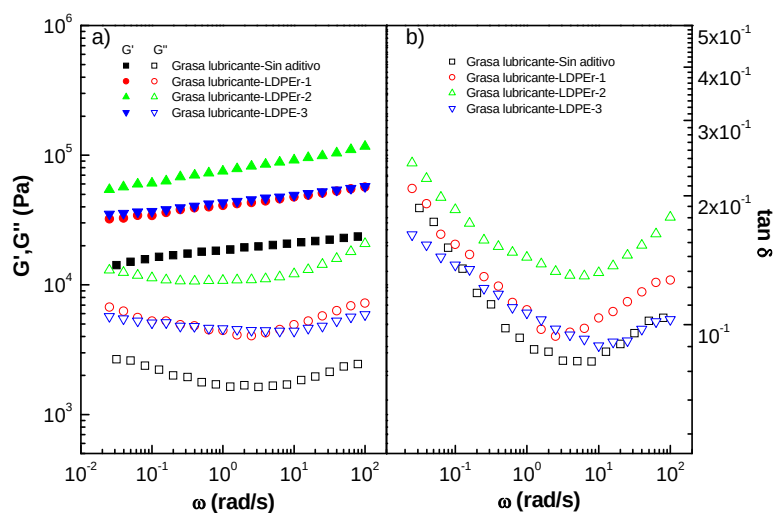


Figura V.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con LDPE.

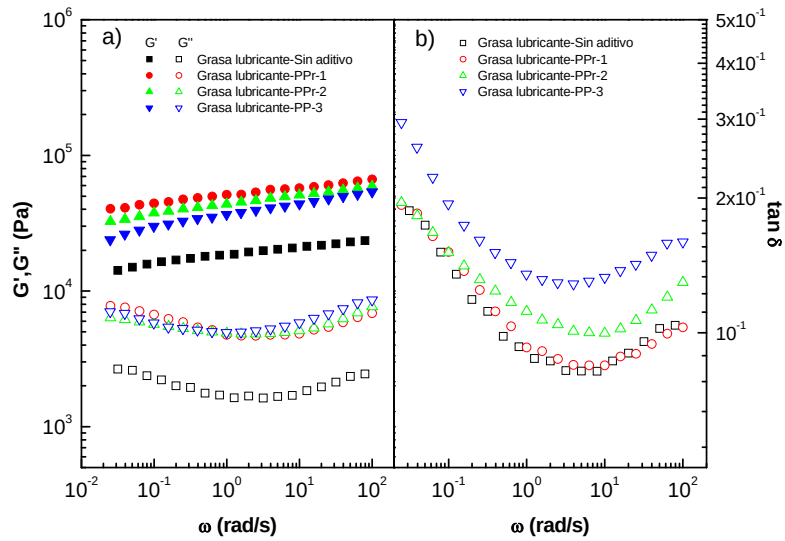


Figura V.8 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con PP reciclados.

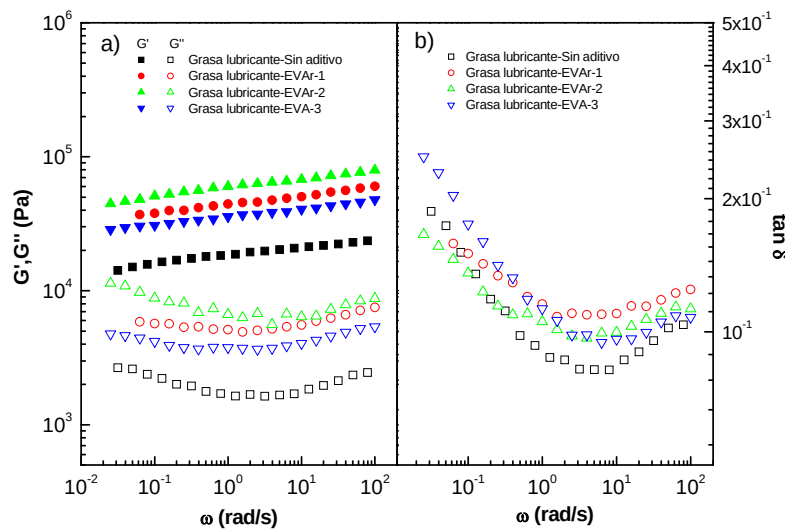


Figura V.9 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con EVA reciclados.

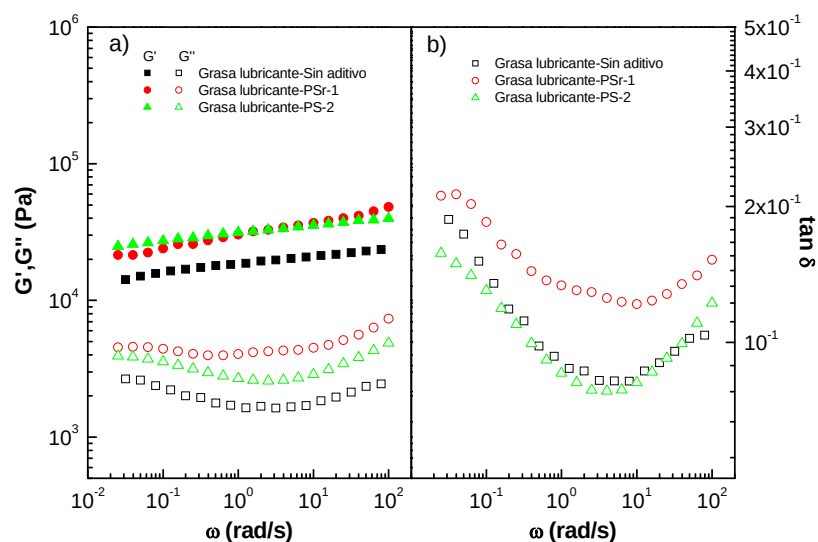


Figura V.10 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para la grasa lubricante modificada con PS.

V.3.2.1.1 Relación entre reología, estructura molecular y origen del polímero

La respuesta reológica obtenida en la región de viscoelasticidad lineal, es decir, a deformaciones extremadamente bajas, nos da una información muy valiosa desde el punto de vista microestructural, puesto que estos ensayos son muy sensibles a cualquier cambio estructural en el sistema. Como se ha comentado anteriormente, el espectro mecánico de estas grasas lubricantes está caracterizado por una zona de valores prácticamente constantes de G' y un mínimo bastante pronunciado en G'' , correspondiente a la existencia de una zona “plateau” bien desarrollada en todo el intervalo de frecuencias estudiado. Este tipo de respuesta viscoelástica ha sido relacionada con la

formación de un entramado tridimensional debido a las interacciones entre las fibras de jabón y el polímero. Un parámetro característico de la región plateau es el módulo “plateau”, G_N^0 . Se ha utilizado este parámetro para cuantificar la influencia del tipo de polímero, el peso molecular y el contenido de negro de carbono en la respuesta viscoelástica lineal de las grasas lubricantes modificadas. La Tabla V.7 muestran los valores del módulo “plateau” para todas las grasas estudiadas.

Grasas	G_N^0 (Pa)	Grasas	G_N^0 (Pa)
LDPEr-1	$4,37 \cdot 10^4$	HDPEr-1	$6,87 \cdot 10^4$
LDPEr-2	$8,83 \cdot 10^4$	HDPEr-2	$1,74 \cdot 10^5$
LDPE-3	$4,14 \cdot 10^4$	HDPE-3	$7,99 \cdot 10^4$
PPr-1	$5,63 \cdot 10^4$	EVAr-1	$4,54 \cdot 10^4$
PPr-2	$5,09 \cdot 10^4$	EVAr-2	$6,57 \cdot 10^4$
PP-3	$4,10 \cdot 10^4$	EVA-3	$3,85 \cdot 10^4$
PSr-1	$2,82 \cdot 10^4$	PS-2	$3,54 \cdot 10^4$

Tabla V.5 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados y convencionales.

Nuevamente, puede observarse que las grasas modificadas con LDPEr-2 y HDPEr-2, poseen los valores del módulo “plateau” más altos. Estos resultados pueden deberse, como ha sido comentado anteriormente, a su mayor contenido en negro de carbono y al mayor

peso molecular (ver Tabla V.1). Por otra parte, la grasa lubricante modificada con EVAr-1 presentan valores del módulo “plateau” superiores a los de la grasa que contiene EVA-3, como consecuencia de su mayor contenido de negro de carbono y a la presencia de LLDPE, como se ha determinado a través de ensayos de calorimetría diferencial de barrido, en el polímero reciclado. Sin embargo, cuando se utiliza polipropileno como aditivo, las diferencias encontradas no son consecuencia del peso molecular. De ahí, que la grasa modificada con PP-3, que tiene un peso molecular mucho mayor que los demás polímeros, tenga un valor de G_N^0 ligeramente inferior a los de las otras grasas aditivadas con PP. Estos resultados pueden atribuirse al alto contenido de HDPE presente en el PPr-1 así como, al negro de carbono. Por otra parte, la grasa modificada con PPr-2 tiene valores del módulo “plateau” más cercanos a los de la grasa modificada con PP-3, pero menores que PPr-1. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que este polímero tiene un menor contenido en HDPE que el PPr-1.

En la Tabla V.1 también puede observarse cómo existen diferencias significativas entre los distintos tipos de polietilenos. El LDPE difiere del HDPE en su estructura molecular. El LDPE es un polímero ramificado, con ramificaciones largas no estando las ramificaciones cortas distribuidas de forma uniforme. Por el contrario, el HDPE es un polímero lineal que prácticamente carece de ramificaciones, aunque en el proceso de producción pueden incluirse para modificar u obtener ciertas propiedades físicas. El LLDPE es un polímero intermedio entre los dos anteriores, cuyas ramificaciones son introducidas en la cadena principal por comonómeros de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. En este polímero las ramificaciones son similares pero están distribuidas de forma no uniforme en la cadena principal (Verdurmen y col., 2001). Para un disolvente dado, un polímero

ramificado tiene un menor radio de giro y una viscosidad intrínseca menor que un polímero lineal del mismo peso molecular. Así, a bajas e intermedias concentraciones de polímero las cadenas poliméricas no forman enredos “entanglements” y la viscosidad de un polímero ramificado es menor que la de un polímero lineal (Gupta, 2000). Como consecuencia, las propiedades reológicas de las grasas lubricantes modificadas son dependientes del grado de ramificación del polímero. Las grasas modificadas con HDPE muestran un mayor aumento de los módulos viscoelásticos, respecto a la grasa de referencia sin polímero. Además, las grasas modificadas con HDPE también son las que poseen un mayor carácter viscoso, comparándolas con las modificadas por el resto de polímeros. Las grasas modificadas con PP reciclado tienen un comportamiento intermedio debido a que estos polímeros son mezclas de HDPE y PP. Por otra parte, el comportamiento de las grasas modificadas con PS puede ser atribuido a las características amorfas de este polímero. Además, el negro de carbono tiene una alta influencia en la modificación de las propiedades reológicas de las grasas como se ha demostrado en los resultados analizados anteriormente.

El modulo plateau de las grasas lubricantes modificadas aumenta con el grado de cristalinidad de los polímeros. Esto puede observarse en la Figura V.11 donde se representa el modulo “plateau” frente a $\chi_c(1+CB)$, donde χ_c y CB son el grado de cristalinidad y el porcentaje de negro de carbono, respectivamente. Como puede observarse G_N^0 incrementa linealmente con esta función, indicando que tanto la naturaleza (para polímeros convencionales CB=0) y el origen de los polímeros usados como aditivos tienen una importancia relevante.

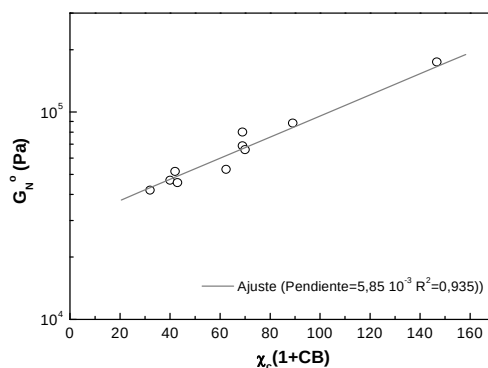


Figura V.11 Evolución del módulo “plateau” con el grado de cristalinidad de los polímeros reciclados utilizados como aditivos.

V.3.2.2 Comportamiento de flujo viscoso

En las Figuras V.12-V.13 se muestra el comportamiento de flujo viscoso de grasas lubricantes procesadas con polímeros reciclados y convencionales (LDPE y PP) como aditivos. En todos los casos se observó un comportamiento de flujo pseudoplástico característico de estos materiales, ajustándose al modelo de Sisko, en el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. Sin embargo, las grasas modificadas con HDPE no puede describirse satisfactoriamente con este modelo, calculándose el índice de consistencia a partir del valor de viscosidad para una velocidad de cizalla de 1 s^{-1} . En general, la viscosidad aumenta significativamente con la adición de los polímeros (ver Tabla V.8) cualquiera que sea la naturaleza y origen, exceptuando la grasa modificada con poliestireno cuya viscosidad es igual que la grasa sin polímero. Sin embargo, las grasas modificadas con polímeros reciclados presentan mayores valores de viscosidad y de índice de consistencia que los polímeros convencionales. En consecuencia, como se ha discutido anteriormente, las grasas modificadas con HDPEr-2 y LDPEr-2 tienen

mayores valores de los índices de consistencia, como consecuencia de su mayor contenido en negro de carbono. En cambio se encontraron pequeñas diferencias para las grasas modificadas con PP y EVA.

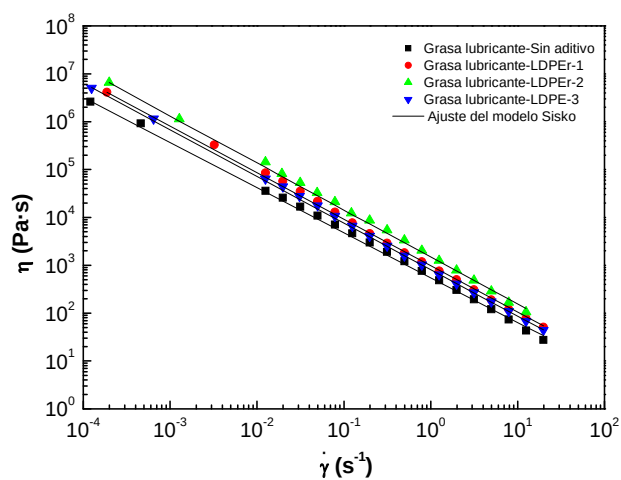


Figura V.12 Curvas de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con los LDPE reciclados y ajuste al modelo de Sisko.

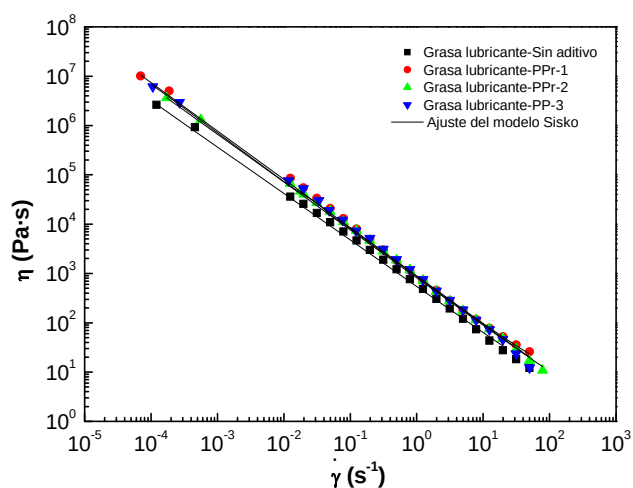


Figura V.13 Curvas de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con los PP reciclados y ajuste al modelo de Sisko.

Grasas	m (Pa·sⁿ)	n
Referencia (Sin aditivo)	545	0,06
HDPEr-1	712*	-
HDPEr-2	1083*	-
HDPE-3	1089*	-
LDPEr-1	977	0,03
LDPEr-2	1485	0,02
LDPE-3	916	0,03
PPr-1	889	0,02
PPr-2	851	0,10
PP-3	864	0,03
EVAr-1	940	0,01
EVAr-2	918	0,01
EVA-3	783	0,01
PSr-1	637	0,08
PS-2	791	0,01

*Valores experimentales de la viscosidad de cizalla a 1 s⁻¹.

Tabla V.6 Valores del índice de consistencia y del índice de flujo del modelo de Sisko para las grasas modificadas con polímeros reciclados y convencionales.

V.3.2.3 Microestructura de grasas modificadas con polímeros reciclados

Las propiedades reológicas y mecánicas de las grasas lubricantes dependen principalmente de su microestructura (Delgado y col., 2005), siendo ésta el resultado de un balance entre el grado de entrecruzamiento de las fibras, favorecido por el tamaño y la relación longitud/diámetro, y el aumento de la superficie específica (Leet y col., 1955; Kimura y col., 2001). En este capítulo se evaluó la microestructura de las grasas lubricantes a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura V.14 se muestra la microestructura correspondiente a las grasas modificadas con los polímeros PPr-1 y PPr-2.

En las Figuras V.14a-V.14b se puede apreciar cómo los polímeros quedan insertados en la matriz de la grasa, dando como resultado un esqueleto estructural totalmente distinto. Por un lado, la grasa modificada con PPr-1 presenta una estructura basada en fibras bien desarrolladas (Figura V.14c), mientras que la grasa modificada con PPr-2, presenta una estructura mucho más aglomerada (Figura V.14d). Por tanto, es interesante notar cómo la adición de distintos tipos de polímeros, en este caso mezclas de HDPE y PP en distintas proporciones, dan lugar a estructuras diferentes, presentando la grasa modificada con PPr1 mejores propiedades reológicas y una estabilidad mecánica mayor, como se comentará posteriormente.

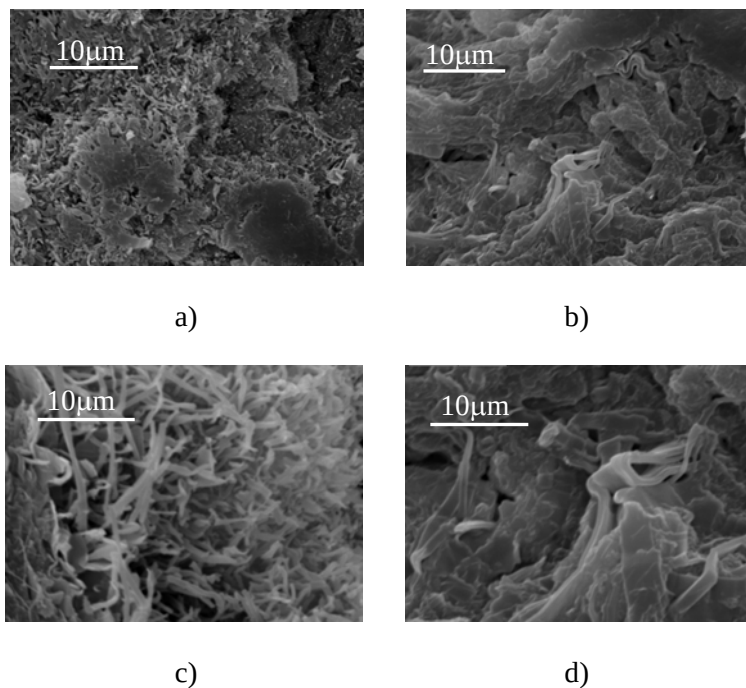


Figura V.14 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 3500x y 7500x aumentos respectivamente de las grasas lubricante modificadas con: a) y c) PPr-1, b) y d) PPr-2.

V.3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido de grasas modificadas

En la Figura V.15 se muestran las curvas de flujo de calor obtenidas, en el primer calentamiento en el intervalo de fusión de los polímeros para cada una de las grasas lubricantes modificadas. Se ha elegido este primer calentamiento, para estudiar así la muestra tal como se obtiene después del procesado, es decir sin haber sufrido ningún tratamiento térmico posterior, como puedan ser fusiones o recristalizaciones.

Todas las grasas lubricantes modificadas muestran las transiciones térmicas características para la grasa sin polímero vistas en el capítulo anterior. La mezcla con el aceite lubricante hace desplazar la temperatura de fusión de los polímeros hacia valores inferiores como consecuencia del efecto plastificante de éste mediante hinchado de los polímeros (Tabla V.9). Como puede observarse este desplazamiento de la temperatura no es independiente del tipo de polímero presentando los polipropilenos el mayor desplazamiento de temperaturas (+30°C), lo que indica un mayor grado de hinchamiento.

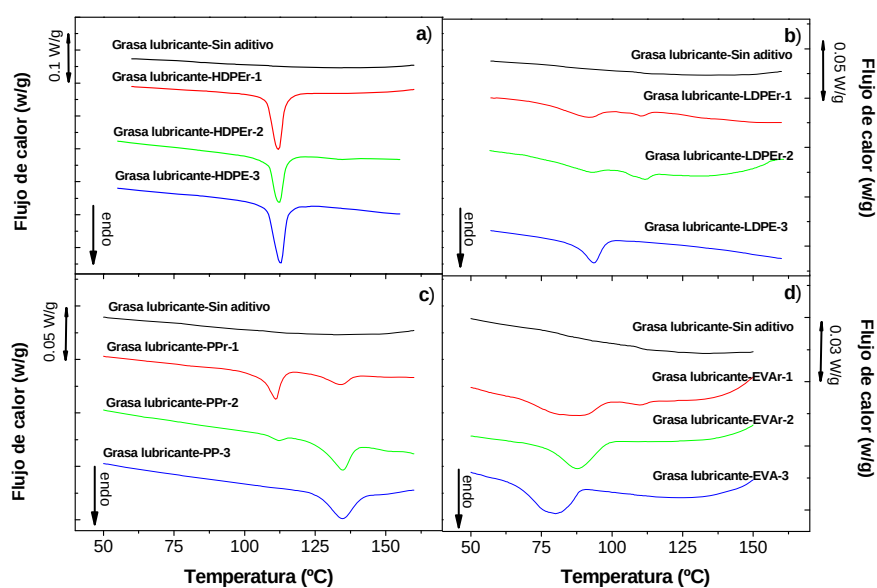


Figura V.15 Curvas de flujo de calor del primer calentamiento en el intervalo de fusión de los polímeros para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados y convencionales.

Grasas	T _f ¹ (°C)	T _c ¹ (°C)	ΔH _f ¹ (J/g)	T _f ² (°C)
Referencia (Sin aditivo)	-	-	-	202,4
HDPEr-1	112,1		5,25	200,2
HDPEr-2	112,3	99,0	4,20	197,4
HDPE-3	112,8	98,7	5,43	203,6
LDPEr-1	91,3/110,4	73,9/87,4	2,65	200,9
LDPEr-2	93,1/111,6	73,4/87,4	2,19	201,9
LDPE-3	94,2	78,1	2,40	200,6
PPr-1	111,1/133,8	85,0/94,6	1,80/0,88	200,7
PPr-2	111,9/134,7	-/88,6	0,22/2,22	203,9
PP-3	134,5	89,6	2,68	202,4
EVAr-1	87,0/110,2	63,3/81,6	2,24	201,2
EVAr-2	87,8	73,4	2,17	202,7
EVA-3	79,3	62,1	2,36	199,8
PSr-1	-	-	-	203,9
PS-2	-	-	-	202,2

¹ Polímeros² Grasas

Tabla V.7 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpía de fusión del polímero y temperatura de fusión del jabón para las grasas modificadas con polímeros reciclados y convencionales.

V.3.2.5 Estabilidad mecánica de las grasas modificadas con polímeros reciclados

Desde un punto de vista tribológico, una grasa lubricante debe de tener una buena estabilidad mecánica durante su trabajo de lubricación en elementos mecánicos, como por ejemplo en rodamientos (Lundberg y Hoglund, 2000). Con objeto de evaluar dicha estabilidad, todas las muestras se trabajaron en un dispositivo de estabilidad al laminado (“roll stability tester”), durante dos horas, y su estabilidad mecánica se cuantificó a través de medidas de penetración realizadas sobre cada muestra, antes y después de trabajarlas. La Tabla V.10 muestran los valores de penetración de las grasas trabajadas y no trabajadas, así como, el incremento de penetración y el grado NLGI de las grasas lubricantes. Como regla general, una grasa lubricante puede ser considerada estable ante una deformación continua en rodamientos si la penetración antes y después del trabajo mecánico es próxima o igual a cero.

Se han encontrado diferencias significativas en la estabilidad mecánica de las grasas lubricantes dependiendo del tipo de polímero usado como aditivo. Generalmente, tanto los polímeros convencionales como reciclados provocan una disminución de los valores de penetración de las grasas antes de ser trabajadas. Esto es debido al efecto del aumento de la viscosidad y, por consiguiente del índice de consistencia. Únicamente, la grasa modificada con PSr no provoca una disminución de los valores de penetración. Los valores de penetración después de ser trabajadas también disminuyen con la adición de polímeros, excepto la grasa modificada con PSr que tiene valores superiores que la grasa no modificada. Sin embargo, el incremento de penetración, es decir la diferencia de penetraciones entre las grasas no trabajadas y trabajadas aumenta significativamente cuando se han

utilizado como aditivos LDPE y EVA reciclados. En cambio estos valores disminuyen cuando se utilizan como aditivos HDPE y PP reciclados así como con todos los polímeros convencionales. Por tanto, desde un punto de vista mecánico, las grasas modificadas con PS, LDPE y EVA reciclados son mucho más sensibles al ensayo de laminado y, por otro lado, en general, los valores de incremento de penetración son mayores para los polímeros reciclados que para los polímeros convencionales. Por tanto, puede decirse que la penetración de la grasa después de ser trabajada depende tanto de la naturaleza del polímero (convencional o reciclado) como del tipo de polímero. Pero en cualquier caso, es necesario un mayor estudio acerca del comportamiento mecánico y tribológico para conocer las aplicaciones reales de estos polímeros como aditivos en grasas lubricantes.

Grasas	Penetración no trabajada (dmm)	Penetración trabajada (dmm)	Incremento de penetración (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
Referencia (Sin aditivo)	312	336	24	1
HDPEr-1	251	272	21	3
HDPEr-2	219	233	14	3
HDPE-3	274	289	15	2
LDPEr-1	269	301	32	2
LDPEr-2	223	261	38	3
LDPE-3	262	280	18	2
PPr-1	271	285	14	2
PPr-2	269	302	33	2
PP-3	259	266	7	2
EVAr-1	267	304	37	2
EVAr-2	295	336	41	2
EVA-3	285	295	10	2
PSr-1	324	399	75	1
PS-2	305	339	34	1

Tabla V.8 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas modificadas con polímeros reciclados y convencionales antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.

V.4 CONCLUSIONES

1. Polímeros poliolefínicos reciclados y convencional de diferente origen y naturaleza (HDPE, LDPE, PP, EVA) producen una mejora de las propiedades viscoelásticas de grasas lubricantes de litio. Esta mejora es más importante para el caso de los polímeros reciclados, debido probablemente, a los procesos de degradación a que se someten los plásticos en su reciclado y al bajo grado de pureza que presentan estos polímeros.
2. De los polímeros utilizados el HDPE es el polímero más efectivo en la modificación de las propiedades reológicas de las grasas lubricantes, mientras que el PS sólo ejerce una ligera modificación debido a su estructura amorfa.
3. El grado de cristalinidad y el contenido de negro de carbono son los parámetros de los polímeros que más influyen en el comportamiento viscoelástico de las grasas lubricantes, variando el logaritmo del módulo plateau linealmente con ambas variables.
4. La microestructura de las grasas modificadas está influenciada por el tipo de polímero, así, la grasa modificada con PPr-1 (mayor contenido de HDPE) presenta una estructura bien desarrollada basada en fibras, la grasa modificada con PPr-2 (mayor contenido de PP), presenta una estructura más aglomerada.
5. Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido ponen de manifiesto diferentes grados de compatibilidad entre el aceite lubricante y los polímeros estudiados. Lo que da lugar a un incremento de la fracción polimérica y un descenso de su

temperatura de fusión. Por el contrario, el PS no muestra afinidad en ningún caso por el aceite lubricante.

6. En general, la estabilidad mecánica de las grasas modificadas con PSr, LDPEr, EVAr son peores que las de las grasas modificadas con HDPEr y PPr presentando estas grasas valores similares a la grasa sin modificar.

V.5 BIBLIOGRAFÍA

Abraham, D.; George, K.E. y Francis, D.J. (1998) Effect of chemical modification on the flow behaviour of LDPE and its blends with linear LDPE, *Polymer.*, 39, 117-121.

Ajji, A. (1995) Morphology and mechanical properties of virgin and recycled polyethylene/polyvinylchloride blends, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 64-71.

Akkapeddi, M.K.; Mason, C.D. y Van Buskirk, B. (1993) Reactive toughening of PET-polycarbonate blends, *Polym. Prepr.*, 34, 848.

Balan, C. y Franco, J.M. (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.

Baumgaertel, M.; De Rosa, M.E.; Machado, J.; Masse, M. y Winter, H.H. (1992) The relaxation-time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts, *Rheol. Acta.*, 31, 78-82.

Camacho, W. y Karlsson, S. (2001) NIR, DSC and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers

obtained from recycled mixed plastic waste, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1626-1635.

Couronné, I.; Vergne, P.; Mazuyer, D.; Truong-Dinh, N. y Girodin, D. (2003) Effects of grease composition and structure on film thickness in rolling contact, *Tribol. Trans.*, 46, 31-36.

Dintcheva, N.T.; Jilov, N. y La Mantia, F.P. (1997) Recycling of plastics from packaging, *Polym. Degrad. Stabil.*, 57, 191-203.

Dintcheva, N.T.; La Mantia, F.P.; Acierno, D.; Di Maio, L.; Camino, G.; Trotta, F.; Luda, M.P. y Paci, M. (2001) Characterization and reprocessing of greenhouse films, *Polym. Degrad. Stabil.*, 72, 141-146.

Delgado, M.A.; Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2005) Relation among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83, 1085-1092.

Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2006) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.

Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2006) Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease, *Tribol. Lett.*, 23, 47-54.

Ehrig, R.J. (1992) *Plastics Recycling*, Hanser Publishers (ed), New York.

Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley (ed), Nueva York.

Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2005) Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2409-2418.

Grecco, R.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Ragosta, G. y Jinghua, Y. (1987) Polyolefin blends: 2. Effect of EPR composition on structure, morphology and mechanical properties of iPP/EPR alloys, *Polymer.*, 28, 1929.

Gupta, R.K. (2000) *Polymer and Composite Rheology*, Marcel Dekker (ed), New York.

Ha, C.S.; Park, H.D. y Cho W.J. (1999) Recycling of commingled plastics by cellulosic reinforcement, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1531-1538.

Hites, R.A. y Czuczwa, J.M. (1984) Environmental of combustion generated polychlorinated dioxins and furans, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 444-450.

Kimura, H.; Imai, Y. y Yamamoto, Y. (2001) Study on fiber length control for esterbased lithium soap grease, *Tribol. Trans.*, 44, 405-410.

Lacoste, J. y Carlsson, D.J. (1992) Gamma-initiated, photo-initiated, and thermally-initiated oxidation of linear low-density polyethylene - a quantitative comparison of oxidation-products, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 493-500.

Leet, R.H.; Brunstrum, L.C. y Barnes, R.S. (1955) Thickener particle dimensions and lubricating consistency grease, *NLGI Spokesman.*, 20, 7-15.

Li, C. X.; Kong, Q. S.; Zhao, J.; Zhao, D. L.; Fan, Q. R.; Xia, Y. Z. (2004) Crystallization of Partially Miscible Linear Low-Density Polyethylene/Poly(Ethylene-co-vinylacetate) Blends, *Mater. Lett.*, 58, 3613.

Liu, C.; He, J.; van Ruymbeke, E.; Keunings, R. y Bailly, C. (2006) Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight, *Polymer*, 47, 4461–4479.

Lundberg, L. y Hoglund, E. (2000) A new method for determining the mechanical stability of lubricating greases, *Tribol. Int.*, 33, 217-223.

Madiedo, J.M.; Franco, J.M.; Valencia, C. y Gallegos, C. (2000) Modelling of the non-linear rheological behavior of a lubricating grease at low-shear rates, *J. Tribol.*, 122, 590-596.

Malik, T.M.; Carreau, J.; Lafleur, G. y Bohuslav, F. (1991) Effect of filler treatment on the rheological and mechanical properties of polyethylene composites, *Chem. Eng. Commun.*, 105, 11-25

Mano, E.B.; Martins, A.F. y Mendes, L.C. (2000) Thermal analysis applied to discarded car bumpers, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 59, 425-432.

Marcilla, A.; Gómez, A. y Menargues, S. (2005) TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 74, 224–230

Miguez, J.C.; Biasotto, E. y Chagas C. (1999) Effects of gamma-irradiation on mechanical characteristics of recycled polyethylene blends, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1398-1403.

Mohleer, H. y Kaisenberger. E. (1993) Thermal analysis of Polymeric materials looked at from the environmental and Recycling Point of View, *J. Thermal. Analysis*, 40, 807-820.

NLGI (1994), *Lubricating greases guide*, National Lubricating Grease Institute (ed), Kansas.

Peacock, A.I. (2000) *Handbook of polyethylene. Structures, properties and applications*. Marcel Dekker (ed), New York.

Ray, I.; Roy, S.; Chaki, T.K. y Khastgir, D. (1994) Studies on thermal degradation behaviour of EVA/LDPE blend, *Journal of Elastomers and Plastics.*, 26, 168-182.

Shu, Y.Ch., Hsiao K.J., Tsen W-Ch. (2009) Thermal characteristics and crystallinity of Ziegler-Natta isotactic polypropylene/metallocene isotactic polypropylene polyblended fibers, *J. Appl Polym Sci.*, 113, 265–273.

Sinitysyn, V.V.; Viktorova, Yu. S.; Konokhov, V.N. y Roanov, I.V. (1985) Lead black an antifricition additive for lubricating greases, *Chem. Technol. Fuels. Oils*, 21, 474-476.

Varma-Nair, M. y Wunderlich, B. (1991) Heat capacity and other thermodynamics properties of linear macromolecules, Update of the ATHAS 1980 Data Bank. *J. Phys. Chem.*, 22, 349.

Verdurmen-Noel, L.; Baldo, L. y Bremmers, S. (2001) SEC-FTIR characterization of semi-crystalline HDPE and PP, *Polymer*, 42, 5523-5529.

Wu S. (1989) Chain structure and entanglement, *J. Polym. Sci.*, 27, 723-741.

Zhang, J.F. y Yi, X.S. (2002) Dynamic rheological behaviour of high-density polyethylene filled with carbon black, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 3527-3531.

VI. MODIFICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES CON POLÍMEROS CONVENCIONALES

VI.1 INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas son el grupo de polímeros más usados comercialmente. Estos polímeros son los preferidos debido a su excelente combinación de propiedades físicas y químicas, junto a su bajo coste, buena procesabilidad y reciclabilidad (Perlson y Schababerle, 1992). Controlando la cristalización y el peso molecular, se pueden encontrar poliolefinas dentro de un amplio intervalo de características térmicas y mecánicas, para un amplio rango de aplicaciones (Vasile y Seymour, 1993). Dentro de este grupo de polímeros, el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son los más utilizados. El copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) puede contener del 1 al 50% en peso de acetato de vinilo (AV) es el más utilizado y, consecuentemente presenta un amplio intervalo de propiedades mecánicas (Arsac y col., 1999).

En este capítulo se ha estudiado el comportamiento reológico de grasas lubricantes modificadas con cinco tipos de poliolefinas convencionales (HDPE, LDPE, LLDPE, PP, EVA). Se ha evaluado el efecto que tienen algunas propiedades de los polímeros, tales como el peso molecular, el grado de cristalinidad y el porcentaje de acetato de vinilo en las propiedades viscosas y viscoelásticas de grasas lubricantes de litio y su influencia en la microestructura y la estabilidad mecánica.

VI.2 EXPERIMENTAL

Este estudio se realizó sobre grasas lubricantes de litio preparadas a escala laboratorio, con un contenido en jabón (14 % (p/p)), un contenido en polímero (2,5 % (p/p)) y un aceite base nafténico (SR-10). El polímero se adicionó disuelto en el tercer lote de aceite y el perfil de enfriamiento empleado fue en dos etapas con las velocidades de enfriamiento de

0,5°C/min y 0,08°C/min (perfil 3). Estas condiciones de procesado corresponden a la grasa G del capítulo IV.

VI.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.3.1 CARACTERIZACIÓN DE ADITIVOS

Como aditivos se utilizaron distintos tipos de polímeros convencionales. En la Tabla VI.1 se presentan algunas características físico/químicas de los polímeros utilizados.

Polímeros	² MFI (g/10 min)	³ M _w	³ M _n	³ M _w / M _n	⁴ %AV
HDPE-3	0,20	9,44·10 ⁴	2,53·10 ³	37,31	-
HDPE-4	0,33	2,32·10 ⁵	2,55·10 ⁴	9,10	-
LDPE-3	0,8	2,07 10 ⁵	3,58 10 ⁴	5,78	-
LDPE-4	0,3	3,68 10 ⁵	8,38 10 ⁴	4,39	-
LDPE-5	1	1,19 10 ⁵	2,93 10 ⁴	4,09	-
LDPE-6	2	1,17 10 ⁵	4,69 10 ⁴	2,51	-
LDPE-7	7	2,92 10 ⁵	4,28 10 ⁴	6,83	-
LLDPE	7	3,60 10 ⁴	1,10 10 ⁴	3,26	-
PP-3	0,91	8,24·10 ⁵	1,32·10 ⁵	6,24	-
PP-4	12	5,71 10 ⁴	2,89 10 ⁴	1,97	-
PP-5	-	1,60 10 ⁴	3,88 10 ³	4,14	-
PP-6	-	1,40 10 ⁴	3,70 10 ³	3,78	-
EVA-3	2,05	2,11·10 ⁵	4,24·10 ⁴	4,98	⁴ 7,3/ ⁵ 7,0
EVA-4	500	3,52 10 ⁴	1,64 10 ⁴	2,15	⁴ 18/ ⁵ 19,8
EVA-5	400	4,07 10 ⁴	1,91 10 ⁴	2,12	⁴ 28/ ⁵ 27
EVA-6	800	3,17 10 ⁴	1,53 10 ⁴	2,07	⁴ 28/ ⁵ 29
EVA-7	45	6,02 10 ⁴	2,96 10 ⁴	2,03	⁴ 34/ ⁵ 35

¹ Suministrado por el fabricante

² Suministrado por el fabricante referido a la norma ASTM D1238 (2.16 kg a 190 °C para HDPE, LDPE and EVA, 2.16 kg a 230°C para PP)

³ Determinado por GPC (150 CV Water GPC) utilizando como patrón PS y como eluyente triclorobenceno (TCB) a 135°C

⁴ Suministrado por el fabricante

⁵ Determinado por TGA

Tabla VI.1 Propiedades de los polímeros convencionales.

Se han llevado a cabo ensayos de calorimetría diferencial de barrido para estos polímeros. En la Figura VI.1 se presentan los resultados obtenidos para los polímeros utilizados. Los polietilenos de alta densidad (HDPE) convencionales presentan únicamente un pico endotérmico pronunciado, alrededor de 132°C correspondiente a la fusión de los cristales de HDPE (Figura VI.1a). En el caso de los polietilenos de baja densidad (LDPE) (Figura VI.1b) estos polímeros presentan únicamente un pico endotérmico pronunciado, en el intervalo (105-114)°C correspondiente a la fusión de los cristales de LDPE, exceptuando el LLDPE-8, que muestra un pico de fusión a 98°C característico de los polietilenos lineales de baja densidad con alto contenido de ramificaciones que han sido obtenidos por polimerización utilizando catalizadores de metallocenos (Ibnelwaleed y Tayyab, 2005). Como puede observarse el PP-3 y PP-4 (Figura VI.1c), muestran un sólo pico de fusión, alrededor de 165°C. Esto sugiere que estos polímeros son polipropilenos isotácticos, obtenidos a partir de reacciones de polimerización utilizando catalizadores de Ziegler-Natta. Por otra parte, tanto el PP-5 y el PP-6 son polipropilenos amorfos. El PP-5 presenta dos regiones de fusión, indicando que el material está formado por una mezcla de polímeros. El primer pico corresponde a la fusión de polipropileno sindiotáctico, mientras que el segundo pico corresponde a la fusión del polipropileno isotáctico (Zhanga y col., 2005) mientras que, el PP-6 sólo presenta el segundo pico de fusión. Los copolímeros EVA en todos los casos presentan dos picos (Figura VI.1d). Un pico de fusión estrecho entre 84°C y 59°C correspondiente a la fusión de los cristales de polietileno (Cser y col., 1998) y un pico ancho correspondiente a la fusión del acetato de vinilo. La magnitud de estos picos depende de la composición del EVA, disminuyendo al aumentar el contenido de acetato de vinilo el punto de fusión de los cristales de polietileno (Arsac y col., 1999).

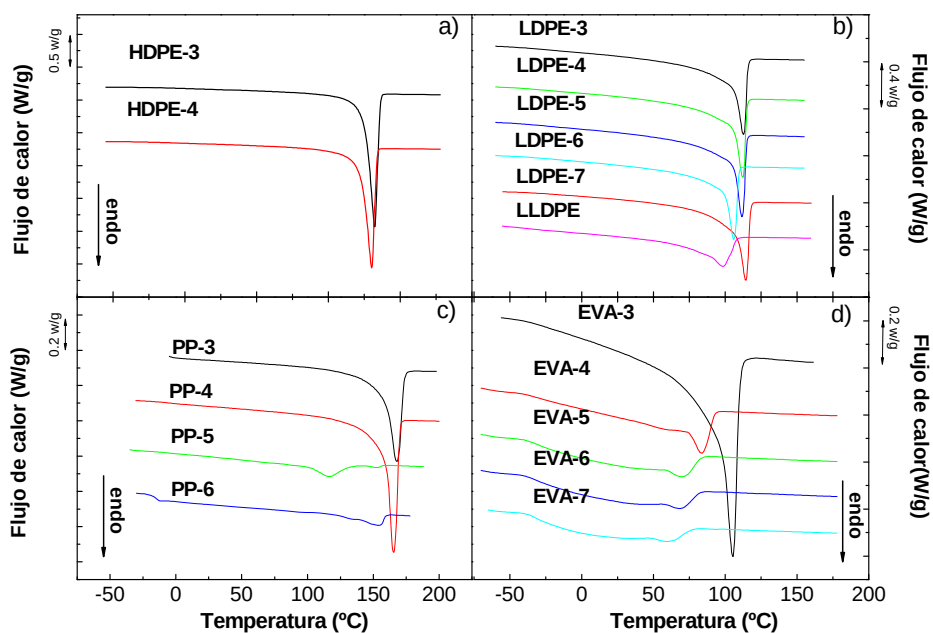


Figura VI.1 Curvas de flujo de calor obtenidas por DSC para los polímeros convencionales.

La Tabla VI.2 muestra la temperatura de fusión, la entalpía de fusión y el grado de cristalinidad obtenidos a partir de las curvas calorimétricas de estos polímeros convencionales. El grado de cristalinidad se ha determinado dividiendo el área del pico de fusión por el valor de la entalpía de fusión de un cristal perfecto de polietileno y polipropileno 293 J/g (Varma-Nair y Wunderlich, 1991) y 209 J/g (Grecco y col., 1987) respectivamente.

Polímeros	T_f (°C)	T_t (°C)	ΔH_f (J/g)	χ (%)
HDPE-3	132,2	-	201,1	67,0
HDPE-4	130,2	-	188,3	64,0
LDPE-3	114,0	-	122,1	42,0
LDPE-4	112,8	-	116,8	39,9
LDPE-5	112,3	-	117,9	40,2
LDPE-6	111,7	-	119,9	40,9
LDPE-7	105,8	-	104,7	35,7
LLDPE-8	98,6	-	82,9	28,3
PP-3	168,0	-56,1	84,8	40,6
PP-4	166,0	-67,1	96,8	46,3
PP-5	117:153	-38,3	13,7:1,1	-
PP-6	153,9	-14,3	16,45	-
EVA-3	105,0	-	89,0	32,0
EVA-4	83,7	-68,1	16,2	5,5
EVA-5	69,5	-68,6	9,1	3,1
EVA-6	68,1	-68,7	6,5	2,2
EVA-7	59,1	-70,1	6,0	2,0

Tabla VI.2 Temperatura de fusión, temperatura de transición vitrea, entalpia de fusión y grado de cristalinidad para los polímeros convencionales.

En las Figuras VI.2-VI.4 se presentan los ensayos termogravimétricos de los polímeros LDPE, HDPE y PP. En ellos se puede observar una única etapa de pérdida de peso. En la Tabla VI.4 se muestran

la temperatura de comienzo de descomposición, el intervalo de reacción, la velocidad de descomposición máxima y el porcentaje de residuos de los polímeros. Como puede observarse, los polímeros PP-5 y PP-6 tienen una temperatura de descomposición menor que el resto de polímeros, demostrándose así que la tacticidad juega un papel importante en la estabilidad térmica de los polipropilenos (Hatanaka y col., 1999)

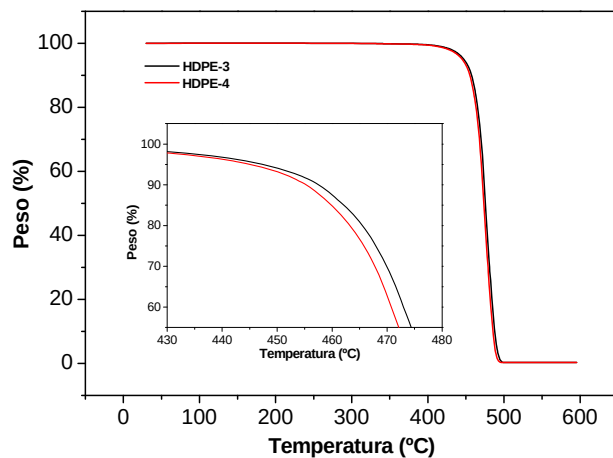


Figura VI.2 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de alta densidad (HDPE-3, HDPE-4).

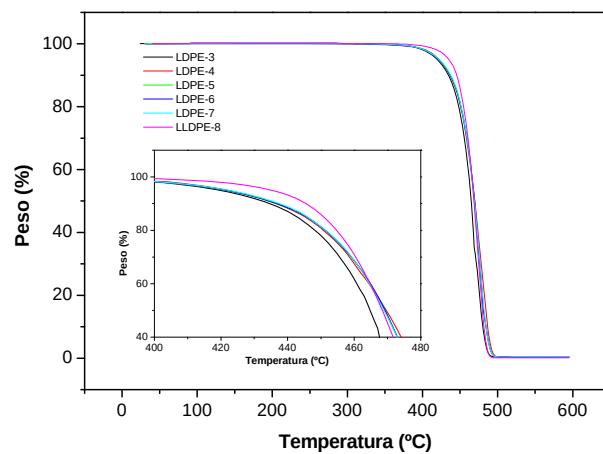


Figura VI.3 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de baja densidad (LDPE-3, LDPE-4, LDPE-5, LDPE-6, LDPE-7, LLDPE-8).

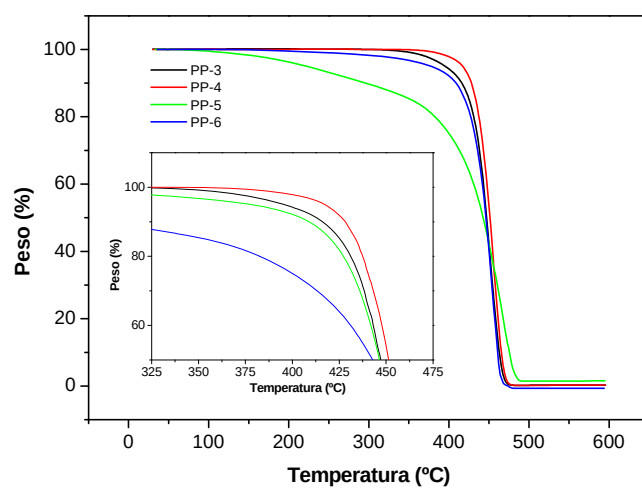


Figura VI.4 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los polipropilenos (PP-3, PP-4, PP-5, PP-6).

En el caso de la descomposición de los polímeros etileno-acetato de vinilo (Figura VI.5), se distinguen varios tramos en las curvas termogravimétricas que pueden asociarse a la presencia de diferentes componentes de la muestra. Desde temperatura ambiente hasta 300 °C, las muestras no sufren prácticamente pérdida de peso. La descomposición térmica sucede en dos etapas solapadas, la primera termina alrededor de los 380°C y la segunda transcurre desde 390°C hasta 480°C. Este primer escalón, de pendiente más suave corresponde a la descomposición del acetato de vinilo y su consecuente desprendimiento de ácido acético, mientras que la segunda descomposición, de carácter más rápido, es debida a la fracción etilénica (Ray y col., 1994; Marcilla y col., 2005). La Tabla VI.4 muestra la temperatura de comienzo de descomposición, el intervalo de reacción, la velocidad de descomposición máxima y el porcentaje de residuos de los polímeros. Los datos reflejan que a medida que aumenta el porcentaje de acetato de vinilo disminuye la estabilidad térmica de los polímeros.

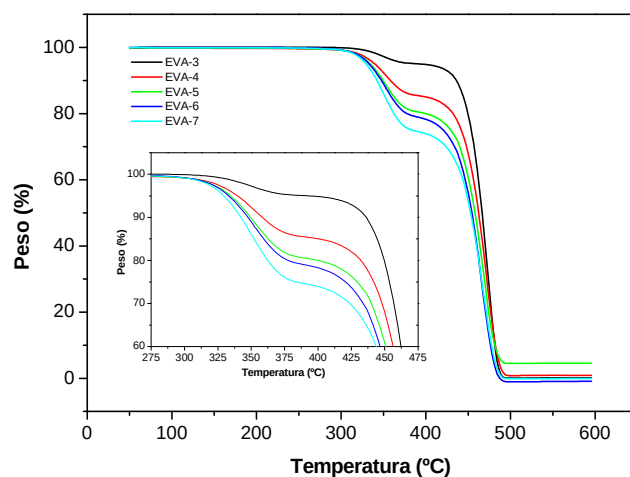


Figura VI.5 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA-3, EVA-4, EVA-5, EVA-6, EVA-7).

La cuantificación de los termogramas permite obtener el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros, a partir de los grupos acetato como en el caso de los copolímeros del capítulo anterior. La Tabla VI.3 muestra los resultados obtenidos.

<i>Polímeros</i>	<i>%Perdidas</i>	<i>% AV</i>
EVA-3	4,88	7
EVA-4	13,80	19,8
EVA-5	18,82	27
EVA-6	20,21	29
EVA-7	24,39	35

Tabla VI.3 Porcentaje de pérdidas del primer proceso de descomposición y el correspondiente porcentaje de acetato de vinilo para los copolímeros EVA convencionales.

<i>Polímeros</i>	<i>T_i (°C)</i>	<i>Intervalo de reacción (°C)</i>	<i>T_{max} (°C)</i>	<i>Residuos (%)</i>
HDPE-3	447	447-500	476	0,20
HDPE-4	445	445-498	474	0,24
LDPE-3	426	426-497	469	0,30
LDPE-4	422	422-503	479	0,30
LDPE-5	421	421-502	476	0,36
LDPE-6	421	421-502	477	0,37
LDPE-7	422	422-502	478	0,41
LLDPE-8	435	435-496	473	0,10
PP-3	395	395-478	452	0,20
PP-4	417	417-484	454	0,21
PP-5	222	222-492	467	1,48
PP-6	378	378-480	455	0,17
EVA-3	393	393-495	474	0,10
EVA-4	339	339-390	355:471	0,04
EVA-5	334	334-389	351:469	0,05
EVA-6	333	333-387	350:465	0,06
EVA-7	329	329-388	351:467	0,06

Tabla VI.4 Temperatura de comienzo de pérdida de peso, intervalo de reacción, temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso y porcentaje de residuo de la muestra para los polímeros convencionales.

VI.3.1 CARACTERIZACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS CON POLÍMEROS CONVENCIONALES.

VI.3.1.1 Comportamiento viscoelástico lineal

Las Figuras VI.6a-VI.9a muestran los espectros mecánicos de grasas lubricantes modificadas con poliolefinas convencionales a 25 °C, en el intervalo de viscoelasticidad lineal. Todos los espectros mecánicos son cualitativamente similares a las grasas de litio modificadas estudiadas en los capítulos IV y V y a otras grasas lubricantes comerciales (Madieto y col., 2000). Las grasas que contienen como aditivo HDPE, LDPE y PP muestran un aumento significativo de los módulos viscoelásticos comparados con la grasa sin aditar. Únicamente las grasas modificadas con PP-5 y PP-6 presentan valores de los módulos viscoelásticos similares y menores, respectivamente, a la grasa sin modificar. Además, en general, estas grasas modificadas muestran una elasticidad relativa menor que las grasas sin modificar, como puede observarse en las Figuras VI.6b-VI.9b. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que, como se ha comentado en los capítulos IV y V, estos polímeros actúan en las grasas lubricantes por un lado, como un relleno en la microestructura, como se verá posteriormente por microscopia electrónica de barrido (SEM) y, por otro lado, modificando la viscosidad del aceite lubricante base debido al proceso de hinchamiento que sufren estos polímeros. Estos hechos provocan un aumento en los valores de G'' aumentando por consiguiente los valores de la tangente de pérdidas. La Figura VI.9a muestra cómo la adición del copolímero EVA tiene un efecto diferente en las funciones viscoelásticas de las grasas modificadas. Las grasas modificadas con EVA con un alto contenido de acetato de vinilo proporcionan valores de los módulos viscoelásticos menores que la grasa sin modificar. Sin embargo, a bajas frecuencias la elasticidad relativa de las grasas modificadas con

distintos polímeros EVA es similar a la de la grasa no modificada. A altas frecuencias, dichas grasas proporcionan una respuesta más viscosa que se incrementa cuando disminuye el contenido de acetato de vinilo (Figura VI.9b).

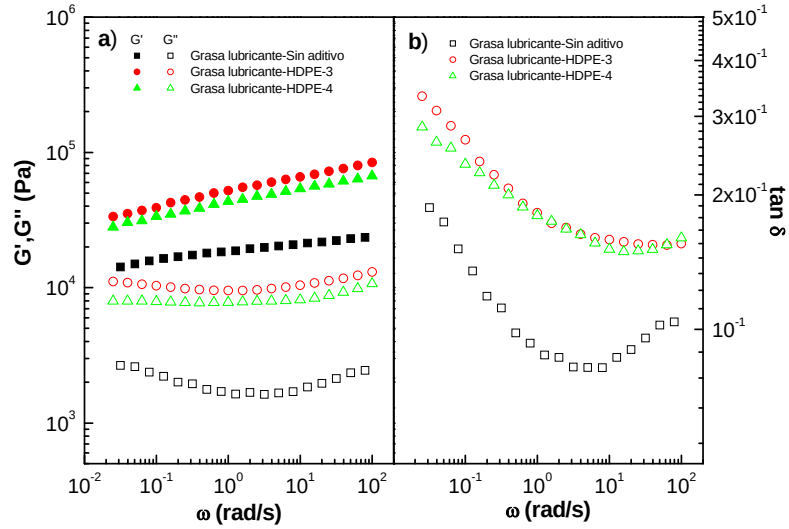


Figura VI.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con HDPE convencionales.

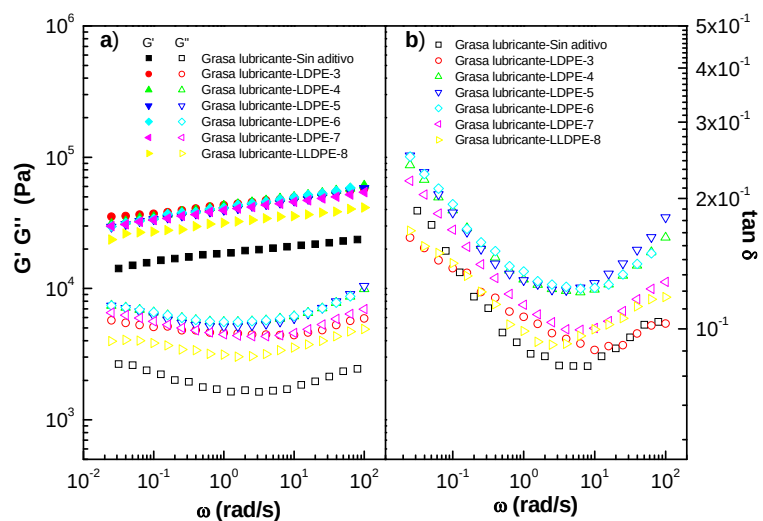


Figura VI.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con LDPE convencionales.

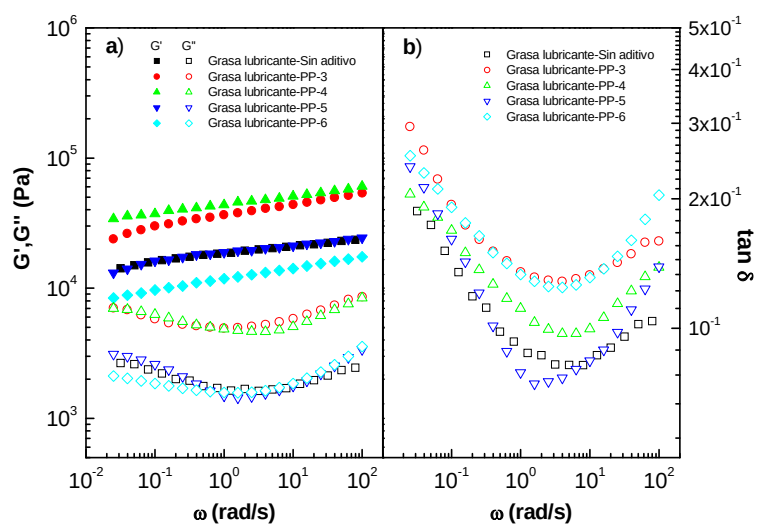


Figura VI.8 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con PP convencionales.

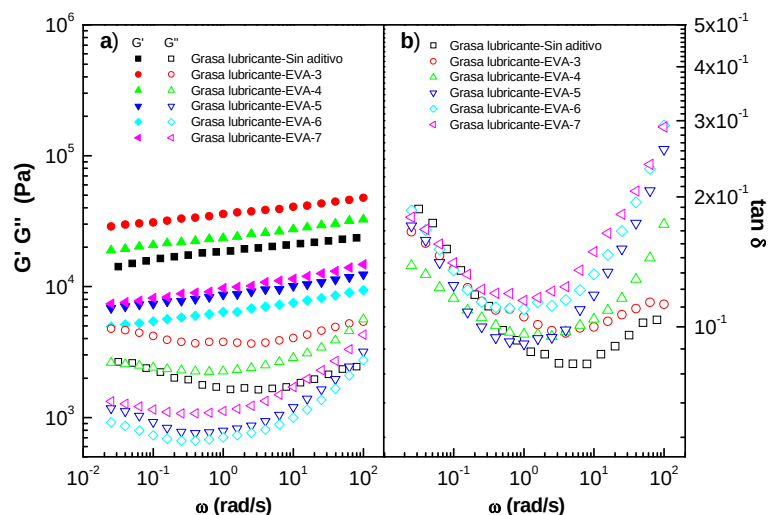


Figura VI.9 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con EVA convencionales.

VI.3.1.1.1 Relación entre reología y estructura molecular del polímero

Los parámetros moleculares de los polímeros podrían afectar el comportamiento viscoelástico de las grasas lubricantes. Se ha utilizado el módulo “plateau”, como parámetro viscoelástico característico del espectro mecánico de las grasas lubricantes, con el fin de evaluar la influencia de las características moleculares de los polímeros en la reología de las grasas lubricantes. El valor de G_N^0 ha sido estimado, como en el capítulo anterior, a partir del módulo de almacenamiento, G' , para la frecuencia, $\omega_{\min}$, en la que la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) presenta un valor mínimo.

Las Tablas VI.5-VI.7 muestran los valores de diferentes parámetros moleculares de los polímeros y del módulo “Plateau” de las grasas lubricantes modificadas. Como puede observarse, en la Tabla VI.5 un

aumento del peso molecular del HDPE provoca un aumento en los valores de G_N^0 , siendo además estos valores los mayores comparados con el resto de las grasas modificadas. El efecto del peso molecular de los polímeros en las grasas modificadas con LDPE es mucho menor o casi inexistente.

Sin embargo, las grasas modificadas con el polímero LLDPE muestran un comportamiento diferente, obteniéndose valores de los módulos viscoelásticos y, por consiguiente, del modulo “plateau” menores que en el caso de las grasas modificadas con LDPE. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el LLDPE es un polímero obtenido por polimerización catalizada por metalocenos y tiene un alto contenido de ramificaciones, un bajo grado de cristalinidad y peores propiedades mecánicas que el LDPE (Ibnelwaleed y Tayyab, 2005).

Grasas	G_N^0 (Pa)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n
HDPE-3	$7,99 \cdot 10^4$	$1,46 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^4$	5,57
HDPE-4	$5,61 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^4$	3,51
LDPE-3	$4,14 \cdot 10^4$	$3,68 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	4,39
LDPE-4	$4,76 \cdot 10^4$	$2,07 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^4$	5,78
LDPE-5	$4,37 \cdot 10^4$	$1,19 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^4$	4,09
LDPE-6	$4,32 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^4$	2,51
LDPE-7	$4,56 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	6,83
LLDPE	$3,31 \cdot 10^4$	$3,60 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	3,26

Tabla VI.5 Módulo “plateau” y parámetros moleculares para los polietilenos.

En el caso de grasas aditivadas con polipropileno, la grasa modificada con PP-4 presenta mayor G_N^0 que la modificada con PP-3, siendo el peso molecular mayor para el PP-3, como puede observarse en la Tabla VI.6. Este hecho podría achacarse a la diferencia en la polidispersidad que existe entre los dos polímeros. Por otra parte, las grasas modificadas con PP-5 y PP-6 tienen un comportamiento diferente, siendo el valor de G_N^0 similar al de la grasa sin aditivar en el caso del polímero PP-5, y más bajo para el polímero PP-6. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el PP-5 y PP-6 son polímeros amorfos, con bajas propiedades mecánicas, resultados similares se encontraron para las grasas modificadas con poliestireno.

<i>Grasas</i>	G_N^0 (Pa)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
PP-3	$4,10 \cdot 10^4$	$8,23 \cdot 10^5$	$1,31 \cdot 10^5$	6,26
PP-4	$4,77 \cdot 10^4$	$5,71 \cdot 10^4$	$2,89 \cdot 10^4$	1,97
PP-5	$1,94 \cdot 10^4$	$1,60 \cdot 10^4$	$3,88 \cdot 10^3$	4,14
PP-6	$1,31 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^4$	$3,70 \cdot 10^3$	3,78

Tabla VI.6 Módulo “plateau” y parámetros moleculares para los polipropilenos.

Por último, como se observa en la Tabla VI.7, los valores del módulo “plateau” para las grasas modificadas con copolímeros EVA-(5-7) son sensiblemente más bajos que para las grasas modificadas con copolímeros EVA-3 y EVA-4. La grasa modificada con el copolímero EVA-3 presenta el valor más alto de G_N^0 y su comportamiento viscoelástico es similar a las grasas modificadas con LDPE, debido a su alto peso molecular y a su bajo contenido en acetato de vinilo. Sin embargo, el valor

del módulo “plateau” para la grasa modificada con el copolímero EVA-4 es superior que para los EVA-5 y EVA-6, teniendo estos copolímeros similares pesos moleculares. Esto hace pensar que el valor del módulo “plateau”, G_N^0 , depende del contenido de acetato de vinilo. En este sentido se ha representado G_N^0 frente al contenido de acetato de vinilo (Figura VI.10). Observándose como las grasas modificadas con EVAs con un contenido de acetato de vinilo inferior al 20,7% presenta mejores propiedades viscoelásticas que la grasa sin modificar.

Grasas	G_N^0 (Pa)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	% AV
EVA-3	$3,85 \cdot 10^4$	$2,10 \cdot 10^5$	$4,24 \cdot 10^4$	4,97	7,3
EVA-4	$2,51 \cdot 10^4$	$3,52 \cdot 10^4$	$1,64 \cdot 10^4$	2,15	18
EVA-5	$8,67 \cdot 10^3$	$4,07 \cdot 10^4$	$1,91 \cdot 10^4$	2,12	28
EVA-6	$6,39 \cdot 10^3$	$3,17 \cdot 10^4$	$1,53 \cdot 10^4$	2,07	28
EVA-7	$9,72 \cdot 10^3$	$6,02 \cdot 10^4$	$2,96 \cdot 10^4$	2,03	34

Tabla VI.7 Módulo “plateau” y parámetros moleculares para los copolímeros EVA

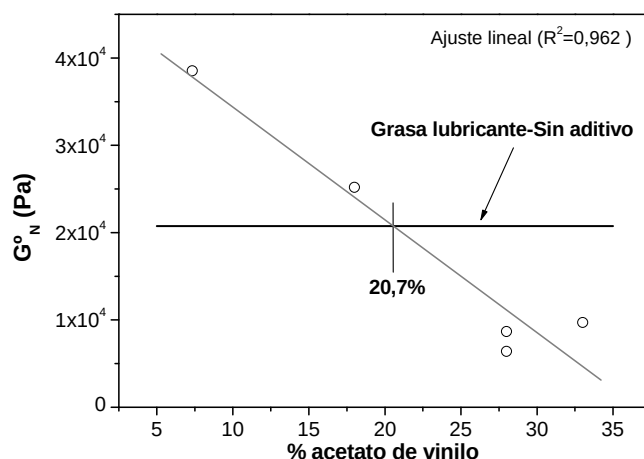


Figura VI.10 Evolución del módulo “plateau” con el porcentaje de acetato de vinilo de los copolímeros EVA utilizados como aditivos.

En un polímero semicristalino el grado de cristalinidad tiene una gran influencia en sus propiedades mecánicas y térmicas. Este factor depende en gran medida de las propiedades moleculares del polímero: peso molecular, la distribución de pesos moleculares, número y longitud de las ramificaciones, etc. La Figura VI.11 muestra la evolución del modulo “plateau” de las grasas modificadas con el grado de cristalinidad de los polímeros. Como se puede observar todos los valores se pueden ajustar a una función lineal ($R^2 > 0,951$) de forma adecuada, exceptuando los valores de las grasas modificadas con el copolímero EVA con altos contenidos de acetato de vinilo que tienen un comportamiento diferente. Esta es tendencia es similar a la que se obtuvo para los polímeros reciclados del Capítulo V teniendo en cuenta el contenido de negro de carbono.

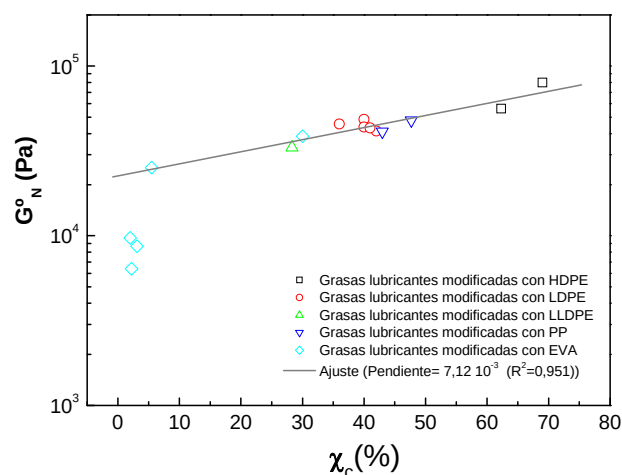


Figura VI.11 Evolución del módulo “plateau” con el grado de cristalinidad de los polímeros convencionales utilizados como aditivos.

De los resultados expuestos anteriormente puede deducirse que el polímero más efectivo como modificador de las propiedades viscoelásticas de las grasas lubricantes es el HDPE. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el HDPE posee mejores propiedades mecánicas que el resto de polímeros usados como aditivos, es decir, presenta una mayor viscosidad y elasticidad. Además, el HDPE es un polímero de cadena lineal con un grado de ramificación bajo, con lo cual la probabilidad de incorporarse al esqueleto estructural de la grasa es mayor que para los polímeros que tengan un mayor grado de ramificación. Por otra parte, las grasas modificadas con los copolímeros EVA con un contenido de acetato de vinilo superior al 20,7%, presentan módulos viscoelásticos inferiores que la grasa sin modificar. Así, un aumento del contenido de acetato de vinilo en estos copolímeros provoca una disminución de la movilidad de las cadenas del polímero, actuando como un agente barrera en la formación y

desarrollo de la microestructura y provocando una disminución en la densidad de fibras y el grado de entrecruzamientos del esqueleto estructural de las grasas. Estos factores, originan un esqueleto estructural menos compacto y consistente, provocando una disminución de los módulos viscoelásticos de las grasas lubricantes modificadas.

VI.3.1.2 Comportamiento de flujo viscoso

Los ensayos de viscosidad se utilizan para predecir las propiedades de maleabilidad y capacidad de distribución de las grasas, así como, su tendencia a permanecer en las zonas de lubricación. La viscosidad también es útil para la predicción de las tendencias de fuga y se relaciona con los pares de torsión, tanto de arranque como de servicio. Por tanto, desde un punto de vista reológico, la caracterización de una grasa lubricante es necesario hacerla tanto desde un punto de vista viscoelástico lineal como de flujo viscoso. Se realizaron ensayos de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con polímeros convencionales.

Las Figuras VI.12-VI.14 muestran una selección de curvas de flujo para grasas lubricantes modificadas con los polímeros LDPE, PP y EVA. En todos los casos se observa un descenso de la viscosidad con la velocidad de cizalla y como puede observarse los valores de viscosidad están influenciadas por la adición de estos polímeros. El comportamiento descrito puede ajustarse bastante bien ($r^2 > 0,995$) al modelo de Sisko (Delgado y col., 2006). En este caso, la viscosidad límite a altas velocidades de cizalla se incluye como simple parámetro de ajuste al no encontrarse una tendencia bien definida a alcanzarse este valor. Los valores de ajuste del índice de consistencia y de flujo se muestran en la Tabla VI.8. La aplicación de velocidades de cizalla mayores que las mostradas en las gráficas produce la fractura y expulsión de la muestra, como ya se ha encontrado en el flujo

viscoso otras grasas lubricantes (Balan y Franco, 2001). En este sentido hay que señalar que igual que en el capítulo anterior las grasas modificadas con HDPE presentan fractura y expulsión de la muestra a una velocidad de 1 s^{-1} .

Como puede observarse en la Tabla VI.8 los valores del índice de consistencia para las grasas modificadas con LDPE, PP-3, PP-4 son superiores a la grasa sin aditivo, mientras que las grasas modificadas con PP-5 y PP-6 poseen valores similares o menores que la grasa sin modificar. Estos resultados pueden explicarse atendiendo a que estos primeros son polímeros de alto peso molecular y, debido al proceso de hinchamiento que sufren por el aceite lubricante presente en el medio, provocan un aumento de la viscosidad del medio y, por consiguiente un aumento de los valores del índice de consistencia de las grasas. Por otra parte, las grasas modificadas con los copolímeros EVA también muestran variaciones significativas en viscosidad, como puede observarse en la tabla. Un aumento del peso molecular provoca un aumento del índice de consistencia, mientras que un aumento del contenido de acetato de vinilo provoca su disminución. Esto puede ser debido a, que estos polímeros se añaden a la máxima temperatura de procesado, alrededor de 180°C , encontrándose la grasa a esta temperatura en el denominado estado “waxy”, es decir, en un estado ceroso. Es conocido que la adición de ceras a los copolímeros EVA provocan una modificación de su viscosidad y de sus propiedades de adhesión, disminuyendo estas a medida que aumenta el contenido de acetato de vinilo (Parka y col., 2006).

La comparación entre la viscosidad compleja, obtenida a partir de ensayos de cizalla oscilatoria y la viscosidad aparente obtenida a partir de ensayos de flujo estacionario, se conoce como la regla de Cox-Merz y puede utilizarse para cuantificar la rotura estructural que sufre el material a causa de la cizalla. Esta viscosidad relativa puede obtenerse como se describe a continuación:

$$\eta_{rel}(\%) = \frac{\eta^* - \eta}{\eta^*} \cdot 100 \quad (VI-1)$$

donde η^* y η son las viscosidades compleja y aparente, respectivamente, obtenida a partir de ensayos de flujo estacionario. Los resultados obtenidos de esta comparación de acuerdo a la Ecuación VI.2 se muestran en la Tabla VI.8. Todos los valores son cercanos a uno, no ejerciendo el tipo de polímero una influencia significativa en los valores de η_{rel} . Este hecho se refleja en la fuerte destrucción estructural que sufre el sistema como consecuencia de la cizalla aplicada en los ensayos de flujo en estado estacionario, por lo que no se cumple la regla de Cox-Merz. Estos resultados son similares a otros obtenidos en el caso de grasas lubricantes de litio tradicionales (Delgado y Col., 2006).

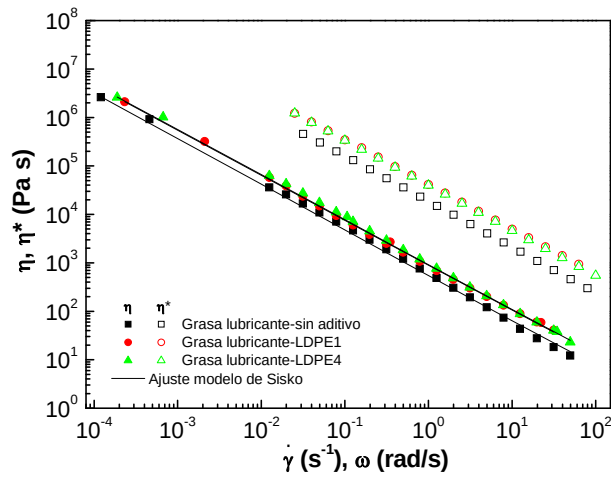


Figura VI.12 Viscosidad aparente y viscosidad compleja de grasas lubricantes modificadas con LDPE convencional y ajuste al modelo de Sisko.

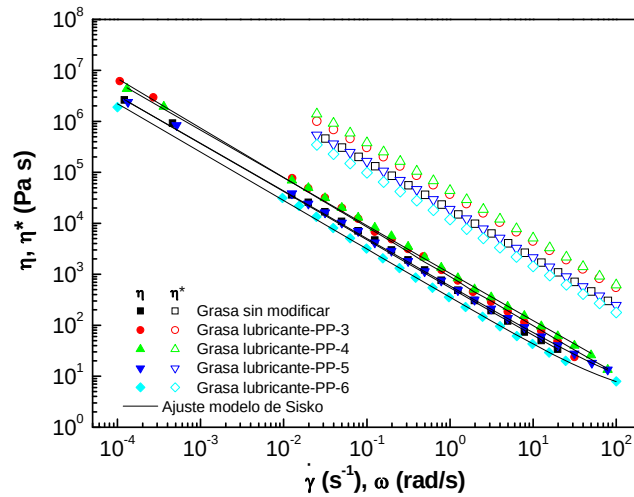


Figura VI.13 Viscosidad aparente y viscosidad compleja de grasas lubricantes modificadas con PP convencional y ajuste al modelo de Sisko.

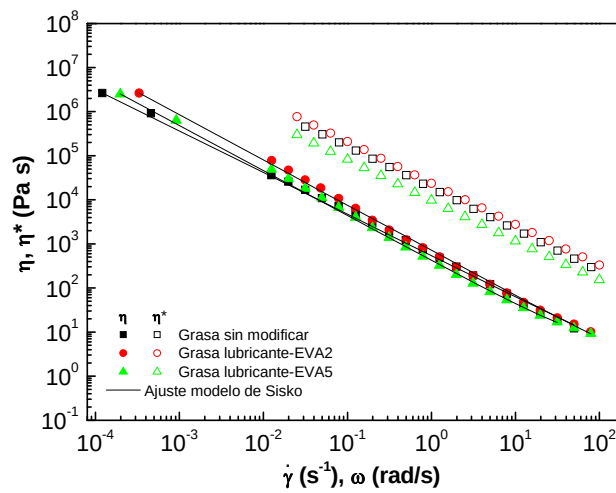


Figura VI.14 Viscosidad aparente y viscosidad compleja de grasas lubricantes modificadas con EVA convencional y ajuste al modelo de Sisko.

Grasas	m (Pa·s ⁿ)	n	η_{rel}
Referencia (Sin aditivo)	545	0,06	0,964
HDPE-3	1089*	-	0,968
HDPE-4	901*	-	0,967
LDPE-3	916	0,03	0,976
LDPE-4	887	0,07	0,976
LDPE-5	889	0,07	0,978
LDPE-6	913	0,07	0,973
LDPE-7	804	0,04	0,970
LLDPE	903	0,05	0,964
PP-3	903	0,02	0,959
PP-4	1050	0,06	0,970
PP-5	589	0,06	0,965
PP-6	346	0,03	0,967
EVA-3	782	0,05	0,974
EVA-4	714	0,02	0,958
EVA-5	319	0,01	0,939
EVA-6	278	0,02	0,934
EVA-7	420	0,02	0,937

*Valores experimentales de la viscosidad de cizalla a 1 s^{-1}

Tabla VI.8 Valores del índice de consistencia del modelo de Sisko y de la desviación relativa de la regla de Cox-Merz, para las grasas modificadas con polímeros convencionales.

VI.3.1.3 Microestructura de grasas modificadas con polímeros convencionales

En la bibliografía aparecen varios artículos donde se analiza la microestructura de las grasas lubricantes (Magnin y Piau., 1988; Delgado y col., 2005; Delgado y col., 2006). En el caso de las grasas lubricantes de

litio, esta microestructura aparece en forma de largas fibras como se ha demostrado mediante SEM (NLGI, 1994). La Figura VI.15 muestra el efecto de la adición del polímero, a 3500x, en la microestructura de las grasas lubricantes. Las grasas modificadas con los polímeros HDPE, LDPE, PP presentan mayores interacciones entre fibras que la grasa sin modificar. Así mismo, las grasas modificadas con LDPE y PP muestran una microestructura muy similar consistiendo en fibras muy aglomeradas (Figura VI.15c-d). Sin embargo, como puede deducirse de la Figura VI.15b la mayor interacción entre el polímero y el jabón se obtiene para las grasas modificadas con HDPE.

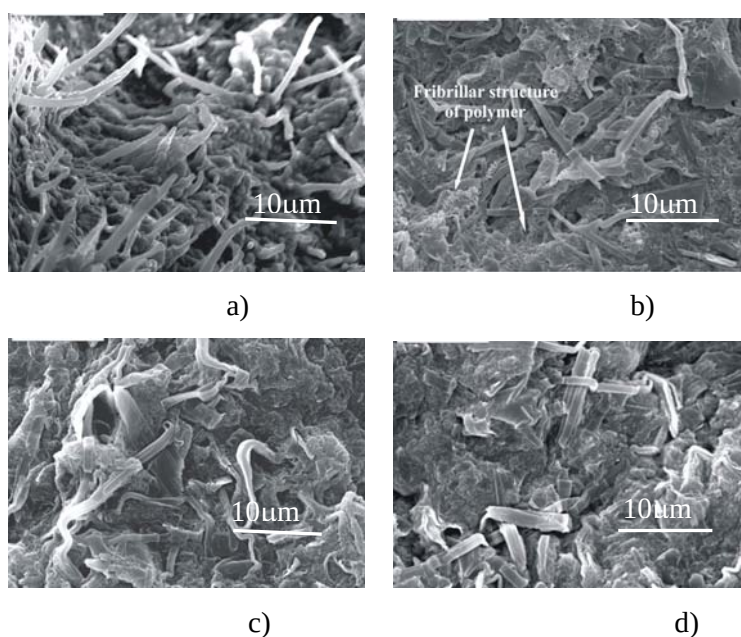
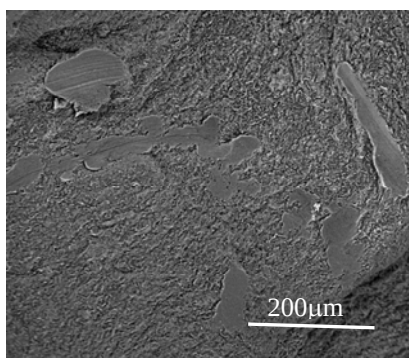


Figura VI.15 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) a 3500x aumentos de las grasas lubricante modificadas con:

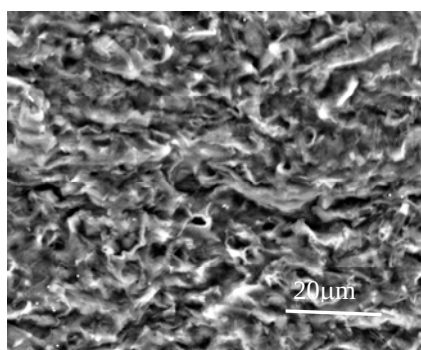
a) Sin modificar b) HDPE-3 c) LDPE-4 y d) PP-4

La morfología de las grasas modificadas con los copolímeros EVA se ha evaluado mediante microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM). La ventaja de esta técnica reside en que no es necesario eliminar

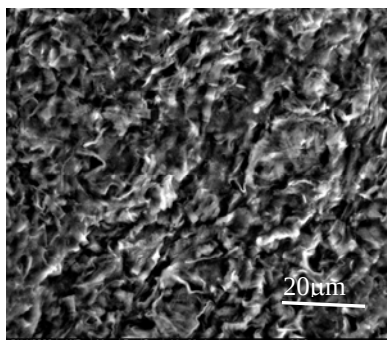
el aceite lubricante previamente y por lo tanto, la muestra no sufre ningún tipo de alteración durante su preparación. La Figura VI.16a muestra cómo el polímero EVA-7 está distribuido e insertado en la microestructura de la grasa. Las Figuras VI.16b-c muestran el efecto del contenido de acetato de vinilo en la microestructura de las grasas y como puede observarse, cuando este contenido disminuye la microestructura está menos distorsionada presentando una mayor densidad de partículas de jabón, dando lugar a una microestructura más compacta con el consiguiente aumento de los módulos viscoelásticos.



a)



b)



c)

Figura VI.16 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) de las grasas lubricante modificadas con: a) EVA-7 (435x) b) EVA-4 (1513x) c) EVA-7 (2753x)

VI.3.1.4 Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas de flujo de calor de las grasas modificadas con polímeros convencionales presentan además de los eventos comentados en el capítulo IV, relacionados con el aceite lubricante y con el jabón, aquellos relacionados con la fusión de las diferentes fases cristalinas de los polímeros en cuestión. En este capítulo, a diferencia del capítulo anterior, se estudió el efecto de un segundo calentamiento en las grasas lubricantes. La Figura VI.17 muestra las curvas de flujo de calor obtenidas para las grasas modificadas en el intervalo de temperaturas de fusión de los polímeros. Este punto de fusión aparece desplazado a temperaturas más bajas, como consecuencia del incremento de volumen que sufre el polímero en el proceso de hinchamiento debido al aceite lubricante presente en el medio (Garcia-Morales y col., 2004). Este desplazamiento de las temperaturas de fusión fue mayor para las grasas modificadas con PP (Tabla VI.9). Además, la temperatura de fusión del jabón no se ve afectada por la presencia de los polímeros, indicando la ausencia de interacciones tales como la aparición de otros tipos de cristales. Como puede observarse,

las grasas modificadas con los polímeros LDPE y PP muestran un pico de fusión y ningún pico, en el caso de las grasas modificadas con el copolímero EVA de alto contenido en acetato de vinilo. Sin embargo, para la grasa modificada con HDPE, el aceite interacciona con el polímero promoviendo la aparición de diferentes fases cristalinas, presentando, por tanto, la curva de flujo de calor dos picos, los cuales pueden ser asignados a la presencia de cristales de diversos tamaños (Bershtein y Egorov, 2002) y (Fawcett y Col., 1999).

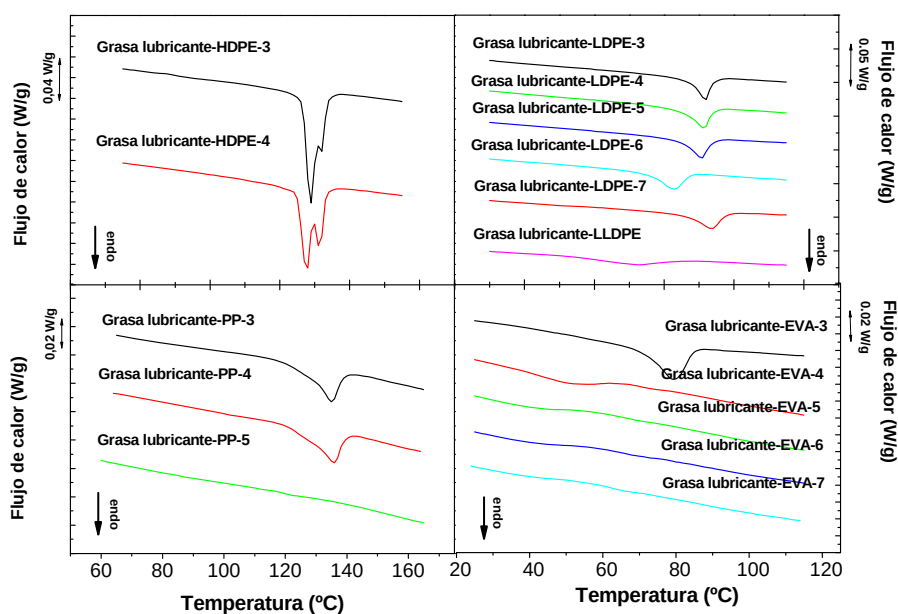


Figura VI.17 Curvas de flujo de calor (segundo calentamiento) en el intervalo de fusión de los polímeros para las grasas lubricantes modificadas con polímeros convencionales.

Grasas	T_f^1 (°C)	T_c^1 (°C)	ΔH_f^1 (J/g)	T_f^2 (°C)
Referencia (Sin aditivo)	-	-	-	202,4
HDPE-3	109/112	98,8	5,17	201,9
HDPE-4	107/111	96,5	4,65	199,7
LDPE-3	93,5	78,1	2,73	201,6
LDPE-4	91,8	76,9	2,34	202,1
LDPE-5	91,4	77,0	2,57	202,6
LDPE-6	90,7	75,6	2,42	200,7
LDPE-7	82,7	65,9	2,57	200,3
LLDPE-8	72,6	58,1	2,20	201,2
PP-3	135,2	89,6	1,94	200,4
PP-4	135,9	90,9	2,43	200,4
PP-5	-	-	-	202,4
PP-6	-	-	-	202,2
EVA-3	79,4	62,4	2,15	199,4
EVA-4	55,2	37,4	1,30	202,5
EVA-5	-	-	-	202,6
EVA-6	-	-	-	202,4
EVA-7	-	-	-	201,9

¹ Polímero

² Grasas

Tabla VI.9 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpia de fusión del polímero y temperatura de fusión del jabón de grasas modificadas con polímeros convencionales.

VI.3.1.5 Estabilidad mecánica de grasas modificadas con polímeros convencionales

La estabilidad mecánica de las grasas lubricantes es un parámetro fundamental para evaluar las propiedades de servicio en la lubricación. Cuando una grasa se somete a una deformación, su estructura y propiedades pueden cambiar sustancialmente. Algunas grasas tienden a ablandarse durante el trabajo mecánico, lo que puede dar lugar a pérdidas con los consiguientes problemas de lubricación. En instalaciones con vibraciones, el trabajo es particularmente difícil, ya que la grasa está continuamente vibrando en los elementos lubricados y si ésta no es mecánicamente estable, entrará y saldrá del rodamiento en un proceso continuo de circulación, hecho que producirá una descomposición mecánica de la matriz jabonosa y una destrucción de la grasa. De ahí la importancia de diseñar grasas con una buena estabilidad mecánica. La Tabla VI.12 muestra los valores de penetración de las grasas trabajadas y no trabajadas, el incremento de la penetración y el grado NLGI para las grasas lubricantes modificadas con polímeros convencionales. Como puede observarse, los valores de penetración para las grasas modificadas son más pequeños que la grasa libre de aditivo, exceptuando las grasas modificadas con el copolímero EVA de alto porcentaje en acetato de vinilo y con el PP-5. Estos resultados se deben al efecto que provocan estos polímeros modificando la viscosidad de las grasas y, por tanto su, consistencia. Sin embargo, como puede observarse similares o incluso valores más bajos de incrementos de penetración se han obtenido para grasas modificadas con todos los polímeros, con incrementos de penetración en un intervalo de (10-25) dmm. Por tanto, en este sentido, la utilización de estos polímeros como aditivos para grasas lubricantes de litio no estaría asociada con una pérdida de la estabilidad mecánica.

Grasas	Penetración no trabajada (dmm)	Penetración trabajada (dmm)	Incremento de penetración (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
Referencia (Sin aditivo)	312	336	24	1
HDPE-3	274	289	15	2
HDPE-4	281	292	11	2
LDPE-3	262	280	18	2
LDPE-4	315	321	6	1
LDPE-5	309	319	10	1
LDPE-6	302	322	20	1
LDPE-7	300	312	12	1
LLDPE	251	269	18	2
PP-3	259	266	7	2
PP-4	277	296	19	1
PP-5	326	340	14	1
PP-6	332	348	16	1
EVA-3	285	295	10	2
EVA-4	307	326	19	1
EVA-5	377	384	7	0
EVA-6	337	365	28	0
EVA-7	311	332	21	1

Tabla VI.10 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas modificadas con polímeros convencionales antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.

VI.4 CONCLUSIONES

1. El HDPE es el polímero más efectivo en la modificación reológica de las grasas lubricantes, debido a que este polímero tiene mejores propiedades mecánicas que el resto de aditivos, es decir, mayor viscosidad y elasticidad. Además este polímero está constituido por cadenas lineales con un bajo grado de ramificación, lo que mejora la probabilidad de incorporarse al esqueleto estructural de la grasa. Los polímeros con una estructura amorfa ejercen una modificación nula en las funciones viscoelásticas de las grasas modificadas.
2. El peso molecular de los polímeros no ejerce una influencia significativa en la modificación reologica de las grasas lubricantes a la concentración estudiada, pero en el caso de grasas modificadas con HDPE un aumento del peso molecular del polímero provoca un ligero aumento de las funciones viscoelasticas, caso que no se puede generalizar debido a la utilización sólo de dos polímeros.
3. El grado de cristalinidad y el contenido de acetato de vinilo de los copolímeros EVA son los parámetros que más influyen en el comportamiento reológico de las grasas modificadas. El logaritmo del módulo “plateau” varia linealmente con el grado de cristalinidad. Mientras, un aumento del contenido de acetato de vinilo disminuye los valores de las funciones viscoelásticas, por debajo incluso de la grasa sin aditivar, cuando se supera el 20,7 %.
4. Las grasas modificadas con LDPE y PP poseen una microestructura muy similar consistiendo en fibras muy aglomeradas, mientras que las grasas aditivadas con HDPE

presentan una estructura más desarrollada, con una mayor interacción entre el polímero y el jabón. Cuando disminuye el contenido de acetato de vinilo del copolímero EVA la microestructura de las grasas modificadas presentan una mayor densidad de partículas de jabón, dando lugar a una microestructura más compacta.

5. En general, la utilización de poliolefinas vírgenes (HDPE, LDPE, PP, EVA) como aditivos en grasas lubricantes de litio no está asociada con una pérdida de la estabilidad mecánica.

VI.5 BIBLIOGRAFÍA

Arsac, A.; Carrot, C. y Guillet J. (1999) Rheological Characterization of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science.*, 74, 2625–2630.

Balan, C. y Franco, J.M. (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.

Bershtein, V.A. y Egorov, V.M. (2002) *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, Pearson Education (ed), New York.

Cser, F.; Rasoul, F. y Kosior, E. (1998) Reversible melting of semi-crystalline polymers. Frequency dependence of the reversible melting enthalpy, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 52, 293-313.

Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2006) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.

Fawcett, H.; McNally, T.; McNally, G.M.; Andrews, F. y Clarke, J. (1999) Blends of bitumen with polyethylenes, *Polymer*, 40, 6337-6349.

Garcia-Morales, M.; Partal, P.; Navarro, F.J.; Martinez-Boza, F. y Gallegos, C. (2004) Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens, *Energy Fuels*, 18, 357-364.

Grecco, R.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Ragosta, G. y Jinghua, Y. (1987) Polyolefin blends: 2. Effect of EPR composition on structure, morphology and mechanical properties of iPP/EPR alloys, *Polymer*, 28, 1929.

Hatanaka, T.; Mori, H. y Terano, M. (1999) Study of thermo-oxidative degradation of molten state polypropylenes with a variety of tacticities, *Polym Degrad Stabil.*, 64, 313-319.

Ibnelwaleed, A.H. y Tayyab, H. (2005) Influence of Branching Characteristics on Thermal and Mechanical Properties of Ziegler–Natta and Metallocene Hexene Linear Low-Density Polyethylene Blends with Low-Density Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 2488–2498.

Madiedo, J.M.; Franco, J.M.; Valencia, C. y Gallegos, C. (2000) Modelling of the non-linear rheological behavior of a lubricating grease at low-shear rates, *J. Tribol.*, 122, 590-596.

Magnin, A. y Piau, J.M. (1988) Application of freeze-fracture technique for analyzing the structure of lubricant greases, *J. Mater. Res.*, 4, 990-995.

Marcilla, A.; Gómez, A. y Menargues, S. (2005) TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 224–230.

NLGI (1994), *Lubricating greases guide*, National Lubricating Grease Institute (ed), Kansas.

Odian G. (1991) *Principles of polymerization*, John Wiley and Sons (ed), New York.

Ray, I.; Roy, S.; Chaki, T.K. y Khastgir, D. (1994) Studies on thermal degradation behaviour of EVA/LDPE blend, *J. Elastom. Plast.*, 26, 168-182.

Parka, Y.J.; Jooa, H.S.; Kima, H.J. y Leeb Y.K. (2006) Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26, 571–576.

Pearson B.D. y Schababerle, C.C. (1992) *Plastic Recycling: Products and Process*, Hanser Publishers (ed), Munich.

Varma-Nair, M. y Wunderlich, B. (1991) Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules, *J. Phys. Chem.*, 20, 349-404.

Vasile C. y Seymour, R.B. (1993) *Handbook of Polyelefins*, Marcel Dekker (ed), New York.

Zhanga, X.; Zhaob, Y.; Wang, Z.; Zheng, C.; Dong, X.; Su, Z.; Sun, P.; Wang, D.; Han, Ch. y Xu, D. (2005) Morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene (iPP)/syndiotactic polypropylene (sPP) blends and fibers, *Polymer*, 46, 5956–5965.

**VII. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN SOBRE EL
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y LA
MICROESTRUCTURA DE GRASAS
LUBRICANTES**

VII.1 INTRODUCCIÓN

El funcionamiento correcto de una grasa lubricante, desde el punto de vista de la lubricación, depende de su habilidad para mantener lubricados los elementos mecánicos en movimiento de una máquina y retirar el calor de la zona de contacto de estos elementos (Adhvaryn y col., 2005). La fiabilidad de una grasa lubricante depende de la naturaleza de sus componentes y de las características microestructurales desarrolladas durante su fabricación (Delgado y col., 2005). Una microestructura, propiedades reológicas y tribológicas adecuadas se pueden obtener mediante una correcta selección de los componentes de la grasa, además de unas condiciones de procesado óptimas (Delgado y col., 2006). En este sentido, es necesario conocer cómo la formulación de las grasas lubricantes contribuye en sus propiedades reológicas y funcionales.

Los residuos sólidos urbanos contienen una gran variedad de tipos de polímeros. Las poliolefinas son el grupo principal de estos polímeros, representando entre el 60-70% del total (Buchert y col., 1993; Pinto y col., 1999; Bertin y Robin, 2002), siendo el polietileno de baja densidad el que representa el porcentaje más alto en estos residuos. El reciclado es una vía de salida para estos materiales y el reciclado mecánico es uno de los tipos de reciclado preferidos, tanto desde un punto de vista ecológico como energético. Este polímero tiene un uso limitado en algunas aplicaciones ya que posee unas propiedades mecánicas medias. Estas propiedades dependen de los procesos de envejecimiento sufridos en el proceso de reciclado, por lo que, en los últimos años se están ensayando nuevas vías de utilización de este polímero como aditivo para la mejora de propiedades mecánicas de otros materiales (Fuentes Audén y col., 2008; García Morales y col., 2004).

El objetivo de este capítulo es analizar los efectos que provocan la variación del contenido en jabón y en polietileno de baja densidad en el

comportamiento reológico, la microestructura y la estabilidad mecánica de grasas lubricantes de litio modificadas con los polímeros LDPEr-1 y LDPE-3. Se llevaron a cabo ensayos de flujo viscoso y de viscoelasticidad lineal sobre todas las muestras, así como, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido y ensayos tecnológicos.

VII.2 EXPERIMENTAL

VII.2.1 MATERIALES UTILIZADOS

Este estudio se realizó sobre grasas lubricantes de litio preparadas a escala laboratorio, con las mismas condiciones de procesado que la grasa G del capítulo IV. Como aditivos se utilizaron los polietilenos de baja densidad LDPEr-1 y LDPE-3. Las formulaciones de las grasas lubricantes se mantuvieron en el intervalo de concentraciones de jabón y polímero comprendidos entre el 4-14% (p/p) y el 0-5% (p/p), respectivamente. Este intervalo de concentración de ambos componentes ha sido elegido para obtener diferencias significativas en el intervalo típico de composición y teniendo en cuenta las limitaciones prácticas en el uso normal de grasas comerciales (NLGI, 1994).

VII.2.2 SISTEMAS ESTUDIADOS

VII.2.2.1 Estudio sistemático

Se ha realizado un estudio sistemático para estudiar el efecto que provoca la modificación del contenido de jabón y de polímero en las formulaciones de las grasas lubricantes. Se procesaron grasas lubricantes con cinco concentraciones de jabón de litio: 4, 6,5, 9, 11,5 y 14 % (p/p), y cinco concentraciones de polímero: 0, 1,25, 2,5, 3,65 y 5 % (p/p). Las proporciones de cada uno de los ingredientes utilizados en la fabricación de estas grasas lubricantes de litio varían en función de su contenido en jabón

y polímero. En las Tablas VII.1 y VII.2 se muestran las proporciones de cada ingrediente en función de sus porcentajes en peso.

% jabón (% p/p); % polímero (% p/p)	Aceite lubricante (g)	Ácido	LiOH (g)	LDPE (g)
		12-hidroxiesteárico (g)		
4; 2,5	573,2	23,5	3,3	15,4
6,5;2,5	556,4	38,2	5,3	15,4
9; 2,5	539,6	52,9	7,4	15,4
11,5; 2,5	522,8	67,6	9,5	15,4
14; 2,5	506,1	82,4	11,5	15,4

Tabla VII.1 Cantidades de cada uno de los ingredientes para la fabricación de grasas lubricantes con el mismo porcentaje de polímero.

% jabón (% p/p); % polímero (% p/p)	Aceite lubricante (g)	Ácido	LiOH (g)	LDPE (g)
		12-hidroxiesteárico (g)		
9; 0	539,6	52,9	7,4	0
9; 1,25	539,6	52,9	7,4	7,7
9; 2,5	539,6	52,9	7,4	15,4
9; 3,65	539,6	52,9	7,4	22,7
9; 5	539,6	52,9	7,4	31,6

Tabla VII.2 Cantidades de cada uno de los ingredientes para la fabricación de grasas lubricantes con el mismo porcentaje de jabón.

VII.2.2.2 Estudio estadístico

Se ha realizado un estudio estadístico utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM). Se ha desarrollado un diseño experimental de formulación de grasas lubricantes de acuerdo con un diseño compuesto centralizado de matriz rotatoria (CCR), con dos factores y cinco niveles (Figura VII.1) (Montgomery, 1996). Como variables independientes se han elegido el porcentaje másico de jabón de litio y de polímero. Para el diseño de este modelo se deben formular como mínimo diez grasas lubricantes. De esta forma, el diseño experimental suministra los valores exactos de cinco concentraciones distintas de jabón de litio: 4, 5,5, 9, 12,5 y 14 % (p/p), y cinco, concentraciones distintas de LDPE: 0, 1,7, 2,5, 4,2 y 5 % (p/p). Los valores de ambas variables independientes han sido normalizados, de acuerdo a la metodología de este estudio estadístico, y se muestran en la Tabla VII.3, constituyendo la matriz rotatoria resultante.

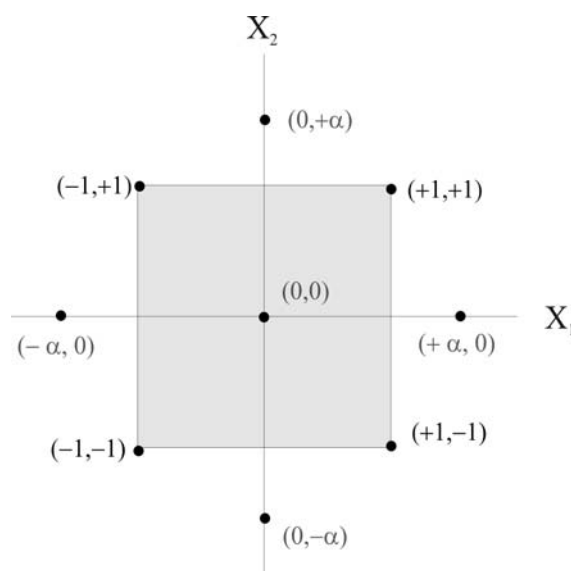


Figura VII.1 Esquema de un diseño central compuesto.

Grasas	Jabón de litio (% (p/p))	Valor normalizado del contenido en jabón de litio	LDPE (% (p/p))	Valor normalizado del contenido en LDPE
0; 0	9	0	2,5	0
0; 0	9	0	2,5	0
+1,414; 0	14	+1,414	2,5	0
-1,414; 0	4	-1,414	2,5	0
0; +1,414	9	0	5	+1,414
0; -1,414	9	0	0	-1,414
+1; +1	12,5	+1	4,2	+1
+1; -1	12,5	+1	1,7	-1
-1; +1	5,5	-1	4,2	+1
-1; -1	5,5	-1	1,7	-1

Tabla VII.3 Formulación de grasas lubricantes de litio que componen el diseño experimental y valores normalizados de cada una de las variables independientes estudiadas.

Las cantidades de cada uno de los ingredientes utilizados en la fabricación de estas grasas lubricantes varían en función de su contenido en jabón y polímero. En la Tabla VII.4 se muestran las cantidades usadas de cada ingrediente en la fabricación de las grasas estudiadas.

Grasas	Aceite lubricante (g)	Ác 12- hidroxiestearico (g)	LiOH (g)	LDPE (g)
0; 0	539,6	52,9	7,4	15,4
+1,414; 0	506,1	82,4	11,5	15,4
-1,414; 0	573,2	23,5	3,3	15,4
0; +1,414	539,6	52,9	7,4	31,6
0; -1,414	539,6	52,9	7,4	0
+1; +1	515,9	73,7	10,3	26,7
+1; -1	515,9	73,7	10,3	10,8
-1; +1	563,4	32,1	4,5	26,7
-1; -1	563,4	32,1	4,5	10,8

Tabla VII.4 Cantidades de cada uno de los ingredientes para la fabricación de las grasas lubricantes del modelo experimental.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se realizó con el programa informático Statistica (v.6.0, StatSoft Inc, USA). Como variables dependientes se han considerado varios parámetros reológicos y tecnológicos: el parámetro “m” del modelo de Sisko de las curvas de flujo viscoso, el logaritmo decimal del módulo “plateau” y de la tangente de pérdidas y los valores de penetración de la grasa trabajada y no trabajada. Los parámetros de las ecuaciones estadísticas, que relacionan las variables independientes con las dependientes, se han obtenido teniendo en cuenta su importancia estadística, es decir, sin exceder un nivel de importancia de 0,05 de la T de Student y un intervalo de confianza del 95 %.

VII.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.3.1 COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO LINEAL

VII.3.1.1 Influencia del contenido en jabón

La influencia del contenido de jabón en el comportamiento reológico de una grasa lubricante y su relación con su microestructura puede estudiarse a través de los ensayos en cizalla oscilatoria, en la región de viscoelasticidad lineal. Las Figuras VII.2 y VII.3 muestran la evolución del módulo de almacenamiento, módulo de pérdidas y la tangente de pérdidas con la frecuencia para las grasas lubricantes procesadas con los dos polímeros LDPEr-1 y LDPE-3, en función del contenido de jabón. La respuesta viscoelástica lineal es cualitativamente idéntica para todas las grasas estudiadas, así como, de otras grasas comerciales, como se ha descrito en los capítulos anteriores, y característica de sistemas altamente estructurados. Como puede observarse en las Figuras VII.2a y VII.3a, los valores de G' y G'' aumentan significativamente con la concentración de jabón en todos los casos, lo cual es indicativo de un aumento de la consistencia de la grasa lubricante. Las Figuras VII.2b y VII.3b muestran valores de $\tan \delta$ muy similares para todas las grasas estudiadas, en todo el intervalo de frecuencias, lo que indica una elasticidad relativa similar para este intervalo de concentraciones de jabón. No obstante, la grasa lubricante procesada con un bajo contenido en jabón, 4 % (p/p), muestra un comportamiento elástico relativo menor a altas frecuencias debido, como veremos posteriormente, a la alta relación jabón/polímero.

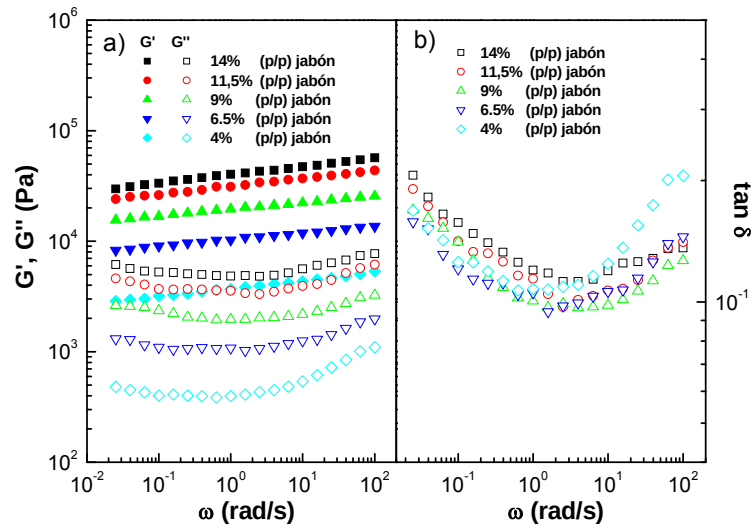


Figura VII.2 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y distinto contenido en jabón.

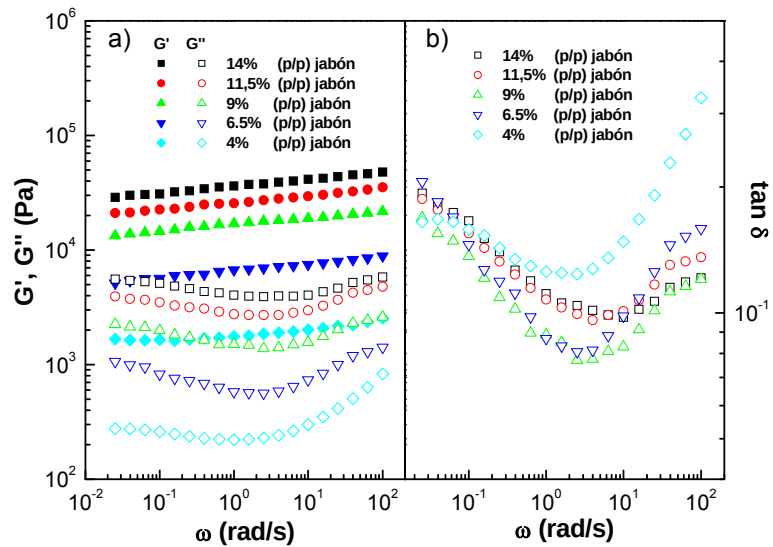


Figura VII.3 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPE-3 y distinto contenido en jabón.

Para ilustrar la tendencia de los ensayos dinámicos realizados se representó el módulo “plateau”, G_N^0 , como parámetro viscoelástico característico de estos sistemas, en función del contenido en jabón. Este módulo se puede considerar como una medida de las interacciones entre agregados de partículas de jabón y, por consiguiente, una medida de la fortaleza de la microestructura de las grasas lubricantes. Como puede observarse en la Figura VII.4 el módulo “plateau” aumenta linealmente con el contenido de jabón para los dos polímeros, presentando las grasas aditivadas con LDPEr-1, valores superiores de dichos módulos. Estos resultados son indicativos de un aumento del espesamiento de las grasas lubricantes, como consecuencia del aumento de la concentración de jabón tal y como se observa a través de las fotografías de microscopia de luz polarizada (Figura VII.15).

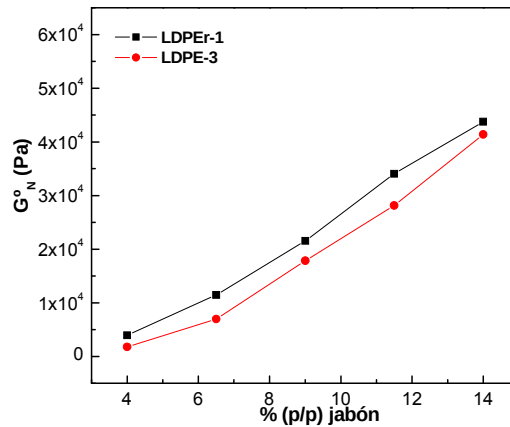


Figura VII.4 Evolución del módulo “plateau” con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3.

VII.3.1.2 Influencia del contenido en polímero

Las Figuras VII.5 y VII.6 muestran la respuesta viscoelástica lineal de las grasas modificadas en función del contenido en polímero. Como

puede observarse, los valores de los módulos viscoelásticos están influenciados por el contenido de polímero. Los valores de los módulos G' y G'' aumentan cuando lo hace el contenido de polímero, para los dos polietilenos de baja densidad (Figuras VII.5a y VII.6a). Por otra parte, como puede observarse en las Figuras VII.5b y VII.6b la evolución de la tangente de pérdidas muestra valores muy diferentes en todo el intervalo de frecuencias estudiado, mostrando un aumento de la elasticidad relativa de las grasas al disminuir el contenido de polímero utilizado.

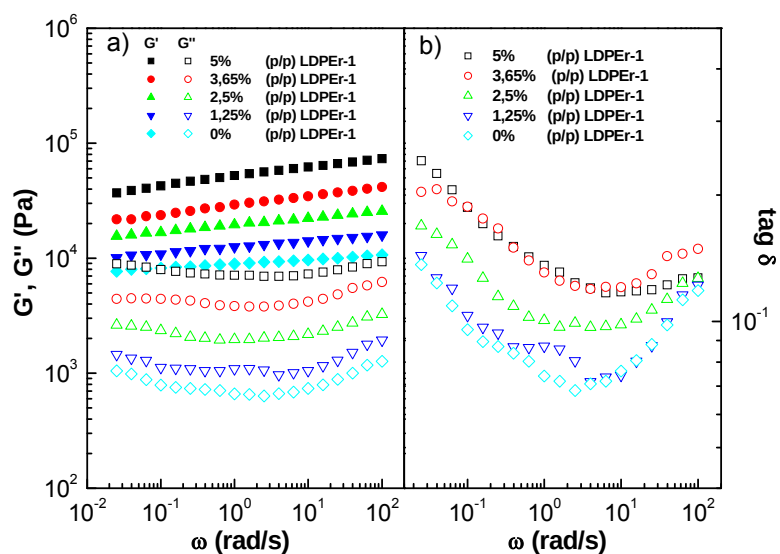


Figura VII.5 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido en LDPEr-1

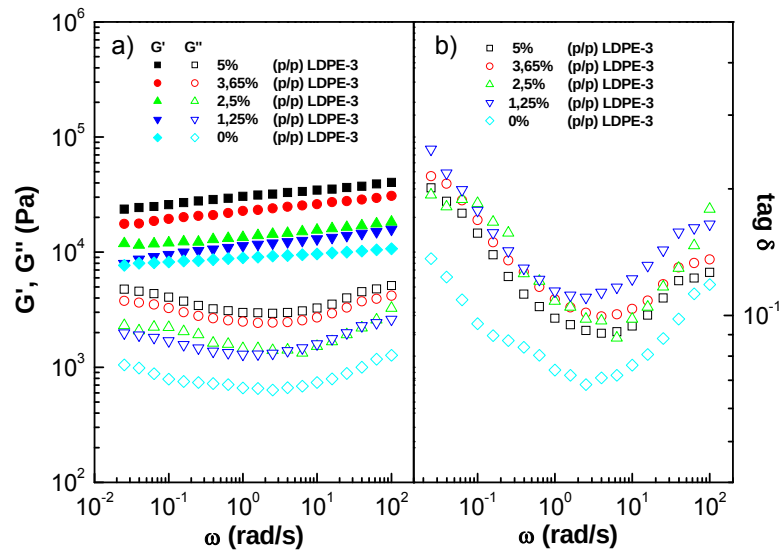


Figura VII.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido en LDPE-3

De nuevo, se ha utilizado el módulo “plateau” para estudiar la influencia del contenido en polímero y comparar los dos polietilenos de baja densidad utilizados en la manufactura de las grasas. Como puede observarse en la Figura VII.7 existen grandes diferencias en la evolución del módulo “plateau” con la concentración de polímero entre los dos polietilenos. El polímero reciclado siempre presenta valores superiores y este efecto es más acusado a partir de un contenido del 1,25% (p/p). Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que el polímero reciclado (LDPEr-1) es una mezcla de polímeros (LDPE y LLDPE), como ya se ha demostrado mediante calorimetría diferencial de barrido, y como han descrito algunos autores (Abraham y col., 1998; Lacoste y col., 1992) la adición de LLDPE al LDPE produce mejoras en las propiedades mecánicas de éste aumentando, por tanto su viscosidad y la elasticidad.

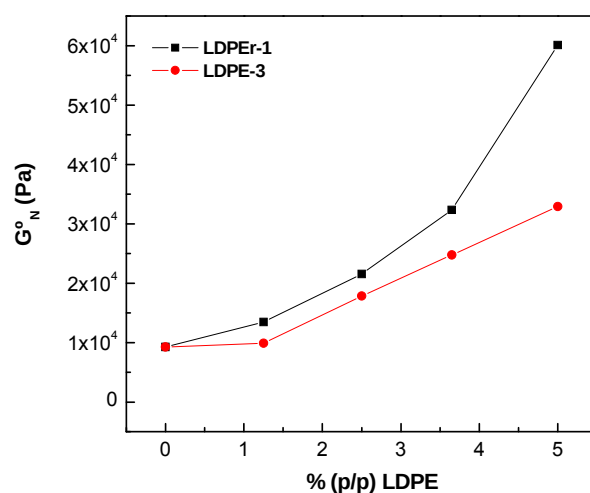


Figura VII.7 Evolución del módulo “plateau” con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón.

VII.3.1.3 Influencia del contenido en jabón y polímero

Con el fin de establecer criterios de influencia conjunta de la concentración de espesante y de LDPE sobre el comportamiento reológico de las grasas, se ha llevado a cabo un estudio estadístico experimental basado en un diseño compuesto centralizado de matriz rotatoria (Montgomery, 1996). En las Tablas VII.5 y VII.6 se presentan los valores de los parámetros viscoelásticos elegidos como variables dependientes en dicho estudio estadístico, en función de los valores normalizados de las variables independientes que caracterizan la composición de las grasas lubricantes en cuestión.

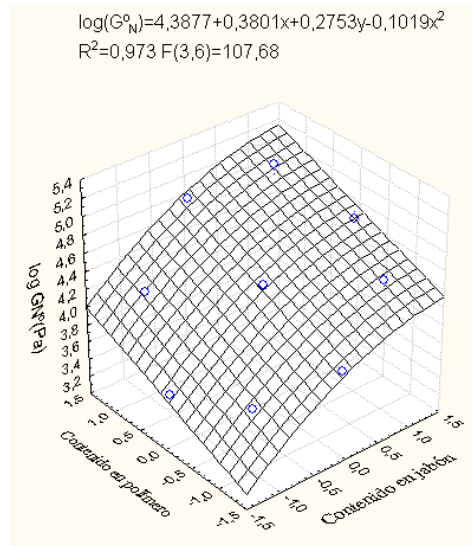
%	%	Valores	G°_N	tan δ
Jabón	Polímero	normalizados	(Pa)	(at 1 rad/s)
9	2,5	0, 0	2,15 10 ⁴	0,101
9	2,5	0, 0	2,20 10 ⁴	0,103
14	2,5	+1,414, 0	4,37 10 ⁴	0,120
4	2,5	-1,414, 0	3,95 10 ³	0,108
9	5	0, +1,414	6,01 10 ⁴	0,136
9	0	0, -1,414	9,25 10 ³	0,074
12,54	4,26	+1, +1	1,05 10 ⁵	0,129
12,54	1,76	+1, -1	2,89 10 ⁴	0,123
5,46	4,26	-1, +1	1,60 10 ⁴	0,126
5,46	1,76	-1, -1	5,15 10 ³	0,088

Tabla VII.5 Módulo “plateau” y tan δ correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1.

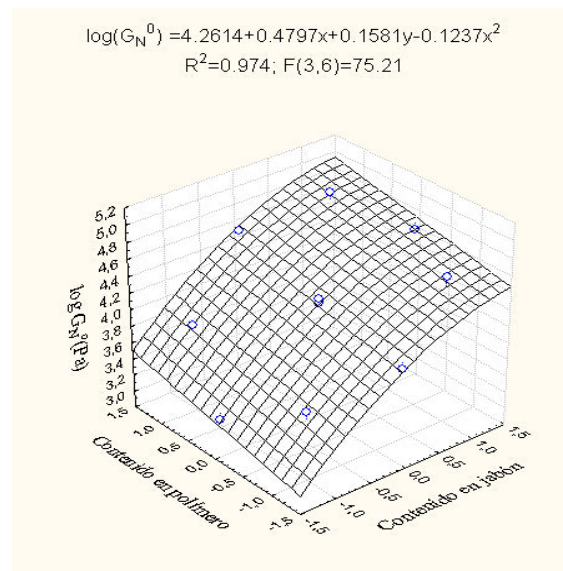
%	%	Valores	G°_N	tan δ
Jabón	Polímero	normalizados	(Pa)	(at 1 rad/s)
9	2,5	0, 0	1,50 10 ⁴	0,102
9	2,5	0, 0	1,69 10 ⁴	0,085
14	2,5	+1,414, 0	4,14 10 ⁴	0,103
4	2,5	-1,414, 0	1,80 10 ³	0,124
9	5	0, +1,414	3,29 10 ⁴	0,094
9	0	0, -1,414	9,25 10 ³	0,074
12,54	4,26	+1, +1	6,75 10 ⁴	0,159
12,54	1,76	+1, -1	3,60 10 ⁴	0,124
5,46	4,26	-1, +1	6,96 10 ³	0,083
5,46	1,76	-1, -1	4,27 10 ³	0,076

Tabla VII.6 Módulo “plateau” y tan δ correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPE-3.

En la Figura VII.8 se presentan la superficies de respuesta de segundo orden y el modelo estadístico, obtenido por regresión múltiple del módulo “plateau” para ambos polímeros. Como se puede apreciar, el logaritmo decimal del módulo de “plateau” tiende a aumentar casi linealmente con el aumento del contenido de jabón y de polímero, teniendo más importancia el contenido en jabón sobre todo para el polímero convencional, lo cual se refleja en los valores de los parámetros del modelo estadístico. Esta clara tendencia puede explicarse teniendo en cuenta que, al aumentar el contenido en jabón se produce un aumento considerable de la densidad de fibras y del grado de entrecruzamientos, como puede observarse en las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido en función del contenido en jabón para otras grasas lubricantes (Delgado y col., 2006), lo que origina un esqueleto estructural más compacto y consistente. Por otra parte, el polímero que actúa como un relleno en la microestructura de las grasas modifica la viscosidad del aceite lubricante.



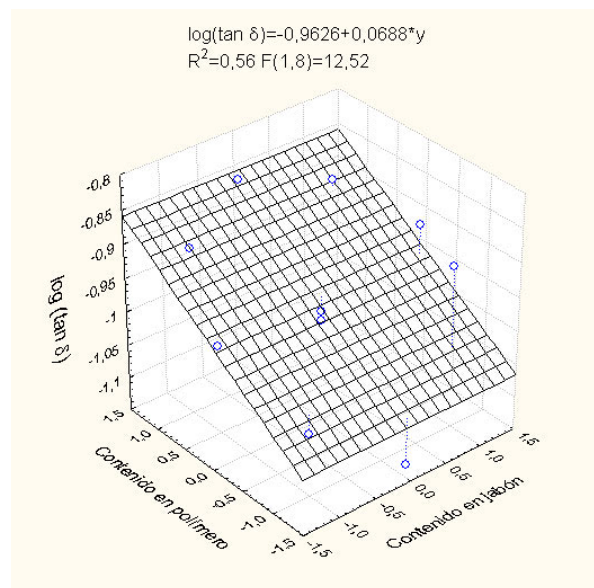
a)



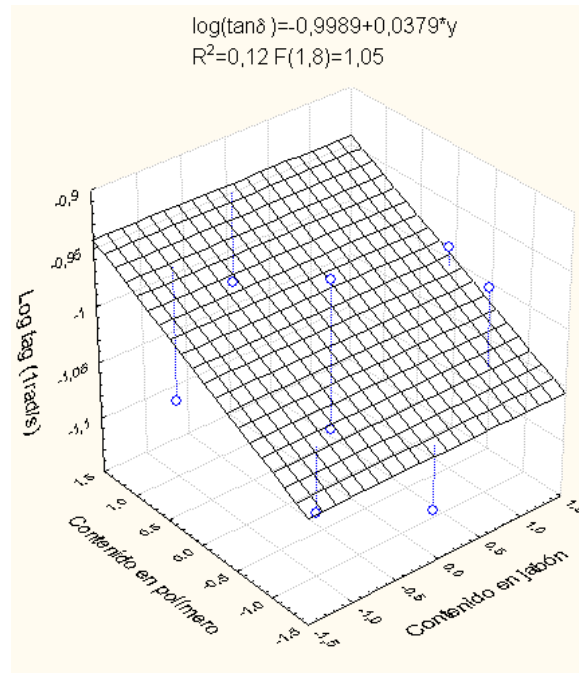
b)

Figura VII.8 Superficies de respuesta para el logaritmo decimal del módulo de “plateau” de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3.

El valor de la tangente de pérdidas a una frecuencia de 1 rad/s, es decir, a una frecuencia cercana a la del mínimo de esta función, puede considerarse un parámetro relacionado con la elasticidad relativa de las grasas. El logaritmo decimal de este parámetro depende únicamente del contenido en polímero y no del contenido en jabón (Figura VII.9). Como se verá posteriormente mediante microscopia electrónica de barrido, las grasas lubricantes modificadas presentan fibras de gran tamaño y mayores huecos entre ellas, mostrando un comportamiento elástico relativo menor que el observado para la grasa lubricantes sin polímero que presenta un esqueleto estructural más interconectado.



a)



b)

Figura VII.9 Superficies de respuesta para el logaritmo decimal de la tangente de pérdida (a 1 rad/s) de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3.

VII.3.2 COMPORTAMIENTO DE FLUJO VISCOSO

Al igual que en capítulos anteriores, se ha analizado el comportamiento de flujo viscoso de las grasas lubricantes estudiadas, presentando, en todos los casos un comportamiento pseudoplástico característico de estos materiales, con una ligera tendencia en algunos casos a una viscosidad límite a altas velocidades de cizalla. Estos datos se ajustan adecuadamente al modelo de Sisko, en el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. La Figura VII.10 muestra las curvas de flujo viscoso para algunas grasas lubricantes seleccionadas, procesadas con LDPEr-1 y

LDPE-3, en función de la concentración de jabón. Como puede observarse, la viscosidad aumenta con el contenido en jabón, en el caso de las grasas lubricantes preparadas con los dos polímeros. Estos datos se pudieron corroborar con la representación del índice de consistencia del modelo de Sisko (Figura VII.11) en función de la concentración de jabón. En cambio, el índice de flujo permanece prácticamente constante, oscilando entre los valores de (0,001-0,07), esto implica que al aumentar el contenido en jabón, la estructura sólida de la grasa es más consistente, mientras que su carácter pseudoplástico, permanece constante.

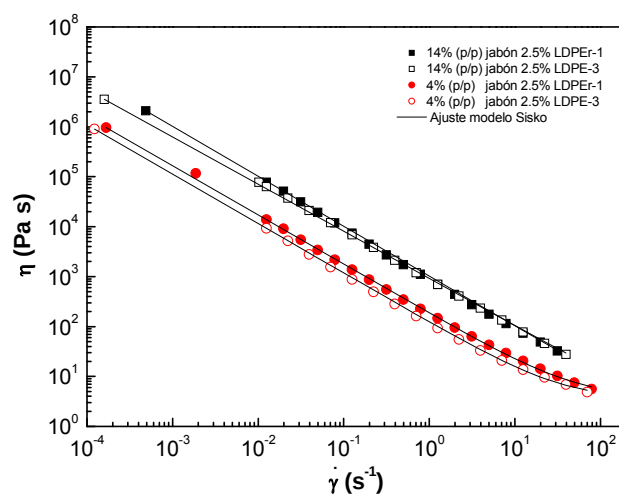


Figura VII.10 Curvas de flujo viscoso de grasas lubricantes procesadas con LDPEr-1 y LDPE-3 con distinto contenido en jabón y parámetros de ajuste al modelo de Sisko.

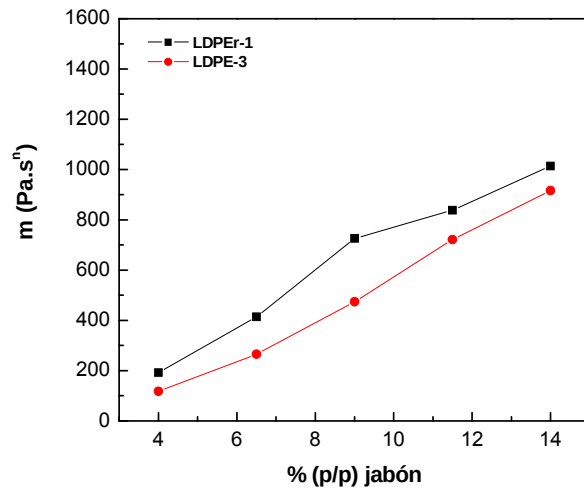


Figura VII.11 Evolución del índice de consistencia con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3.

El comportamiento de flujo viscoso de grasas lubricantes sin aditivar y aditivadas con una concentración de LDPEr-1 y LDPE-3 del 5%, a concentración fija de jabón (9%), puede observarse en la Figura VII.12. La curva de flujo de la grasa aditivada con LDPEr-1 presenta fenómenos de fractura y expulsión de la muestra. Por otra parte, se han encontrado diferencias apreciables en todo el intervalo de velocidades de deformación entre las grasas analizadas, siendo la viscosidad aparente de las grasas modificadas con LDPEr-1 mayor que la de las aditivadas con LDPE-3 y, mayor que la grasa sin aditivar. Este comportamiento se muestra en la figura Figura VII.13, donde se ha representado el índice de consistencia del modelo de Sisko frente al contenido de polímero. Como puede observarse, a partir de un porcentaje del 1,25% las diferencias empiezan a ser significativas, de esta manera mientras que el polímero virgen sigue una

tendencia de tipo lineal, el polímero reciclado sigue una evolución exponencial con la concentración de polímero.

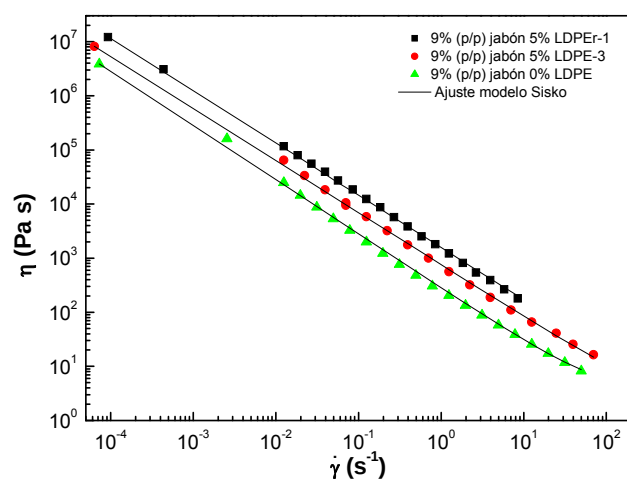


Figura VII.12 Curvas de flujo viscoso de grasas lubricantes procesadas con los dos polímeros LDPEr-1, LDPE-3 y sin aditivar y ajuste al modelo de Sisko.

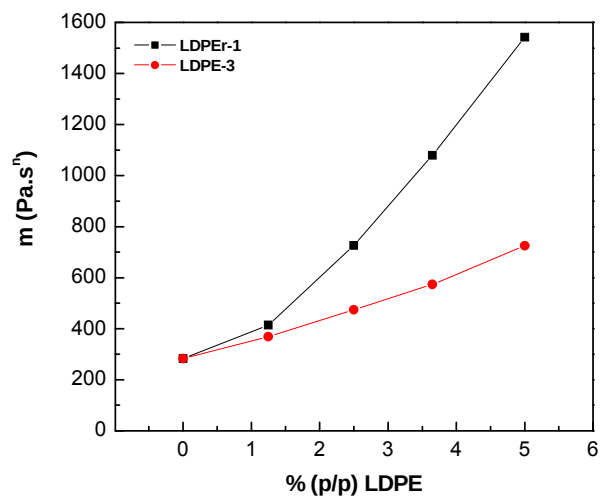


Figura VII.13 Evolución del índice de consistencia con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón.

El estudio estadístico experimental nos ofrece una influencia conjunta de la concentración de jabón y de LDPE sobre el índice de consistencia. En la Tabla VII.7-8 se presentan los valores del índice de consistencia y los valores normalizados de las variables independientes que caracterizan la composición de las grasas lubricantes.

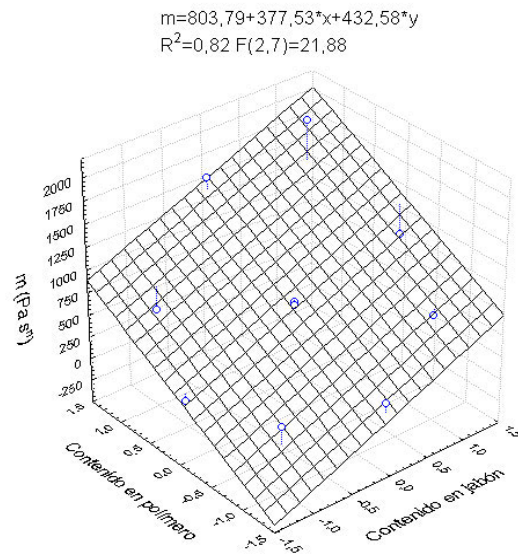
% <i>Jabón</i>	% <i>Polímero</i>	<i>Valores</i> <i>normalizados</i>	<i>m</i> <i>(Pa·sⁿ)</i>	<i>n</i>	<i>η_∞</i> (Pa s)
9	2,5	0, 0	765	0,001	1,1
9	2,5	0, 0	726	0,002	1,3
14	2,5	+1,414, 0	1014	0,001	1,1
4	2,5	-1,414, 0	192	0,002	3,0
9	5	0, +1,414	1542	0,001	0,2
9	0	0, -1,414	283	0,001	2,5
12,54	4,26	+1, +1	2001	0,002	1,7
12,54	1,76	+1, -1	686	0,055	2,2
5,46	4,26	-1, +1	597	0,070	2,7
5,46	1,76	-1, -1	232	0,010	3,5

Tabla VII.7 Índice de consistencia y de flujo correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1.

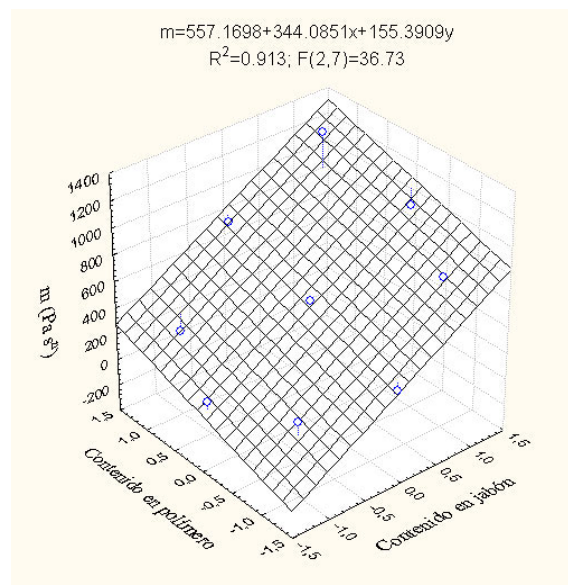
% Jabón	% Polímero	Valores normalizados	<i>m</i> (Pa·sⁿ)	<i>n</i>	η_{∞} (Pa s)
9	2,5	0, 0	531	0,030	1,4
9	2,5	0, 0	527	0,045	1,5
14	2,5	+1,414, 0	916	0,030	1,0
4	2,5	-1,414, 0	117	0,005	3,7
9	5	0, +1,414	725	0,035	1,2
9	0	0, -1,414	283	0,001	2,5
12,54	4,26	+1, +1	1293	0,035	1,1
12,54	1,76	+1, -1	753	0,050	1,5
5,46	4,26	-1, +1	250	0,035	5,0
5,46	1,76	-1, -1	172	0,010	4,8

Tabla VII.8 Índice de consistencia y de flujo correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPE-3.

La Figura VII.14 presenta las superficies de respuesta de segundo orden y el modelo estadístico, obtenido por regresión múltiple de ambas variables, para el índice de consistencia. El índice de consistencia, es decir, la viscosidad aparente a 1 s^{-1} , depende estadísticamente lineal y positivamente tanto del contenido en jabón (Yeong y col., 2004), como en polímero. Como puede observarse, es significativo cómo la importancia relativa del término del polímero es mayor para el polímero reciclado mientras que, en el caso del polímero virgen el comportamiento es el contrario, es decir, el término correspondiente al contenido en jabón tiene un peso relativo mayor. Esto resultados se puede explicar teniendo en cuenta que, como se ha comentado anteriormente, el polímero reciclado es una mezcla de polímeros con mejores propiedades viscosas que el polímero virgen, lo cual, provoca un mayor aumento en la consistencia de las grasas lubricantes.



a)



b)

Figura VII.14 Superficie de respuesta para el índice de consistencia de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 (a) y LDPE-3 (b).

VII.3.3 MICROESTRUCTURA DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS

Como se ha comentado en capítulos anteriores, la microestructura de las grasas lubricantes consiste en cristales de jabón que pueden adoptar varias formas (fibras, placas, esferas) que forman una red tridimensional donde está disperso el aceite. Generalmente, el problema principal en la determinación de la microestructura de las grasas lubricantes está relacionado con el hecho de no alterar la muestra durante su preparación. En este capítulo se han obtenido fotografías de grasas lubricantes mediante tres técnicas; microscopia de luz polarizada (PLM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM).

La Figura VII.15 muestra las microestructuras obtenidas mediante un microscopio de luz polarizada para grasas lubricantes con un 4, 9, 14% (p/p) de jabón sin aditivo. Como puede observarse, a medida que aumenta el contenido de jabón, aparecen más puntos blancos dispersos en la fase continua negra. Estos puntos corresponden a fibras y aglomerados de jabón, mientras que la fase continua negra corresponde al aceite lubricante. Las Figuras VII.16 y VII.17 muestran imágenes obtenidas mediante ESEM y SEM donde se observa cómo están distribuidos los polímeros en la microestructura de las grasas. Como se ha visto en capítulos anteriores, los polímeros quedan insertados en la microestructura de las grasas como rellenos. Además, puede observarse cómo la distribución y la interacción del polímero con la matriz de la grasa es mayor para el caso del polímero reciclado.

La Figura VII.18 muestra las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 5000 aumentos para grasas con un 9% (p/p) de jabón sin polímero y con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1. La grasa libre de polímero tiene una estructura basada en placas y no en fibras y también puede observarse cómo la adición de LDPEr-1, no sólo afecta al desarrollo

y tamaño de las fibras, sino que también afecta al tamaño de huecos existentes en el esqueleto estructural donde el aceite es atrapado (Couronné y col., 2003). En este sentido, la grasa lubricante aditivada con LDPEr-1, destaca por presentar una estructura esponjosa caracterizada por fibras largas. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que la adición del polímero, en la etapa de enfriamiento, es decir en la etapa de cristalización del jabón, provoca una modificación en la microestructura, actuando como un agente barrera en la formación de entrecruzamientos y dando lugar a una estructura caracterizada por fibras largas y huecos mayores.

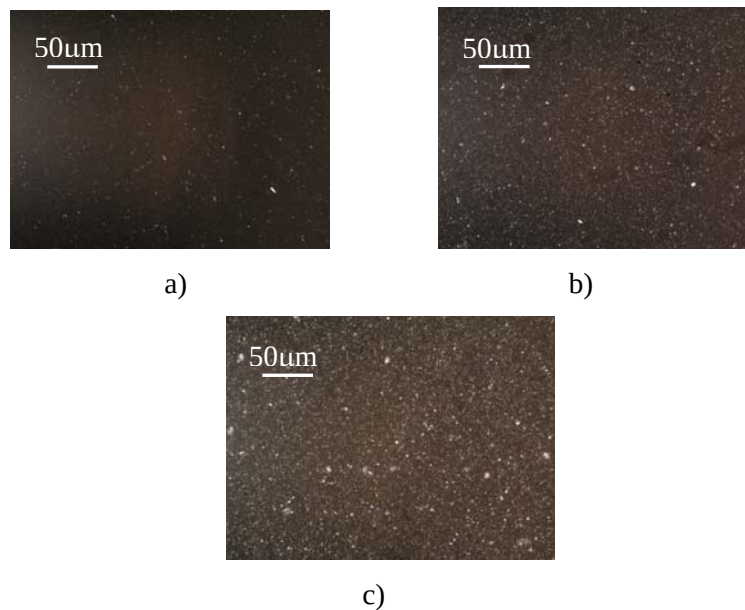


Figura VII.15 Imágenes ópticas, obtenidas mediante microscopía de luz polarizada para grasas lubricantes sin aditivo con distinto contenido de jabón : a) 4% (p/p) b) 9% (p/p) c) 14% (p/p).

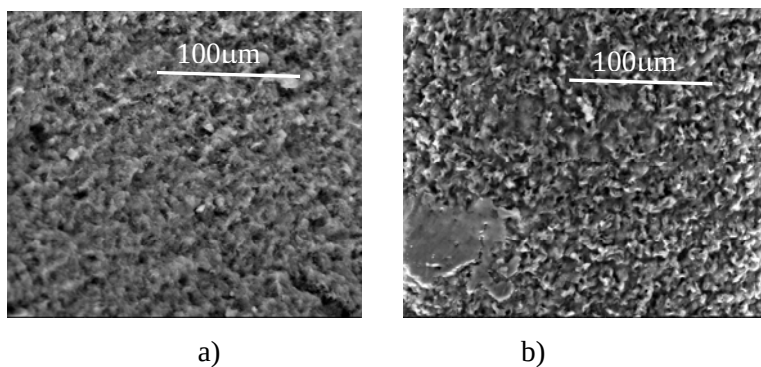


Figura VII.16 Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico ambiental a 1000 aumentos de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido de polímero: a) Sin polímero, b) 5% (p/p) de LDPE-3.

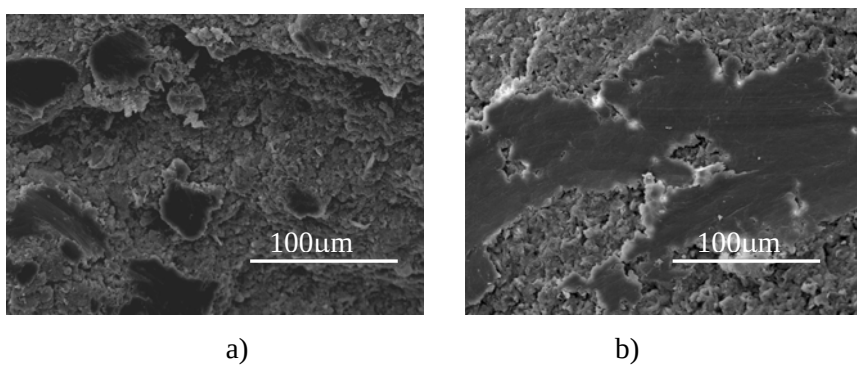


Figura VII.17 Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico a 500 aumentos de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido de polímero: a) 2,5% (p/p) de LDPEr-1, b) 5% (p/p) de LDPE-3.

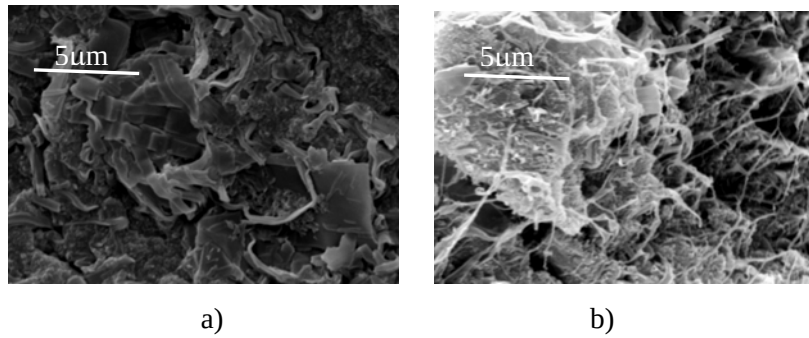


Figura VII.18 Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico a 7500 aumentos de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido de polímero: a) Sin polímero, b) Con 2,5% (p/p) de LDPEr-1.

VII.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Los resultados obtenidos a partir de ensayos de calorimetría diferencial de barrido pueden confirmar la microestructura de las distintas grasas lubricantes. Todas las grasas lubricantes modificadas muestran los mismos eventos térmicos que las grasas modificadas estudiadas en los capítulos anteriores, presentando dos transiciones térmicas principales.

El primer evento que ocurre a baja temperatura, que corresponde a la transición vítrea del aceite lubricante. El segundo evento que ocurre a alta temperatura, alrededor de 201 °C aproximadamente, está asociado con la fusión del 12-hidroxiestearato de litio y un tercer evento asociado a la fusión del polímero. El efecto del proceso de hinchamiento del polímero se observa por el descenso en el punto de fusión de éste, aproximadamente 20°C por debajo del punto de fusión correspondiente al polímero puro. Este desplazamiento, además, es independiente de la concentración de jabón y polímero (Tablas VII.9-10).

Grasas Lubricantes modificadas con LDPEr-1						
% Jabón	% Polímero	T _f ¹ (°C)	T _c ¹ (°C)	ΔH _f ¹ (J/g)	T _f ² (°C)	ΔH _f ² (J/g)
4	2,5	92,0/111,0	73,2/87,9	2,0	203,0	6,0
9	2,5	91,0/111,0	73,4/87,1	2,0	201,0	14,0
14	2,5	92,0/110,0	74,2/87,4	2,0	201,0	22,0
Grasas Lubricantes modificadas con LDPE-3						
4	2,5	94,2	76,6	3,4	202,1	5,3
9	2,5	94,2	78,7	3,1	201,9	12,8
14	2,5	94,2	78,1	3,2	200,6	21,1

¹ Polímeros

² Grasas

Tabla VII.9 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpia de fusión del polímero, temperatura de fusión y entalpia de fusión del jabón para las grasas modificadas con LDPEr-1 y LDPE-3 con distintos contenidos de jabón.

Grasas Lubricantes modificadas con LDPEr-1						
% Jabón	% Polímero	T _f ¹ (°C)	T _c ¹ (°C)	ΔH _f ¹ (J/g)	T _f ² (°C)	ΔH _f ² (J/g)
9	0	-	-	-	203,0	18,8
9	2,5	91,0/111,0	73,4/87,1	2,0	201,0	14,0
9	5	90,0/112,0	73,7/87,9	4,0	201,0	10,0
Grasas Lubricantes modificadas con LDPE-3						
9	0	-	-	-	203,0	18,8
9	2,5	94,2	78,7	3,10	201,9	12,8
9	5	95,2	79,9	5,87	202,4	10,9

¹ Polímeros

² Grasas

Tabla VII.10 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpia de fusión del polímero, temperatura de fusión y entalpia de fusión del jabón para las grasas modificadas con LDPEr-1 y LDPE-3 con distintos contenidos de LDPE.

VII.3.5 ESTABILIDAD MECÁNICA DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS

La estabilidad mecánica de las grasas es importante en el control del tiempo de aplicación y, por consiguiente, para conocer los periodos de relubricación. En algunas aplicaciones, las grasas están sujetas a severas condiciones de esfuerzos y carga. Desde un punto de vista tribológico, una grasa lubricante debe ser estable tanto física como químicamente. Las Figuras VII.19 y VII.20 muestran las curvas de los valores de penetración de las grasas no trabajadas, trabajadas, así como la diferencia de penetraciones obtenidas en el ensayo normalizado de laminado ASTM D-1831, en función del contenido de jabón y polímero. Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores, las grasas lubricantes pueden considerarse estables, desde un punto de vista mecánico, cuando la diferencia de penetraciones antes y después del ensayo del laminado son próximas a cero. Como se esperaba, un aumento del contenido de jabón y polímero, provoca una disminución de los valores de penetración, como consecuencia de un aumento de la consistencia de las grasas, como ya ha sido descrito por otros autores (Kimura y col., 2001). En este mismo sentido, los valores de penetración de las grasas lubricantes después de haber sido trabajadas también disminuyen sus valores con el contenido de jabón y polímero. Sin embargo, el incremento de penetraciones generalmente aumenta con el contenido de jabón y polímero. De estos resultados puede deducirse que, las grasas con un alto contenido de jabón y polímero poseen un mayor desarrollo estructural, como confirman los ensayos de viscoelasticidad lineal y, por el contrario son más sensibles al ensayo del laminado, siendo este incremento de penetraciones más importante para las grasas modificadas con el polímero reciclado. En este sentido, puede apuntarse que los valores de penetración de las grasas trabajadas no dependen de la naturaleza del polímero. Sin embargo, las

grasas modificadas con el polímero reciclado muestran valores de penetración superiores antes de ser trabajadas y, como consecuencia, las muestras presentan un incremento de penetraciones superior, siendo más importante a medida que aumenta la concentración de polímero.

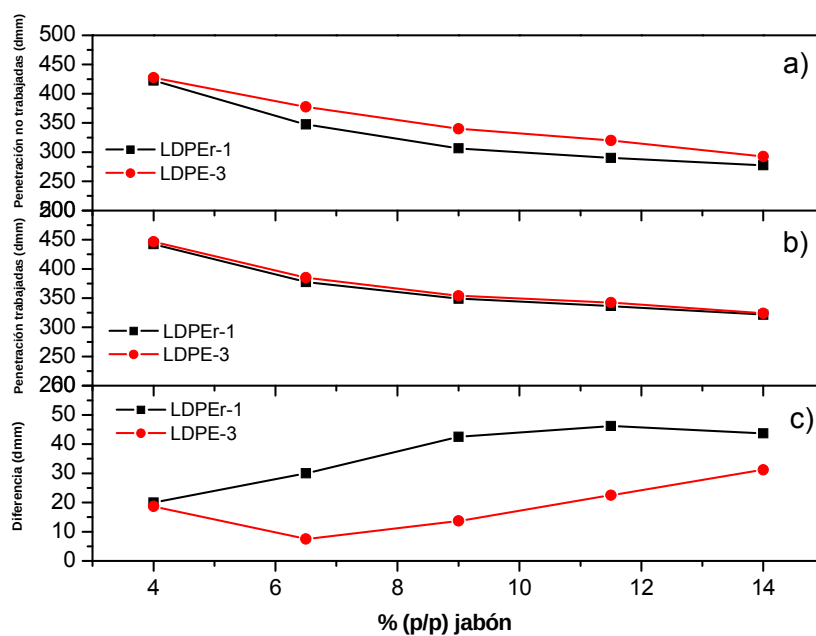


Figura VII.19 Valores de penetración de grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1y LDPE-3 en función del contenido en jabón, a) grasa no trabajadas, b) grasa trabajadas con ensayo de laminado, c) diferencia de penetraciones.

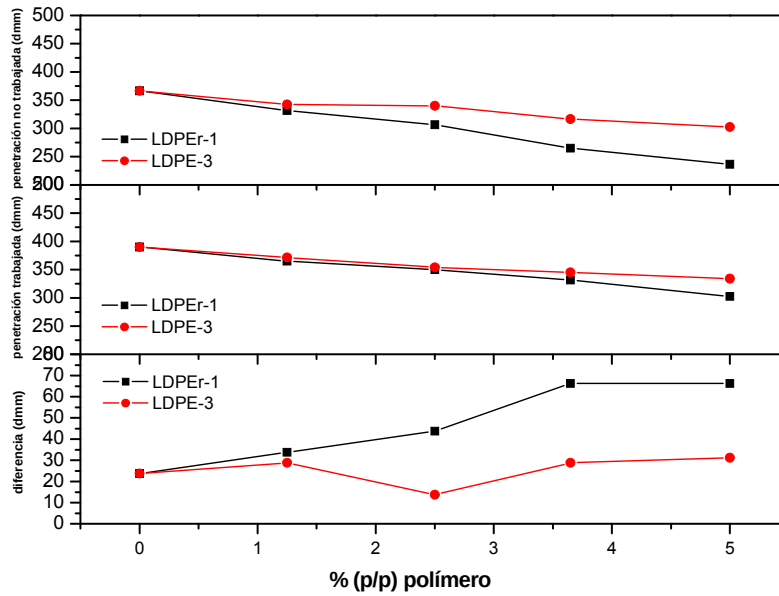


Figura VII.20 Valores de penetración de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón en función del contenido polímero, a) grasa no trabajadas, b) grasa trabajadas con ensayo de laminado, c) diferencia de penetraciones.

En las Tablas VII.11 y VII.12 se muestran los valores de penetración de las grasas trabajadas, es decir, tras el ensayo de laminado y las no trabajadas, así como el incremento de penetración y el grado NLGI en función de los valores normalizados de las variables de composición que caracterizan a cada grasa lubricante.

% Jabón	% Polímero	Penetración trabajada (dmm)	Penetración no trabajada (dmm)	Incremento de penetration (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
9	2,5	349	307	42	1
9	2,5	350	305	45	1
14	2,5	321	278	43	2
4	2,5	443	423	20	00
9	5	303	237	66	3
9	0	390	367	23	0
12,54	4,26	278	238	40	3
12,54	1,76	354	318	36	1
5,46	4,26	376	327	50	1
5,46	1,76	424	400	24	00

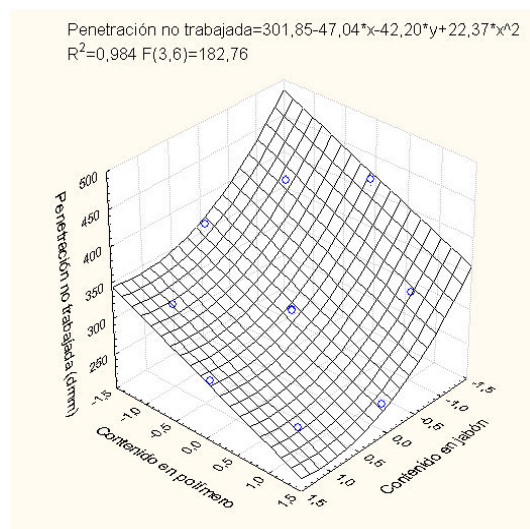
Tabla VII.11 Valores de penetración trabajadas, no trabajadas e incremento de penetración correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes de litio modificadas con LDPEr-1.

% Jabón	% Polímero	Penetración trabajada (dmm)	Penetración no trabajada (dmm)	Incremento de penetration (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
9	2,5	361	346	15	1
9	2,5	354	340	14	1
14	2,5	324	293	31	2
4	2,5	446	427	19	00
9	5	334	302	32	2
9	0	390	367	23	0
12,54	4,26	281	245	36	3
12,54	1,76	321	287	34	2
5,46	4,26	401	382	19	0
5,46	1,76	435	411	24	00

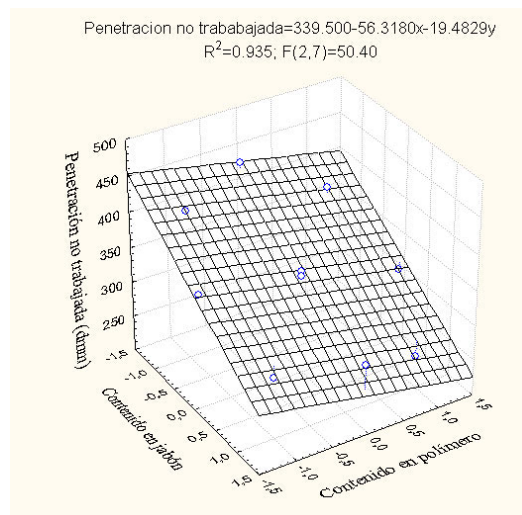
Tabla VII.12 Valores de penetración trabajadas, no trabajadas e incremento de penetración correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes de litio modificadas con LDPE-3.

Las Figuras VII.21 y VII.22 muestran la superficie de respuesta de segundo orden para los valores de penetración obtenidos con las grasas

lubricantes no trabajadas y trabajadas, respectivamente, así como los modelos estadísticos obtenidos por regresión múltiple de las variables independientes estudiadas. Como se aprecia en la Figura VII.21, los valores de penetración de las grasas no trabajadas dependen negativamente tanto del contenido en jabón como del contenido en polímero, teniendo el término del jabón más peso que el del polímero por cuanto la resistencia de la estructura sin perturbar está favorecida por la densidad de fibras, el grado de entrecruzamiento de éstas y por las interacciones existentes en el seno del esqueleto estructural. Los valores de penetración de las grasas lubricantes trabajadas, una vez que la estructura ha sido destruida o modificada, también dependen en mayor medida del contenido en jabón que del contenido en polímero (Figura VII.22). Este hecho se debe a que la consistencia del esqueleto estructural atribuida a las interacciones existentes entre aceite y jabón, es destruida tras someter a la grasa lubricante a la acción de un trabajo mecánico, resultando, por tanto, la penetración de las grasas trabajadas función principalmente de la densidad de fibras de jabón que lo compone.

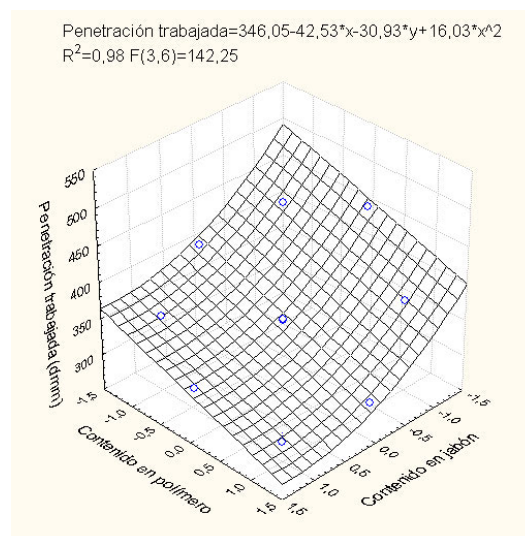


a)

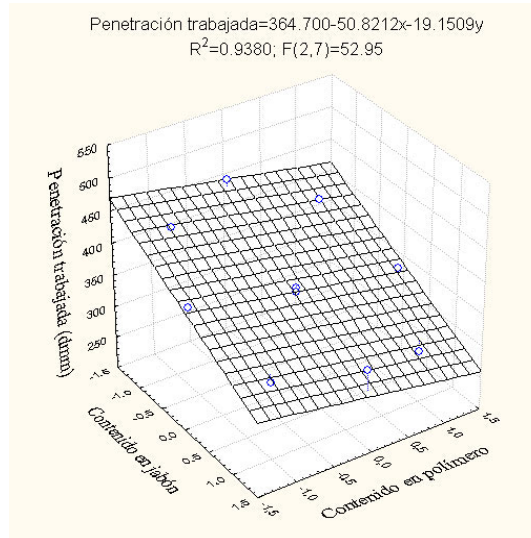


b)

Figura VII.21 Superficie de respuesta de la penetración no trabajada de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3.



a)



b)

Figura VII.22 Superficies de respuesta de la penetración trabajada de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3.

VII.3.6 EVOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UNA GRASA LUBRICANTE CON EL TIEMPO

Las grasas lubricantes de litio son materiales que presentan tixotropía, es decir, son materiales dependientes del tiempo. La tixotropía implica que la viscosidad disminuye gradualmente con el tiempo cuando la velocidad de cizalla aumenta. Este efecto del tiempo puede ser reversible y la viscosidad podría aumentar de nuevo cuando la velocidad de cizalla cesa. Mewis, (1979) y más recientemente Barnes, (1997) han publicado trabajos concernientes a este tema. El efecto del tiempo en materiales tixotrópicos está asociado con la ruptura y posterior formación de la microestructura de los materiales. La tixotropía en grasas lubricantes es importante para la industria desde varios puntos de vista y, estudiar este fenómeno podría

permitir mejorar la producción y la calidad de estos productos. De esta manera, si las grasas aumentan la consistencia con el tiempo se podrían originar mayores problemas de flujo de los que por sí presentan estos materiales. Por otra parte, una disminución de la viscosidad podría mejorar la lubricación pero sería necesario un posterior aumento de la misma para evitar la entrada de contaminantes y mejorar el sellado, además de, evitar la pérdida de lubricante.

Con objeto de estudiar la estructura de una grasa con el tiempo y bajo la acción de cizalla, se han realizado ensayos transitorios a diferentes velocidades de deformación (Kunh, 1999). La forma de las curvas σ vs. t está relacionada con los cambios sufridos por la estructura del material como consecuencia de la cizalla y del tiempo (Papenhuijzen, 1970). Así pues, la aplicación de una velocidad de cizalla constante en el tiempo conduce, en primer lugar, a una deformación elástica de la estructura de la grasa hasta un valor máximo de esfuerzo, denominado sobreesfuerzo. Superado este esfuerzo de cizalla, el grado de destrucción de la estructura aumenta, provocando un descenso progresivo del esfuerzo hasta alcanzar un valor constante, relacionado con el grado de destrucción máxima en unas condiciones de velocidad de cizalla. En grasas lubricantes, este esfuerzo estacionario es difícil de alcanzar a altas velocidades de cizalla debido a los fenómenos de fractura y expulsión de muestra (Balan y Franco, 2001). La Figura VII.23 muestra las curvas de flujo transitorio para dos grasas modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón seleccionadas en un intervalo de velocidades de deformación de $0,01$ a 10 s^{-1} . Como puede observarse, las curvas de las dos gráficas presentan un comportamiento similar, característico de sistemas muy estructurados como el descrito anteriormente. El tiempo para alcanzar el esfuerzo en estado estacionario es función de la velocidad de deformación y fenómenos de fractura y expulsión de la muestra pueden producirse.

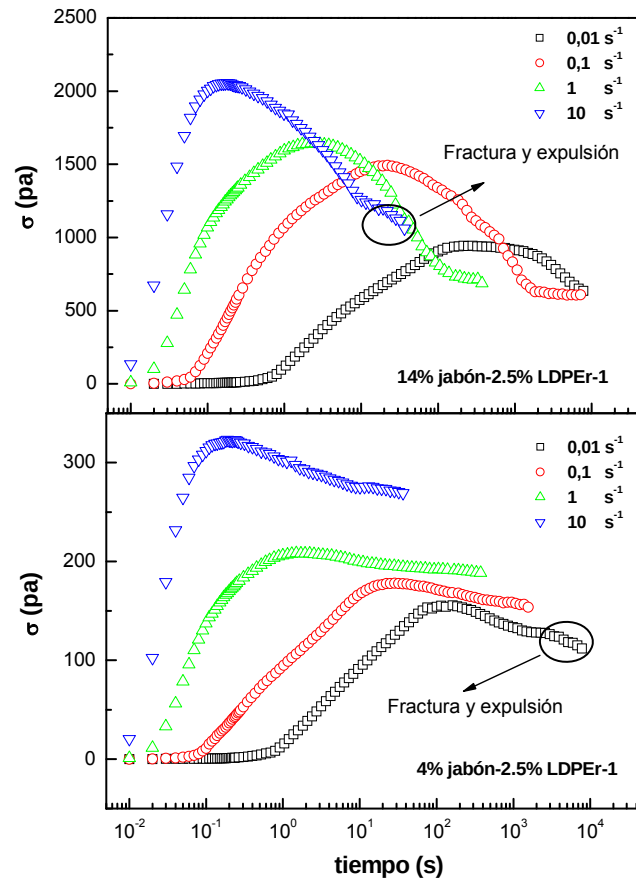


Figura VII.23 Curvas de flujo transitorio para las grasas con un 2,5 (p/p) de LDPEr-1, y una concentración de jabón: a) 14%(p/p); b) 4%(p/p)

En las Figuras VII.24-VII.27 se representan los parámetros más importantes de las curvas de flujo transitorio (sobreesfuerzo y esfuerzo en estado estacionario) para grasas con distinto contenido de jabón y polímero a diferentes velocidades de deformación. Como puede observarse la evolución del sobreesfuerzo para las grasas lubricantes modificadas con los dos polímeros en función del contenido de jabón sigue una tendencia prácticamente lineal, presentando las grasas modificadas con el polímero reciclado valores ligeramente mayores (Figura VII.24). En el caso de las grasas con distinto contenido en polímero (Figura VII.25) las grasas

modificadas con LDPEr-1 presentan valores muy superiores que las modificadas con LDPE-3 a medida que aumenta el contenido de polímero. En este sentido, estos resultados coinciden con los obtenidos en viscoelasticidad lineal, como puede demostrarse de las curvas obtenidas para el módulo “plateau” (Figuras VII.4 y VII.7).

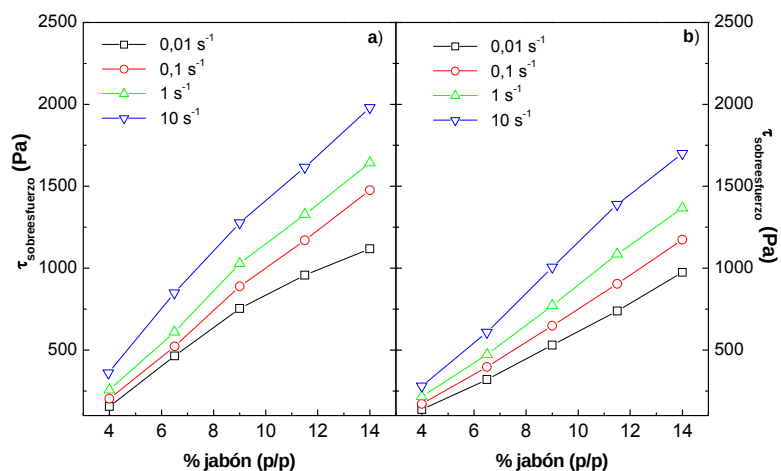


Figura VII.24 Evolución del sobreesfuerzo con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3.

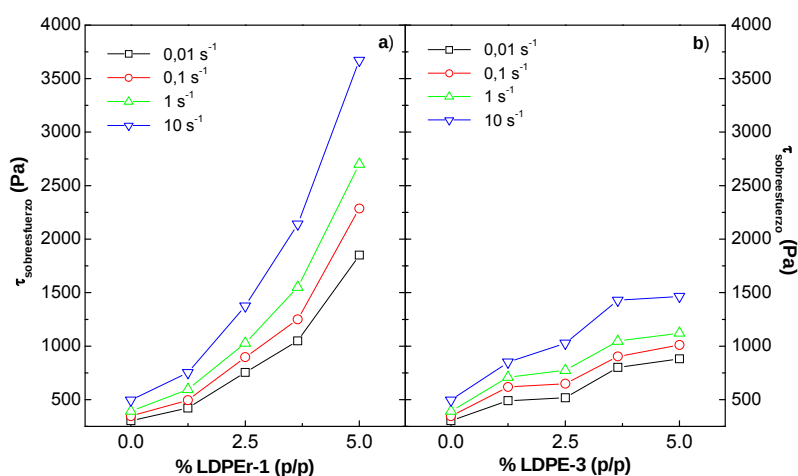


Figura VII.25 Evolución del sobreesfuerzo con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón.

En las Figuras VII.26 y VII.27 se representa la evolución del esfuerzo en estado estacionario para las grasas lubricantes en función del contenido de jabón y polímero. Como puede observarse a medida que aumentan ambas variables aumentan los valores del esfuerzo en estado estacionario siendo este aumento mayor para las grasas modificadas con LDPEr-1. Como puede observarse la tendencia de estas curvas a la velocidad de 1 s^{-1} coinciden con las obtenidas para el parámetro del índice de flujo del modelo de Sisko (Figuras VII.11 y VII.13).

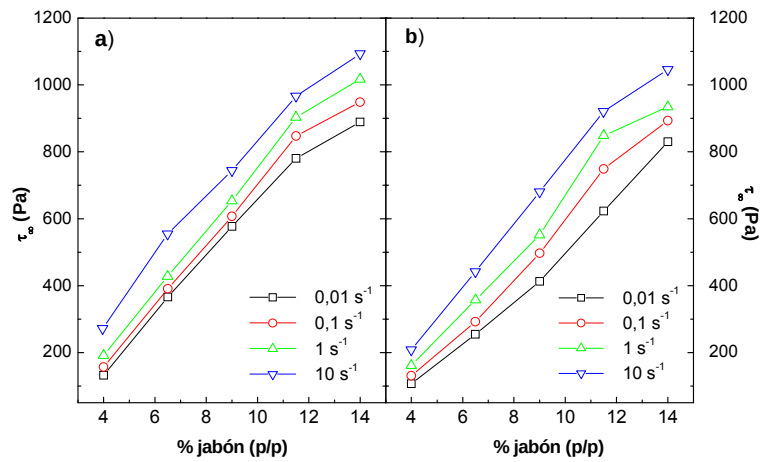


Figura VII.26 Evolución del esfuerzo en estado estacionario con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3.

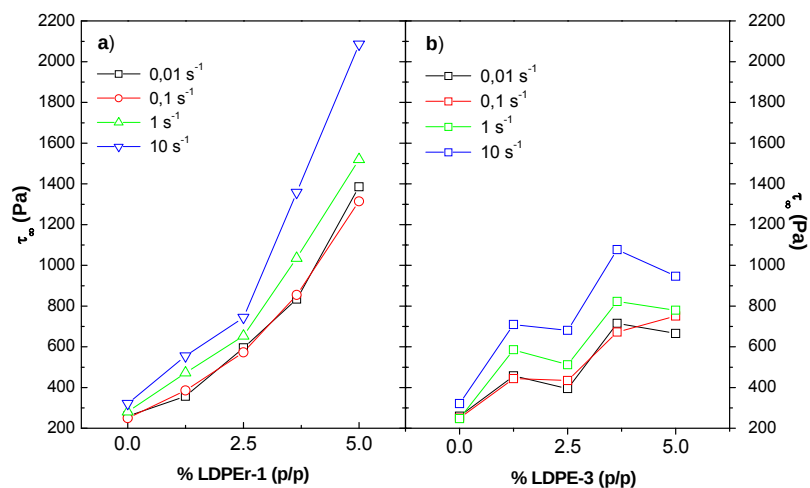


Figura VII.27 Evolución del esfuerzo en estado estacionario con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón.

VII.4 CONCLUSIONES

1. El contenido de jabón y el contenido de polímero tanto virgen como reciclado afectan significativamente en las propiedades reológicas. Las funciones viscoelásticas lineales y la viscosidad aparente aumentan con el contenido de jabón y polímero, siendo este aumento mayor para el LDPE reciclado que para el LDPE virgen. Estas diferencias se atribuyen a que el LDPE reciclado es una mezcla de LDPE y LLDPE.
2. La elasticidad relativa de las grasas lubricantes no está afectada por la concentración de jabón en el intervalo de concentraciones estudiado, en cambio, aumenta significativamente al disminuir el contenido de polímero en la grasa lubricante.
3. La microestructura de las grasas lubricantes de litio está altamente influenciada tanto por la concentración de jabón como por la concentración de polímero. El aumento del contenido en jabón

genera un esqueleto estructural más denso e interconectado. La adición del polímero provoca una distorsión en el esqueleto estructural con mayores espacios huecos donde puede ubicarse el aceite lubricante.

4. El polímero y el aceite lubricante empleados en estas mezclas constituyen fases incompatibles desde el punto de vista termodinámico, ya que la temperatura de transición vítrea del aceite no depende del contenido de polímero. Sin embargo, el aceite interacciona con el polímero bajando el punto de fusión del mismo y promoviendo la aparición de diferentes fases cristalinas en el polímero reciclado, aunque el grado de cristalinidad no depende del contenido en aceite.
5. La estabilidad mecánica de las grasas aditivadas con LDPE reciclado es inferior a las aditivadas con LDPE virgen, debido fundamentalmente a las diferencias encontradas en la penetración de las muestras no trabajadas.

VII.5 BIBLIOGRAFÍA

Abraham, D.; George, K.E. y Francis, D.J. (1998) Effect of chemical modification on the flow behaviour of LDPE and its blends with linear LDPE, *Polymer*, 39, 117-121.

Adhvaryu, A.; Sung, C. y Erhan, S.Z. (2005) Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures, *Ind. Crops. Prod.*, 21, 285-291.

Balan, C. y Franco, J.M. (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.

Barnes, H.A. (1997) Review Thixotropy a review, *J. Non-Newtonian, Fluid, Mech.*, 70, 1-33.

Bertin, S. y Robin, J.J. (2002) Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends, *Eur. Polym. J.*, 38, 2254-2255.

Buchert, M.; Jenseit, W. y Wollny, V. (1993) Plastics industry at the crossroads, *Kunststoffe.*, 83, 451-455.

Couronné, I.; Mazuyer, D.; Vergne, P.; Truong-Dinh, N. y Girodin, D. (2003) Effects of grease composition and structure on film thickness in rolling contact, *Tribol. Trans.*, 46, 31-36.

Delgado, M.A.; Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2005) Relation among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83, 1085-1092.

Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. y Gallegos, C. (2006) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.

Fuentes Audén, C.; Sandoval, J.A.; Jerez, A., Navarro, F.J.; Martinez Boza, F., Partal, P. y Gallegos, C. (2008) Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen, *Polym. Test.*, 27 1005–1012.

Garcia Morales, Partal, P.; Navarro, F.J.; Martinez Boza, F.; Malcolm R. y Gallegos, C. (2004) The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen, *Rheol. Acta*, 43, 482-490.

Kimura, H.; Imai, Y. y Yamamoto, Y., (2001) Study on fiber length control for esterbased lithium soap grease, *Tribol. Trans.*, 44, 405-410.

Kunh, E. (1999) Experimental grease investigations from an energy point of view, *Ind. Lubr. Tribol.*, 51, 246-251.

Lacoste, J. y Carlsson, D.J. (1992) Gamma-initiated, photo-initiated, and thermally-initiated oxidation of linear low-density polyethylene - a quantitative comparison of oxidation-products, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 493-500.

Mewis, J. (1979) Thixotropy A general review, *J. Non-Newtonian. Fluid. Mech.*, 6, 1-20.

Montgomery D.C. (1996) *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons (ed), NuevaYork.

NLGI (1994), *Lubricating greases guide*, National Lubricating Grease Institute (ed), Kansas.

Papenhuijzen, J.M.P. (1972) The role of particle interactions in the rheology of dispersed systems, *Rheol. Acta.*, 11, 73-88.

Pinto, F.; Costa, P.; Gulyurtlu, I. y Cabrita, I. (1999) Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 51, 39-55.

Yeong, S.K.; Luckham, P.F. y Tadros, Th.F. (2004) Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations, *J. Coll. Int. Sci.*, 274, 285-293.

**VIII. COMPORTAMIENTO TERMOREOLÓGICO
DE GRASAS LUBRICANTES MODIFICADAS
CON POLÍMEROS RECICLADOS**

VIII.1 INTRODUCCIÓN

La utilización de maquinarias y equipos en condiciones cada vez más severas, no puede entenderse sin la utilización de lubricantes que ejerzan una lubricación efectiva y que sean capaces de operar en un amplio intervalo de temperaturas. En este sentido, las grasas multiusos de litio proporcionan buenas propiedades de lubricación en un amplio intervalo de temperaturas (Lend'el y col., 1980) pudiéndose utilizar distintas formulaciones y aditivos para optimizar su comportamiento térmico, en función de su posterior utilización. La predicción del papel que ejercen las grasas lubricantes en la lubricación, a través del conocimiento de sus propiedades reológicas dentro de un amplio intervalo de temperaturas y esfuerzos, es importante ya que estas propiedades constituyen el factor principal que determina la fortaleza del esqueleto estructural de una grasa. La acción lubricante de las grasas recae básicamente en el aceite lubricante, y la salida de éste para que se produzca la lubricación depende en gran medida de la temperatura. Las elevadas temperaturas y esfuerzos mecánicos a las que se ven sometidas las grasas lubricantes provocan cambios físicos y químicos en las mismas (envejecimientos y oxidaciones), los cuales suelen originar fallos en la lubricación y rotura de los elementos mecánicos. Las grasas, por su naturaleza química, tienen una baja capacidad para disipar el calor producido en el proceso de fricción y, como consecuencia, se obtienen elevadas temperaturas que provocan una aceleración de los procesos de oxidación. En esta situación se producen cambios estructurales debido a la degradación mecánica y térmica del agente espesante, separación del aceite y cambios en la viscosidad provocados por los compuestos formados en los procesos de oxidación (Couronné y Verge, 2000, Hurley y Cann, 2000). De ahí que, el estudio termoreológico de estos materiales tenga una gran aplicación práctica a la

hora de entender su comportamiento con la temperatura y el funcionamiento de los mismos bajo condiciones severas de operación. El objetivo de este capítulo es investigar la influencia de la temperatura en el comportamiento reológico de grasas lubricantes de litio modificadas con polímeros reciclados (HDPE, LDPE, PP), además de estudiar el efecto que ejerce esta variable en grasas lubricantes con distintos contenidos en jabón y polímero.

VIII.2 EXPERIMENTAL

VIII.2.1 SISTEMAS ESTUDIADOS

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio termoreológico de las grasas lubricantes de litio modificadas con los polímeros reciclados del capítulo V (HDPEr-1, HDPEr-2, LDPEr-1, LDPEr-2, PPr-1, PPr-2). Para estudiar el efecto que provoca la temperatura en la composición de las grasas lubricantes se estudiaron cinco de las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 formuladas en el capítulo VII: tres grasas lubricantes donde se varia la concentración de jabón manteniendo constante la de polímero y tres grasas lubricantes donde se varia la concentración de polímero manteniendo constante la de jabón.

VIII.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VIII.3.1 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL

VIII.3.1.1 Influencia del tipo de polímero

Las Figuras VIII.1-VIII.3 muestran la evolución de los módulos de almacenamiento, pérdidas y la tangente de pérdidas con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, para grasas lubricantes modificadas con los polímeros reciclados HDPE, LDPE, PP en función de la temperatura.

Como puede observarse, los valores de G' son siempre mayores que los de G'' , en todo el intervalo de frecuencias y temperaturas estudiadas, es decir, presentan el comportamiento típico de sistemas estructurados tipo gel como ya se ha puesto de manifiesto.

En el caso de las grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados y PPr-1 los valores de ambos módulos viscoelásticos disminuyen prácticamente en la misma medida con el aumento de temperatura, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25-100°C. Las grasas modificadas con los polímeros LDPE muestran este comportamiento hasta alrededor de 75°C, mientras que la grasa modificada con PPr-2 no lo muestra hasta una temperatura de 125°C. Por otra parte, en la Figura VIII.1b-d, se ha representado la tangente de pérdidas frente a la frecuencia, para las grasas lubricantes modificadas con HDPE a las distintas temperaturas estudiadas. Como puede apreciarse, en general, los valores de la tangente de pérdidas son similares en el intervalo de temperaturas de 25-100°C, mientras que aumentan en el intervalo de temperaturas 125-175°C. La grasa modificada con PPr-1 presenta un comportamiento, en general similar a estas debido al alto contenido de HDPE presente en este polímero (Figura VIII.3b). Como consecuencia la elasticidad relativa disminuye a partir de esta temperatura. La grasa modificada con LDPEr-1 presenta valores de la tangente de pérdidas más bajos y similares a 25°C y 50°C, mientras que en la grasa modificada con LDPEr-2 esta temperatura se extiende hasta 75°C, permaneciendo de nuevo constante para las temperaturas superiores (150-175°C) (Figuras VIII.2b-d). Por último, en la grasa modificada con PPr-2 la tangente de pérdidas a 25°C presenta valores más bajos, siendo similares para el resto de temperaturas, excepto para (150°C y 175°C) a altas frecuencias donde se produce un aumento de estos valores (Figura VIII.3d). Por consiguiente, estos resultados confirman que las grasas lubricantes no son materiales termoreológicamente simples y, por

tanto, no es posible aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura.

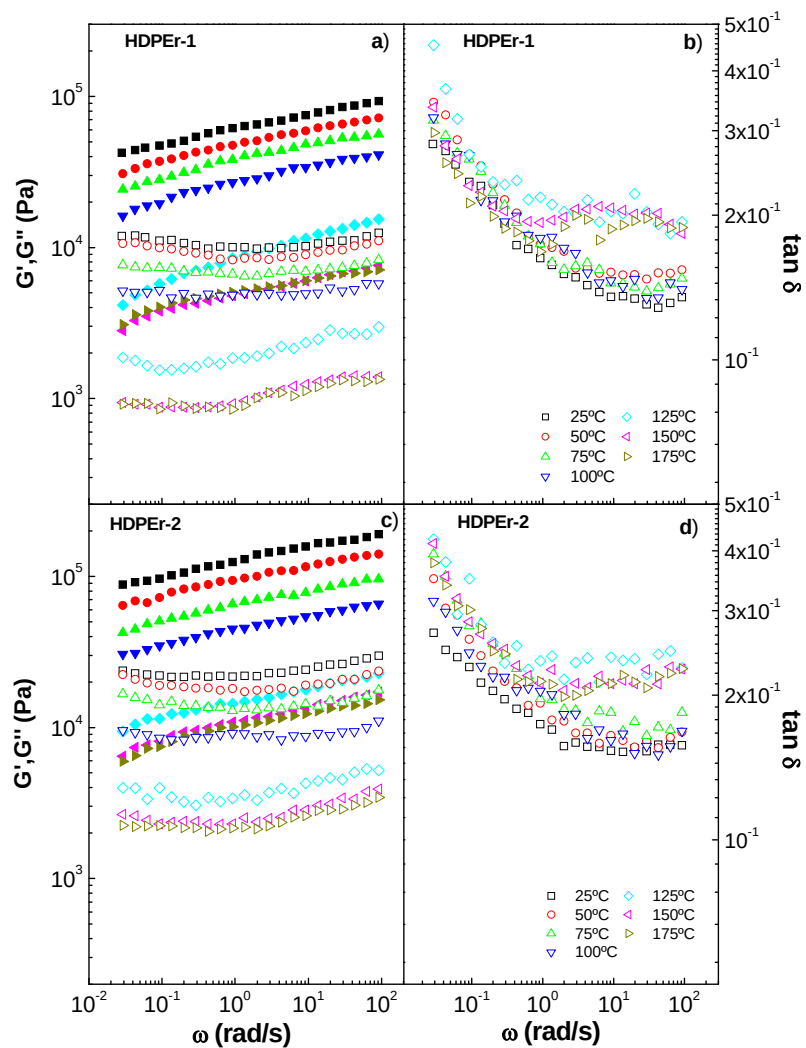


Figura VIII.1 Evolución de los módulos de almacenamiento (símbolos llenos) y pérdidas (símbolos vacíos), (a, c) y de la tangente de pérdidas (b, d) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados.

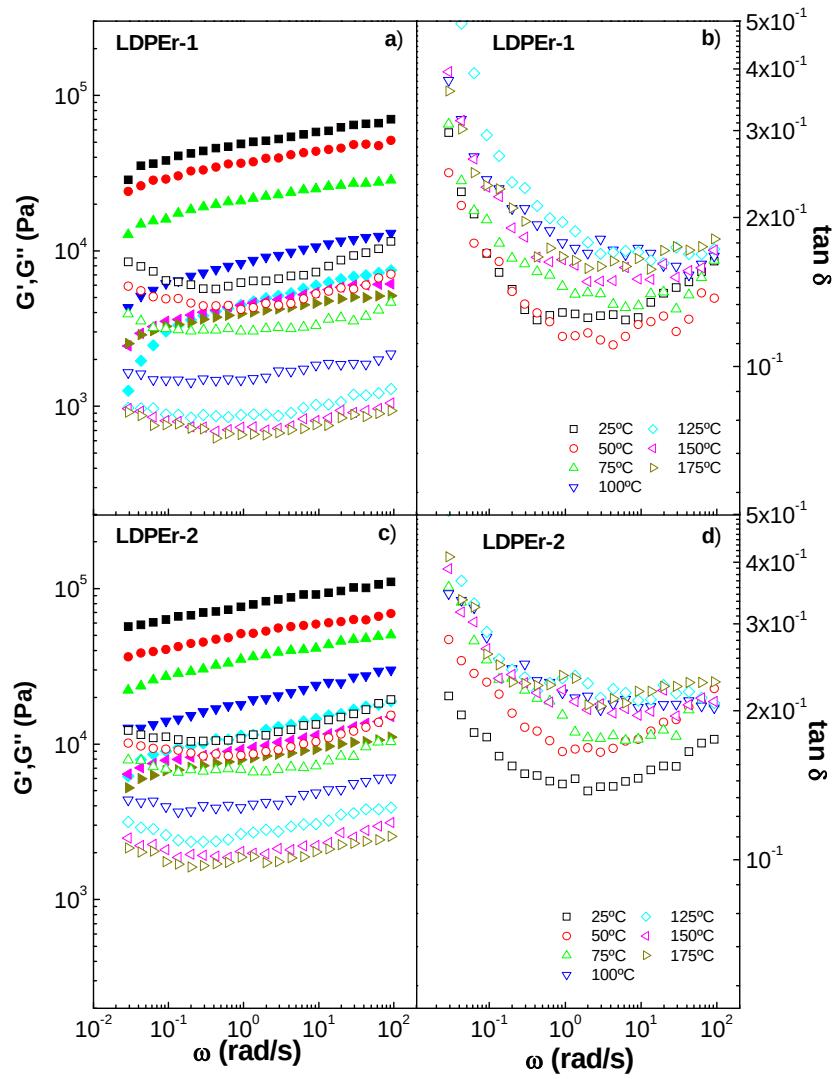


Figura VIII.2 Evolución de los módulos de almacenamiento (símbolos llenos) y pérdidas (símbolos vacíos), (a, c) y de la tangente de pérdidas (b, d) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclados.

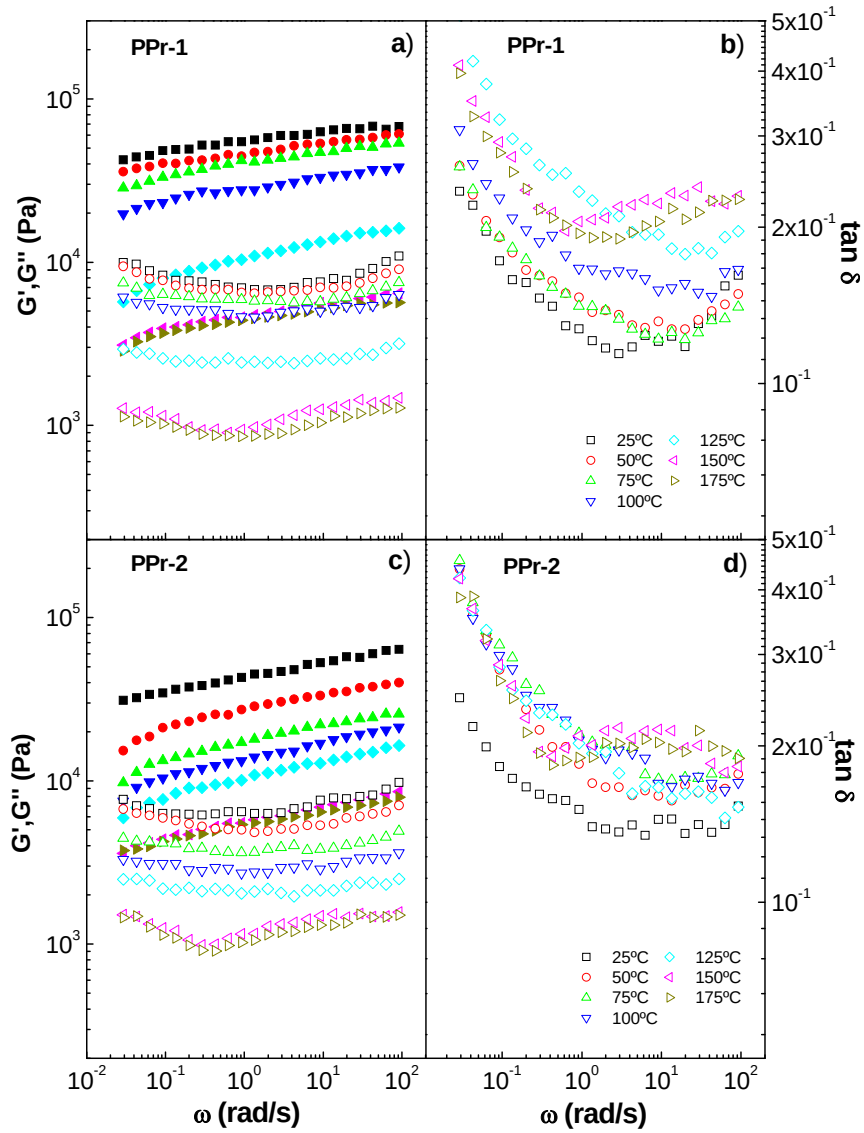


Figura VIII.3 Evolución de los módulos de almacenamiento (símbolos llenos) y pérdidas (símbolos vacíos), (a, c) y de la tangente de pérdidas (b, d) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes modificadas con PP reciclados.

Como se ha comentado en capítulos anteriores, el módulo “plateau”, G_N° , puede ser considerado como una medida de las interacciones entre agregados de partículas de jabón y, por consiguiente, una medida de la fortaleza de la microestructura de la grasa lubricante. Se ha utilizado G_N° para cuantificar la influencia de la temperatura en la respuesta viscoelástica lineal de estas grasas lubricantes. La Figura VIII.4 muestra la evolución del módulo “plateau” con la temperatura para las grasas lubricantes modificadas con los polímeros reciclados. Como puede apreciarse, las grasas modificadas con HDPE y PP presentan un comportamiento similar, donde se ha encontrado una relación lineal con un cambio en la pendiente del logaritmo del módulo “plateau” frente a la temperatura, en el intervalo de 87-97°C para el caso del HDPE y el PPr-1 y de 123°C para el polímero PPr-2. Sin embargo, las grasas modificadas con LDPE presentan un comportamiento diferente y se puede observar una relación lineal con una disminución constante de este parámetro en todo el intervalo de temperaturas. En la Tabla VIII.1 se presentan las pendientes de la variación del módulo “plateau” con la temperatura para las grasas estudiadas. Así, las grasas modificadas con HDPE y PP en el intervalo de bajas temperaturas tienen pendientes similares mientras que en el rango de altas temperaturas las grasas modificadas con HDPEr-2 y PPr-2 presentan pendientes menores. También puede observarse cómo la grasa modificada con LDPEr-2 tiene una pendiente menor que la modificada con LDPEr-1. En este sentido, la susceptibilidad térmica de estas grasas lubricantes está relacionada con la susceptibilidad térmica de los polímeros que actúan como modificadores. Estos resultados pueden explicarse utilizando la energía de activación de los distintos polímeros como parámetro para evaluar la susceptibilidad frente a la temperatura de las grasas modificadas.

Varios autores han calculado las energías de activación para los distintos tipos de polietilenos (Stadler y Col, 2008; Wood-Adams y Costeux, 2001) aumentando este parámetro a medida que aumenta el grado de ramificación y disminuye el peso molecular de la cadena principal. Este hecho puede corroborarse observando la Figura VIII.4 donde la susceptibilidad térmica de las grasas sigue el orden (LDPEr-1, LDPEr-2, HDPE reciclados).

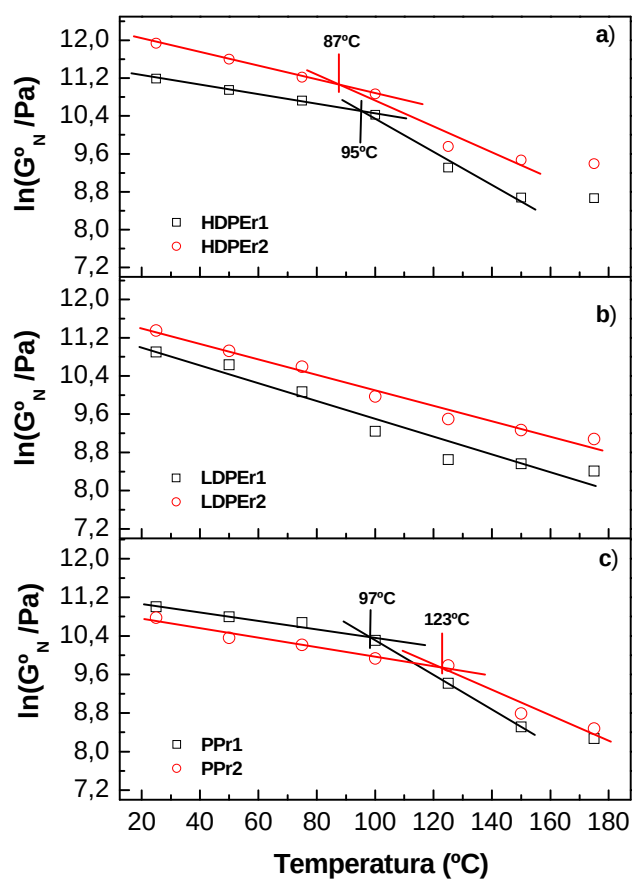


Figura VIII.4 Evolución del módulo “plateau” con la temperatura para grasas modificadas con polímeros reciclados.

Polímero	Pendiente 1 (lnPa)/°C	Pendiente 2 (lnPa)/°C
HDPEr-1	$-1,00 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,997$)	$-8,04 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,988$)
HDPEr-2	$-1,46 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,999$)	$-2,79 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,946$)
LDPEr-1	$-1,86 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,971$)	-
LDPEr-2	$-1,60 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,988$)	-
PPr-1	$-8,85 \cdot 10^{-3}$ ($R^2=0,976$)	$-3,58 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,999$)
PPr-2	$-9,63 \cdot 10^{-3}$ ($R^2=0,981$)	$-2,62 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,956$)

Tabla VIII.1 Pendientes de evolución del módulo “plateau” con la temperatura para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.

Estos cambios observados en el comportamiento viscoelástico de las grasas lubricantes con la temperatura pueden aportar información similar a la de ciertos ensayos tecnológicos, definidos por la ASTM (ASTM D-566 y D-2265), y realizados rutinariamente por los productores de grasas lubricantes. Dichos cambios pueden determinarse fácilmente observando la evolución de los módulos viscoelásticos, en la región de viscoelasticidad lineal, a través de un ensayo dinámico de barrido de temperatura a deformación y frecuencia constante. En las Figuras VIII.5-VIII.6 se muestra la evolución de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con la temperatura para las grasas lubricantes estudiadas. Una vez más, como se ha puesto de manifiesto anteriormente el hecho más destacable es el marcado descenso de los módulos viscoelásticos, en varias regiones del intervalo de temperaturas que dependen del tipo de polímero. Como puede observarse en la Figura VIII.5 las grasas modificadas con HDPE sufren un cambio en los módulos viscoelásticos en el intervalo de temperaturas de 100-110°C. Las grasas modificadas con PP presentan un comportamiento más complejo, pues presentan dos saltos, uno en la región

de temperaturas de 100-110°C y otro en la región de 130-140°C. Por último, las grasas modificadas con LDPE (Figura VIII.6) presentan una caída continua con la temperatura aunque en la región de 80-90°C presentan una disminución más acusada de estos módulos. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que, como puede observarse de los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (Tabla V.9), los cambios de los módulos viscoelásticos se producen en el intervalo de fusión de estos polímeros y son debidos a la fusión de los cristales de los polímeros reciclados, que provocan una disminución del grado de entrecruzamientos y una bajada de los módulos viscoelásticos. Atendiendo a los resultados obtenidos, los polímeros HDPE y PP son los que presentan mejores resultados frente a la temperatura, presentando un comportamiento cualitativamente similar a las grasas tradicionales de litio (Delgado y Col, 2006), siendo la grasa modificada con PPr-2 la que presenta un comportamiento mejor con la temperatura y hacen de este polímero (polipropileno) un material especialmente útil para la formulación de grasas lubricantes, puesto que presenta una temperatura crítica en la zona de 130-140°C, asociada con la máxima temperatura de trabajo de las grasas y similar a las grasas multiusos tradicionales de litio.

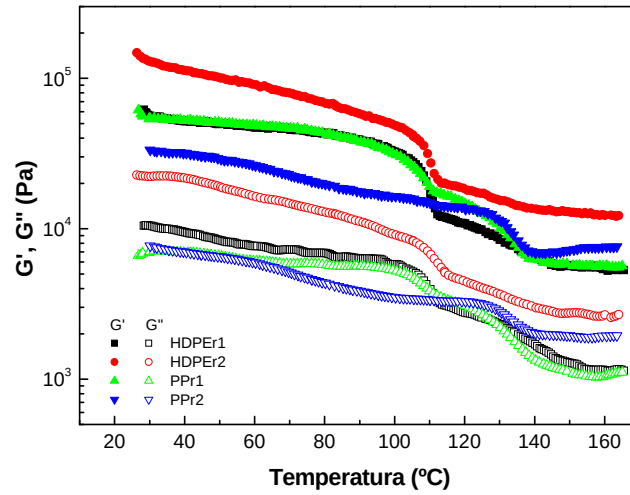


Figura VIII.5 Evolución de G' , G'' dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal con la temperatura a 6,28 rad/s y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para grasas lubricantes modificadas con HDPE y PP reciclados.

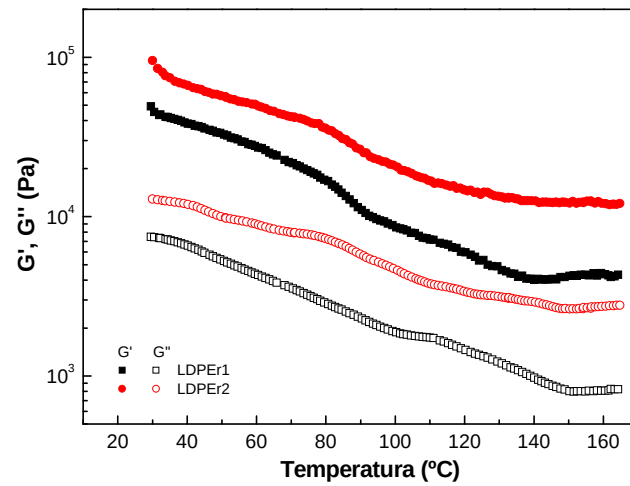


Figura VIII.6 Evolución de G' , G'' dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal con la temperatura a 6,28 rad/s y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclado.

VIII.3.1.2 Influencia del contenido en jabón y polímero

Las Figuras VIII.7 y VIII.8 muestran la evolución del módulo de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia, para las grasas lubricantes procesadas con el polímero LDPEr-1, en función del contenido en jabón y en polímero, respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 25°C a 175°C. La respuesta viscoelástica lineal es idéntica para todas las grasas estudiadas, mostrando valores del módulo elástico (G') mayores que los del módulo viscoso (G'') en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Así, la modificación en la formulación de este tipo de grasas no muestra un comportamiento cualitativo diferente y se observa una región “plateau” bien definida, en todo el rango de frecuencias estudiado para todas las grasas lubricantes, excepto para la grasa con menor contenido de jabón a altas temperaturas. Como puede observarse en la Figura VIII.7 los módulos viscoelásticos para las grasas con distinto contenido de jabón disminuyen prácticamente en la misma medida con el aumento de temperatura, en todo el intervalo de temperaturas aunque en la zona de 75°C se produce un descenso ligeramente mayor de los módulos. Este hecho ocurre drásticamente en la grasa con un contenido del jabón del 4%. Para las grasas con distinto contenido de polímero, el aumento de temperatura provoca una disminución de los módulos prácticamente similar en todo el intervalo de temperaturas, que se hace menos significativo a medida que disminuye el contenido de polímero (Figura VIII.8). De nuevo, todas estas formulaciones de grasas lubricantes pertenecen a materiales que no son termorreológicamente simples pudiendo esta complejidad termorreológica verse agravada debido al desarrollo de estructuras multifásicas del polímero, que dependen de la temperatura y del contenido en polímero.

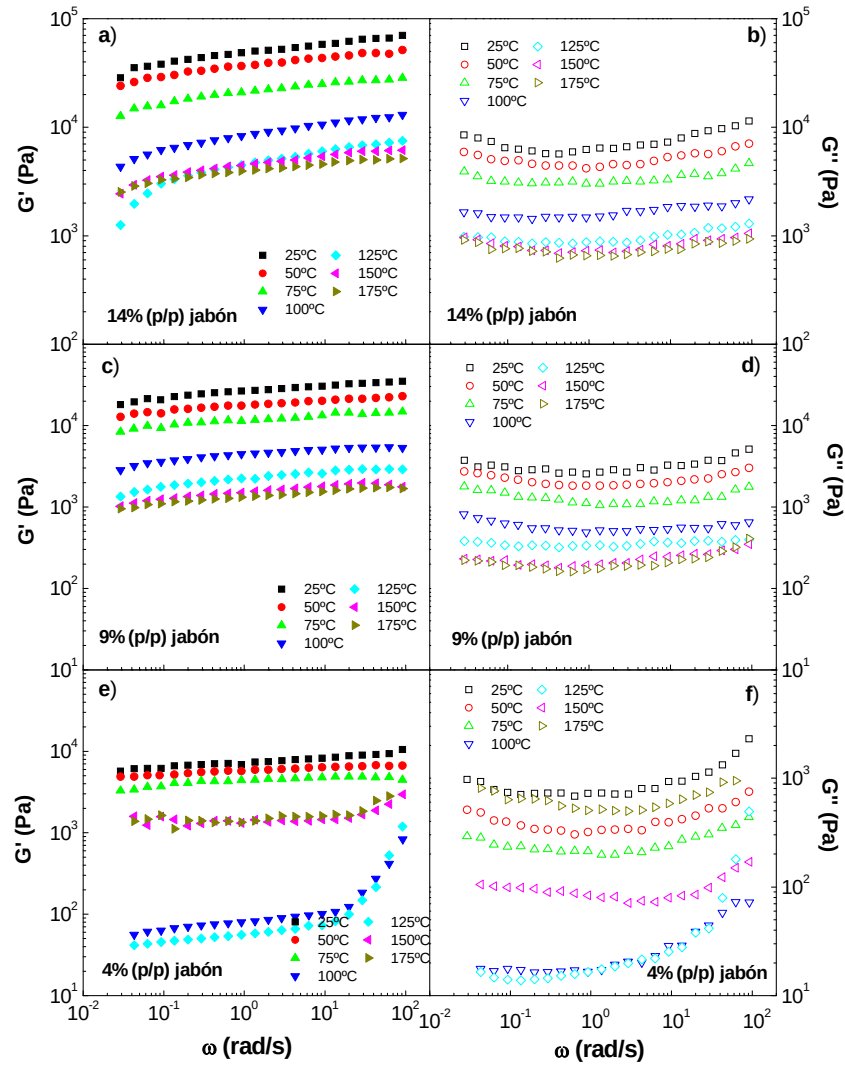


Figura VIII.7 Evolución de los módulos de almacenamiento (a, c, e) y pérdidas (b, d, f) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes con distintos contenidos de jabón y LDPEr-1 (2,5% (p/p)).

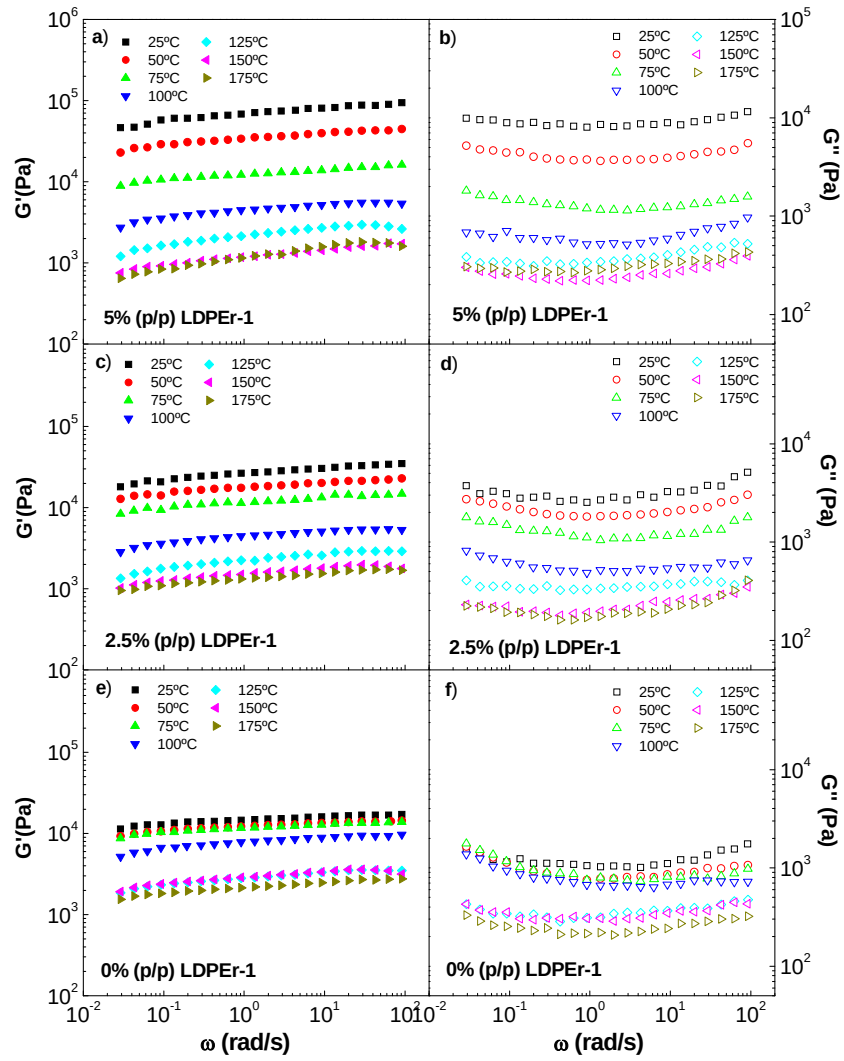


Figura VIII.8 Evolución de los módulos de almacenamiento (a, c, e) y pérdidas (b, d, f) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón del 9% (p/p).

De nuevo, la evolución de estas funciones con la temperatura puede analizarse más fácilmente representando el modulo “plateau” como parámetro característico de esta región del espectro mecánico. Como puede observarse en la Figura VIII.9, la evolución de este parámetro para el caso de grasas con distinto contenido de jabón y de polímero tiene tendencias similares y puede ajustarse bastante bien a una línea recta, aunque para las grasas con distinto contenido de jabón en el intervalo de temperaturas de 75-100°C, que corresponde a la zona de fusión del polímero, hay un descenso ligeramente mayor de este parámetro. Los valores de las pendientes de estas rectas se muestran en la Tabla VIII.7 y se observa que a medida que aumenta el contenido de jabón y disminuye el contenido de polímero, la pendiente es más pequeña disminuyendo así la susceptibilidad térmica de estas grasas. La grasa sin polímero tiene un comportamiento diferente a las demás grasas lubricantes pues presenta dos regiones que pueden ajustarse a una línea recta con una temperatura crítica alrededor de 80°C. De la misma manera, las pendientes de ajuste del $\ln(G_N)$ vs temperatura muestran que la susceptibilidad térmica de esta grasa es mucho mayor a temperaturas superiores a esta temperatura crítica (Figura VIII.9b).

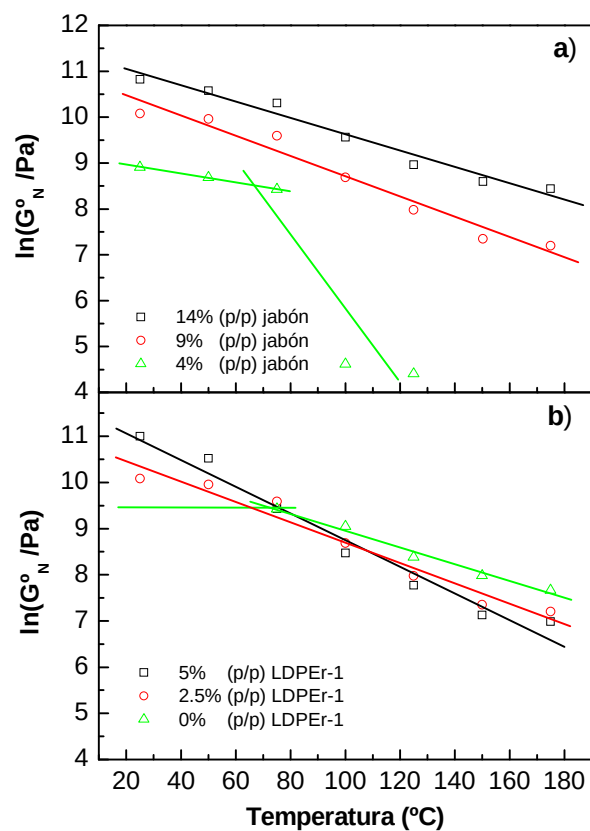


Figura VIII.9 Evolución del módulo “plateau” con la temperatura para grasas lubricantes: a) con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1. del 2,5% (p/p); b) con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón. del 9% (p/p)

Grasas lubricantes con distinto contenido de jabón			
% Jabón	% Polímero	Pendiente 1 (lnPa)/°C	Pendiente 2 (lnPa)/°C
14	2,5	$-1,86 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,971$)	-
9	2,5	$-2,21 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,981$)	-
4	2,5	$-9,59 \cdot 10^{-3}$ ($R^2=0,999$)	$-8,04 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,888$)
Grasas lubricantes con distinto contenido de LDPEr-1			
9	0	$-4,61 \cdot 10^{-4}$ ($R^2=0,574$)	$-1,83 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,992$)
9	2,5	$-2,21 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,981$)	-
9	5	$-2,88 \cdot 10^{-2}$ ($R^2=0,976$)	-

Tabla VIII.2 Pendientes de evolución del módulo “plateau” con la temperatura para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con diferentes contenidos de jabón y polímero en el intervalo de temperaturas estudiado.

Los ensayos de barrido de temperatura en cizalla oscilatoria permiten analizar la evolución de las propiedades viscoelásticas lineales de un material en un amplio rango de temperaturas, a una frecuencia determinada. Estos ensayos son especialmente útiles cuando no se cumple el principio de superposición tiempo-temperatura. Estos ensayos reológicos, con aplicación de rampas de temperatura, pueden usarse para obtener información precisa sobre la temperatura máxima de operación. Los resultados más destacables de la evolución de los módulos viscoelásticos con la temperatura, para las grasas con distinto contenido de jabón, es la obtención de una tendencia similar de dichos módulos con la temperatura caracterizada por una disminución de los módulos viscoelásticos, siendo más acusada en la zona de fusión del polímero y a medida que disminuye el contenido de éste (Figura VIII.10a-b). Como parámetro comparativo se utilizó la temperatura crítica, a partir de la cual

se observa el cambio de tendencia, y las pendientes de ambas tendencias. Esta temperatura crítica es similar para todas las grasas, situándose en el intervalo de 75,5-78°C. En cambio, la pendiente de la variación de los módulos viscoelásticos a partir de esta temperatura crítica, disminuye a medida que aumenta el contenido de jabón siendo, por tanto, la dependencia con la temperatura menor para estas grasas en dicho intervalo de temperaturas. Por otra parte, en la Figura VIII.10c-d se presenta la evolución de los módulos viscoelásticos con la temperatura para grasas lubricantes modificadas con diferentes concentraciones de LDPEr-1. Puede observarse que, para el caso de la modificación con un 5% (p/p) de polímero, los módulos empiezan a descender desde temperatura ambiente de forma gradual hasta una temperatura alrededor de 70°C donde ocurre un descenso brusco de los módulos viscoelásticos. La muestra con un 2,5% (p/p) presenta igualmente un descenso gradual de los módulos desde temperatura ambiente, pero este descenso es menos acusado. Estas temperaturas coinciden con el punto de fusión de los polímeros obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido, indicando que cuando se alcanza la temperatura de fusión del polietileno, los cristales funden destruyendo los entrecruzamientos y los módulos caen bruscamente. Esta temperatura de transición en la zona de 70-80°C coincide con un aumento de la elasticidad relativa de estas grasas lubricantes como puede observarse en la Figura VIII.11b, donde se produce una disminución en los valores de la tangente de pérdidas. Para la grasa formulada sin LDPEr-1 los módulos viscoelásticos permanecen constantes hasta una temperatura alrededor de 95°C, temperatura en la cual se produce un descenso brusco de estos módulos. Por otra parte, en el intervalo de temperaturas de 75-85°C se produce un hecho significativo, puesto que, a partir de estas temperaturas y durante todo el intervalo posterior, la grasa sin polímero posee mayores valores de G' y G'' que las grasas modificadas.

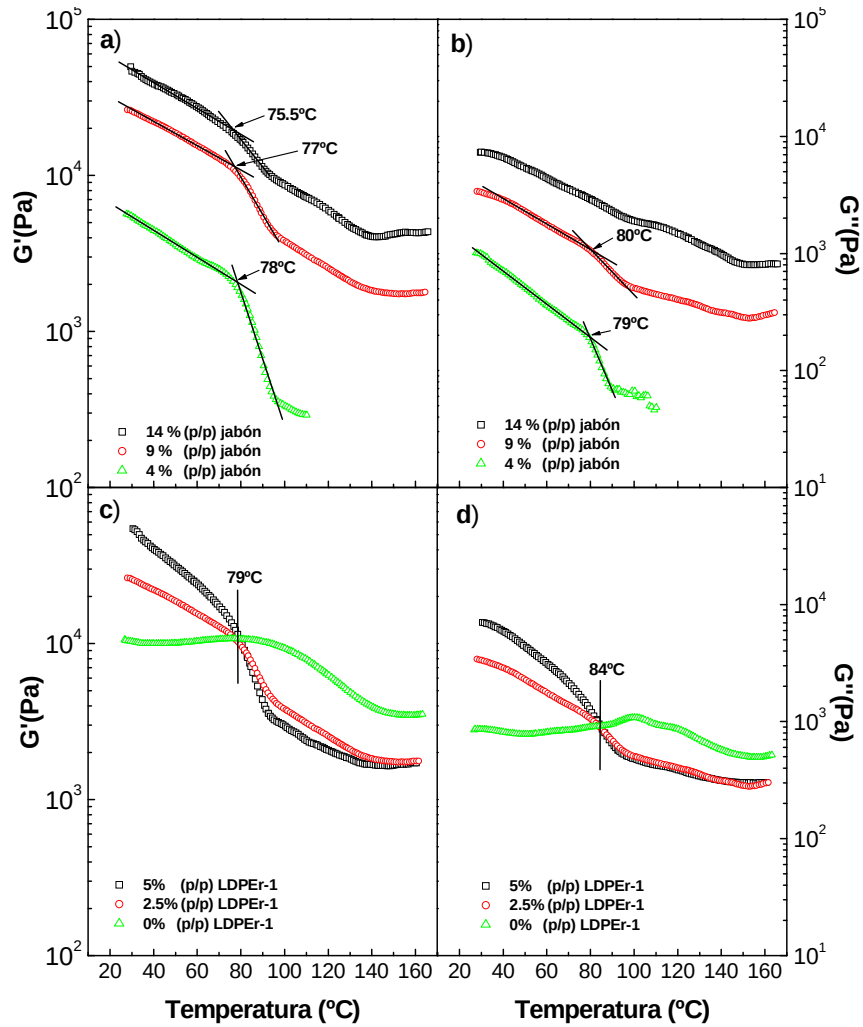


Figura VIII.10 Evolución de G' , G'' dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal con la temperatura para grasas lubricantes: a) con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1 del 2,5% (p/p); b) con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón del 9% (p/p).

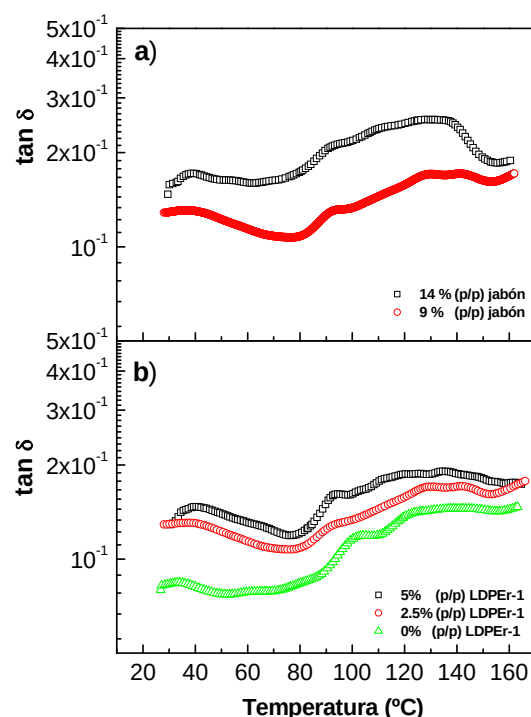


Figura VIII.11 Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para grasas lubricantes: a) con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1 del 2,5% (p/p); b) con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón del 9% (p/p).

Según Couronné y col. (2003) estos cambios estructurales en las grasas, pueden deberse a variaciones en el contenido de aceite, a un deterioro químico del mismo producido por procesos oxidativos, y/o a modificaciones físico-químicas del agente espesante. Estos autores, que estudiaron la influencia de la degradación térmica de grasas lubricantes de litio sobre la microestructura y las características reológicas y físico-químicas, encontraron que estas grasas envejecían térmicamente entre 120-150 °C, mostrando valores bajos de las funciones viscoelásticas, debido a una degradación de la microestructura de la grasa hacia fibras aisladas. Además, parte del jabón de litio se disolvía en el aceite. Por otra parte,

Hurley y Cann (2001) haciendo uso de microscopía electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica, encontraron que el envejecimiento térmico de estas grasas a 120 °C producía un apelmazamiento o aglomeración de las partículas de jabón y, eventualmente, una destrucción completa de la estructura fibrosa. En este sentido, el comportamiento termorreológico de estas grasas lubricantes modificadas puede ser debido a complejas interacciones entre las diferentes regiones estructurales poliméricas y el jabón de litio mientras que, en la grasa libre de aditivo no hay formada una estructura que engloba al polímero y es el jabón quien domina todo el comportamiento reológico.

VIII.3.2 REVERSIBILIDAD TERMOMECAÁNICA

VIII.3.2.1 Influencia del tipo de polímero

La aplicación de un esfuerzo de cizalla fuera de la región de viscoelasticidad lineal puede producir un cierto grado de destrucción estructural irreversible, así como modificar significativamente la apariencia sólida de la grasa lubricante (Mas y Magnin, 1996). Para las grasas lubricantes estudiadas en este capítulo, este esfuerzo crítico varía desde 10 Pa a 500 Pa en el intervalo de temperaturas de 25°C a 125°C. El grado de destrucción estructural está gobernado, además de por el tiempo y la intensidad de la cizalla aplicada, por la temperatura (Krasnokutskaya y col., 1982). La Figura VIII.12 muestra el descenso del módulo de cizalla complejo tras la aplicación de diferentes esfuerzos de cizalla fuera de la región viscoelástica lineal, a temperaturas de 25, 75 y 125°C, y la posterior recuperación del mismo cuando se restaura el esfuerzo dentro de la región viscoelástica lineal para la grasa modificada con PPr-2. El módulo de cizalla complejo decrece al aumentar el esfuerzo aplicado, como

consecuencia de una mayor destrucción estructural. Sin embargo, se observa una recuperación estructural al restaurar un valor del esfuerzo dentro de la región de viscoelasticidad lineal, la cual puede ser parcial o total dependiendo de la magnitud del esfuerzo aplicado y de la temperatura.

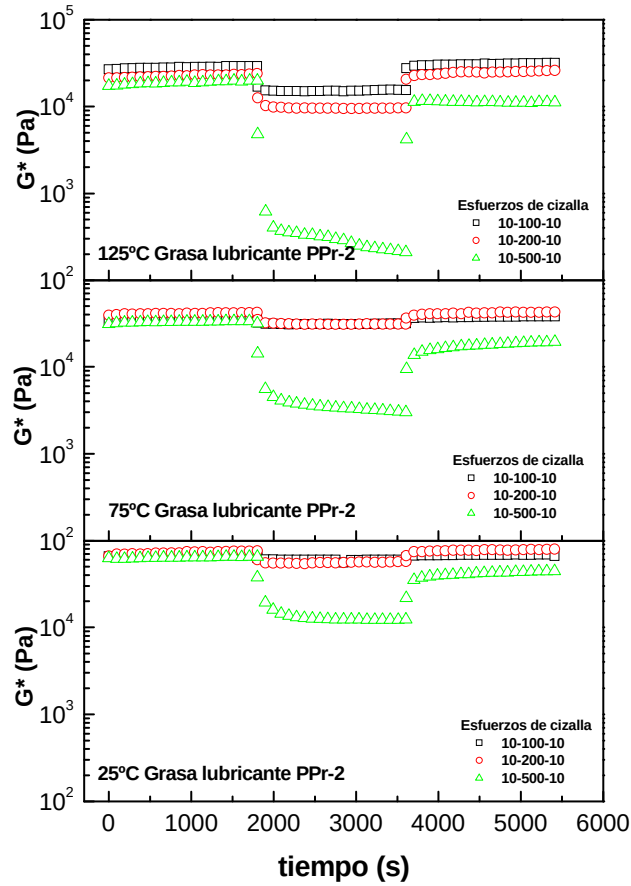


Figura VIII.12 Evolución del módulo de cizalla complejo tras la aplicación de ciclos de esfuerzos de cizalla dentro y fuera del intervalo viscoelástico lineal, a diferentes temperaturas para la grasa modificada con PPr-2.

En las Tablas VIII.4-VIII.7 se presentan los porcentajes de destrucción estructural (% reodestrucción), el porcentaje de recuperación (% recuperación) así como el grado de irreversibilidad estructural (índice de irreversibilidad= % recuperación/% reodestrucción) para las grasas modificadas con polímeros reciclados. Valores de este índice menores que la unidad indica que se ha producido un cierto grado de destrucción estructural irreversible en la muestra. En algunos casos, no ha sido posible obtener datos a altos esfuerzos por expulsión de la muestra del sistema sensor.

En todos los casos la destrucción estructural de las grasas aumenta cuando aumenta la temperatura y el esfuerzo máximo aplicado. Como puede observarse en los valores del índice de irreversibilidad de las Tablas VIII.4-VIII.7, todas las grasas lubricantes sufren irreversibilidad estructural a partir de unas condiciones de esfuerzo de 200 Pa y una temperatura de 75°C. También es significativo cómo la grasa modificada con HDPEr-2 presenta valores del índice de irreversibilidad estructural superiores al resto de grasas lubricantes, lo cual significa que posee una microestructura más resistente a la cizalla que el resto de grasas modificadas y no presenta irreversibilidad estructural hasta unas condiciones de temperatura de 75°C y un esfuerzo de 500 Pa. De este modo, se ha demostrado que la magnitud del esfuerzo de cizalla y de la temperatura son aspectos críticos en la degradación permanente de la microestructura de las grasas lubricantes. En este sentido, Cann y Spikes (1992) manifestaron que el aceite lubricante que se encuentra en el interior del esqueleto estructural, gracias a fuerzas capilares y de Van der Waals, puede ser expulsado con el aumento del esfuerzo y la temperatura. Por consiguiente, si se destruye el esqueleto estructural, la capacidad de la estructura sólida de la grasa para albergar al aceite disminuye y la separación de fases es inevitable. Así pues, tal y como ya ha sido puesto de manifiesto para sistemas coloidales dispersos, si el

esfuerzo de cizalla aplicado es lo suficientemente elevado, se puede generar una aglomeración de las partículas de jabón que produzca una nueva configuración estructural, aunque se vuelva a una situación de reposo. Por tanto, el nivel de esfuerzo de cizalla aplicado y la temperatura es crítico para la rotura de fibras y, de este modo, para la degradación permanente de la microestructura de las grasas lubricantes.

Polímero y esfuerzos	Temperatura (°C)	Recuperación (%)	Reodestrucción (%)	Índice de irreversibilidad
HDPEr-1 (10-100-10)	25	100	3,82	26,2
	75	100	11,1	9,0
	125	97,7	63,0	1,6
HDPEr-1 (10-200-10)	25	97,1	31,9	3,0
	75	100	28,5	3,5
	125	85,2	76,4	1,1
HDPEr-1 (10-500-10)	25	87,8	86,3	1,0
	75	58,4	86,1	0,7
	125	25,0	99,6	0,3
HDPEr-2 (10-100-10)	25	100	0,65	153,8
	75	100	3,93	25,4
	125	94,6	64,0	1,5
HDPEr-2 (10-200-10)	25	99,7	14,6	6,8
	75	95,5	29,5	3,2
	125	86,3	77,6	1,1
HDPEr-2 (10-500-10)	25	98,5	28,3	3,5
	75	95,1	60,1	1,6
	125	-	98,2	-

Tabla VIII.3 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con HDPEr.

Polímero y esfuerzos	Temperatura (°C)	Recuperación (%)	Reodestrucción (%)	Índice de irreversibilidad
LDPEr-1 (10-100-10)	25	100	7,5	13,3
	75	100	16,4	6,1
	125	100	49,8	2,0
LDPEr-1 (10-200-10)	25	100	15,4	6,5
	75	95,4	39,5	2,4
	125	60,9	98,3	0,6
LDPEr-1 (10-500-10)	25	78,1	66,9	1,2
	75	57,2	88,7	0,6
	125	51,7	99,2	0,5
LDPEr-2 (10-100-10)	25	100	2,56	39,1
	75	100	16,9	5,9
	125	94,5	59,1	1,6
LDPEr-2 (10-200-10)	25	100	31,1	3,2
	75	100	33,4	3,0
	125	39,9	84,1	0,5
LDPEr-2 (10-500-10)	25	94,2	53,7	1,8
	75	85,5	77,3	1,1
	125	-	99,8	-

Tabla VIII.4 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con LDPEr.

Polímero y esfuerzos	Temperatura (°C)	Recuperación (%)	Reodestrucción (%)	Índice de irreversibilidad
PPr-1 (10-100-10)	25	100	8,19	12,2
	75	100	10,2	9,8
	125	100	12,5	8,0
PPr-1 (10-200-10)	25	100	12,3	8,1
	75	100	12,6	7,9
	125	39,1	75,0	0,5
PPr-1 (10-500-10)	25	91,1	56,8	1,6
	75	88,1	57,9	1,5
	125	-	99,1	-
PPr-2 (10-100-10)	25	100	9,7	10,3
	75	100	11,5	8,7
	125	100	46,8	2,1
PPr-2 (10-200-10)	25	100	23,8	4,5
	75	100	22,1	4,2
	125	100	37,5	2,7
PPr-2 (10-500-10)	25	67,3	80,4	0,8
	75	55,2	89,8	0,6
	125	58,3	98,5	0,6

Tabla VIII.5 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con PPr.

VIII.3.2.2 Influencia del contenido en jabón y polímero

Como se ha comentado anteriormente para las grasas modificadas con polímeros reciclados, la aplicación de un esfuerzo de cizalla fuera de la región de viscoelasticidad lineal puede producir un cierto grado de destrucción estructural irreversible, así como modificar significativamente la apariencia sólida de una grasa lubricante. La Figura VIII.13 muestran el descenso del módulo de cizalla complejo con el tiempo tras la aplicación de diferentes esfuerzos de cizalla fuera de la región viscoelástica lineal, a temperaturas de 25, 75 y 125°C, y la posterior recuperación del mismo cuando se restaura el esfuerzo dentro de la región viscoelástica lineal para la grasa con un 9% (p/p) de jabón y un 5% (p/p) de LDPEr-1.

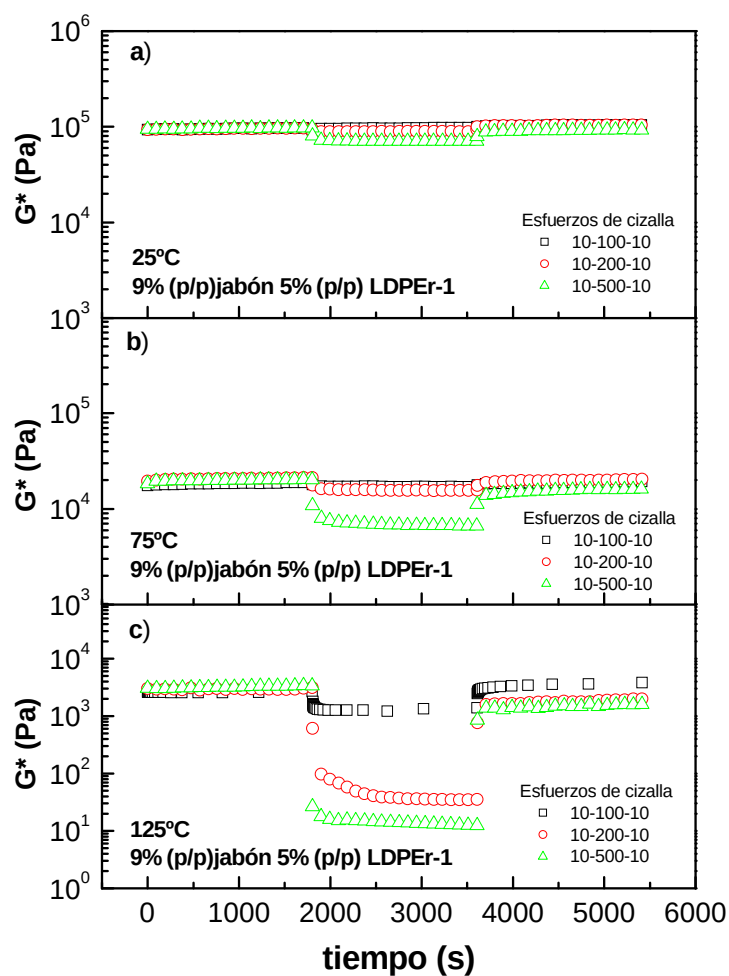


Figura VIII.13 Evolución del módulo de cizalla complejo tras la aplicación de ciclos de esfuerzos de cizalla dentro y fuera del intervalo viscoelástico lineal, a diferentes temperaturas para la grasa modificada con un 9% (p/p) de jabón y un 5% (p/p) de LDPEr-1.

El módulo de cizalla complejo decrece al aumentar el esfuerzo aplicado, como consecuencia de una mayor destrucción estructural. La aplicación de esfuerzos elevados origina valores del índice de irreversibilidad estructural menores que la unidad. En las Tablas VIII.2-

VIII.4 se muestran los porcentajes de reo-destrucción, recuperación y el índice de irreversibilidad estructural para las grasas modificadas con LDPEr-1 con distintos contenidos de jabón y de polímero. En el caso de la grasa con 4 % (p/p) de jabón no ha sido posible obtener datos en todas las condiciones, debido a la expulsión de muestra del sistema sensor. Como puede observarse en estas tablas, se cumple que un aumento del contenido de jabón y de polímero provoca en ambos casos una mayor recuperación de los sistemas. Este hecho es claramente visible en los valores del índice de irreversibilidad que son menores que la unidad en condiciones más severas de esfuerzo y temperatura a medida que aumenta el contenido de jabón y polímero.

% Jabón (p/p); esfuerzos	Temperatura (°C)	Recuperación (%)	Reodestrucción (%)	Índice de irreversibilidad
14 (10-100-100)	25	100	7,5	13,3
	75	100	16,4	6,1
	125	100	49,8	2,0
14 (10-200-10)	25	100	15,4	6,5
	75	95,4	39,5	2,4
	125	60,9	98,3	0,6
14 (10-500-10)	25	78,1	66,9	1,2
	75	57,2	88,7	0,6
	125	51,7	99,2	0,5
9 (10-100-10)	25	100	13,1	7,6
	75	98,6	26,9	3,7
	125	75,0	67,0	1,1
9 (10-200-10)	25	90,1	90,6	1,0
	75	74,8	97,7	0,8
	125	40,1	99,3	0,4
9 (10-500-10)	25	84,7	97,6	0,9
	75	68,8	99,6	0,7
	125	43,1	99,7	0,4
4 (10-100-10)	25	20,1	92,5	0,2
	75	19,9	98,2	0,2
	125	-	-	-
4 (10-200-10)	25	-	95,5	-
	75	-	99,3	-
	125	-	-	-
4 (10-500-10)	25	-	98,3	-
	75	-	99,7	-
	125	-	-	-

Tabla VIII.6 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con LDPEr-1 en función del contenido de jabón.

% Polímero (p/p); esfuerzos	Temperatura (°C)	Recuperación (%)	Reodestrucción (%)	Índice de irreversibilidad
5 (10-100-100)	25	100	1,4	71,4
	75	100	6,3	15,9
	125	100	49,8	2,0
5 (10-200-100)	25	99,8	6,0	16,6
	75	94,9	28,1	3,4
	125	45,1	98,9	0,5
5 (10-500-100)	25	96,1	29,0	3,3
	75	78,0	67,7	1,2
	125	44,7	99,5	0,4
2,5 (10-100-100)	25	100	13,1	7,6
	75	98,6	26,9	3,7
	125	75,0	67,0	1,1
2,5 (10-200-100)	25	90,1	90,6	1,0
	75	74,8	97,7	0,8
	125	40,1	99,3	0,4
2,5 (10-500-100)	25	84,7	97,6	0,9
	75	68,8	99,6	0,7
	125	43,1	99,7	0,4
0 (10-100-100)	25	99,4	21,1	4,7
	75	96,2	37,7	2,6
	125	62,7	74,6	0,8
0 (10-200-100)	25	83,3	98,1	0,8
	75	51,5	99,2	0,5
	125	42,0	99,6	0,4
0 (10-500-100)	25	69,4	99,2	0,7
	75	49,5	99,8	0,5
	125	38,1	99,9	0,4

Tabla VIII.7 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con LDPEr-1 en función del contenido de jabón.

VIII.3.3 COMPORTAMIENTO DE FLUJO VISCOSO

La Figura VIII.14 muestra las curvas de flujo para la grasa modificada con PPr-1 a distintas temperaturas, en forma de esfuerzo frente a velocidad de cizalla, obtenidas usando un reómetro de esfuerzo controlado y otro de deformación controlada. Como se puede observar, la evolución del esfuerzo con la velocidad de deformación a 25 °C muestra una región, entre 10^{-2} y 10^2 s^{-1} , con valores de esfuerzos prácticamente constantes. Para esta temperatura, como ya se ha puesto de manifiesto anteriormente, el modelo de Sisko ajusta bastante bien este comportamiento de flujo viscoso en todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, con valores del índice de flujo extremadamente bajos (Tabla V.8).

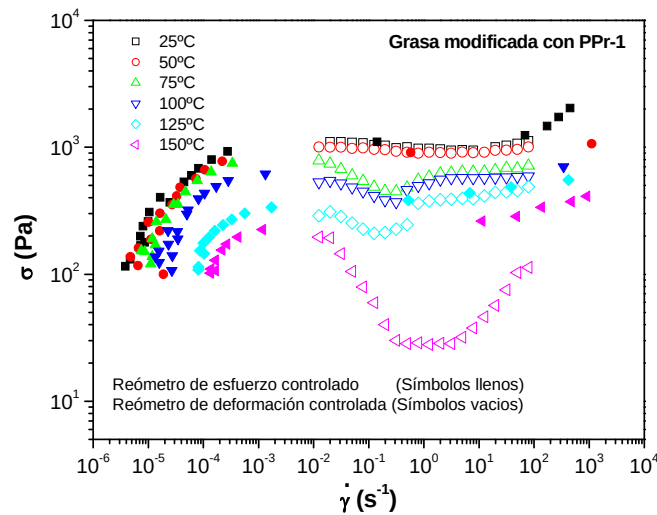


Figura VIII.14 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas. Símbolos llenos: reómetro de esfuerzo controlado; Símbolos vacíos: reómetro de deformación controlada para la grasa lubricante modificada con PPr-1.

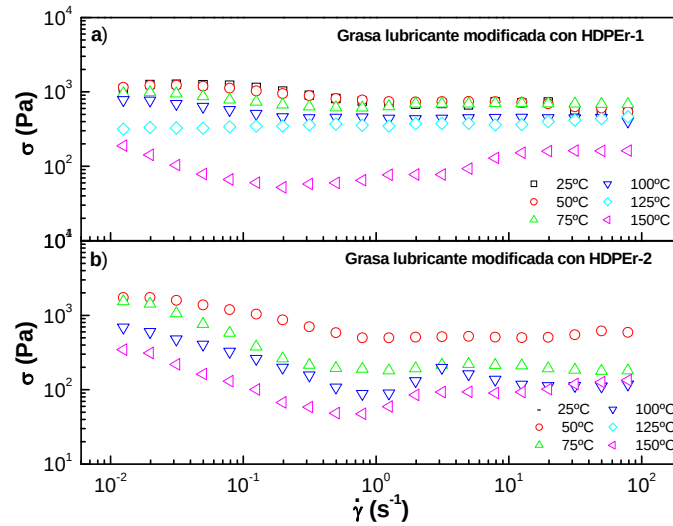


Figura VIII.15 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (reómetro de deformación controlada) para las grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados.

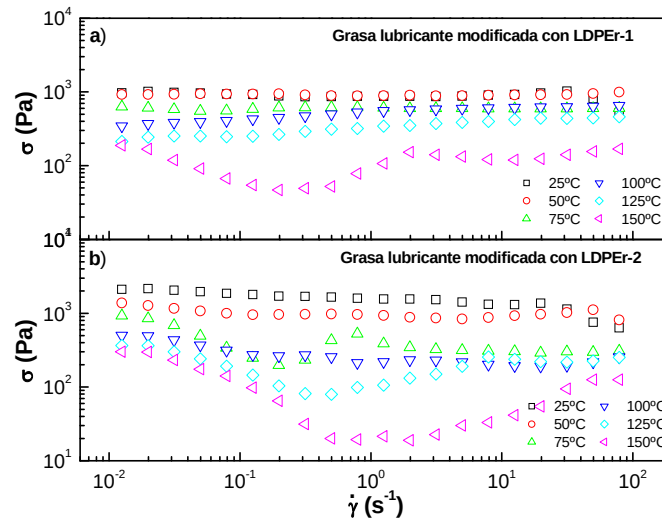


Figura VIII.16 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (reómetro de deformación controlada) para las grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclados.

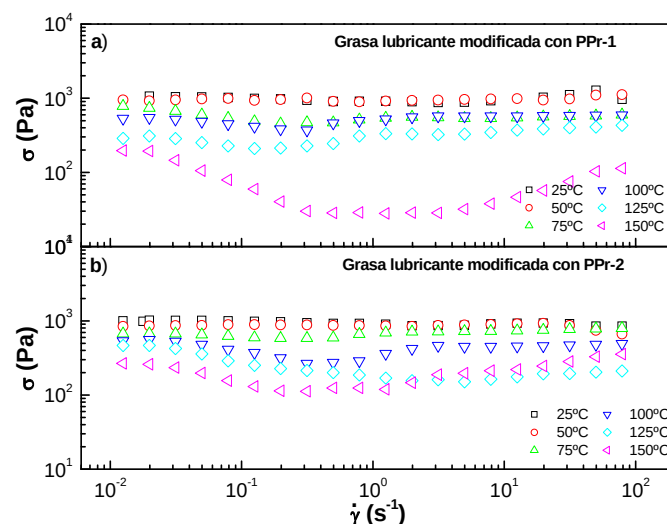


Figura VIII.17 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (reómetro de deformación controlada) para las grasas lubricantes modificadas con PP reciclados.

El uso de un reómetro de esfuerzo controlado provoca un salto en los valores de velocidades de cizalla desde una región, donde el esfuerzo y la velocidad de deformación son proporcionales, a otra donde el esfuerzo permanece prácticamente constante para un intervalo de velocidades de deformación (Balan y Franco, 2001). El valor crítico del esfuerzo en el cual se produce este salto está relacionado con el concepto clásico de esfuerzo umbral usado tradicionalmente en grasas lubricantes. Como era de esperar, el valor de este esfuerzo umbral disminuye con el aumento de la temperatura (Figura VIII.14). Sin embargo, lo más destacable del comportamiento de flujo de las grasas estudiadas es que, cuando se usa un reómetro de deformación controlada aparece un mínimo en la evolución del esfuerzo, que está claramente favorecido por las altas temperaturas. Como puede observarse en las Figuras VIII.14-VIII.17, el aumento de temperatura provoca un desplazamiento de dicho mínimo hacia velocidades de cizalla

mayores, aunque el intervalo de velocidades para el cual se observa este mínimo permanece constante con la temperatura. En general, para todas las grasas estudiadas este mínimo empieza a detectarse con claridad a partir del intervalo de temperaturas de 75-100°C. Estas inestabilidades llegan a ser dramáticas a temperaturas superiores a 100-125°C (dependiendo del polímero) y pueden estar relacionadas con los fallos de lubricación tradicionalmente observados bajo condiciones de operación a altas temperaturas. Este comportamiento de flujo característico aparece, en mayor o menor medida en grasas lubricantes comerciales de distinta naturaleza. Este comportamiento caracterizado por una evolución atípica del esfuerzo con la velocidad de deformación, corresponde a una región dinámicamente inestable (Pearson, 1994) y puede relacionarse con un perfil de velocidades no homogéneo durante el flujo viscosimétrico de la grasa lubricante. Estas inestabilidades de flujo se deben a fenómenos de deslizamiento en la pared y zonas en la grasa con distinto nivel de deformación (“shear banding”) (Coussot y col., 1993; Bertola y col., 2003), dando lugar a velocidades de cizalla medias diferentes a la velocidad de cizalla aparente medida de forma experimental. Estos fenómenos favorecen la fractura de la grasa a altas velocidades de cizalla, impidiendo observar claramente el comportamiento de flujo real de la grasas a altas velocidades. Además, a altas velocidades de cizalla también se produce la expulsión de la muestra del sensor de medida, razón por la que no se pueden medir grasas a velocidades de cizalla excesivamente altas con geometrías placa-placa.

En este sentido, atendiendo al comportamiento de flujo viscoso, se puede elegir valores de la viscosidad de las grasas a distintas velocidades de deformación para comparar cuantitativamente la respuesta de las diferentes grasas lubricantes en función del tipo de polímero y el contenido de jabón y polímero.

Viscosidad aparente para grasas con distinto tipo de polímero			
Polímero	$\dot{\gamma} = 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1,25 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 78,8 \text{ s}^{-1}$
HDPEr-1	1105,5	673,6	560,6
HDPEr-2	-	-	-
LDPEr-1	969,9	938,9	992,3
LDPEr-2	2119,8	1564,9	1140,5
PPr-1	1072,1	906,5	961,1
PPr-2	998,2	905,1	851,8

Tabla VIII.8 Valores de viscosidad aparente a 25°C para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.

Viscosidad aparente para grasas con distinto tipo de polímero			
Polímero	$\dot{\gamma} = 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1,25 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 78,8 \text{ s}^{-1}$
HDPEr-1	956,2	641,6	681,9
HDPEr-2	1541,7	181,1	181,7
LDPEr-1	627,8	607,6	604,1
LDPEr-2	928,2	389,2	309,9
PPr-1	784,8	542,7	597,3
PPr-2	671,1	691,2	796,3

Tabla VIII.9 Valores de viscosidad aparente a 75°C para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.

Viscosidad aparente para grasas con distinto tipo de polímero			
Polímero	$\dot{\gamma} = 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1,25 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 78,8 \text{ s}^{-1}$
HDPEr-1	316,8	348,0	462,9
HDPEr-2	409,4	160,4	184,8
LDPEr-1	212,2	342,2	459,9
LDPEr-2	365,3	105,7	251,3
PPr-1	288,1	331,8	429,4
PPr-2	466,5	169,5	211,1

Tabla VIII.10 Valores de viscosidad aparente a 125°C para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.

Viscosidad aparente para grasas con distinto contenido de jabón				
% Jabón	% Polímero	$\dot{\gamma} = 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1,25 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 78,8 \text{ s}^{-1}$
4	2,5	172,7	182,6	441,3
9	2,5	835,4	610,3	925,4
14	2,5	969,9	938,9	992,3
Viscosidad aparente para grasas con distinto contenido de LDPEr-1				
9	0	310,1	253,2	455,4
9	2,5	835,4	610,3	925,4
9	5	1897,1	1434,6	-

Tabla VIII.11 Valores de viscosidad aparente a 25°C para grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón y de polímero.

Viscosidad aparente para grasas con distinto contenido de jabón				
% Jabón	% Polímero	$\dot{\gamma} = 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1,25 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 78,8 \text{ s}^{-1}$
4	2,5	83,4	69,2	102,2
9	2,5	521,4	355,1	426,8
14	2,5	627,8	607,6	604,1
Viscosidad aparente para grasas con distinto contenido de LDPEr-1				
9	0	313,4	76,4	284,5
9	2,5	521,4	355,1	426,8
9	5	805,2	376,1	445,8

Tabla VIII.12 Valores de viscosidad aparente a 75°C para grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón y de polímero.

Viscosidad aparente para grasas con distinto contenido de jabón				
% Jabón	% Polímero	$\dot{\gamma} = 0,0125 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1,25 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 78,8 \text{ s}^{-1}$
4	2,5	19,5	3,98	40,5
9	2,5	139,1	73,4	327,4
14	2,5	212,2	342,2	459,9
Viscosidad aparente para grasas con distinto contenido de LDPEr-1				
9	0	189,1	24,0	109,4
9	2,5	139,1	73,4	327,4
9	5	121,7	107,7	411,8

Tabla VIII.13 Valores de viscosidad aparente a 125°C para grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón y de polímero.

Como puede observarse en las Tablas VIII.8-VIII.13 la viscosidad descende con la temperatura y con la velocidad de cizalla. A 25°C la grasa lubricante modificada con LDPEr-2 es la que presenta mayores valores de viscosidad a las tres velocidades de deformación mientras que, a 75°C y 125°C las grasas lubricantes modificadas con PPr-2 y LDPEr-1 son las que presentan mayores valores de viscosidad. Por otra parte, a medida que aumentan el contenido de jabón y polímero los valores de viscosidad aumentan y en general estas diferencias disminuyen con la temperatura.

VIII.4 CONCLUSIONES

1. Las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados son materiales termoreológicamente complejos cuyas funciones viscoelásticas dinámicas, en la región de viscoelasticidad lineal, disminuyen al aumentar la temperatura. Esta disminución es más acusada en la zona del barrido de temperaturas donde se produce el proceso de fusión de las fases cristalinas de los polímeros reciclados.
2. La influencia de la temperatura sobre el módulo “plateau” depende del tipo de polímero utilizado como aditivo. En las grasas modificadas con HDPE y PP se observa que a una temperatura crítica existe un cambio en la tendencia de dicha variación, mientras que las grasas modificadas con LDPE presentan una tendencia lineal.
3. El módulo “plateau” de las grasas modificadas con LDPEr-1 con diferentes contenido de jabón y polímero presentan el mismo comportamiento caracterizado por una disminución lineal del módulo “plateau”, aumentando la susceptibilidad térmica a medida que aumenta y disminuye el contenido de polímero de LDPEr-1 y

jabón, respectivamente, mientras que la grasa sin aditivo sigue dos tendencias lineales presentando una susceptibilidad térmica mucho mayor a temperaturas superiores a 95°C.

4. La destrucción estructural de las grasas lubricantes tras la aplicación de un esfuerzo fuera del intervalo viscoelástico lineal, así como el grado de irreversibilidad estructural, aumentan con la temperatura y el esfuerzo aplicado.
5. Las grasas lubricantes estudiadas presentan un comportamiento de flujo viscoso atípico, caracterizado por un mínimo en los valores del esfuerzo a altas temperaturas. Estas inestabilidades en el flujo aparecen por encima de 50°C y aumentan considerablemente para temperaturas superiores a 100 °C, cuando se usa un reómetro de deformación controlada. En cambio, el uso de un reómetro de esfuerzo controlado proporciona un salto en la velocidad de cizalla, de una región dinámicamente estable a otra, a un esfuerzo determinado, tradicionalmente asociado al esfuerzo umbral.

VIII.5 BIBLIOGRAFÍA

Balan, C. y Franco, J.M. (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.

Bertola V.; Bertrand, F.; Tabuteau, H.; Bonn, D. y Coussot, P. (2003) Wall slip and yielding in pasty materials, *J. Rheol.*, 47, 1211-1226.

Couronné, I. y Vergne, P. (2000) Rheological behaviour of greases: Part II-effect of thermal aging, correlation with physico-chemical changes, *Tribol. Trans.*, 43, 788-794.

Couronné, I.; Vergne, P.; Mazuyer, D.; Truong-Dinh, N. y Girodin, D. (2003) Effects of grease composition and structure on film thickness in rolling contact, *Tribol. Trans.*, 46, 31-36.

Coussot, P.; Lenov A.I. y Piau, J.M. (1993) Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix, *J. Non-Newt Fluid Mech.*, 46, 179-217.

Hurley, S. Cann, P.M. (2001) Examination of grease structure by SEM and AFM Techniques, NLGI Spokesman, 17-26.

Hurley, S. y Cann, P.M. (2000) Lubrication and reflow properties of thermally aged greases, *Tribol. Trans.*, 43, 9-14.

Krasnokutskaya, M.E.; Nakaonechnaya, M.B.; Sinitsyn, V.V.; Prokopchuk, V.A. y Mnishchenko, G.G. (1982) Influence of temperature on mechanical stability of lubricating greases, *Chem. Tech. Fuels Oils.*, 18, 73-76.

Lend'el I.V.; Ishchuk, Yu. L.; Cherednichenko, G. I. y Sinitsyn, V. V. (1980) Dispersion media for lubricating greases, *Chem. Tech. Fuels Oils.*, 16, 308-311.

Mas, R. y Magnin, A. (1996) Rheological and physical studies of lubricating greases before and after use in bearings, *J. Tribol.*, 118, 681-686.

Pearson, J.R.A. (1994) Flow curves with a maximum, *J. Rheol.*, 38, 309-331.

Stadler F.J., Kaschta J., Munstedt H. (2008) Thermorheological Behavior of Various Long-Chain Branched Polyethylenes, *Macromolecules*, 41, 1328-1333.

Wood-Adams P., Costeux S. (2001) Thermorheological behavior of polyethylene: Effects of microstructure and long chain branching, *Macromolecules*, 34, 6281-6290.

**IX. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
FABRICACIÓN DE GRASAS CON ESPESANTES
POLIMÉRICOS ATENDIENDO A SUS
CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS**

IX.1 INTRODUCCIÓN

Desde la década de los sesenta se han desarrollado varias patentes que utilizan poliolefinas y mezclas de éstas como agentes espesantes para la fabricación de grasas lubricantes (Mitacek, 1968; Dodson y Newman, 1974; Bailey y Taylor, 1978; Warren, 1995; Meijer y Lankamp, 1998). La mezcla de un aceite lubricante con estos polímeros da lugar a sistemas altamente estructurados que muestran unas marcadas propiedades elásticas y una viscosidad adecuada que pueden hacerlas útiles en el campo de la lubricación. Las grasas lubricantes formadas a partir de estos materiales pueden tener algunas ventajas respecto a otro tipo de agentes espesantes tradicionales tales como mejorar el problema de separación del aceite a baja temperatura (inferior a 20°C), las propiedades frente al ruido y los intervalos de relubricación, el transporte del aceite lubricante en el interior de la grasa y como consecuencia el tiempo de servicio, además de poseer buena capacidad lubricante a temperaturas, inferiores a 70°C (Meijer y col., 1995).

Cuando se mezclan una poliolefina con un aceite lubricante se produce un hinchamiento del polímero que da lugar a la formación de una red tridimensional, con unas marcadas propiedades elásticas y viscosas. En la actualidad no existen referencias bibliográficas en el campo de la lubricación sobre la influencia que las condiciones de procesado pueden ejercer sobre el comportamiento reológico de este tipo de mezclas aceite/polímero, a priori de gran interés para el diseño de nuevos agentes espesantes.

Las propiedades de las grasas lubricantes dependen de su composición y las características del esqueleto estructural (tamaño y forma de las partículas de jabón dispersas en el aceite) conseguidas durante su procesado. Por consiguiente, una modificación de las variables de

procesado, tales como la velocidad de agitación, la temperatura máxima de procesado, la forma de los perfiles de temperatura durante la etapa de enfriamiento y la intensidad y duración de la etapa de homogenización, pueden producir diferentes grados de estructuración y, por tanto, conseguir grasas lubricantes con diferentes propiedades reológicas y tribológicas (Franco y col., 2005). En este sentido, el principal objetivo de este capítulo es estudiar la influencia que estas variables de procesado ejercen sobre las propiedades reológicas de grasas lubricantes, utilizando como agentes espesantes poliolefinas, de tal forma que puedan establecerse algunas pautas para la fabricación de grasas con determinadas características físicas, químicas y funcionales.

IX.2 EXPERIMENTAL

IX.2.1 VARIABLES DE PROCESADO ESTUDIADAS

El proceso de fabricación de este tipo de grasas lubricantes fue el mismo que el descrito en punto III.2.2 del capítulo III de la presente memoria. Para hacer el estudio de las variables de procesado se ha mantenido constante la composición de la grasa, es decir, el contenido de espesante (9 % (p/p)), y los polímeros utilizados fueron tres polímeros vírgenes (LLDPE-8, HDPE-4 y PP-4) y dos polímeros reciclados (PPr-1 y PPr-2), que son mezclas de HDPE y PP en distintas proporciones. En la Tabla IX.1 se muestran las variables de procesado y los intervalos seleccionados para hacer el estudio.

Temperatura de procesado (°C)	Tiempo de procesado (min)	Tipos de enfriamientos	Tiempo de homogenización (min)	Velocidad de homogenización (rpm)
150-180	45-240	4 tipos	5-60	4000-10000

Tabla IX.1 Intervalo de las variables de procesado estudiadas

Previamente al estudio de las variables de procesado seleccionadas, se realizaron diversas pruebas de fabricación de grasas lubricantes. Se llevaron a cabo varios protocolos de procesado con distintos tipos de agitadores, con una situación de mezclado poco favorecida, es decir, cercana al punto de fusión del polímero, para así poder estudiar la eficiencia de estos agitadores en este tipo de sistemas. El polímero escogido fue LLDPE-8 y el mezclado se llevó a cabo a una temperatura de 120°C y una velocidad de 150 rpm. Los agitadores escogidos fueron cuatro: agitador de ancla, agitador helicoidal, agitador de hélice de tres palas y agitador de hélice de cuatro palas. Con los agitadores de proximidad (ancla y cinta) no se obtuvieron buenas mezclas, quedando granzas de polímero sin mezclar. Los mejores resultados se obtuvieron con los agitadores de hélice y, en especial, con el de cuatro palas produciendo una mezcla muy homogénea, siendo el agitador elegido para realizar el estudio.

IX.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IX.3.1 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL

IX.3.1.1 Influencia de la temperatura de procesado

La temperatura de procesado es un parámetro fundamental en la manufactura de estos sistemas. Un aumento en la temperatura de procesado puede ejercer un doble efecto sobre el material. Por una parte, acelerar los procesos de oxidación y degradación química de las cadenas poliméricas y por otra, disminuir la viscosidad del sistema en agitación y como consecuencia de esto puede desarrollarse un vórtice, más acusado a mayor temperatura por lo que la interfase aire-material aumenta y con ello la difusión de oxígeno al interior de la muestra. Como consecuencia los

procesos de oxidación en la muestra se ven favorecidos, aunque para este tipo de sistemas este fenómeno puede despreciarse por ser similar en todos los casos. Por tanto, la temperatura de procesamiento debe ser lo más baja posible siempre que se produzca una mezcla homogénea para no favorecer estos procesos de degradación. La temperatura límite inferior de procesamiento vendrá determinada por la temperatura de fusión del polímero, mientras que la temperatura límite superior vendrá dada por la temperatura a la que el aceite lubricante empieza a evaporarse. Como puede observarse por el ensayo termogravimétrico realizado (Figura IX.1) la temperatura límite superior fue de 185°C.

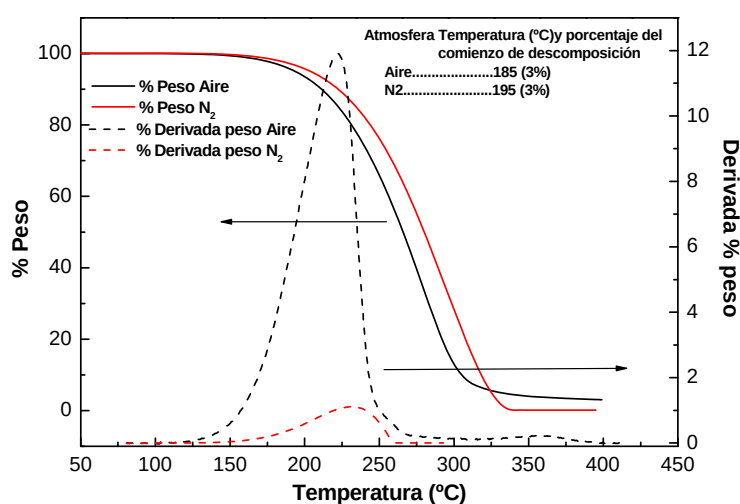


Figura IX.1 TGA del aceite lubricante SR-10

La influencia de la temperatura de procesamiento se ha estudiado mediante la caracterización viscoelástica lineal de cuatro muestras procesadas a 150 rpm, durante 45 min, a las temperaturas de 150 y 170°C para el polímero HDPE-4 y a las temperaturas de 170°C y 180°C para el polímero PP-4. Las grasas se enfriaron sacándolas del baño de procesamiento

por convección natural. La evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de estas muestras se ha analizado a una temperatura de 25°C. En la Figura IX.2 se presentan los resultados experimentales obtenidos en función de la temperatura de procesado. Estas mezclas aceite-polímero presentan un comportamiento predominantemente tipo gel, mostrando valores del módulo elástico (G') mayores que los del módulo viscoso (G'') pero, dependiendo del tipo de polímero el espectro mecánico de las grasas estudiadas es muy diferente.

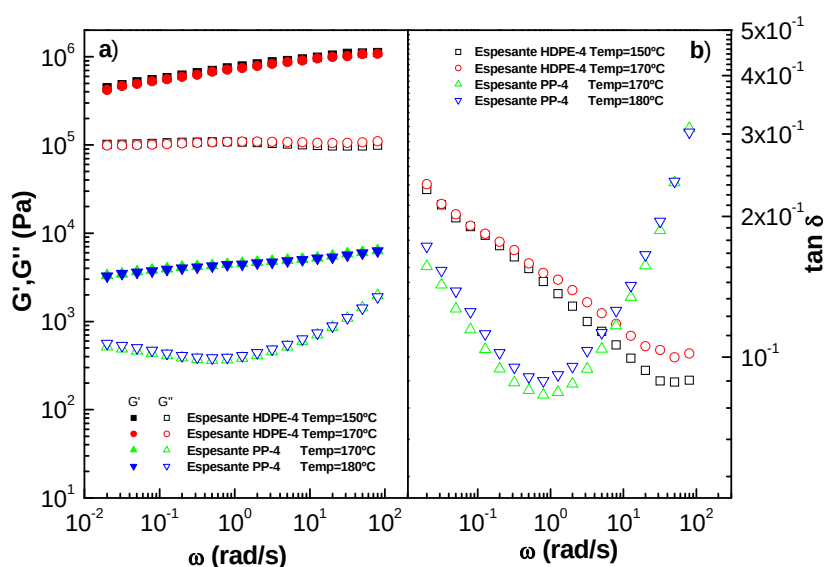


Figura IX.2 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes fabricadas con HDPE-4 y PP-4 en función de la temperatura de procesado.

Las grasas procesadas con el polímero HDPE-4 a las dos temperaturas de procesado seleccionadas presentan una evolución idéntica

del módulo de almacenamiento, donde se puede observar una zona de pendiente positiva que se extiende a través de todo el intervalo de frecuencias estudiado. En cuanto a la evolución del módulo de pérdidas con la frecuencia a las temperaturas de estudio destacar que los valores son casi independientes de la frecuencia. Como consecuencia, se aprecia una tendencia a la transición del comportamiento elástico hacia un comportamiento fundamentalmente viscoso a bajas frecuencias, como se puede apreciar debido al aumento de la tangente de pérdidas a bajas frecuencias (Figura IX.2b). Las grasas procesadas con el polímero PP-4 a las dos temperaturas de procesamiento seleccionadas también presentan curvas cualitativamente similares. Estas muestras presentan un mínimo del módulo de pérdidas, G'' , a frecuencias intermedias. Este mínimo en G'' coincide con la región en la que el módulo de almacenamiento posee una pendiente casi nula, siendo los valores de G' superiores a los de G'' . Así, se observa una región “plateau” bien definida, en todo el rango de frecuencias estudiado y en este sentido, aunque esta mezcla posee valores de los módulos viscoelásticos mucho menores que la formada por el polímero HDPE-4, esta es una mezcla mucho más estructurada.

Por lo que, según los resultados obtenidos se puede concluir que la temperatura de procesamiento óptima debería de ser 170°C, puesto que a la temperatura de 150°C en la mezcla con HDPE-4 aparecen granzas del polímero sin mezclar y, la grasa procesada con PP-4 a 180°C presenta síntomas de degradación térmica que se manifiestan por el oscurecimiento de la grasa. Sin embargo, en ambos casos estos efectos manifiestan poca influencia en las características reológicas de las mezclas.

IX.3.1.2 Influencia del tiempo de procesado

Para estudiar el efecto del tiempo de procesado sobre las funciones viscoelásticas de las grasas poliméricas se escogió la temperatura de 170°C, el polímero reciclado PPr-2 y las grasas se enfriaron sacándolas del baño de procesado por convección natural. De este modo, se procesaron cuatro grasas con diferentes tiempos de procesados de 45, 120, 240 y 480 minutos, y se realizaron ensayos dinámicos, en la región de viscoelasticidad lineal. La variación de G' y de G'' con la frecuencia, en función del tiempo de procesado, se presenta en la Figura IX.3a. Como puede observarse, todas las curvas presentan una forma cualitativamente similar, con una zona de G' de pendiente casi nula, acompañada por un mínimo en G'' . Esta región es característica de materiales altamente estructurados (Ferry, 1980). En sistemas como el estudiado se ha atribuido este tipo de espectro mecánico al desarrollo de un entramado tridimensional, cuyas propiedades elásticas y viscosas dependen del tipo de polímero y de las condiciones de procesado de la mezcla. Si se comparan los resultados obtenidos, puede observarse una influencia significativa del tiempo de procesado. Las mezclas procesadas con el menor y el mayor tiempo de procesado presentan valores más bajos de los módulos viscoelásticos. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta, por un lado, que la grasa procesada durante 45 minutos presenta valores inferiores de los módulos viscoelásticos, ya que, el proceso de mezcla no ha sido eficiente, como se puede apreciar analizando la evolución del par de torsión con el tiempo de procesado (Figura IX.4). Se observa cómo un tiempo de 45 minutos se podría considerar el valor límite para que se produzca una mezcla eficiente, ya que es en ese punto donde los valores de torque tienden a estabilizarse. Por otra parte, la grasa procesada durante un tiempo de 480 minutos presenta una disminución muy importante de los módulos viscoelásticos, debido

probablemente a la degradación térmica del aceite lubricante y del polímero que provoca una gran destrucción estructural de la mezcla. Este hecho tiene un efecto muy pronunciado sobre las características viscoelásticas del sistema debido a la ruptura de las cadenas poliméricas de alto peso molecular. Por otra parte, los valores de la tangente de pérdidas no se ven afectados por este parámetro aunque presenta valores ligeramente superiores para los tiempos de procesado mayor y menor.

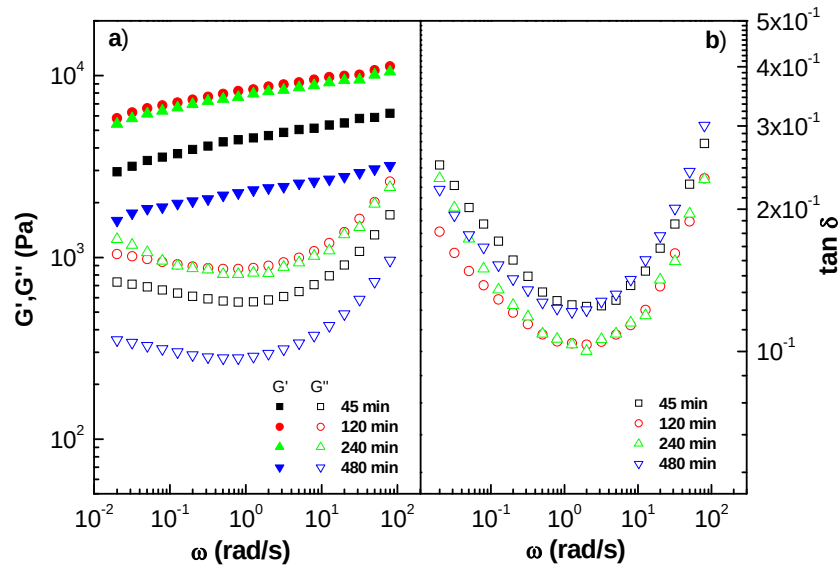


Figura IX.3 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes fabricadas con PPr-2 en función del tiempo de procesado.

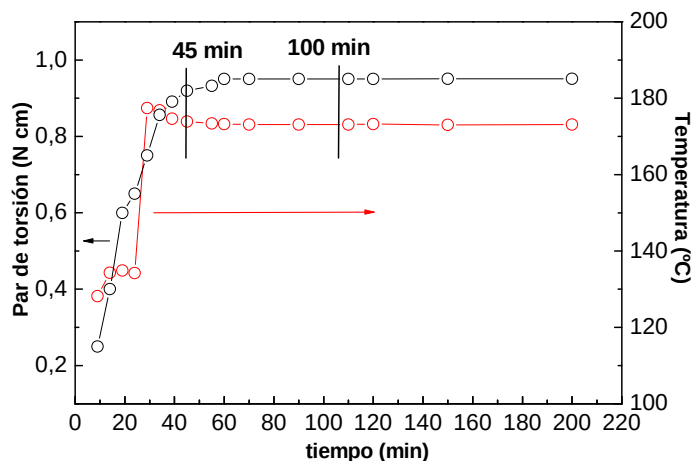


Figura IX.4 Evolución del par de torsión y el perfil de temperatura durante el procesamiento de grasas fabricadas con PPr-2.

IX.3.1.3 Influencia de la velocidad de enfriamiento

Es bien conocido que la velocidad de enfriamiento en los procesos de cristalización o gelificación es una variable decisiva en las propiedades finales del producto (NLGI, 1994). En este caso, la influencia de la velocidad de enfriamiento se estudió mediante la caracterización viscoelástica lineal de cuatro muestras procesadas a 150 rpm, durante 60 min, a la temperatura de 170°C para el polímero PPr-2. Se utilizaron cuatro tipos de enfriamientos. Un primer enfriamiento que consiste en dejar que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente en el mismo baño de procesado. Un segundo enfriamiento consistente en enfriar la mezcla sacándola del baño de procesado y enfriándose por convección natural al aire. Un tercer enfriamiento que consiste en introducir la mezcla en un baño con hielo y dejar enfriar hasta temperatura ambiente y el último

enfriamiento y más rápido, que consiste en enfriar la mezcla poniéndola en placas de acero siendo el espesor de la grasa de (0,5-1) cm, de forma que la mezcla tarda en enfriarse hasta temperatura ambiente unos 5-6 minutos (este perfil no se ha representado en la Figura IX.5). La Figura IX.5 muestra la variación de la temperatura con el tiempo para los diferentes tipos de enfriamiento.

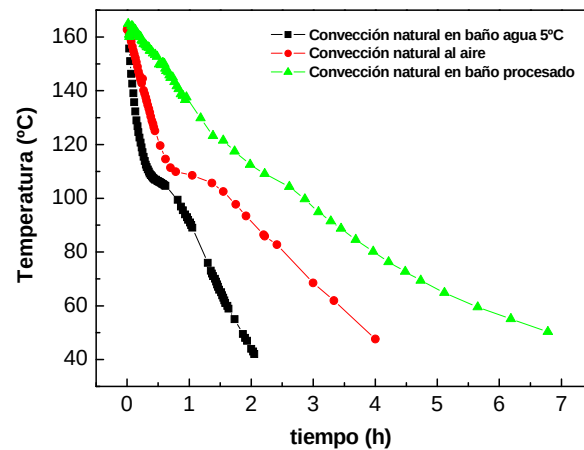


Figura IX.5 Perfiles de temperatura para grasas lubricantes poliméricas durante la etapa de enfriamiento.

La evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia se presentan en función del tipo de enfriamiento en la Figura IX.6a. Como puede observarse, todas las grasas presentan un comportamiento cualitativamente similar típico de sistemas estructurados tipo gel, como ya se ha puesto de manifiesto en los puntos anteriores. Como podía esperarse, la velocidad de enfriamiento es un parámetro que afecta en gran medida a las propiedades reológicas de estos sistemas. Un aumento de la velocidad de enfriamiento produce un aumento muy importante en los valores de los módulos viscoelásticos. Además, aparece un aumento continuo del módulo de pérdidas a altas frecuencias que se

hace mayor a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, indicativo del comienzo de la región de transición del espectro mecánico y provocando un desplazamiento del mínimo en la tangente de pérdidas (Figura IX.6b). Observándose en esta figura que la elasticidad relativa disminuye ligeramente a alta frecuencia a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento.

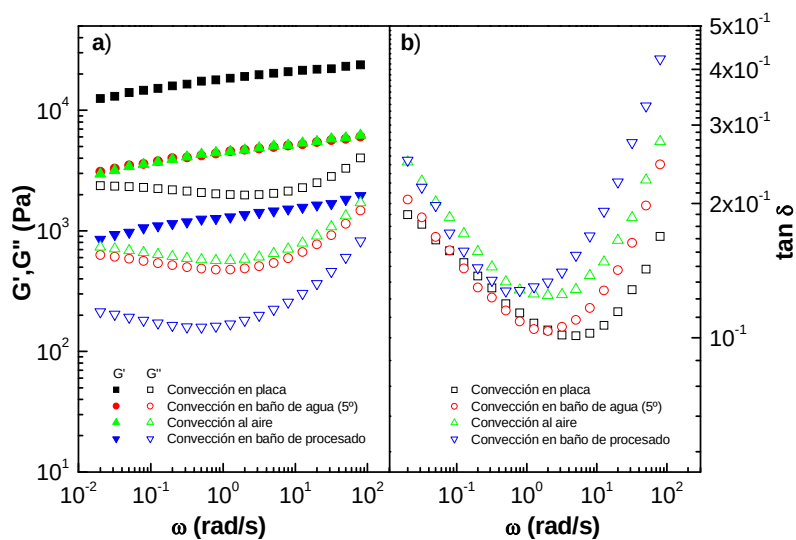
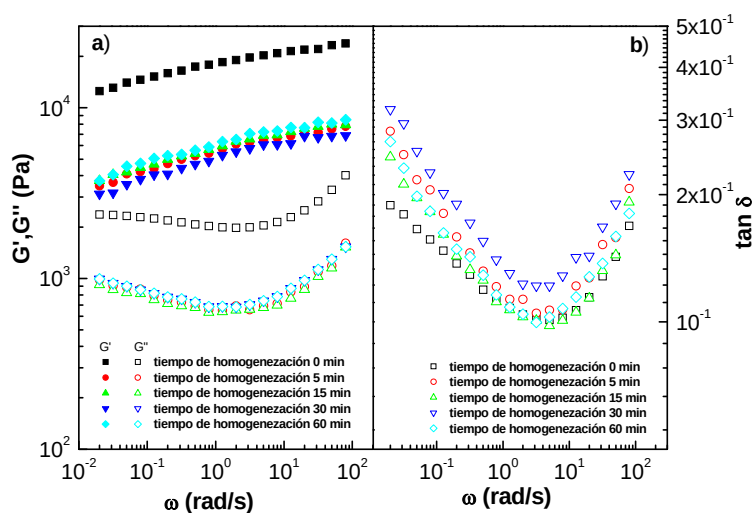


Figura IX.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes poliméricas en función del tipo de enfriamiento.

IX.3.1.4 Influencia del tiempo y la velocidad de homogenización

El proceso de homogenización final o molienda consiste en un tratamiento de alta cizalla por el cual las fibras, escamas y esferas que componen el esqueleto estructural de una grasa lubricante se rompen, desarrollándose una microestructura más consistente, gracias al aumento de la superficie específica y, por tanto, de las interacciones entre partículas en el seno de la estructura de la grasa (NLGI, 1994). El efecto de este proceso depende notablemente de la intensidad con la que se aplique, es decir, del tiempo durante el cual se homogeniza y de la velocidad de molienda utilizada.

La influencia del tiempo y la velocidad de homogenización se estudió mediante la caracterización viscoelástica lineal, por ensayos dinámicos, de muestras procesadas durante 60 min, a la temperatura de 170°C, enfriadas por convección natural en placas para el polímero PPr-2. Los ensayos de cizalla oscilatoria realizados en la región de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes procesadas con diferentes tiempos y velocidades de homogenización se presentan en las Figuras IX.7 y IX.8. Como se aprecia en ambas figuras la etapa de homogeneización tiene como consecuencia una disminución de los módulos viscoelásticos, pero ni un aumento del tiempo y de la velocidad de homogenización producen cambios significativos en los módulos viscoelásticos. Además, un aumento en el tiempo y la intensidad de molienda tampoco contribuyen a modificar la elasticidad relativa de la grasas (Figuras IX.7b y IX.8b). Por tanto el tiempo y la velocidad óptimas de homogenización se fijan en 5 minutos y 4000 rpm.



Figu

ra IX.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes tiempos de homogeneización para el polímero PPr-2.

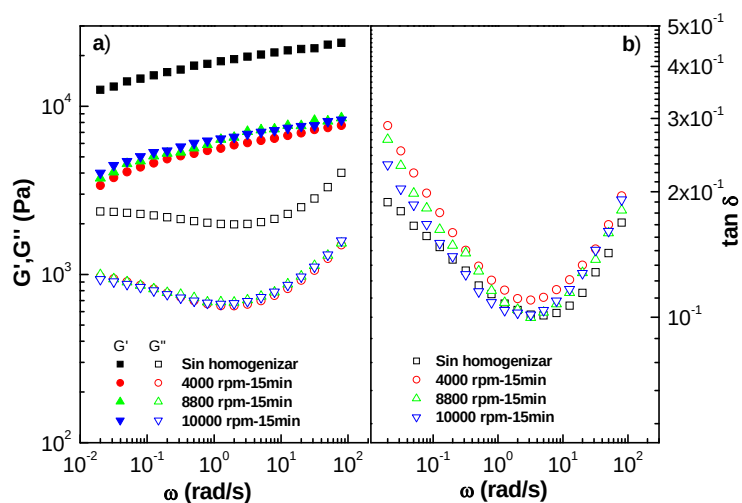


Figura IX.8 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes velocidades de homogeneización para el polímero PPr-2.

IX.3.1.5 Influencia del tipo de polímero

Una vez que se estudiaron las condiciones óptimas de procesado de este tipo de grasas lubricantes se estudió la influencia que tiene el tipo de polímero en las características de las grasas lubricantes. Para ello se utilizaron cuatro polímeros: HDPE-4, PP-4, PPr-1, PPr-2 con los que se procesaron grasas, según el protocolo óptimo respecto a las variables estudiadas anteriormente, y se estudió el efecto que tiene la etapa de homogenización en los diferentes tipos de polímeros con el objetivo de conocer el efecto de esta etapa en la microestructura de estas grasas lubricantes. Como puede observarse en la Figura IX.9a el espectro mecánico de las grasas lubricantes poliméricas cambia significativamente de un tipo a otro de polímero. A medida que disminuye el contenido de HDPE en los polímeros (HDPE-4>PPr-1>PPr-2>PP-4) en el espectro de las grasas lubricantes aparece un mínimo cada vez más claro en el módulo de pérdidas, característico de la región plateau. Por tanto en este sentido, una disminución del contenido de HDPE da lugar a sistemas con módulos viscoelásticos más bajos pero a sistemas más estructurados. La evolución de la tangente de pérdidas, como puede apreciarse, muestra valores muy diferentes tanto cualitativamente como cuantitativamente en todo el intervalo de frecuencias estudiado. Una disminución del contenido de HDPE del polímero utilizado se produce un aumento de la elasticidad relativa de la grasa (Figura IX.9b).

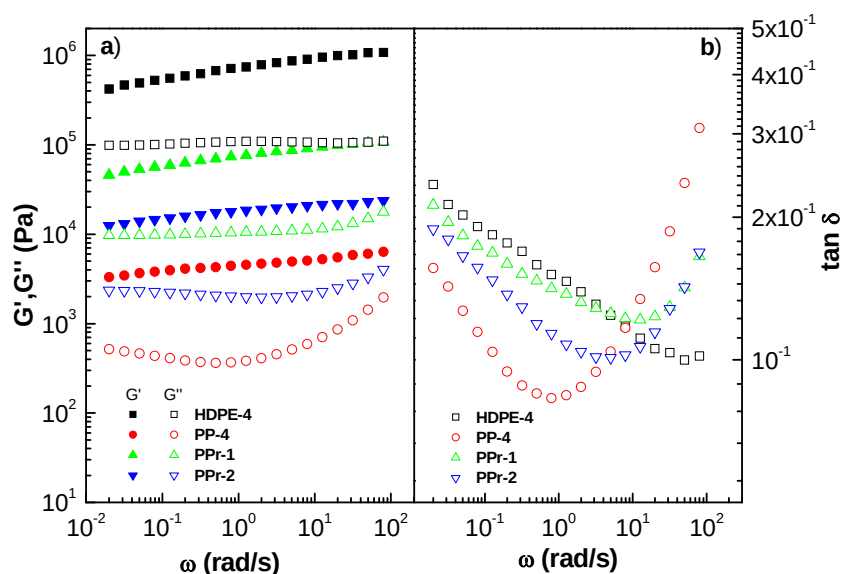


Figura IX.9 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes polímeros: (HDPE-4, PP-4, PPr-1, PPr-2) antes de homogenizar.

Por otra parte, como puede observarse en la Figura IX.10a el proceso de homogenización provoca en las muestras un cambio cualitativo y cuantitativo que es mayor o menor dependiendo del tipo de polímero. Para las muestras HDPE-4 y PPr-1, que posee un alto contenido de HDPE, se produce un cambio estructural caracterizado por la ausencia del mínimo en la tangente de pérdidas (Figura IX.10b) desplazándose el espectro mecánico hacia la zona terminal de flujo. Por otra parte, en las grasas preparadas con los polímeros PP-4 y PPr-2, que posee un alto contenido de PP, el efecto de homogenización no provoca un cambio cualitativo pero si cuantitativo del espectro mecánico, presentando la grasa con PP-4 un aumento de los módulos viscoelásticos respecto a la grasa sin

homogeneizar, siendo el modulo de almacenamiento similar a una grasa tradicional de litio con un contenido de espesante similar pero presentando una elasticidad relativa menor.

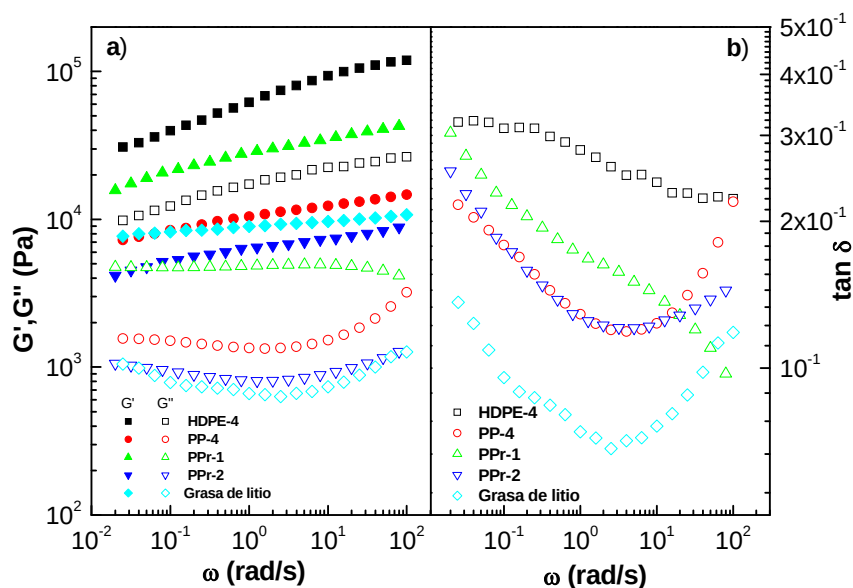


Figura IX.10 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes polímeros: (HDPE-4, PP-4, PPr-1, PPr-2) después de homogeneizar.

IX.3.2 COMPORTAMIENTO DE FLUJO VISCOSO

El conocimiento del comportamiento de flujo viscoso de estos materiales nos da una idea de su posible aplicación en el campo de la lubricación. En la Figura IX.11, se presenta la variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla para las grasas lubricantes homogeneizadas, procesadas según las condiciones óptimas estudiadas anteriormente para los distintos polímeros. Todas las muestras analizadas presentan un comportamiento clásico de fluidos estructurados (Delgado y col., 2006),

donde se observa un descenso prácticamente potencial de la viscosidad seguido por un valor de la viscosidad límite a altas velocidades de cizalla. Este comportamiento se ajusta al modelo de Sisko, donde este descenso se caracteriza a través del valor de la pendiente de la zona de descenso y se relaciona directamente con el parametro m del modelo, y η_{∞} es el valor de la viscosidad límite a altas velocidades de cizalla. La grasa procesada con HDPE-4 presenta problemas de fractura y expulsión de muestra de y no se ajusta satisfactoriamente a este modelo. Los valores de ajuste del modelo de Sisko se muestran en la Figura IX.11.

Como se puede observar, se encuentran diferencias apreciables a bajas velocidades de deformación en función del tipo de polímero, siendo la viscosidad aparente de la grasa mayor para la grasas procesada con PPr-1, donde el contenido del polímero HDPE es mayor. La grasa procesada con PP-4 muestra mayor índice de consistencia que la procesada con PPr-2. Los resultados obtenidos en los ensayos de cizalla oscilatoria, en la región de viscoelasticidad lineal, confirman esta influencia a bajas velocidades de deformación (Figura IX.9). Este efecto, puede apreciarse a velocidades de cizalla de hasta 1 s^{-1} , como se deduce de los valores del índice de consistencia mostrados en la Figura IX.10. Sin embargo, tales diferencias tienden a desaparecer a altas velocidades de cizalla, donde de acuerdo con la teoría de Van de Tempel (1963), a altas velocidades de deformación la destrucción de la estructura es tal que no existen interacciones entre los agregados de partículas, de tal forma que su viscosidad depende principalmente del medio continuo.

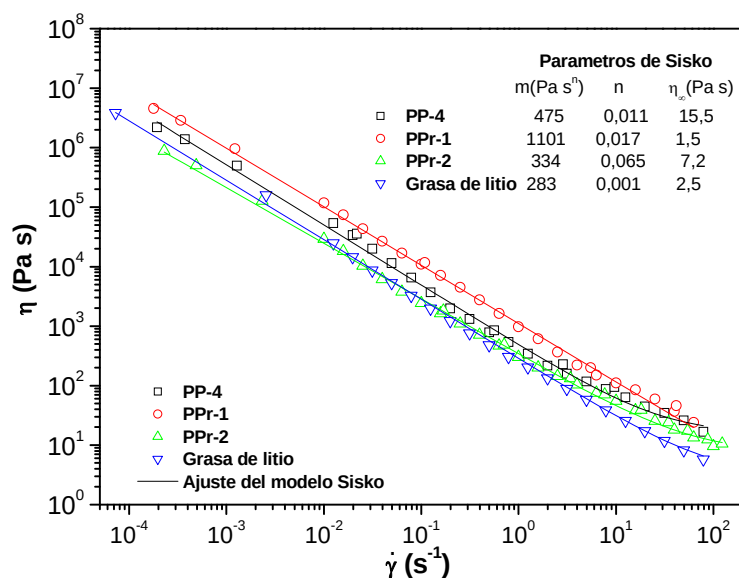


Figura IX.11 Curvas de flujo viscoso para grasas lubricantes utilizando como agentes espesantes los polímeros PP-4, PPr-1, PPr-2 y 12-hidroxiestearato de litio.

IX.3.3 MICROESTRUCTURA DE GRASAS CON ESPESANTES POLIMÉRICOS

En este capítulo la microestructura de las grasas lubricantes se analizó mediante microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM). Así, en la Figura IX.12 se muestran las fotografías obtenidas mediante ESEM para las grasas lubricantes preparadas con los polímeros PP-4, HDPE-4, PPr-1, PPr-2. Como se puede observar en las fotografías de las grasas lubricantes analizadas, se desarrolla una fase dispersa rica en polímero en una fase continua de aceite. Esta fase rica en polímero está constituida por partes cristalinas y amorfas de los polímeros y estando más desarrollada en unidades granulares para el polímero PP-4 (Figura IX.11a). Del mismo modo, la aparición de fases cristalinas en la mezcla podrían

observarse mediante microscopía óptica con luz polarizada, donde estas fases cristalinas dispersas pueden ser observadas, como zonas iluminadas, como se ha observado para mezclas aceite/EVA reciclado (Fuentes-Audén y col., 2006).

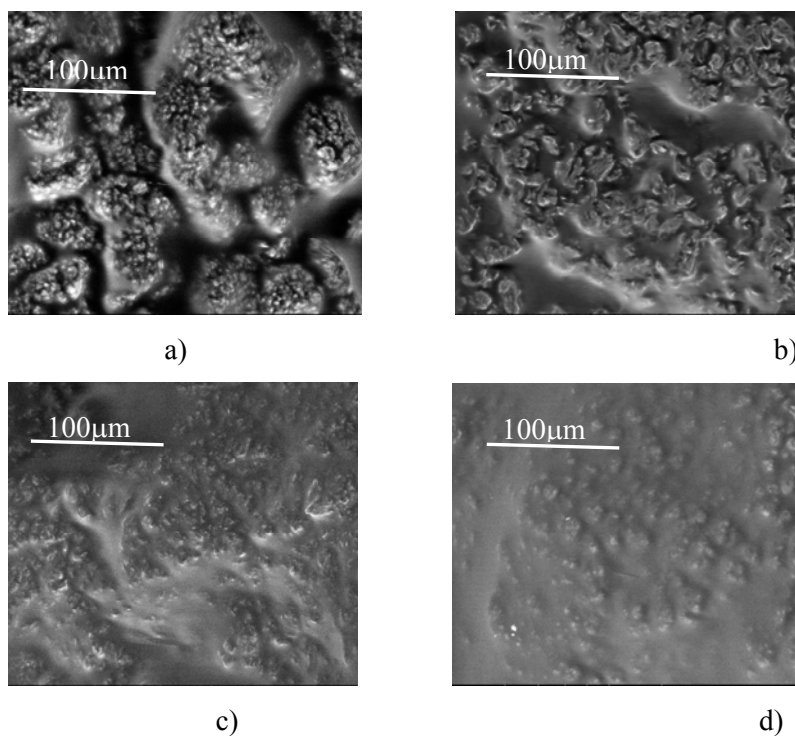


Figura IX.12 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido ambiental de grasas lubricante fabricadas con los polímeros: a) PP-4 b) HDPE-4 c) PPr-1 d) PPr-2

IX.3.4 ESTABILIDAD MECÁNICA DE GRASAS POLIMÉRICAS

Para conocer la estabilidad mecánica de las grasas lubricantes poliméricas se calcularon los valores de penetración, antes y después de ser homogeneizadas. Los valores de penetración de las grasas lubricantes antes de ser homogeneizadas se presentan en la Tabla IX.2. Como puede

observarse, la grasa lubricante preparada con HDPE-4 presenta valores de penetración muy bajos correspondiente a una grasa con grado NLGI 5, mostrando posteriormente una gran variación en la penetración debido al importante ablandamiento que sufre tras ser trabajada mecánicamente. Estas características son indicativas de una estructura poco desarrollada, que da lugar a una pobre estabilidad mecánica. Por otra parte, y de acuerdo a lo ya discutido anteriormente, la muestra preparada con PP-4 que es la que presenta un mayor grado de estructuración posee una mejor estabilidad mecánica frente al laminado y, como era de esperar, menores valores de penetración (equivalentes a un grado NLGI 3). Finalmente, las muestras preparadas con los polímeros PPr-1 y PPr-2 presentan valores intermedios de penetración puesto que estos dos polímeros están formados por mezclas de ambos polímeros. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que debido a que estas muestras no habían sido sometidas al proceso de homogeneización, las cadenas poliméricas que conforman su estructura son de un tamaño considerable, que al ser trabajadas en el dispositivo de estabilidad al laminado, reducen el tamaño de las cadenas y generan una estructura con una consistencia menor, siendo este efecto importante en las grasas que contengan el polímero HDPE.

Con objeto de analizar el efecto que provoca el proceso de homogeneización en la estabilidad mecánica se calcularon los valores de penetración para estas grasas lubricantes (Tabla IX.3). Como puede observarse, y para todos los polímeros, la etapa de homogeneización provoca una reducción significativa de los valores del incremento de penetración que aumentan a medida que disminuye el contenido de HDPE, siendo la grasa procesada con PP-4 la que presenta un incremento de penetraciones próximo a cero.

Espesante	Penetración no trabajada (dmm)	Penetración trabajada (dmm)	Incremento de penetración (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
HDPE-4	141	277	136	5
PPr-1	198	305	107	4
PPr-2	245	364	118	3
PP-4	237	279	41	3

Tabla IX.2 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas lubricantes no homogenizadas utilizando como agentes espesantes polímeros antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.

Espesante	Penetración no trabajada (dmm)	Penetración trabajada (dmm)	Incremento de penetración (dmm)	Grado NLGI (ASTM D217)
HDPE-4	253	303	50	2-3
PPr-1	241	291	50	3
PPr-2	387	420	33	0-00
PP-4	304	305	1	0-1

Tabla IX.3 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas lubricantes homogenizadas utilizando como agentes espesantes polímeros antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.

IX.4 CONCLUSIONES

1. La mezcla del aceite lubricante con los polímeros HDPE y PP en distintas proporciones, en la concentración elegida, da lugar a sistemas estructurados que muestran unas marcadas propiedades viscoelásticas que pueden utilizarse en el campo de la lubricación. Esto es debido al hecho de que, durante el proceso de mezcla del polímero con el aceite, se produce un hinchamiento del polímero con el aceite, dando lugar a la formación de una red tridimensional, cuyas propiedades elásticas y viscosas dependen del tipo de polímero y de las condiciones de procesamiento de la mezcla.
2. El tiempo y la temperatura máxima de procesamiento afectan principalmente a los procesos de oxidación y degradación química que sufre el aceite lubricante y las cadenas poliméricas, siendo los valores óptimos obtenidos de 60 minutos y 170°C. Por otro lado, el aumento de la velocidad de enfriamiento provoca un aumento de los valores de los módulos viscoelásticos y un desplazamiento del mínimo de la tangente de pérdidas a frecuencias más bajas.
3. La microestructura de estos sistemas es muy diferente dependiendo del tipo de polímero utilizado para su fabricación. Las grasas preparadas con HDPE o polímeros reciclados que contienen este polímero en altas proporciones dan lugar a espectros mecánicos con módulos viscoelásticos muy altos, pero con un grado de estructuración bajo. En cambio, las grasas preparadas con PP son sistemas altamente estructurados con un espectro mecánico similar a las grasas tradicionales de litio pero con una elasticidad relativa menor.
4. La etapa de homogenización ejerce una clara influencia sobre las propiedades reológicas de las grasas lubricantes y genera una microestructura que les confiere mayor estabilidad mecánica. A

medida que disminuye el contenido de HDPE en los polímeros reciclados esta estabilidad mecánica aumenta de forma que, la grasa fabricada con PP-4 presenta un incremento de penetraciones prácticamente nulo.

IX.5 BIBLIOGRAFÍA

Delgado M.A.; Valencia, C; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. (2006) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.

Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sanchez, M.C. y Gallegos, C. (2005) Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2409-2418.

Fuentes-Auden, C.; Martinez-Boza, F.J.; Navarro, F.J.; Partal, P.; Gallegos, C. (2007) Formulation of new synthetic binders: Thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends, *Polym. Test.*, 26, 323–332.

Ferry, J.D. (1980) Viscoelastic properties of polymers, Wiley (ed), Nueva York.

NLGI (1994), Lubricating greases guide, National Lubricating Grease Institute (ed), Kansas.

Phillips Petroleum Company, (1965) Improved bodied lubricants, EP Pat n° 986192.

Bill Mitacek, (1968) Greases, EP Pat n° 3392119.

Stanley Charles Dodson, Robert Henry Newman, (1974) Grease composition, EP Pat n° 3850828.

Bailey Wayne W., Taylor Brian W., (1978) Lithium base grease containing polyisobutylene, US Pat n° 4110233.

Jamison Warren E., (1995) Polyethylene lubricant-dispensing compositions US Pat n° 5435925.

Meijer Dick., Jacobson Bo., Lankamp Herman, (1995) Polymer thickened lubricating grease, EP Pat n° 0700986A2.

Meijer Dick., Lankamp Herman, (1998) Polymer thickened lubricants for high operating temperatures, US Pat n° 5846918.

X. CONCLUSIONES GENERALES

X.1 CONCLUSIONES

A continuación se exponen las conclusiones más relevantes de esta tesis:

- Los polímeros reciclados y convencionales de diferente origen y naturaleza (HDPE, LDPE, PP, EVA) utilizados en el presente trabajo de investigación, pueden ser considerados como potenciales agentes modificantes de las propiedades reológicas de grasas lubricantes de litio siendo esta mejora más importante para el caso de los polímeros reciclados.
- La forma más eficaz de adicionar el polímero durante la manufactura de la grasa lubricante, consiste en el mezclado natural previo del aceite lubricante y el polímero, mientras que el punto óptimo de la adición es a la temperatura máxima de procesado, puesto que en ambos casos se favorece la dispersión del polímero en la microestructura de la grasa lubricante.
- De los polímeros utilizados es el HDPE es el polímero más efectivo en la modificación reológica de las grasas lubricantes, debido a que este polímero presenta mejores propiedades mecánicas. Los polímeros con una estructura amorfa ejercen una modificación nula en las funciones viscoelásticas de las grasas modificadas.
- Las propiedades de los polímeros que más influyen en el comportamiento viscoelástico de las grasas lubricantes son: el grado de cristalinidad, el contenido de negro de carbono y el contenido de acetato de vinilo en el caso de los copolímeros EVA, presentando una variación lineal del logaritmo del módulo “plateau” con las anteriores variables. Mientras, el peso molecular de los polímeros no parece ejercer una influencia significativa en la

modificación reológica de las grasas lubricantes a la concentración estudiada.

- Los polímeros quedan dispersos en la microestructura de las grasas lubricantes como un relleno, en forma de gránulos o capas con un tamaño comprendido entre 40 y 200 μm . La microestructura de las grasas lubricantes modificadas va a depender de: la naturaleza y viscosidad del aceite lubricante, el perfil de enfriamiento utilizado en la fabricación de las grasas, la concentración de jabón y polímero y el tipo de polímero empleado en su manufactura.
- La estabilidad mecánica de las grasas modificadas es, en general, peor que las de la grasa de litio sin modificar. Sin embargo, la utilización de algunos polímeros convencionales (HDPE, LDPE, PP, EVA) no está asociada con una pérdida de la estabilidad mecánica.
- Las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados son materiales termoreológicamente complejos cuyas funciones viscoelásticas dinámicas, en la región de viscoelasticidad lineal, disminuyen al aumentar la temperatura. Esta disminución es más acusada en la zona del barrido de temperaturas donde se produce el proceso de fusión de las fases cristalinas de los polímeros reciclados.
- La influencia de la temperatura sobre el módulo “plateau” depende, tanto del tipo de polímero utilizado, como del contenido de jabón y polímero. En las grasas modificadas con HDPE y PP se observa que a una temperatura crítica existe un cambio en la tendencia de dicha variación, mientras que las grasas modificadas con LDPE presentan una tendencia lineal. Por otra parte, las grasas modificadas con LDPEr-1 con diferentes contenidos de jabón y polímero presentan el mismo comportamiento frente a la

temperatura caracterizado por una disminución lineal de los módulos con la temperatura aumentando la susceptibilidad térmica a medida que aumenta y disminuye el contenido de LDPEr-1 y jabón, respectivamente.

- Las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados presentan un comportamiento de flujo viscoso atípico, caracterizado por un mínimo en los valores del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla a altas temperaturas. Estas inestabilidades en el flujo aparecen por encima de 50°C y aumentan considerablemente para temperaturas superiores a 100 °C, cuando se utiliza un reómetro de deformación controlada. En cambio, el uso de un reómetro de esfuerzo controlado proporciona un salto en la velocidad de cizalla, de una región dinámicamente estable a otra, a un valor de esfuerzo determinado, tradicionalmente asociado al esfuerzo umbral.
- La mezcla del aceite lubricante con los polímeros HDPE y PP en distintas proporciones, da lugar a sistemas estructurados que muestran unas marcadas propiedades viscoelásticas que pueden utilizarse en el campo de la lubricación. Esto es debido al hecho de que, durante el proceso de mezcla del polímero con el aceite, se produce un hinchamiento del polímero con el aceite, dando lugar a la formación de una red tridimensional, cuyas propiedades elásticas y viscosas dependen del tipo de polímero y de las condiciones de procesado de la mezcla.

X.2 FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

A continuación se describen las líneas de trabajo futuras sugeridas para dar continuidad a los trabajos realizados en esta tesis:

- Realizar un estudio tribológico a las grasas lubricantes que presentan un mejor comportamiento reológico con el objetivo de conocer su comportamiento frente a la fricción y el desgaste.
- Hacer un estudio de las propiedades reológicas a baja y alta temperatura de grasas lubricantes modificadas con el copolímero EVA para analizar el efecto que tiene el contenido de acetato de vinilo en las grasas lubricantes con esta variable.
- Preparar grasas lubricantes con nuevos agentes espesantes poliméricos modificando las formulaciones (composición, contenido de espesante) con el objetivo de aminorar los problemas de flujo que presentan estas grasas lubricantes.

XI. ANEXOS

**XI.1 TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN DESARROLLADOS A
PARTIR DE LA TESIS DOCTORAL**

XI.1.1 TRABAJO DE INVESTIGACIÓN I

**XI.1.1.1 Development of new lubricating grease
formulations using recycled LDPE as rheology modifier
additive**

**J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, C.
Gallegos**

European Polymer Journal 43 (2007) 139–149

Available online at www.sciencedirect.com

European Polymer Journal 43 (2007) 139–149

**EUROPEAN
POLYMER
JOURNAL**
www.elsevier.com/locate/europolj

Development of new lubricating grease formulations using recycled LDPE as rheology modifier additive

J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco *, C. Gallegos

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva,
Campus Universitario del Carmen, 21071 Huelva, Spain*

Received 14 July 2006; received in revised form 12 September 2006; accepted 25 September 2006
Available online 9 November 2006

Abstract

The recovery of plastic waste but also its applicability in product development may be an incentive to industry, since the use of such plastics represents a cheaper source of raw material. The aim of the present paper is to study the feasibility of recycling polyolefins as additives to improve the rheological properties of lithium 12-hydroxystearate lubricating greases. The effects that both soap and recycled low-density polyethylene (LDPE) concentration exert on the rheology of lithium lubricating greases and its relationship with grease microstructure are discussed in this work. In this way, different lubricating grease formulations were manufactured by modifying the concentration of lithium 12-hydroxystearate and content of recycled LDPE, according to a RSM statistical design. These lubricating greases were rheologically characterized through small-amplitude oscillatory shear (SAOS) and viscous flow measurements. In addition to these, scanning electronic microscopy (SEM) observations and mechanical stability tests were also carried out. Recycled LDPE was found to be an effective additive to modify grease rheology, acting as filler in the soap entangled microstructure. The values of both apparent viscosity and viscoelastic functions in the linear viscoelastic region increase with soap and recycled polymer concentrations. However, the addition of recycled LDPE distort the microstructural network of these greases resulting greases with less relative elastic characteristics and poorer mechanical properties as LDPE content increases.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Lubricating grease; Additive; Polyethylene; Recycled polymer; Rheology; Microstructure

1. Introduction

Lubricating greases are generally highly structured colloidal dispersions, consisting of a thickener dispersed in mineral or synthetic oil. Fatty acid soaps of lithium, calcium, sodium, aluminium and

barium are most commonly used as thickeners. The thickener forms an entanglement network, which traps the oil and confers the appropriate rheological and tribological behaviour to the grease [1]. In some cases, it is desirable to incorporate polymers into a grease formulation, such as polyisobutylene, styrene–butadiene copolymer, styrene–isoprene block-copolymers or ethylene–propylene copolymers. These usually play a significant role as additives in greases for modification of some

* Corresponding author. Tel.: +34 959 219995; fax: +34 959 219983.

E-mail address: franco@uhu.es (J.M. Franco).

performance characteristics such as dropping point, appearance, tackiness, water resistance and bleed [2], all of these related to the ability to act as rheological properties modifiers [3,4]. The selection of a suitable polymer as additive may offer added advantages; thus by proper matching of polymer, thickener and base oil, it should be possible to obtain an optimized formulation with maximum performance characteristics [2]. The properties of lubricating grease depend on the nature of its components and the microstructure achieved during its processing. Consequently, suitable structural and physical characteristics may be reached from a proper selection of the ingredients but, also, from a process optimisation, as was previously reported [5]. Thus, it is pertinent to understand how the grease microstructure contributes to several functional and rheological properties of lubricating greases [6,7].

The use of recycled polymers is continuously increasing; the problem of post-consumer recycling of these materials has become an important issue for economic and environmental reason [8,9]. However, in contrast to glass and metals, which can be recycled into products with properties essentially similar to those of the primary materials, each time polymers are reprocessed, they lose some of their physical and mechanical properties mainly because of peroxidation [10]. Household plastic wastes comprise very dissimilar generic polymers. The polyolefins are the main components being about 60–70 wt %, other polymers such as polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET) and polyvinyl chloride (PVC) make up the remaining part of the composition with possibly minor quantities of polyamide, polycarbonate, acrylic polymers [11,12]. LDPE represents an important weight percentage of the polyolefins found in waste streams, but this polymer alone is not really interesting for particular applications because exhibits average mechanical properties, which are moreover influenced by the ageing of the product. More frequently, LDPE wastes coming from bags and pallets covers are usually recycled as garbage bags, being their applications very limited. New outlets for this kind of LDPE wastes can be developed if their low-mechanical properties can be improved by adding to other materials [13,14]. Thus, the applicability of such polymers in product development may imply an incentive to the industry since they represents a very cheap source of raw material besides the environmental benefits. The purpose of this paper is to study the feasibility of recycled LDPE as additive to improve

the rheological properties of common lithium lubricating greases. With this aim, we have studied the rheological behaviour and microstructure of several lubricating grease formulations by modifying both soap and recycled LDPE concentrations, according to a RSM statistical design.

2. Experimental work

2.1. Materials

12-Hydroxystearic acid, anhydrous lithium hydroxide and a naphthenic mineral lubricating oil (density at 20 °C: 916 kg/m³; kinematic viscosity at 40 °C: 115 cSt) were used as received to prepare the lithium 12-hydroxystearate lubricating greases. All the components were kindly supplied by Verkol, SA (Spain). A recycled LDPE from plastic bags with density 0.922 g/cm³ and melt flow index 0.49 g/10 min (190 °C, 2.16 kg) supplied by Eslava Plásticos, SA (Spain), was used as additive of lubricating greases.

2.2. Manufacture of lubricating greases

The process was performed in a stirred batch reactor (600 g) using anchor impeller geometry and a rotational speed of 60 rpm. Processing details and procedure have been extensively described elsewhere [5,6]. Once the saponification reaction was completed, the mixture was heated up to a maximum temperature of 180 °C, in order to induce the phase transition of soap crystallites into a waxy phase and complete the dehydration process. Afterwards, a controlled cooling ramp down to room temperature was imposed in which two batch of oil at room temperature was added to help cooling. Polymer was previously placed in one of these batches of oil and held at 125 °C for a period of 12 h. This produced swelling of the polymers in the liquid medium. This blend was added to grease formulation when the mixture was at 180 °C approximately. The whole manufacturing process generally occurred over a period of 10 h. A final homogenization treatment (rotational speed: 8800 rpm; homogenisation time: 15 min), using a rotor-stator turbine (Ultra Turrax T-50, Ika, Staufen, Germany), was applied at room temperature.

2.3. Experimental design for grease formulation

The experimental design of grease formulation for this study was carried out according to a central

Table 1
Correspondence between experimental and normalized values of the variables studied (RSM analysis)

Normalized value (x and y)	−1.414	−1	0	+1	+1.414
x (soap content (% (w/w)))	4	5.46	9	12.54	14
y (polymer content (% (w/w)))	0	1.76	2.5	4.26	5

composite rotatable experimental design, with two factors at five levels, based on the response surface methodology (RSM), where the value of α was ± 1.414 [15]. Ten grease formulations were prepared, in order to fit a second order response surface, resulting in greases with lithium soap concentrations of 4.0%, 6.5%, 9.0%, 11.5% and 14.0% (w/w) and recycled LDPE content of 0%, 1.25%, 2.50%, 3.65% and 5.00%. These soap concentration and recycled polymer content values were selected in order to obtain significant differences in the typical composition range of commercial greases [16]. As usual, the independent variables were normalized according to the α values. The correspondence between these normalized values and real soap and recycled LDPE concentrations is shown in Table 1. Obviously, the necessary amount of the base oil to complete the formulation was added in all cases.

2.4. Characterisation tests

The rheological measurements were carried out in both a controlled-stress Gemini BOHLIN (UK) and controlled-strain Rheometric ARES (UK) rheometers, using a plate–plate geometry (25 mm diameter, 1 mm gap) with rough surfaces. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements, inside the linear viscoelasticity regime, were performed in a frequency range comprised between 10^{-2} and 10^2 rad/s at 25 °C. Strain sweep tests, at the frequency of 1 Hz, were previously performed on each sample to determine the linear viscoelasticity region. Viscous flow measurements were performed at 25 °C, in a shear rate range of 10^{-4} to 10^2 s $^{-1}$. Serrated plate–plate geometry was used in order to eliminate the wall-slip effects usually observed during the flow of these materials [17,18]. All the samples had the same recent past thermal history. At least two replicates were performed on fresh samples.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed with a Q-100 TA instrument, using 5–10 mg samples sealed in hermetic aluminium pans. Heating and cooling rates of 5 or

10 °C/min, inside a maximum temperature range of −85 to 220 °C, were applied. The sample was purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. Calibration of temperatures and enthalpy was performed with standard Indium using the thermal software version 4.0.

Both unworked and worked penetration indexes were determined according to the ASTM D1403 standard, using the Seta Universal Penetrometer, model 17000-2 (Stanhope-Seta, UK), with a one-quarter cone geometry. The one-quarter scale penetration values were converted into the equivalent full-scale cone penetration values following the ASTM D217 standard. The samples were worked in a Roll Stability Tester, model 19400-3 (Stanhope-Seta, UK), according to the ASTM D1831 standard.

Morphological observations with a scanning electronic microscopy (SEM), model JSM-5410 (JEOL, Japan), were conducted at 15 kV. A small amount of each sample was immersed for 90 min in hexane to extract the oil. This operation was repeated until oil extraction was completed. Afterwards, the sample was dried at room temperature. Finally, the samples were coated with gold. Micrographs at different magnifications ($\times 1000$ – $10,000$) were taken on several samples.

2.5. Statistical analysis

A statistical analysis was performed using the software Statistica (v. 6.0, StatSoft Inc., USA). The dependent variables considered in the RSM methodology were the logarithm of the plateau modulus ($\log G_N^0$), the logarithm of the loss tangent ($\log(\tan \delta)$), most relevant fitting parameter of the Sisko model (m), the unworked and worked penetration values and the difference of these (results shown in Table 2). The parameters of the statistical equations shown in this paper, relating independent and dependent variables, were obtained by considering a statistical significance, i.e. not exceeding a significance level of 0.05 in the Student's t -test and having a 95% confidence interval excluding zero.

Table 2
Rheological and tribological parameters for the lubricating greases studied

% Soap (w/w)	% Polymer (w/w)	Normalized values	G_N^0 (Pa)	m (Pa s ⁿ)	$\tan \delta$ (at 1 rad/s)	Worked penetration (dmm)	Unworked penetration (dmm)	Penetration change (dmm)
9	2.5	0, 0	21,555	765	0.101	349	307	42
9	2.5	0, 0	22,019	726	0.103	350	305	45
14	2.5	+1.414, 0	43,750	1014	0.120	321	278	43
4	2.5	-1.414, 0	3956.9	192	0.108	443	423	20
9	5	0, +1.414	60103.5	1542	0.136	303	237	66
9	0	0, -1.414	9254.7	283	0.074	390	367	23
12.54	4.26	+1, +1	105,140	2001	0.129	278	238	40
12.54	1.76	+1, -1	28984.5	686	0.123	354	318	36
5.46	4.26	-1, +1	16,078	597	0.126	376	327	50
5.46	1.76	-1, -1	5155.5	232	0.088	424	400	24

3. Results

3.1. Rheological characterization

Fig. 1 shows the mechanical spectra of lubricating greases containing 2.5% recycled LDPE as a function of soap concentration. As can be observed, the linear viscoelasticity response is qualitatively similar for all the greases studied and also to that found with other commercial lubricating greases [19]. The evolution of the storage, G' and loss, G'' moduli with frequency for these lubricating greases, inside the linear viscoelastic range (higher values of the storage modulus and a minimum in the loss

modulus at intermediate frequencies) is characteristic of polymeric systems with physical entanglements and supports the idea that lubricating greases are highly structured systems, as has been detected by SEM techniques [7,20].

As can be observed in Fig. 1a, the values of G' and G'' increase with thickener concentration, which is indicative of a compact and entangled microstructural network. Nevertheless, the loss tangent, defined as the relationship between G'' and G' , presents quite similar values (Fig. 1b). Only the grease having the lowest thickener content (4% (w/w)) shows higher values of the loss tangent at high frequencies. This influence of soap concentration on

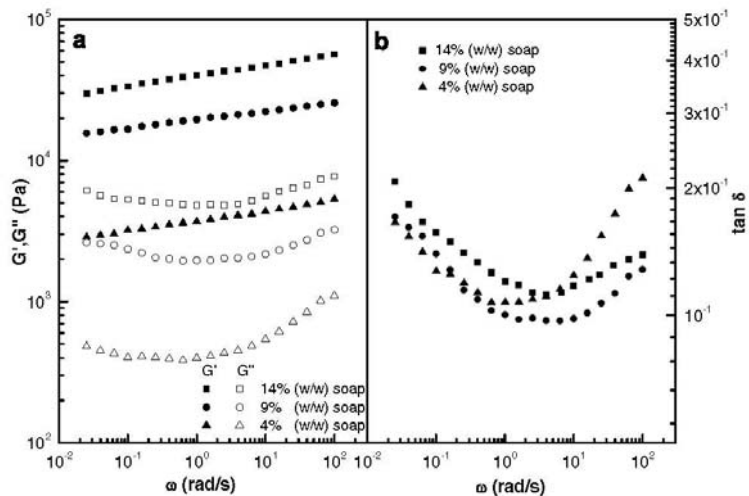


Fig. 1. Frequency dependence of the storage and loss moduli (a) and loss tangent (b) at 25 °C, in the linear viscoelasticity region, for lubricating greases containing different soap concentrations and 2.5% recycled LDPE.

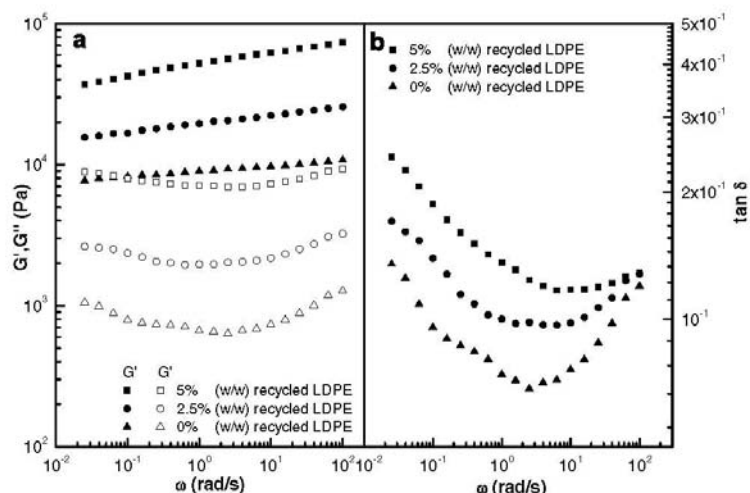


Fig. 2. Frequency dependence of the storage and loss moduli (a) and loss tangent (b) at 25 °C, in the linear viscoelasticity region, for lubricating greases containing 9% soap concentration and different recycled LDPE content.

SAOS response is very similar to that previously found in polymer-free grease formulations [7]. Fig. 2 shows the linear viscoelastic functions as function of recycled LDPE content for lubricating greases containing 9% soap. As can be observed, not only the values of G' and G'' are affected by the concentration of recycled LDPE (Fig. 2a) but also the loss tangent depend on recycled LDPE content in the whole frequency range studied (Fig. 2b), indicating that the relative elastic characteristics of a lubricating grease increase by decreasing recycled LDPE content. The “plateau” modulus, G_N^0 , a characteristic parameter for the intermediate plateau region, defined as the extrapolation of the contribution of the level of entanglements to G' at high frequencies [21], increases with both soap and recycled LDPE concentrations. The values of this modulus are shown in Table 2. The values of the rheological functions analysed remain almost unaltered after one year of ageing.

Fig. 3 shows the viscous flow behaviour of lithium lubricating greases, as a function of thickener (Fig. 3a) and recycled LDPE concentrations (Fig. 3b). A shear-thinning behaviour, with a slight tendency to a high-shear rate-limiting viscosity, η_∞ can be observed in all cases. The application of shear rates larger than those shown in Fig. 3a and b produces the fracture and spalling of the sample,

as it has been found with other lubricating greases [1,17]. The Sisko model fits fairly well this flow behaviour in the shear rate range studied ($R^2 > 0.995$):

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty \quad (1)$$

where “ m ” is a parameter related to the consistency of the sample, “ n ” is the slope of the shear thinning region and η_∞ is the high-shear rate-limiting viscosity. The values of fitting parameters are shown in Fig. 3. In the shear rate range studied, η_∞ must be considered a not significant fitting parameter only included to fit the slight tendency to reach a high-shear rate Newtonian region.

Fig. 3 shows that viscosity clearly increases with both soap and recycled LDPE concentrations, yielding higher values of the consistency index, m . Moreover, the values of the flow index, n , are quite close to zero for all soap and recycled polymer concentration studied, which is representative of the typical yielding behaviour shown by these materials [5–7,17]. There is fracture of the sample at 10 s^{-1} when a 5% recycled polymer was used.

3.2. Mechanical stability

Lubricating greases must be physically and chemically stable during operation in a bearing

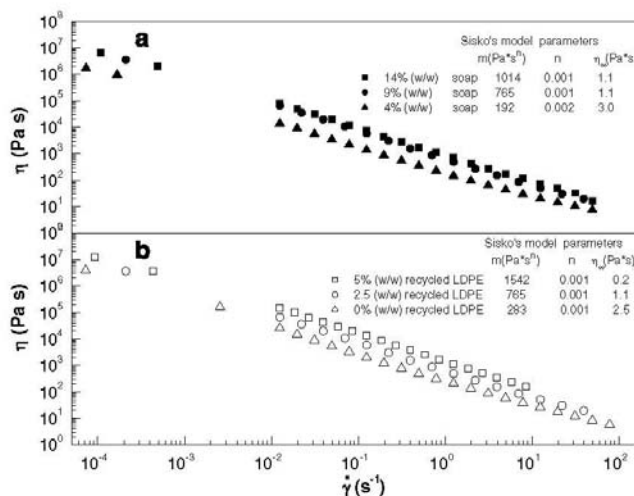


Fig. 3. Viscous flow curves, at 25 °C, for lubricating greases having different soap concentrations and 2.5% recycled LDPE (a) and manufactured with a 9% soap concentration and different recycled LDPE content (b).

from a tribological point view. In this work, the mechanical stability has been simulated by performing the traditional penetration measurements before and after the standardized roll-stability test. In this sense, the mechanical properties of samples differing in soap and recycled LDPE concentrations have been studied. However, it must be noticed that these tests only represent an approximation to classify greases according to the ability to lubricate roller bearings under real conditions [22,23]. Table 2 shows the penetration values obtained for unworked and worked lubricating greases as well as the increment of penetration after working. Lubricating greases are usually considered stable to the continuous shear of rolling elements when its variation of penetration before and after the roll-stability test is around zero. In this case, significant differences in mechanical stability have been found depending on composition of greases and content of recycled polymer. As expected, an increase in both soap and recycled LDPE concentration yield a decrease in the penetration values, due to the increase in viscosity previously mentioned. Similarly, the values of the penetration after working of greases decrease with soap concentration and recycled polymer content, as it can be observed in Table 2. However, it is worth pointing out that lubricating greases containing higher con-

tents of recycled polymer show a large positive increment of the penetration. In this sense, an increment in viscosity by recycled LDPE addition is associated with loss in mechanical stability.

3.3. SEM observations

When a metal soap is dispersed in a mineral oil, the crystallized soap particles arrange themselves to form a characteristic microstructure depending on soap concentration, oil viscosity and type of metal soap used, due to the balance of forces between the colloidal particles and the oil medium [7,22]. The growth of soap fibres in the grease matrix is also controlled to a large extent by the procedure used to manufacture grease [5,6] and additives used in its formulation [24]. These are usually introduced during the cooling phase of grease making and they remain dispersed in the matrix. Fig. 4 shows selected micrographs of lubricating greases with and without recycled LDPE, at a magnification of $\times 500$ and $\times 5000$, respectively. As can be observed, soap fibres appears distributed in a random manner within a given volume and the polymer remains dispersed in the grease matrix in the form of granules. A well-formed entanglement network among fibres generally appears, although this microstructure is significantly affected by the presence of recycled

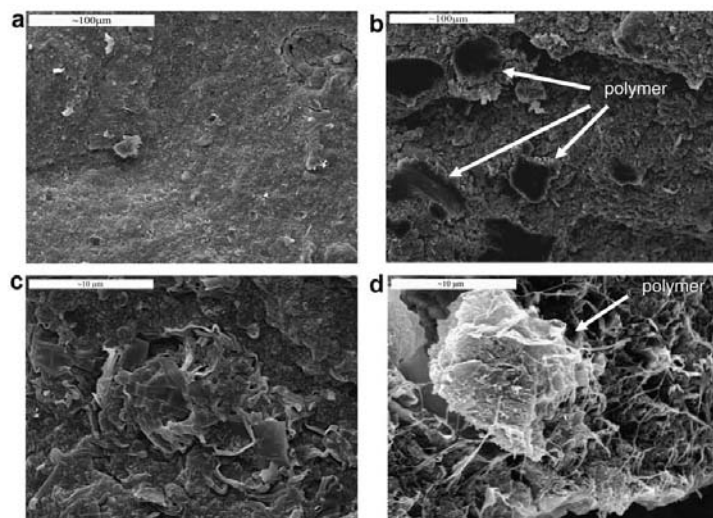


Fig. 4. SEM micrographs of lithium lubricating greases: (a) polymer free grease (9% soap, $\times 500$), (b) recycled LDPE-based grease (9% soap, 2.5% LDPE, $\times 500$), (c) polymer free grease (9% soap, $\times 5000$) and (d) recycled LDPE-based grease (9% soap, 2.5% LDPE, $\times 5000$).

polymer which acts as a filler in the matrix. Moreover, LDPE particles seem to affect the size of soap fibres but also the size of hollow spaces among fibres where oil is trapped being this structure spongier than that shown by the polymer-free grease (Fig. 4c and d).

3.4. Differential scanning calorimetry (DSC)

Fig. 5a and b shows DSC curves obtained during heating of the recycled polymer used as additive and selected lubricating grease containing this. Recycled LDPE shows two main melting peaks (at about 111 °C and 124 °C), indicating that this recycled material consists of a blend of polymers. Table 3 shows the average values for the melting temperature (T_m) and fusion enthalpy (ΔH_f) for this recycled polymer. As indicated by Dintcheva et al. [25], these two peaks suggest the presence of LDPE (melting temperature at about 110 °C) and another linear low density polyethylene (LLDPE) (melting temperature at about 120 °C). It is well known that LLDPE is usually blended with LDPE to obtain films [26]. Thus, the ΔH_f value shown in Table 3 for recycled LDPE is referred to the total area, i.e. fusion enthalpy relative to LDPE and probably LLDPE. From the analysis of the heat flow curve,

it may also be deduced that recycled LDPE has a lower degree of crystallinity (36%) than a virgin LDPE, as previously reported [14]. This was attributed to radical reactions generated by polymer recycling-induced degradation that caused crosslinking and consequently reduced crystallinity, as suggested by FTIR spectra [14].

On the other hand, DSC curves of lubricating greases (Fig. 5b) containing recycled LDPE present three peaks in all cases corresponding to the melting of lithium soap (main peak at about 201 °C), and the two peaks above discussed corresponding to the melting of recycled, which appear slightly shifted to lower temperatures as a consequence of the increased effective volume achieved in the oil medium [27]. Hence, a displacement of the polymer melting point (approximately the same for all concentrations of thickener and polymer studied) was detected, as can be observed in Table 3 which collects the values of T_m and ΔH_f for the different recycled LDPE-based greases studied. An increase of soap concentration does not significantly increase the melting temperature of polymer and soap but increases the ΔH_f values corresponding to soap transition (Table 3). Similarly, an increase in recycled LDPE content from 2.5% to 5% slightly increases ΔH_f values corresponding to polymer transition.

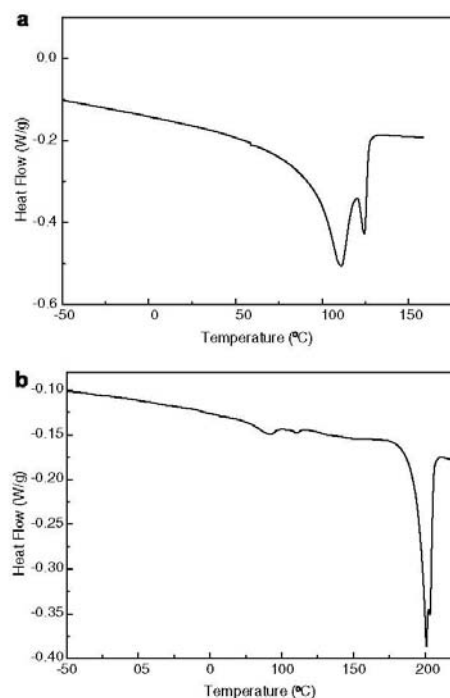


Fig. 5. DSC heat flow curves for: (a) recycled LDPE and (b) recycled LDPE-based lubricating grease (14% soap, 2.5% LDPE).

Table 3
Melting temperature and fusion enthalpy for recycled LDPE and lubricating greases containing recycled LDPE

	% Soap	% Recycled LDPE	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
Recycled LDPE			111; 124 ^b	109 ^b
Lubricating greases	4	2.5	203 ^a	6 ^a
			92; 111 ^b	2 ^b
	9	0	203 ^a	18.8 ^a
			201 ^a	14 ^a
	9	2.5	91; 111 ^b	2 ^b
			201 ^a	10 ^a
	9	5	90; 112 ^b	4 ^b
			201 ^a	22 ^a
	14	2.5	92; 110 ^b	2 ^b

^a Values corresponding to soap transition.

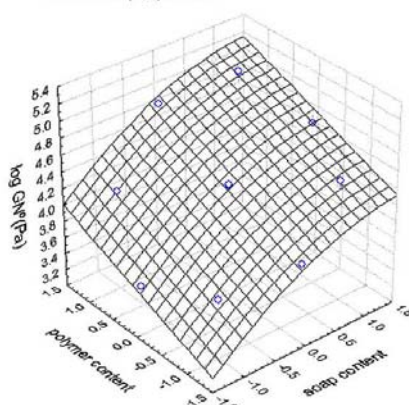
^b Values corresponding to recycled LDPE transition.

4. Discussion

From a rheological point of view, the development of a grease formulation should consider both

the linear viscoelastic and viscous responses. Thus, greases must be designed to prevent loss of lubricant but also they cannot yield a significant increase in the resistance of the motion of rubbing surfaces. Therefore, the role of an additive which reinforces some rheological parameters should be more accused under relatively low shear or quasi-static conditions. In this sense, it is interesting to evaluate

a $\log(G_N') = 4.3877 + 0.3801 \cdot x + 0.2753 \cdot y - 0.1019 \cdot x^2$
 $R^2 = 0.973$ F(3,6)=107.68



b $\log(\tan \delta) = -0.9626 + 0.0688 \cdot y$
 $R^2 = 0.56$ F(1,8)=12.52

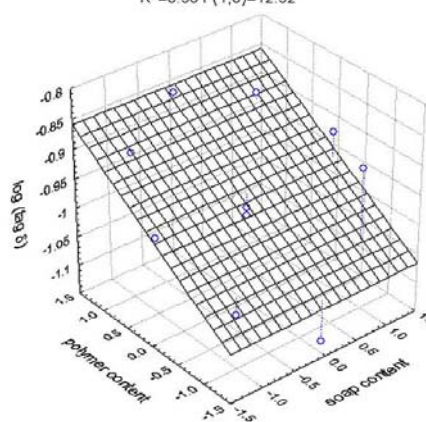


Fig. 6. Response surface for: (a) the plateau modulus and (b) the loss tangent at 1 rad/s of lubricating greases studied, as a function of soap concentration and recycled LDPE content.

the rheological response of lubricating greases containing as additive a recycled polymer in the linear viscoelastic range, i.e. extremely low shear conditions, as a function of the formulation variables. Fig. 6a shows the tendency of G_N^0 to increase with soap concentration and recycled LDPE content as can be also deduced from the parameters of the statistical model obtained. Similarly, the consistency index, m , increases almost linearly, with both variables (soap and recycled polymer concentrations), as can be deduced from the second order response surface and the statistical model obtained from multiple regressions (Fig. 7). These results may be explained taking into account that, on one hand, the structural network of the lubricating greases becomes more compact as the soap concentration increases, due to a larger soap particle density and more entangled fibres at higher soap concentration, as previously reported for other lubricating greases [7,28], and on the other hand, the polymer acts as a filler in the soap matrix, as well as modifying the base oil viscosity.

On the contrary, the loss tangent is statistically dependent on recycled LDPE content and not on soap concentration (Fig. 6b). It must be pointed out that the addition of recycled LDPE acting as filler distorts the structural entanglement network

induced by soap crystallization. Thus, recycled LDPE-based greases show a less agglomerated microstructure (Fig. 4d) and consequently less relative elastic characteristics than greases with largely developed fibres. In this sense, a high content of recycled polymer acts as a mechanical barrier to the formation of physical entanglements occurring during crystal growth in the final steps of the manufacturing process. Consequently, the effect of recycled polymer addition on the lubricating grease microstructure results in higher interactions

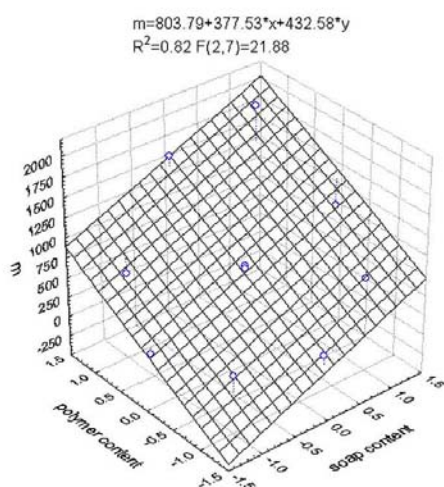


Fig. 7. Response surface for the Sisko parameter (m) of lubricating greases studied, as a function of soap concentration and recycled LDPE content.

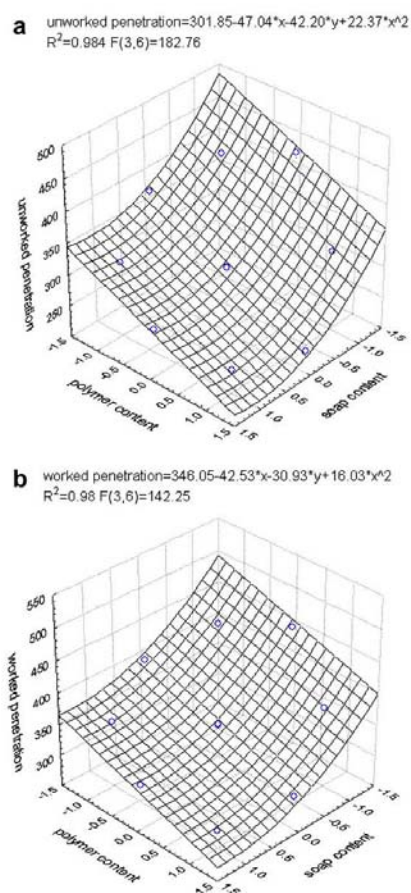


Fig. 8. Response surface for: (a) the unworked penetration and (b) worked penetration values of lubricating greases studied, as a function of soap concentration and recycled LDPE content.

between particles increasing the values of the viscoelastic moduli but, at the same time, difficult the development of physical entanglements decreasing the relative elastic response of greases. As Adhvaryu [29] has pointed out, due to the presence of additives, the soap thickener structure can be influenced to a large extent by either changing the solubility of the soap in the base oil or influencing its crystallization.

Moreover, the structural skeleton developed in greases with a high content of recycled polymer, as a result of the interaction between polymer and metal soap, easily tolerate the action of the rolling track in the roll-stability test, which implies stronger structural integrity, yielding lower values of penetration after working (Fig. 8b). This evolution of penetration was also found in non-worked samples (Fig. 8a). However, a highly positive increment in penetration was obtained with greases containing high recycled polymer concentrations, which is related to a higher shear dependence of the microstructure as a consequence of a spongier microstructure. Furthermore, the mechanical resistance of this network is also affected by the polymer ageing. Thus, it has been found that the use of a virgin LDPE as additive in grease formulations leads to better mechanical stability (i.e. penetration change: 14 dmm for a 9% soap and 2.5% LDPE grease formulation). In this sense, further investigations con-

cerning the influence of polymer ageing should be carried out. On the other hand, as previously reported [7], penetration values, obtained from both worked and unworked samples, always decreases by increasing soap concentration. Nevertheless, the increment of penetration generally increases with soap concentration, although a maximum was statistically predicted (Fig. 9).

5. Conclusions

A statistical approach has been used to relate soap concentration and recycled polymer content in order to develop new lubricating grease formulations containing recycled LDPE as additive. From the result obtained, it can be deduced that recycled LDPE can be potentially used as an effective rheology modifier of lithium lubricating greases. Rheological and mechanical properties of greases were studied as a function of these formulation variables. The lubricating grease microstructure is highly influenced by the thickener concentration and the recycled LDPE content. Apparent viscosity and linear viscoelasticity functions increase with soap concentration. On the contrary, the relative elasticity of the lubricating grease is not affected by soap concentration. The recycled LDPE used as rheology modifier acts as filler in the soap matrix increasing particles interactions but also distort the entanglement network. As a consequence, a thicker structure but lower density of entanglements was obtained for greases prepared with added recycled polymer yielding, on one hand, higher values of the loss tangent in SAOS measurements and poorer mechanical stability but, on the other hand, significant higher values of viscosity and viscoelastic moduli.

Acknowledgements

This work is part of a research project (CTQ2004-02706) sponsored by MEC-FEDER programs. The authors gratefully acknowledge their financial supports.

References

- [1] Mas R, Magnin A. *J Rheol* 1994;38:889–908.
- [2] Hussey GD. *NLGI Spokesman* 1987;51:175–81.
- [3] Zarkalis VS, Duda JL, Klaus EE. *Lubr Eng* 1990;46:523–8.
- [4] Fucks IG, Bakaleinokou MB, Samgina VV. *Chem Technol Fuel Oil* 1975;7:559–62.
- [5] Franco JM, Delgado MA, Valencia C, Sánchez MC, Gallegos C. *Chem Eng Sci* 2005;60:2409–18.

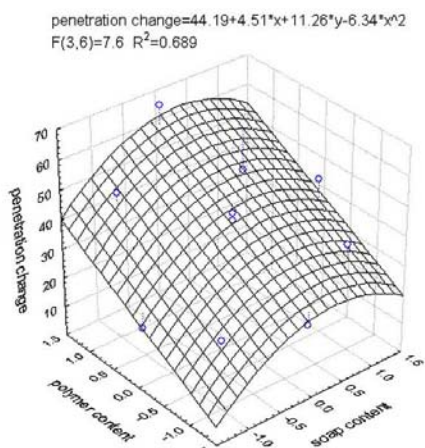


Fig. 9. Response surface for the penetration change after working of lubricating greases studied, as a function of soap concentration and recycled LDPE content.

- [6] Delgado MA, Sánchez MC, Valencia C, Franco JM, Gallegos C. *Chem Eng Res Des* 2005;83:1085–92.
- [7] Delgado MA, Valencia C, Sánchez MC, Franco JM, Gallegos C. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:1902–10.
- [8] Pracella M, Pazzagli F, Galeski A. *Polym Bull* 2002;48:67–74.
- [9] Ishiaku US, Pang KW, Lee WS, Mohd Ishak ZA. *Eur Polym J* 2002;38:393–401.
- [10] Scott G. *Polym Degrad Stabil* 2000;68:1–7.
- [11] Buchert M, Jenseit W, Wollny V. *Kunststoffe* 1993;83:451–5.
- [12] Pinto F, Costa P, Gulyurtlu I, Cabrita I. *J Anal Appl Pyrol* 1999;51:39–55.
- [13] Bertin S, Robin JJ. *Eur Polym J* 2002;38:2254–5.
- [14] Pedroso AG, Rosa DS. *Carbohydrate Polym* 2005;59:1–9.
- [15] Montgomery DC. *Design and analysis of experiments*. New York: John Wiley & Sons; 1996.
- [16] NLGI. *NLGI lubricating greases guide*. Kansas City, MO: National Lubricating Grease Institute; 1994.
- [17] Balan C, Franco JM. *Tribol Trans* 2001;44:53–8.
- [18] Delgado MA, Franco JM, Partal P, Gallegos C. *Chem Eng Process* 2005;44:805–17.
- [19] Madieto JM, Franco JM, Valencia C, Gallegos C. *J Tribol* 2000;122:590–6.
- [20] Vinogradov GV, Sinitsyn VV. *J Inst Petrol* 1961;47:357–63.
- [21] Baumgaertel M, De Rosa ME, Machado J, Masse M, Winter HH. *Rheol Acta* 1992;31:75–82.
- [22] Couronné I, Vergne P, Mazuyer D, Truong-Dinh N, Girodin D. *Tribol Trans* 2003;46:31–6.
- [23] Lundberg J, Höglund E. *Tribol Int* 2000;33:217–23.
- [24] Moreno G, Valencia C, De Paz V, Franco JM, Gallegos C. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:4001–10.
- [25] Dintcheva NT, Jilov N, La Mantia FP. *Polym Degrad Stabil* 1997;57:191–203.
- [26] Dintcheva NT, La Mantia FP, Acierno D, Di Maio L, Camino G, Trotta F, Luda MP, Paci M. *Polym Degrad Stabil* 2001;72:141–6.
- [27] Garcia-Morales M, Partal P, Navarro FJ, Martínez-Boza, Gallegos C. *Energy Fuels* 2004;18:357–64.
- [28] Hammelid L, Christiernsson AB Axel. *NLGI Spokesman* 1998;62:17–30.
- [29] Adhvaryn, Sung C, Erhan SZ. *Ind Crops Prod* 2005;21:285–91.

XI.1.2 TRABAJO DE INVESTIGACIÓN II

**XI.1.2.1 Recycled and Virgin LDPE as Rheology Modifiers
of Lithium Lubricating Greases: A Comparative Study**

**J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, C.
Gallegos**

Polymer Engineering and Science 48 (2008) 1112–1119.

Recycled and Virgin LDPE as Rheology Modifiers of Lithium Lubricating Greases: A Comparative Study

J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, C. Gallegos

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de "El Carmen", 21071 Huelva, Spain

In this work, a new application for recycled low-density polyethylene (LDPE), as rheology modifier of standard lithium lubricating grease formulations, was studied. The effectiveness of this additive was compared with that achieved with a virgin LDPE. With this aim, both types of polymers were added to the formulation during the manufacturing process of greases, following the same standard protocol, to reinforce the role of the thickening agent, the lithium 12-hidroxyestearate. The effect that both lithium soap and LDPE concentrations exert on the rheology of lubricating grease formulations and its relationship with grease microstructure were discussed. Lubricating greases were rheologically characterized through small-amplitude oscillatory shear and viscous flow measurements. In addition to these, scanning electron microscopy observations and mechanical stability tests were also carried out. In all cases, an increase in soap concentration yields higher values of apparent viscosity and linear viscoelasticity functions. On the other hand, the values of the rheological functions obtained for recycled LDPE-based lubricating greases are, in general, higher than those obtained for virgin LDPE-based grease formulations. However, the structural skeleton developed in greases containing recycled LDPE demonstrates less resistance to severe working conditions, showing lower mechanical stability than virgin LDPE-based grease formulations. POLYM. ENG. SCI., 48:1112–1119, 2008. © 2008 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Lubricating greases are generally considered as semi-solid colloidal dispersions, owing their consistency to a gel-forming network. They consist essentially of a thickening agent dispersed in a viscous liquid medium. Fatty acid soaps of lithium, calcium, sodium, aluminum, or barium are most commonly used as thickeners. The thickener

is primarily a bodying agent, i.e. immobilizes the oil and provides varying resistance to flow [1]. In most cases, the liquid medium is a lubricating oil that provides lubricant features to the system.

The performance of lubricating greases depends on the nature of its components and the microstructure achieved during processing [2]. Suitable rheological and microstructural characteristics may be obtained from both an adequate selection of ingredients and process optimization, as previously reported [2, 3]. The inclusion of polymers in grease formulations has been a common practice for many years. Polymers have played a significant role as additives in greases for modification of some performance characteristics such as dropping point, appearance, structure, tackiness, water resistance, and bleed. Use of polymers may have become less prevalent over the years since the fatty acid soaps evolved as the primary thickeners for many grease manufactures. However, as the interest for improved performance and multiservice greases has increased during the last two decades, polymers are being used more frequently [4]. In general, polymers are often used as supplements to other types of thickening agents, to improve the adhesion and cohesion characteristics of lubricating greases [5]. Besides these performance characteristics, the addition of polymers to grease formulations largely influences the rheological behavior of these products [6].

The rheology of greases is important not only for preventing loss of lubricant or reinforcing sealing properties, but also under working conditions. As pointed out by several authors [7, 8], the lubricating performance in a tribological contact is affected by the sampling mechanism of lubricant from the sides of the contact, which evidently depends on the flow properties of the grease. In this sense, different concentrations of polymeric additives can be used to adjust the required rheological properties for each application.

On the other hand, the mechanical recycling of post-consumer plastics remains one of the preferred recycling options for ecological and energetic reasons, as far as this way is economically profitable. Household plastic wastes comprise very dissimilar generic polymers. The polyolefins

Correspondence to: J.M. Franco; e-mail: franco@uhu.es
Contract grant sponsor: MEC-FEDER Program; contract grant number: CTQ2004-02706.
DOI 10.1002/pen.21058
Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
© 2008 Society of Plastics Engineers

are the main components being about 60–70 wt %, while other polymers, such as PS, PET, and PVC, make up the remaining part of the composition, with possibly minor quantities of polyamide, polycarbonate, acrylic polymers [9–11]. Low-density polyethylene (LDPE) represents an important weight percentage of the polyolefins found in waste streams, but this polymer alone is not really interesting for particular applications because it exhibits average mechanical properties, which are moreover influenced by the aging of the product. More frequently, LDPE wastes come from bags and pallet covers, being recycled as garbage bags, which is a very limited application. New outlets for this kind of LDPE wastes can be developed if their limited mechanical properties can be strengthened by adding to other materials [11–13]. Thus, the applicability of such polymers in product development may imply an incentive to the industry, since they represent a very cheap source of new materials besides its environmental benefits.

The main objective of this research was to study and compare the mechanical characteristics of lithium lubricating greases containing virgin or recycled LDPE as rheological modifier.

EXPERIMENTAL PART

Materials

12-hydroxystearic acid, anhydrous lithium hydroxide, and a naphthenic mineral lubricating oil (density at 20°C: 916 kg/m³; kinematic viscosity at 40°C: 115 cSt) were used as received to prepare lithium 12-hydroxystearate lubricating greases. All the components were kindly supplied by Verkol, S.A. (Spain). Virgin and recycled LDPE samples were used as additive of lubricating greases. Virgin LDPE (Dow Chemical, Ref. 302R), with density 0.924 g/cm³ and melt flow index 0.8 g/10 min (190°C/2.16 kg), was used as received. Recycled LDPE from plastic bags, with similar density (0.922 g/cm³) and melt flow index (0.8 g/10 min), was supplied by Eslava Plásticos, S.A (Spain).

Manufacture of Lubricating Greases

The process was performed in a stirred batch reactor (600 g), using an anchor impeller geometry and applying a rotational speed of 60 rpm. Processing details and procedure have been extensively described elsewhere [2, 3]. Once the saponification reaction was completed, the mixture was heated up to a maximum temperature of 180°C, to induce the phase transition of soap crystallites into a waxy phase and complete the dehydration process. Afterwards the mixture was cooled down to room temperature. In this step, two batches of oil, at room temperature, were added to help cooling. Polymers were previously placed in one of these batches of oil and held at 125°C for a

period of 12 h. This blend was added to the grease formulation when the mixture was at 180°C approximately. A final homogenization treatment (rotational speed: 8800 rpm; homogenization time: 15 min), using a rotor-stator turbine (Ultra Turrax T-50, Ika, Staufen, Germany), was applied at room temperature.

Lithium soap and virgin or recycled LDPE concentrations in the final product ranged from 4.0 to 14.0% (w/w) and 0–5.0%, respectively.

Characterization Tests

The rheological measurements were carried out in both controlled-stress (Gemini BOHLIN, UK) and controlled-strain (Rheometric ARES, UK) rheometers, using a plate–plate geometry (25 mm diameter, 1 mm gap) with rough surfaces. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements, inside the linear viscoelasticity regime, were performed in a frequency range comprised between 10^{−2} and 10² rad/s at 25°C. Strain sweep tests, at the frequency of 1 Hz, were previously performed on each sample to determine the linear viscoelasticity region. Viscous flow measurements were performed at 25°C, in a shear rate range of 10^{−4}–10² s^{−1}. A serrated plate–plate geometry was used, to eliminate the wall-slip effects usually observed during the flow of these materials [14, 15]. All the samples had the same recent past thermal history. At least two replicates were performed on fresh samples.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed with a Q-100 TA instrument, using 5–10 mg samples sealed in hermetic aluminum pans. A heating rate of 5°C/min, inside a maximum temperature range of −85 to 220°C, was applied. The sample was purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. Calibrations of temperature and enthalpy were performed with standard Indium using the thermal software version 4.0.

Both unworked and worked penetration indexes of greases were determined according to the ASTM D1403 standard, using the Seta Universal Penetrometer, model 17000-2 (Stanhope-Seta, UK), with a one-quarter cone geometry. The one-quarter scale penetration values were converted into the equivalent full-scale cone penetration values following the ASTM D217 standard. The samples were worked in a Roll Stability Tester, model 19400-3 (Stanhope-Seta, UK), according to the ASTM D1831 standard.

Morphological observations with a Scanning electronic microscopy (SEM), model JSM-5410 (JEOL, Japan), were conducted at 15 kV. A small amount of each sample was immersed, for 90 min, in hexane to extract the oil. This operation was repeated until oil extraction was completed. Afterwards the sample was dried at room temperature. Finally the samples were coated with gold. Micrographs, at different magnifications (150× to 10,000×), were taken on several samples.

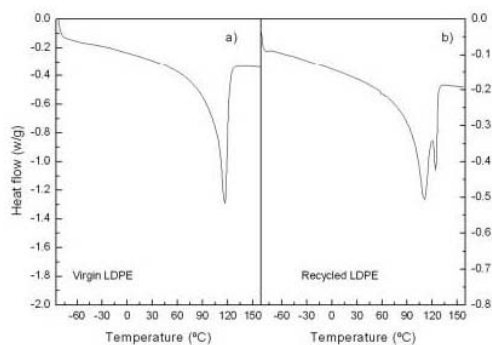


FIG. 1. DSC heat flow curves for (a) virgin LDPE and (b) recycled LDPE.

RESULTS AND DISCUSSION

Differential Scanning Calorimetry Measurements

Figures 1 and 2 show heat flow curves for the virgin and recycled polymers used as additives and selected polymer-modified lubricating greases, respectively. As expected, virgin LDPE heat flow curve presents only one main peak at 112°C, corresponding to its melting point. On the contrary, recycled LDPE shows two main melting peaks (at about 111 and 124°C), suggesting that this recycled material consists of a blend of polymers. As indicated by Dintcheva et al. [16], these two peaks evidence the presence of LDPE (melting temperature close to 110°C) and another linear low density polyethylene (LLDPE) (melting temperature close to 120°C). It is well known that LLDPE is usually blended with LDPE to obtain films [17]. Linear low density polyethylene (LLDPE), produced by copolymerization of ethylene and α -olefin contains short chain branches and unsaturation. LLDPE possesses greater tensile and tear strength and higher environmental stress cracking resistance than LDPE [18, 19].

Heat flow curves of lubricating greases containing virgin LDPE (Fig. 2a) show two main peaks. The first one corresponds to the melting point of LDPE and the second one to the melting point of the lithium soap [20]. On the other hand, DSC curves of lubricating greases containing recycled LDPE (Fig. 2b) present always three peaks. The main one corresponds to the melting of the lithium soap (at 201°C), while the two other peaks correspond to the melting points of the two main components of recycled LDPE. However, a shift of the polymer melting points to lower temperatures was observed for all the lubricating greases prepared using either virgin or recycled polymer, as a consequence of the increased effective volume of the polymer in the oil medium [13]. This displacement of the

polymer melting points seems to be independent of soap and polymer concentrations.

SEM Observations

The lubricating grease samples studied in this article consist of fine particles of lithium soap in naphthenic oil. When a metal soap is dispersed in a mineral oil, the crystallized soap particles arrange themselves to form a characteristic microstructure depending on soap concentration, oil viscosity, and type of metal soap used, due to the balance of forces between the colloidal particles and the oil medium [3, 21]. Figure 3 shows selected micrographs of lubricating grease samples containing virgin and recycled LDPE, at magnifications of 500 $\times$ and 1000 $\times$, respectively. As can be observed, the polymer remains inserted in the grease matrix, which is composed by soap fibers randomly distributed within a given volume, as can be clearly appreciated at larger magnifications [3]. As was shown in a previous article, polymer particles seem to affect the size of soap fibers, and also the hollow spaces volume among fibers where oil is trapped, being this structure spongier than that shown by the polymer-free grease [20]. In the case of lubricating greases manufactured with virgin LDPE, the polymer appears as a semi-continuous layer over the soap fibers showing a low penetration level in the grease matrix. On the contrary, as it is shown in Fig. 3b, when the recycled LDPE is used in the manufacture of the lubricating grease, the polymer appears more uniformly distributed in the form of granules.

Rheological Characterization

Figures 4a and 5a show the mechanical spectra, in the linear viscoelasticity range, of lubricating greases containing 2.5 wt % of recycled and virgin LDPE, respectively, as a function of soap concentration. As can be observed, the linear viscoelastic behavior is qualitatively similar for

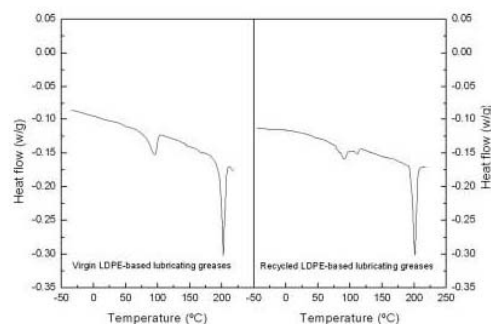


FIG. 2. DSC heat flow curves for lubricating greases containing (a) virgin and (b) recycled LDPE (9% lithium soap, 5% LDPE).

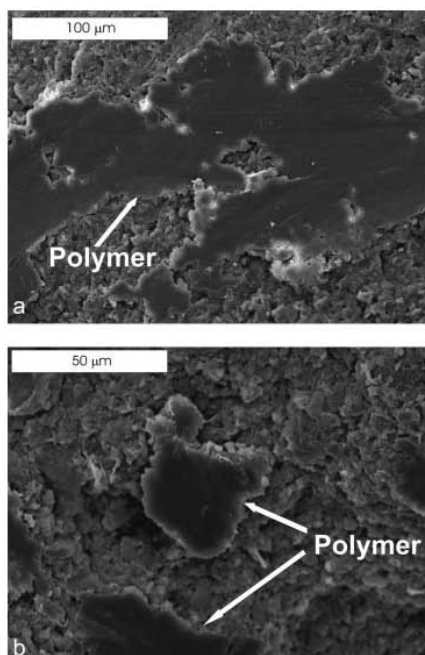


FIG. 3. SEM micrographs of lithium lubricating greases: (a) virgin LDPE based grease (9% soap, 5% LDPE, $\times 500$), (b) recycled LDPE based grease (9% soap, 2.5% LDPE, $\times 1000$).

all the greases studied, and also to that found with other commercial lithium lubricating greases [22]. The evolution of the storage, G' , and loss, G'' , moduli with frequency for these lubricating greases, inside the linear viscoelastic range, that is higher values of the storage

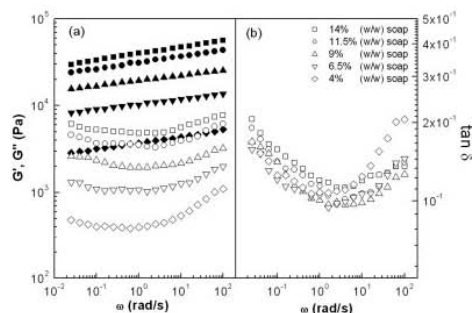


FIG. 4. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing different soap concentrations and 2.5% recycled LDPE (filled symbols: G' ; empty symbols: G'').

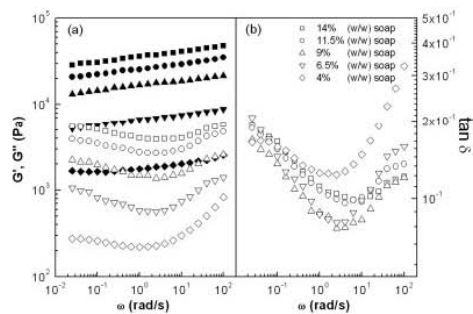


FIG. 5. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing different soap concentrations and 2.5% virgin LDPE (filled symbols: G' ; empty symbols: G'').

modulus and a minimum in the loss modulus at intermediate frequencies, is characteristic of polymeric systems with physical entanglements and supports the idea that lubricating greases are highly structured systems, as has been otherwise shown in Fig. 3. In addition to this similar evolution of the SAOS functions with frequency, for both recycled and virgin LDPE, independently of the thickener concentration, the values of G' and G'' increase with soap concentration in the same manner, which generally yields rather similar values of the loss tangent (Figs. 4b and 5b). This experimental evidence indicates that the relative elastic characteristics are quite alike for all the soap concentrations evaluated. This influence of soap concentration on the SAOS response is very similar to that previously reported for polymer-free grease formulations containing lithium soap as thickener [3].

Similar behavior can be observed in Figs. 6a and 7a, which show the evolution of the linear viscoelastic functions with frequency, as a function of recycled and virgin LDPE concentration, for lubricating greases containing

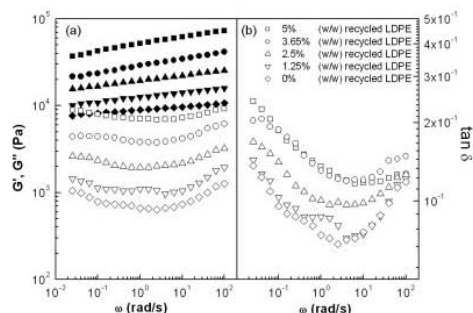


FIG. 6. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing different recycled LDPE concentrations and 9% soap (filled symbols: G' ; empty symbols: G'').

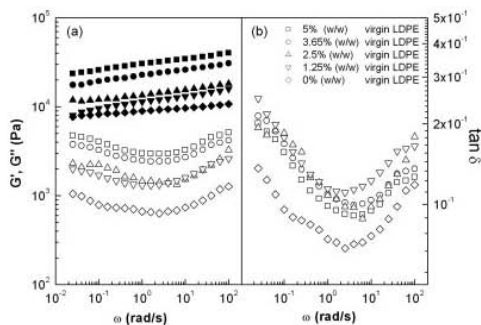


FIG. 7. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing different virgin LDPE concentrations and 9% soap (filled symbols: G' ; empty symbols: G'').

9% lithium soap. Both recycled and virgin LDPE additions clearly influence the values of SAOS functions, especially at high concentrations. Moreover, the presence of LDPE in the formulation modifies the values of the loss tangent. As can be observed in Figs. 6b and 7b, the polymer-free formulation always shows the lowest values of the loss tangent, which means a more relative elastic response in spite of having lower values of G' and G'' . In the case of greases containing recycled LDPE (Fig. 6b), the relative elastic response of greases decreases as LDPE concentration increases. These results could be explained taking into account the effect of soap and polymer concentrations on the microstructure of lubricating greases. Thus, an increase in soap concentration results in a stronger structural network as a result of higher soap particle density and more entangled fibers [3], yielding larger values of both linear viscoelastic moduli. On the other hand, the role of the polymer in the formulation is twofold, acting as a filler in the entangled network and, consequently, increasing the interactions among crystallized soap fibers and the polymer itself, and modifying the base oil viscosity by increasing the polymer hydrodynamic volume in contact with the associated oil. This fact makes more important the effect of polymer on G'' than on G' , yielding a decrease in the values of the loss tangent.

The plateau modulus, G_N^0 , which is a characteristic parameter of the plateau region, can be used as a reference parameter to evaluate the influences of soap and LDPE on grease rheology. G_N^0 is defined for polymers as the extrapolation of the contribution of the entanglements to G' at high frequencies [23] and can be easily estimated through a short-cut method from loss tangent data as previously described [6]. Figure 8 shows the values of G_N^0 , as a function of soap and polymer concentrations, for lubricating greases containing recycled or virgin LDPE. As can be observed, G_N^0 always increases with both soap and LDPE concentrations. Moreover, the values of SAOS functions obtained for lubricating greases containing

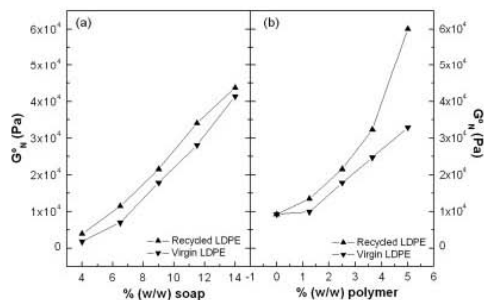


FIG. 8. Values of the plateau modulus for the lubricating grease samples studied as a function of (a) soap and (b) LDPE concentrations.

recycled LDPE are, in general, higher than those obtained for lubricating greases prepared using virgin LDPE as additive (see also Fig. 8). This increase in the plateau modulus values do not seem to be influenced by soap concentration. On the contrary, larger differences between G_N^0 values of greases containing virgin or recycled LDPE are noticed as polymer concentration increases (Fig. 8b). These results could be explained taking into account that, as has been previously discussed from the DSC analysis carried out on samples of this polymer (see Fig. 1), recycled LDPE consists of a blend of polymers (LLDPE and LDPE). As has been previously reported [18, 24], LDPE blended with LLDPE improves the mechanical properties and resistance of this polymer, i.e. increased viscosity and elasticity.

From a rheological point of view, the development of a grease formulation would need the characterization of both linear viscoelastic and viscous flow responses. Figure 9 shows typical viscous flow curves for selected lithium lubricating greases. As has been previously reported [3, 20], the Sisko model, which takes into account both the shear-thinning behavior in a wide range of shear rates and

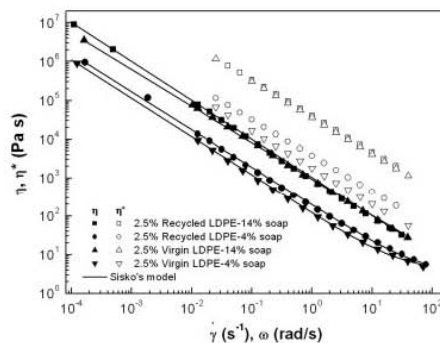


FIG. 9. Comparison between flow and complex viscosities for selected lubricating greases.

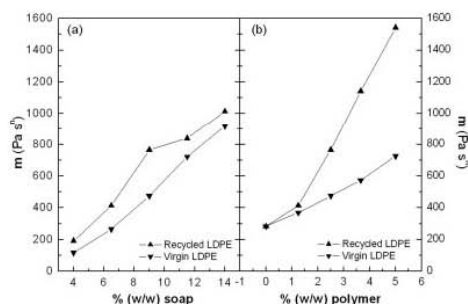


FIG. 10. Values of Sisko's parameter "m" for the lubricating grease samples studied, as a function of (a) soap and (b) LDPE concentrations.

the tendency to a high-shear rate limiting viscosity, fits the flow behavior of greases fairly well ($R^2 > 0.995$):

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1} + \eta_{\infty} \quad (1)$$

where "m" is a parameter related to the consistency of the sample, "n" is the slope of the shear-thinning region, and η_{∞} is the high-shear-rate-limiting viscosity. In the shear rate range studied, η_{∞} must be considered a not significant fitting parameter only included to fit the slight tendency of the flow curve to reach a high-shear rate Newtonian region ($\eta_{\infty} = 0.1\text{--}0.2$ Pa s).

Figure 10 shows the values of the consistency index, m , for the lubricating grease samples studied, as a function of soap and LDPE concentrations. As can be observed, m increases with both variables. However, while soap concentration exerts a rather similar influence on the above-mentioned parameter, independently of the type of LDPE used as additive, the effect of LDPE content is much more dramatic in the case of lubricating greases prepared with recycled LDPE, especially at polymer concentrations higher than 1.25 wt %. On the other hand, the values of the flow index, n , are quite close to zero for all the samples studied ($n = 0.005\text{--}0.01$), which is representative of the typical yielding behavior shown by these materials [2, 25]. This behavior is characterized by a decay of several decades in viscosity with a very small increment in shear stress. Some flow problems derived from this yielding behavior, especially at high temperatures, were discussed elsewhere [26].

The comparison between apparent and complex viscosities, obtained from viscous flow and linear viscoelastic measurements, respectively, the so-called deviation of the Cox-Merz rule, provides a quantification of the shear-induced structural breakdown of the lubricating greases studied. Figure 9 illustrates this comparison for selected formulations. Taking into account that the power-law decrease with shear rate/frequency is rather similar for

TABLE 1. Relative deviation of the Cox Merz rule (Eq. 2) for the lubricating greases studied as a function of soap concentration.

Soap (%)	Recycled LDPE	Virgin LDPE
4.0	94.6	92.8
6.5	95.7	95.9
9.0	96.4	97.1
11.5	96.9	97.4
14.0	97.4	97.5

both rheological functions, the relative deviation of the Cox-Merz rule can be obtained, independently of the shear rate or frequency studied, as follows:

$$\eta_{\text{rel}} (\%) = \frac{\eta^*}{\eta} \bigg|_{\gamma = \omega} \times 100 \quad (2)$$

where η^* and η are the complex and apparent viscosities, respectively; irrespective of the value of frequency/shear rate selected. The results obtained from this comparison, according to Eq. 2, are shown in Tables 1 and 2, as a function of soap and polymer concentrations.

In general, these values indicate a significant degree of structural breakdown for all the lubricating greases manufactured (see Tables 1 and 2), although the shear-induced structural breakdown seems to be more important as soap concentration increases (see Table 1). These results are in agreement with those found for other lubricating greases containing metallic soap as the only thickener [3]. On the other hand, recycled polymer addition slightly dampens this shear-induced structural breakdown (see Table 2). Moreover, virgin LDPE concentration does not exert a significant influence on η_{rel} values, while, on the contrary, a slightly lower shear-induced structural breakdown was detected by increasing recycled LDPE concentration (Table 2). This fact can be again attributed to the improved mechanical properties [18] conveyed by LDPE/LLDPE blends to grease formulations.

Mechanical Stability

Lubricating greases should be physically and chemically stable under operating conditions, as, for instance, those found in roller bearings [27]. In this work, the mechanical stability has been simulated by performing the

TABLE 2. Relative deviation of the Cox Merz rule (Eq. 2) for the lubricating greases studied as a function of LDPE concentration.

Polymer (%)	Recycled LDPE	Virgin LDPE
0	96.8	96.8
1.25	96.4	97.0
2.50	96.4	97.1
3.65	95.9	97.3
5.00	95.5	97.5

traditional penetration measurements before and after the standardized roll-stability test. The measurements have been carried out on samples differing in both soap and LDPE concentrations. However, it is well-known that these tests only represent an approximation to classify greases according to their ability to lubricate roller bearings under real conditions [21, 27]. Figures 11 and 12 show the values of penetration for unworked and worked lubricating greases, as well as the penetration increment after working, as a function of soap and polymer concentrations, respectively. Lubricating greases are usually considered stable to the continuous shear of rolling elements when its variation of penetration before and after performing the roll-stability test is close to zero. As expected, an increase in both soap and LDPE concentrations yields a decrease in the unworked penetration values, due to the increase in viscous flow parameters, i.e., consistency index. In the same way, the values of the penetration after working of greases decrease with soap concentration and polymer content, as can be observed in Figs. 11 and 12. Nevertheless, the penetration increment after working generally increases with soap and LDPE concentrations. From the mechanical stability test results obtained, it may be deduced that the highly developed structural skeleton of greases with high soap and LDPE concentrations, as the linear viscoelasticity results confirm, is, on the contrary, more sensitive to the action of the rolling track in the roll-stability test. In addition, the above-mentioned penetration increment is even more important for recycled LDPE-based greases. It is worth pointing out that the values of penetration after working do not significantly depend on the nature of the polymer used (virgin or recycled). However, lubricating greases containing recycled LDPE show higher values of the unworked penetration and, consequently, show larger positive penetration increments, more important as polymer concentration increases. This apparent loss in

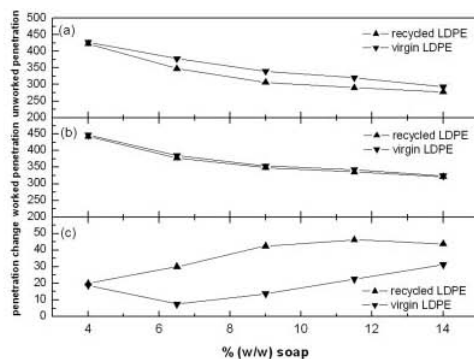


FIG. 11. Values of (a) unworked penetration, (b) worked penetration, and (c) penetration change after working for the lubricating greases studied, as a function of soap concentration (LDPE concentration: 2.5 wt %).

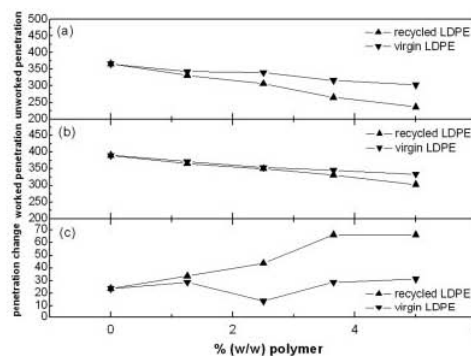


FIG. 12. Values of (a) unworked penetration, (b) worked penetration, and (c) penetration change after working for the lubricating greases studied, as a function of LDPE concentration (soap concentration: 9 wt %).

mechanical stability could be related to more severe changes in the microstructure of the lubricating greases containing recycled LDPE. The nature and kinetics of the structural breakdown and recovery of these materials would merit further research.

CONCLUSIONS

A comparative study has been carried out to evaluate the performance of virgin and recycled LDPE as rheology-modifiers of standard lithium lubricating greases. From the experimental results obtained, it can be deduced that both virgin and recycled LDPE could be used as modifiers of the rheological, microstructural, and mechanical properties of lithium lubricating greases. The rheological and mechanical properties of lubricating greases were analyzed as a function of polymer and soap concentrations. In all cases, an increase in soap concentration yields higher values of apparent viscosity and linear viscoelastic functions. On the other hand, the rheological functions obtained for recycled LDPE-based lubricating greases are, in general, higher than those obtained for virgin LDPE-based grease formulations. This fact can be attributed to the improved mechanical properties and resistance of recycled LDPE, composed of LLDPE and LDPE blends. However, the structural skeleton developed in greases containing recycled LDPE was more sensitive to severe working conditions, showing larger penetration increment values after working and, consequently, poorer mechanical stability.

REFERENCES

1. V.S. Zarkalis, J.L. Duda, and E.E. Klaus, *Lubr. Eng.*, **46**, 523 (1990).
2. M.A. Delgado, M.C. Sánchez, C. Valencia, J.M. Franco, and C. Gallegos, *Chem. Eng. Res. Des.*, **83**, 1085 (2005).

3. M.A. Delgado, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, and C. Gallegos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1902 (2006).
4. G.D. Hussey, *NLGI Spokesman*, **51**, 175 (1987).
5. D.J. Al-Sammerai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1 (1986).
6. G. Moreno, C. Valencia, V. De Paz, J.M. Franco, and C. Gallegos, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **45**, 4001 (2006).
7. J.M. Palacios, A. Cameron, and L. Arizmendi, *ASLE Trans.*, **24**, 474 (1981).
8. S. Hurley and P.M. Cann, *NLGI Spokesman*, **63**, 12 (1999).
9. M. Buchert, W. Jenseit, and V. Wollny, *Kunststoffe*, **83**, 451 (1993).
10. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **51**, 39 (1999).
11. S. Bertin and J.J. Robin, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2254 (2002).
12. O. González, M.E. Muñoz, A. Santamaría, M. García-Morales, F.J. Navarro, and P. Partal, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2365 (2004).
13. M. García-Morales, P. Partal, F.J. Navarro, F. Martínez-Boza, and C. Gallegos, *Energy Fuels*, **18**, 357 (2004).
14. C. Balan and J.M. Franco, *Tribol. Trans.*, **44**, 53 (2001).
15. M.A. Delgado, J.M. Franco, P. Partal, and C. Gallegos, *Chem. Eng. Process.*, **44**, 805 (2005).
16. N.T. Dintcheva, N. Jilov, and F.P. La Mantia, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 191 (1997).
17. N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, D. Acierno, L. Di Maio, G. Camino, F. Trotta, M.P. Luda, and M. Paci, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 141 (2001).
18. D. Abraham, K.E. George, and D.J. Francis, *Polymer*, **39**, 117 (1998).
19. A.A. Basfar and K.M. Idriss Ali, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 437 (2006).
20. J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, and C. Gallegos, *Eur. Polym. J.*, **43**, 139 (2007).
21. I. Couronné, P. Vergne, D. Mazuyer, N. Truong-Dinh, and D. Girodin, *Tribol. Trans.*, **46**, 31 (2003).
22. J.M. Madiedo, J.M. Franco, C. Valencia, and C. Gallegos, *J. Tribol.*, **122**, 590 (2000).
23. M. Baumgaertel, M.E. De Rosa, J. Machado, M. Masse, and H.H. Winter, *Rheol. Acta*, **31**, 75 (1992).
24. J. Lacoste and D.J. Carlsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 493 (1992).
25. J.M. Franco, M.A. Delgado, C. Valencia, M.C. Sánchez, and C. Gallegos, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 2409 (2005).
26. M.A. Delgado, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, and C. Gallegos, *Tribol. Lett.*, **23**, 47 (2006).
27. J. Lundberg and E. Höglund, *Tribol. Int.*, **33**, 217 (2000).

XI.1.3 TRABAJO DE INVESTIGACIÓN III

**XI.1.3.1 Rheological Modification of Lubricating Greases
with Recycled Polymers from Different Plastics Waste**

**J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, C.
Gallegos**

**Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009) 4136–
4144**

Rheological Modification of Lubricating Greases with Recycled Polymers from Different Plastics Waste

J. E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M. C. Sánchez, J. M. Franco,* and C. Gallegos

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de "El Carmen", 21071 Huelva, Spain

There is a growing interest on the development of new materials based on recycled polymers from plastics waste, since the use of such plastics represents a low-cost source of raw material. The purpose of the present work is to evaluate, from a comparative point of view, the effect that different waste and virgin polymers, used as viscosity modifier additives, exert on the rheological properties of standard lithium lubricating greases. Grease formulations containing diverse polymers, differing in nature and/or origin, were manufactured and rheologically characterized. Particularly, the influences of the type of polymer, the molecular weight and the presence of carbon black, used as filler in recycled polymers, have been evaluated. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) and viscous flow measurements were carried out, as well as calorimetric and thermogravimetric analysis. In general, recycled polymers induce a more important rheological modification than virgin polymers of the same nature. Thus, the addition of some recycled polymers such as HDPE, LDPE, PP, and EVA copolymer to lithium lubricating grease significantly increases the values of the rheological parameters analyzed. The crystallinity degree, mainly dependent on the nature of the polymer, and the carbon black content of recycled polymers have been pointed out as the most highly influencing parameters on the rheology of the lubricating greases studied. However, an apparent loss in mechanical stability for lubricating greases containing recycled polymers has been found when they were submitted to a severe mechanical treatment.

1. Introduction

Plastics waste recycling is one of the main methods for reducing urban and agricultural solid waste.^{1–5} Therefore, there is a growing interest on the development of new materials based on recycled polymers from plastics waste. Some recycled polymers with acceptable properties can be obtained from plastic residues of discarded materials found in urban waste. These materials are basically polyolefins (low density polyethylene, LDPE; linear low density polyethylene, LLDPE; high density polyethylene, HDPE; and polypropylene, PP),⁶ as well as polystyrene (PS). Polyolefins constitute a very versatile group of polymers with a basic structure of aliphatic hydrocarbons, which give them some important characteristics, such as hydrophobicity, low density, etc. In addition, they show a wide spectrum of mechanical properties that can be varied further by blending.⁷ Polyolefin blends are an important group of materials from the viewpoint of recycling, with their morphology and mechanical properties being complex issues that are governed by many factors, such as repeating units, comonomers, tacticity, molecular weight distribution, or thermomechanical history.⁸

Lubricating greases are semisolid colloidal dispersions of a thickening agent (usually a metal soap) in a liquid lubricant matrix (mineral or synthetic oil). Greases are the preferred lubricant in hard-to-reach places, for mechanically rubbing or dynamic systems. Many important functional properties are related to, i.e., their ability to flow under external forces, mechanical stability under shearing, thermal susceptibility, dripping and spattering, etc.⁹ Lubricating grease properties depend on the nature of its components and the microstructure achieved during its processing. Consequently, suitable structural and physical characteristics may be reached from a proper selection of the ingredients, as well as from a process optimiza-

tion, as was previously reported.^{10,11} In addition, lubricating greases usually contain some performance additives.^{12,13} Among them, synthetic polymers are well-known to improve some performance characteristics of lubricating greases such as dropping point, appearance, structure, tackiness, water resistance, and bleed. Besides these performance characteristics, the addition of polymers to grease formulations largely influences the rheological behavior of these products.¹⁴ In general, polymers are often used as supplements to the traditional thickening agents, in order to either decrease the thickener content by keeping constant the consistency, i.e., the NLGI grade, or increase the consistency of greases for some specific applications like high-speed bearings where leakage and sealing are particular concerns.¹⁵ The rheological modification induced by polymeric additives affects the viscoelasticity of lubricating greases, which is important for preventing loss of lubricant or reinforcing sealing properties, but also the flow properties under working conditions.

From an environmental and economical point of view, the addition of plastics waste to lubricating greases presents a great interest, also taking into account that the cost is an important aspect when selecting a polymer as a modifying agent. In previous works,^{14,15} we have studied the effects that lithium soap and recycled low-density polyethylene (LDPE) concentrations exert on the rheology of lithium lubricating greases, as well as its relationship with grease microstructure. In addition to this, the effectiveness of recycled LDPE to modify the rheological behavior of greases was compared to that achieved with virgin LDPE. In this sense, both virgin and recycled LDPE were found to be effective additives to modify grease rheology, acting as fillers in the soap-entangled microstructure. It was apparent that recycled LDPE provides a larger rheology modification, which was attributed to the presence of LLDPE blended with LDPE.¹⁵ The purpose of the present work is to evaluate the effect that different waste and virgin polymers used as additives exert on the rheological properties of lithium

* To whom correspondence should be addressed. Phone: +34959219995. Fax: +34959219983. E-mail: franco@uhu.es.

Table 1. Basic Description and Origin of the Polymeric Materials Used in This Study

samples	description
recycled LDPE (1)	recycled gray-colored material, from plastic bags (Eslava Plásticos, S.A)
recycled LDPE (2)	recycled black-colored material, from plastic bags (Eslava Plásticos, S.A)
recycled HDPE (1)	recycled gray-colored material, from plastic bottles (Eslava Plásticos, S.A)
recycled HDPE (2)	recycled black-colored material, from plastic bottles (Eslava Plásticos, S.A)
recycled EVA (1)	recycled black-colored material, from greenhouse films (Egmasa, Spain), 5% vinyl acetate (VA)
recycled EVA (2)	recycled brown-colored material, from greenhouse films (Egmasa, Spain), 2% vinyl acetate (VA)
recycled PP (1)	recycled black-colored material, from unknown origin (Eslava Plásticos, S.A)
recycled PP (2)	recycled black-colored material, from films with inks (Eslava Plásticos, S.A)
recycled PS	recycled cream-colored material, from yoghurt packing (Eslava Plásticos, S.A)
virgin LDPE	commercial-grade LDPE (Dow Chemical)
virgin HDPE	commercial-grade HDPE 6006-L (Repsol YPF, Spain)
virgin EVA	commercial-grade (Repsol YPF, Spain), 7.33% vinyl acetate (VA)
virgin PP	commercial-grade Isplen PP-020 TK-26102 (Repsol YPF, Spain)
virgin PS	commercial-grade (Sigma Aldrich)

lubricating greases. Therefore, lubricating grease formulations containing several virgin and waste polymers from different origin were prepared and rheologically characterized. Particularly, the influences of polyolefin type, molecular weight and presence of carbon black, used as filler in recycled polymers, have been evaluated.

2. Experimental Section

2.1. Materials. 12-Hydroxystearic acid, anhydrous lithium hydroxide, and naphthenic mineral lubricating oil (density at 20 °C = 916 kg/m³; kinematic viscosity at 40 °C = 115 mm²/s) were used as received to prepare lithium 12-hydroxystearate lubricating greases. These components were kindly supplied by Verköl, S.A. (Spain). On the other hand, Table 1 lists the polymers employed as additives of lubricating greases, including a basic description, and their origin. Some physical properties of the different polymer samples studied are given in Table 2. Lithium soap and polymer concentrations were fixed at 14% w/w and 2.5% w/w, respectively, in the final product, according to previous results.¹⁴

2.2. Manufacture of Lubricating Greases. The process was performed in a stirred batch reactor (600 g), using an anchor impeller geometry and a rotational speed of 60 rpm. Processing details and procedure have been extensively described elsewhere.^{10,16} Once the saponification reaction was completed, the mixture was heated up to a maximum temperature of 180 °C and kept constant for 60 min, in order to induce the phase transition of soap crystallites into a waxy phase and complete the dehydration process. Afterward, a controlled cooling ramp down to room temperature was imposed. During this cooling process, two batches of oil at room temperature were added. Polymer was previously dispersed in one of these oil batches and held at a temperature above the melting point, for ~12 h, to induce polymer swelling. A homogeneous blend was obtained in all cases, which was added to the base grease formulation at the beginning of the cooling stage, at ~180 °C, and then the polymer crystallizes together with the lithium soap. A final homogenization treatment (rotational speed = 8800 rpm; homogenization time = 15 min), using a rotor-stator turbine

(Ultra Turrax T-50, Ika, Staufen, Germany), was applied at room temperature. As was previously shown by performing scanning electron microscopy (SEM) observations,¹⁵ in all cases polymers appeared uniformly distributed over the soap fibers in the form of granules or layers with sizes between 40 and 200 µm. No significant differences in particle size were found among the different polymer-based grease formulations studied.

2.3. Rheological Characterization. Rheological measurements were carried out in both controlled-stress (Gemini-Bohlin, U.K.) and controlled-strain (ARES, Rheometric Scientific, U.K.) rheometers, using a plate–plate (25 mm diameter, 1 mm gap) geometry. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements, inside the linear viscoelasticity regime, were performed in a frequency range between 10⁻² and 10² rad/s, at 25 °C. Strain sweep tests, at the frequency of 1 Hz, were previously performed on each sample to determine the linear viscoelasticity region. Viscous flow measurements were performed at 25 °C, in a shear rate range of 10⁻⁴–10² s⁻¹. A serrated plate–plate (25 mm diameter, 1 mm gap) geometry was used in order to avoid wall-slip effects usually observed during the flow of these materials.^{17,18} All the samples had the same recent past thermal history. At least two replicates were performed on fresh samples.

2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC measurements were performed with a Q-100 TA instrument, using 5–10 mg samples sealed in hermetic aluminum pans. The sample was purged with nitrogen at a flow rate of 50 mL/min. Calibration of temperatures and enthalpy was performed with standard indium, using the thermal software version 4.0. Heat flow curves were obtained by applying a temperature program of -85 to 220 °C/220 °C to -85 °C/-85 to 220 °C, with all ramps conducted at 5 °C/min for polymeric materials. The melting and glass transition temperatures and the fusion enthalpy were calculated for virgin and recycled polymer samples from the calorimetric data obtained during the second heating ramp. On the contrary, the first heating cycle was considered for lubricating greases, in order to avoid interactions between soap and polymer recrystallizations.

2.5. Thermogravimetric Analysis (TGA). TGA determinations were carried out in a Q-50 TA instrument. Approximately 10 mg of sample was heated from 30 to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min, under a nitrogen gas total flow of 100 mL/min.

2.6. Gel Permeation Chromatography (GPC). The molecular variables of the polymers, weight-average molecular weight, M_w , number-average molecular weight, M_n , and polydispersity, M_w/M_n , were determined by GPC, using a 150 CV Water GPC coupled to a differential refractive index instrument and viscometer. Average molecular weight data of the different polymers studied are listed in Table 2. M_w/M_n ratio ranges from 4.98 to 6.24 for virgin polymers and from 5.59 to 37.31 for recycled polymers. As expected, recycled polymers are more polydisperse than the corresponding virgin polymers, since they are usually blended materials. Only recycled PS sample shows a narrow molecular weight distribution.

2.7. Penetration and Mechanical Stability Tests. Both unworked and worked penetration indexes of lubricating greases were determined according to ASTM D1403 standard, using the Seta Universal penetrometer, model 17000-2 (Stanhope-Seta, U.K.), with a one-quarter cone geometry. The one-quarter scale penetration values were converted into the equivalent full-scale cone penetration values following ASTM D217 standard. The samples were worked in a Roll Stability tester, model 19400-3 (Stanhope-Seta, U.K.), according to ASTM D1831 standard.

Table 2. Some Physical Properties, Average Molecular Weights, and Polydispersity Values for the Different Polymer Samples Studied

sample	density (g/cm ³) ^a	MFI (g/10 min) ^b	carbon black (CB %) ^a	ashes (%) ^a	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c
recycled LDPE (1)	0.922	0.49		0.30	$1.14 \cdot 10^5$	$1.02 \cdot 10^4$	11.18
recycled LDPE (2)	0.930	0.80	1.12	0.80	$2.23 \cdot 10^5$	$3.99 \cdot 10^4$	5.59
recycled HDPE (1)	0.950	0.20		0.15	$9.44 \cdot 10^4$	$2.53 \cdot 10^3$	37.31
recycled HDPE (2)	0.964	0.33	1.53	1.44	$2.32 \cdot 10^5$	$2.55 \cdot 10^4$	9.10
recycled EVA (1)	0.926		<1		$1.23 \cdot 10^5$	$1.17 \cdot 10^4$	10.51
recycled EVA (2)	0.924		<1		n.a.	n.a.	n.a.
recycled PP (1)	0.942	10.10	0.95	0.87	$1.61 \cdot 10^5$	$1.93 \cdot 10^4$	8.34
recycled PP (2)	0.910	3.96	1.15	3.05	$4.03 \cdot 10^5$	$6.71 \cdot 10^4$	6.01
recycled PS	1.037	8.95			$2.74 \cdot 10^5$	$1.06 \cdot 10^5$	2.59
virgin LDPE	0.924	0.80			$2.07 \cdot 10^5$	$3.58 \cdot 10^4$	5.78
virgin HDPE	0.957	0.60			$1.46 \cdot 10^5$	$2.63 \cdot 10^4$	5.55
virgin EVA	0.926	2.05			$2.11 \cdot 10^5$	$4.24 \cdot 10^4$	4.98
virgin PP	0.902	0.91			$8.24 \cdot 10^5$	$1.32 \cdot 10^5$	6.24
virgin PS	1.047				$2.80 \cdot 10^5$		

^a Supplied by manufacturers. ^b Supplied by manufacturers and referred to ASTM D1238 (2.16 kg load at 190 °C for LDPE, HDPE, and EVA, 2.16 kg load at 230 °C for PP, and 5.00 kg load at 200 °C for recycled PS). ^c Determined by GPC. n.a.: not available due to solubility problems.

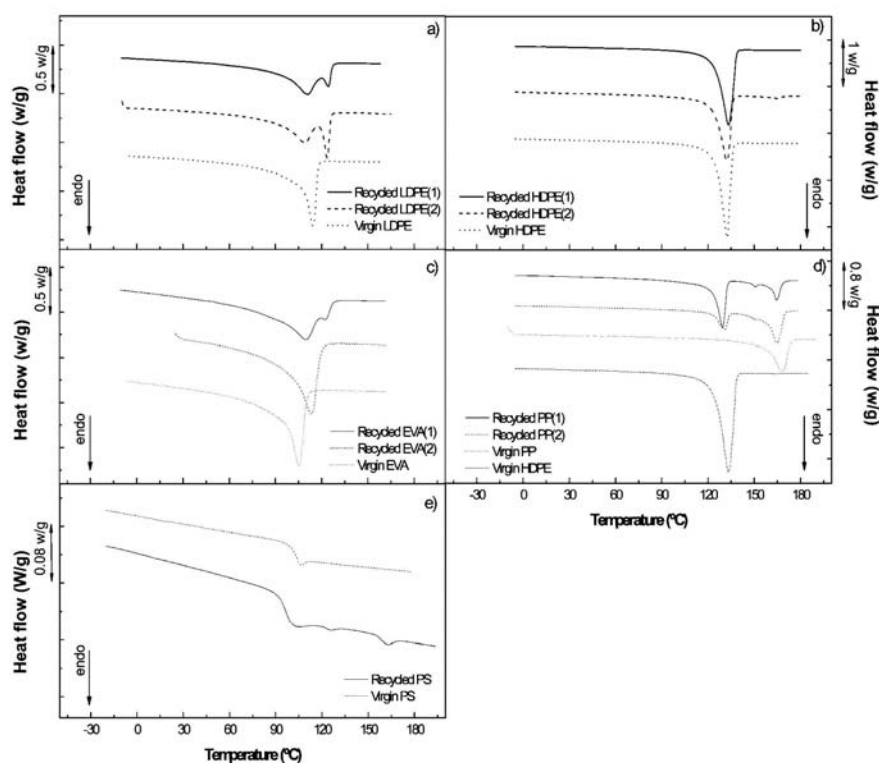


Figure 1. DSC heat flow curves for the different virgin and recycled polymers studied: (a) LDPE, (b) HDPE, (c) EVA, (d) PP, and (e) PS.

3. Results and Discussion

3.1. DSC Characterization. The presence of mixed polymeric fractions, as impurities, in recycled polymeric materials clearly affects their macroscopic performance. Thermal analysis techniques are useful for the characterization of these materials. Consequently, the different polymeric fractions present in the recycled materials studied, were detected by DSC. Figure 1 shows the thermograms, corresponding to the second heating cycle, for the different polymer samples analyzed. Virgin

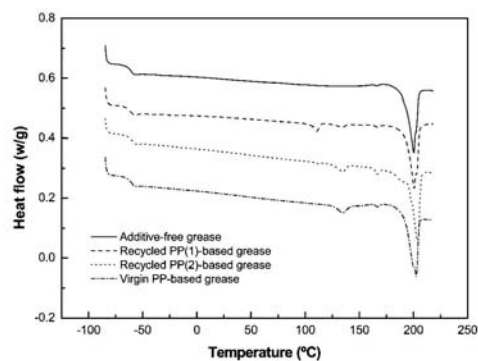
polymer and two different batches of its corresponding recycled polymer samples are compared in each figure, excepting in the case of PS, where only one recycled sample was available (Figure 1e). Table 3 shows the average values of the melting temperature (T_m), glass-transition temperature (T_g), fusion enthalpy (ΔH), and crystallinity degree (X_c), obtained from these thermograms, for each sample. As can be observed in Figure 1a, the virgin LDPE heat flow curve presents only one main peak at 114 °C, corresponding to its melting point. On the

Table 3. Melting Temperature, Glass Transition Temperature, Fusion Enthalpy, and Crystallization Degree for the Different Polymeric Materials Studied

samples	T_m (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
recycled LDPE (1)	111:124		116	40
recycled LDPE (2)	109:124		122	42
recycled HDPE (1)	133		203	69
recycled HDPE (2)	132		162	58
recycled EVA (1)	109:122		84	30
recycled EVA (2)	113		99	35
recycled PP (1)	130:165			
recycled PP (2)	131:165			
recycled PS	126:162	97		
virgin LDPE	114		122	42
virgin HDPE	132		203	69
virgin EVA	105		89	32
virgin PP	168		89	43
virgin PS		103		

contrary, the two recycled LDPE samples show two main melting peaks (at around 111 and 124 °C), indicating that these recycled material consist of a blend of two polymers. Dintcheva et al.¹⁹ reported that these two peaks evidence the presence of LDPE (melting temperature close to 110 °C) and another linear low density polyethylene (LLDPE) (melting temperature close to 120 °C). It is well-known that LLDPE is usually blended with LDPE to obtain films with better mechanical properties.²⁰ As can be observed, recycled LDPE (1) presents a higher LDPE content than LLDPE and, on the contrary, recycled LDPE (2) shows a higher LLDPE content. Virgin HDPE, recycled HDPE (1), and HDPE (2) heat flow curves exhibit preferably only one main peak at around 132 °C, although recycled HDPE (2) present a very small peak at 165 °C, corresponding to minor polypropylene contamination (Figure 1b). Virgin EVA (7.33% VA) and recycled EVA (2) (2% VA) heat flow curves show only one main peak at 105 and 113 °C, respectively, corresponding to their melting points (Table 3). It is well-known that an increase in VA content decreases the EVA melting point.²¹ On the contrary, recycled EVA (1) (5% VA), shows two main melting peaks (at 109 and 122 °C, respectively), indicating that this recycled material consists of a blend of polymers (Figure 1c). The presence of these two peaks suggests the presence of EVA with a low VA content (melting temperature close to 110 °C) and, once again, LLDPE (melting temperature close to 120 °C). In this sense, it is well-known that EVA is an important industrial material, which is commonly used blended with other polyolefins.²² A more complex thermogram is obtained for the two recycled PP samples, showing two main peaks. The first one corresponds to the melting point of HDPE (at ~130 °C) and the other to that of PP (at ~165 °C). On the contrary, the virgin PP heat flow curve presents only one peak at 168 °C (Figure 1d). In addition, the more intense peak in recycled PP (1) corresponds to the melting point of HDPE, while the main peak detected in recycled PP (2) corresponds to the melting point of PP. Finally, PS heat flow curves (Figure 1e) exhibit a change in the slope corresponding to the glass transition of the polystyrene phase at ~100 °C. Other small melting peaks at temperatures of 126 and 162 °C can be observed in the recycled PS sample, which may indicate the presence of HDPE and PP fractions, respectively, in this material.

Taking into account that the heat of fusion of purely crystalline polyethylene and polypropylene (PP) homopolymer are 293 J/g^{23–25} and 209 J/g,²⁶ respectively, the degree of crystallinity (X_c) for each polymer sample is given by X_c (%) = $\Delta H_m / \Delta H_m^+$ J/g, where ΔH_m is the measured heat of melting observed in the DSC scan and ΔH_m^+ is the specific enthalpy of

**Figure 2.** DSC heat flow curves for selected lubricating greases containing virgin and recycled PP.

melting for the 100% crystalline polymer. The ΔH_m values for recycled LDPE and EVA refer to the total area of each curve, i.e., the enthalpy relative to the polymeric blend. The degree of crystallinity varies from 69% for HDPE to 30% for EVA (see Table 3). The recycled polymers have lower or similar crystallinity degrees than those of virgin polymers.

Figure 2 shows the thermograms corresponding to the first heating cycle for selected lubricating greases modified with virgin and recycled PP. In general, heat flow curves of lubricating greases containing virgin polymer show two main peaks. The first one corresponds to the polymer melting point, and the second one corresponds to the melting point of the lithium soap. On the other hand, DSC curves of lubricating greases containing recycled polymers present two peaks in the case of recycled HDPE-based greases and three for greases containing recycled LDPE, PP, or EVA. In all cases, the main one corresponds to the melting of the lithium soap (at ~200 °C), while the remaining one(s) correspond to the melting points of the principal components of the recycled polymer. However, a polymer melting point shift to lower temperatures was always observed for all the lubricating greases prepared using either virgin or recycled polymers, as a consequence of the increased effective volume of the polymer (polymer swelling) in the oil medium.²⁷ Finally, as expected, the lubricating greases containing PS only present one peak corresponding to the lithium soap melting point.

3.2. Thermogravimetric Analysis (TGA). Thermogravimetric analysis was employed to study the thermal decomposition of both polymers and lubricating greases, as well as to evaluate the humidity content and additive and filler concentrations in polymeric materials. Thermogravimetric curves of virgin and recycled polymers having the same chemical nature do not show any significant differences, which suggests that there is not a large modification in the molecular structure of the recycled polymers. Table 4 shows more relevant parameters obtained from the thermogravimetric analysis. In general, the thermal decomposition of the virgin and recycled polymer samples studied takes place in one single stage, between 380 and 550 °C (see Table 4), due to polymeric chains breakdown and further gasification, excepting EVA samples, which decompose in two steps. The first one, occurring between 300 and 380 °C, corresponds to the deacylation of the vinyl acetate groups, while the second step occurs between 390–480 °C, similarly to that found for other polymers. Temperature values for the onset of thermal decomposition (T_{onset}) for recycled

Table 4. Thermogravimetric Analysis Results: Temperature for the Onset of Thermal Degradation (T_{onset}), Decomposition Temperature Range, Temperature at Which Decomposition Rate Is Maximum (T_{max}), and Residue Percentage

sample	T_{onset} (°C)	decomposition temperature range (°C)	T_{max} (°C)	residue (%)
recycled LDPE (1)	444	444–518	493	0.8
recycled LDPE (2)	420	420–545	473	1.1
recycled HDPE (1)	442	442–501	479	0.2
recycled HDPE (2)	443	443–503	478	2.9
recycled EVA (1)	415	415–504	472	4.3
recycled EVA (2)	425	425–501	475	2.1
recycled PP (1)	416	416–490	460	2.2
recycled PP (2)	422	422–483	457	4.0
recycled PS	383	383–487	425	2.1
virgin LDPE	426	426–497	469	0.3
virgin HDPE	447	447–500	476	0.2
virgin EVA	393	393–495	474	0.1
virgin PP	395	395–478	452	0.2
virgin PS	378	378–451	417	0.4

polymers were higher than those for virgin polymers, in the case of PP or EVA samples, and very similar for LDPE and HDPE samples. On the other hand, PS samples are more sensitive to thermal degradation, with significant lower values of T_{onset} . The temperature at which decomposition rate is maximum (T_{max}) appears between 452 and 493 °C in most cases, which is very similar for both virgin and recycled polymers, except in the case of the recycled LDPE (1) sample that shows a T_{max} value shifted around 20 °C with respect to that found in both virgin and recycled LDPE (2) samples. Only PS samples display significant lower values of T_{max} .

The residue percentage indicates the content of inorganic material in the different samples. All recycled polymers hold higher residue content than virgin materials, with recycled PP (2) and recycled EVA (2) being the samples with the highest residue levels and recycled HDPE (1) the recycled polymer being those with the lowest residue level. This residue indicates the presence of fillers, in particular carbon black in the case of recycled LDPE (2), HDPE (2), PP (1), PP (2), and EVA (1), as supplied by the manufacturers (Table 2). This filler is usually added to the collected polymer during the recycling process, to improve its mechanical properties.¹ In addition to this, all the lubricating greases studied show very similar thermogravimetric curves ($T_{\text{onset}} = 205 \pm 2$ °C; $T_{\text{max}} = 290 \pm 4$ °C), not affected by the inclusion of polymeric materials.

3.3. Rheological Characterization. 3.3.1. Linear Viscoelasticity Properties. Figures 3a–7a show the mechanical spectra, in the linear viscoelasticity range, of lubricating greases contain-

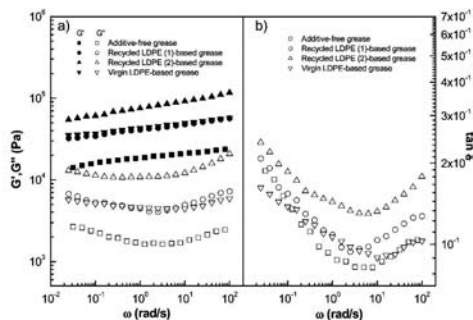


Figure 3. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing virgin or recycled LDPE as additive.

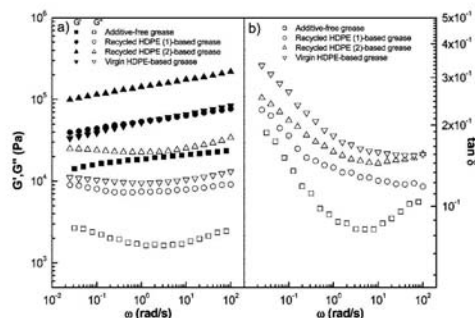


Figure 4. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing virgin or recycled HDPE as additive.

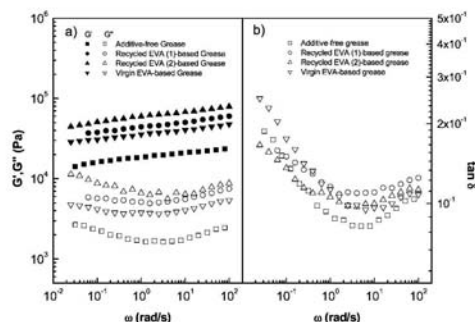


Figure 5. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing virgin or recycled EVA copolymer as additive.

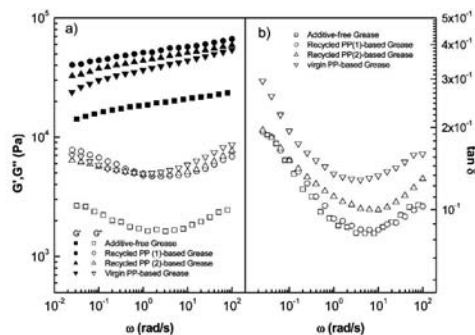


Figure 6. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing virgin or recycled PP as additive.

ing virgin or recycled polymers as additives. The mechanical spectrum of an additive-free grease has been also included for the sake of comparison. The linear viscoelastic behavior is qualitatively similar for all the greases studied, as well as to that found with other commercial lithium lubricating greases.²⁸ The evolution of the storage, G' , and loss, G'' , moduli with frequency for these lubricating greases is typical of the plateau region of the mechanical spectrum, with higher values of the storage modulus in the whole frequency range studied and a minimum in the loss modulus at intermediate frequencies. This

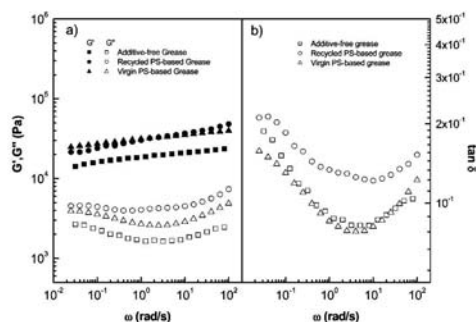


Figure 7. Evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing virgin or recycled PS as additive.

plateau region is characteristic of polymer systems with physical entanglements and supports the idea that lubricating greases are highly structured systems, as has been discussed in previous works.^{10,11,14–16} On the other hand, the values of G' and G'' significantly increase with the addition of virgin or recycled polymer to greases, independent of the type of polymer used. The combined influence of polymer and soap concentrations on the grease SAOS response has been previously reported for similar lubricating greases differing in soap and polymer concentrations.^{14,15} As was pointed out, the influence of polymer addition on the rheology of lubricating greases can be explained by taking into account the role of the polymer in the grease microstructure. Thus, soap fibers appear distributed in a random manner within a given volume forming an entanglement network, and the polymer remains dispersed in the grease matrix, acting as a filler. In this sense, the polymer modifies the base oil viscosity, due to an increase in polymer hydrodynamic volume, as a consequence of polymer swelling with some oil components.

Moreover, the values of SAOS functions obtained for lubricating greases containing recycled LDPE (2) and HDPE (2), which have a significant amount of carbon black as filler, are higher than those obtained for lubricating greases prepared using either virgin LDPE/HDPE or recycled LDPE (1)/HDPE (1) as additive (Figures 3a and 4a). It is well-known that the incorporation of fillers, such as carbon black, into polymers has a significant effect on the rheological behavior of filled polymer systems.^{29,30} Moreover, carbon black has been occasionally used as a thickening agent or additive in thermally stable extreme-pressure greases.⁵¹ It must be remarked that the rheological modification achieved using virgin or free-carbon black recycled polyethylene is essentially the same in spite of their different molecular weights (Table 3), although virgin HDPE slightly favors an increase in viscosity, i.e., higher values of G'' . This also can be observed in Figures 3b and 4b, where the values of the loss tangent ($\tan \delta = G''/G'$) versus frequency have been plotted. It is apparent that virgin HDPE-based grease shows improved viscous characteristics than both recycled HDPE-based greases and additive-free grease (Figure 4b). On the contrary, the addition of virgin LDPE or recycled LDPE (1) confers similar elastic characteristics to those shown by a polymer-free grease (Figure 3b). In any case, the relative elastic characteristics of lubricating greases decrease by using carbon black as a filler in recycled LDPE and HDPE. Recycled EVA-based greases present values of the linear viscoelastic functions that are higher than those of virgin EVA-based grease (Figure 5a), despite the fact that virgin EVA presents higher M_w (Table 2), presumably

because of the presence of carbon black, once again. However, in this case, the relative elastic characteristics of all EVA-based greases are very similar and are also similar to that of the additive-free grease.

More interestingly, both recycled and virgin PP-based greases show identical values of G'' ; however, recycled PP (1)-based grease shows higher values of G' than recycled PP (2)- and virgin PP-based greases (Figure 6a). As a consequence, $\tan \delta$ values are lower for this grease and are very similar to the values found for the additive-free grease. These results could be explained by taking into account that, as has been previously discussed from the DSC analysis carried out on these recycled polymers (Figure 1d), recycled PP (1) and recycled PP (2) consist of a blend of two types of polymers (HDPE and PP), with the HDPE content being higher in the first one and the PP content being higher in the second one, respectively. As reported elsewhere,³² some household plastics waste contains mixtures of HDPE and PP, and generally, a total separation of these two polymers is difficult because of their very similar physical properties. Finally, the addition of recycled PS to a lubricating grease mainly increases G'' values but slightly affects G' (Figure 7), yielding values of the loss tangent that are significantly higher than those found in both the additive-free and virgin PS-based formulations. This behavior may be attributed to the presence of HDPE in the recycled material, which significantly improves the viscous characteristics of greases (see Figure 4b).

The plateau modulus, G_N^0 , which is a characteristic parameter of the plateau region of the mechanical spectrum, can be used as a reference parameter to evaluate the influence of the addition of virgin or recycled polymer on grease rheology. This parameter is defined for polymeric systems as the extrapolation of the contribution of entanglements to G' at high frequencies,⁵³ which may be considered a measure of the aggregation number among the dispersed structural units or the density of physical entanglements, and consequently, it is related to the strength of the microstructural network. A shortcut method to estimate G_N^0 from the loss tangent can be applied:

$$G_N^0 = [G']_{\tan \delta = \text{minimum}} \quad (1)$$

Table 5 shows the values of G_N^0 for the different lubricating greases studied. As can be observed, G_N^0 seems to be influenced by the type and structure of polymers and carbon black content. The highest G_N^0 values were found for lubricating greases containing recycled LDPE (2) and HDPE (2). As previously discussed, these results can be explained by taking into account their carbon black contents (see Table 2). On the other hand, recycled LDPE (1) and HDPE (1)-based greases, without carbon black content, present G_N^0 values more similar to virgin LDPE and HDPE-based greases, respectively. Likewise, recycled EVA-based greases show higher values of G_N^0 than virgin EVA-based grease, due to the carbon black content and, in the case of recycled EVA (1), the presence of LLDPE, as was deduced from the DSC analysis carried out on these recycled polymers (Figure 1c). Regarding greases containing polypropylene as additive, the higher value of G_N^0 obtained for the recycled PP (1)-based grease must be attributed to the higher HDPE proportion in this recycled polymer, in addition to the carbon black content. Following this argument, recycled PP (2)-based grease shows a slightly lower G_N^0 value than the recycled PP (1)-based grease, which is closer to that found for the virgin PP-based grease, in spite of its larger carbon black content. This can be explained by taking into account the DSC flow tests previously discussed, which indicates that this recycled polymer has a higher PP

Table 5. Rheological Parameters and Penetration Values for the Lubricating Greases Studied

grease	G_N' (Pa)	m (Pa·s ^a)	n	unworked penetration (dmm)	worked penetration (dmm)	penetration change (dmm)
reference (additive-free)	$2.08 \cdot 10^4$	545	0.06	312	336	24
recycled LDPE (1)-based	$4.31 \cdot 10^4$	977	0.03	269	301	32
recycled LDPE (2)-based	$8.84 \cdot 10^4$	1485	0.02	223	261	38
recycled HDPE (1)-based	$6.87 \cdot 10^4$	712 ^a		251	272	21
recycled HDPE (2)-based	$1.74 \cdot 10^5$	1083 ^a		219	233	14
recycled EVA (1)-based	$4.55 \cdot 10^4$	940	0.01	267	304	37
recycled EVA (2)-based	$6.58 \cdot 10^4$	918	0.01	295	336	41
recycled PP (1)-based	$5.63 \cdot 10^4$	889	0.02	271	285	14
recycled PP (2)-based	$5.10 \cdot 10^4$	851	0.10	269	302	33
recycled PS-based	$3.54 \cdot 10^4$	637	0.08	324	399	75
virgin LDPE-based	$4.93 \cdot 10^4$	804	0.03	262	280	18
virgin HDPE-based	$7.99 \cdot 10^4$	407 ^a		274	289	15
virgin EVA-based	$3.85 \cdot 10^4$	783	0.01	285	295	10
virgin PP-based	$4.10 \cdot 10^4$	864	0.03	259	266	7
virgin PS-based	$3.34 \cdot 10^4$	791	0.01	305	339	34

^a Experimental viscosity value at 1 s⁻¹.

content than recycled PP (1). This fact could indicate that PP exerts a minor influence in the rheology modification of these greases.

Moreover, it should be noticed (see Table 5) that the rheological properties of lubricating greases with added LDPE are markedly different from those including HDPE. It is well-known that LDPE is different from HDPE in its molecular structure, such as branching structure, molecular weight distribution, and chemical composition distribution, and also in order structure, i.e., crystalline/amorphous structure. LDPE is a branched polymer and has a long-chain randomly branched structure. The short branches are not uniform in length, mainly four or two carbon atoms long. On the contrary, HDPE is a linear polymer and is essentially free of both long and short branching, although very small amounts of side chains are deliberately incorporated to achieve specific product properties. LLDPE has branching introduced in the main chain by comonomers (butene-1, hexene-1, and octene-1). This branching is uniform in length and is randomly distributed along a given chain.³⁴ In a given solvent, the branched polymer has a smaller radius of gyration and a smaller intrinsic viscosity than linear polymers of the same molecular weight. At low and intermediate concentrations of polymer, there are no chain entanglements, and the viscosity of branched polymer is lower than that found in linear polymers.³⁵ Consequently, the rheological properties of lubricating greases depend on the degree of branching in the molecular structure of the polymer used. Thus, HDPE-based greases show the highest increase in the values of viscoelasticity functions, in relation to the grease of reference. In addition to this, HDPE used as additive confers to the grease a significantly more relative viscous response than the grease of reference and other polymer-based greases studied in this work, such as greases containing LDPE or EVA (see Figures 3b–5b). Recycled PP-based greases show an intermediate response due to the presence of HDPE blended with PP. On the other hand, lower modification was achieved by using PS as additive, a fact that can be attributed to its amorphous characteristics. In the case of amorphous polymers, the macromolecules form coils in the melt. These coils have about the same size whether they are in the melt, in the glassy state, or individually dissolved in a chemically nonreactive solvent. It can be assumed that the coils interpenetrate each others, inducing entanglements among macromolecules.³⁶

In addition to the strong influence of carbon black content on the rheology of the lubricating greases previously commented, the plateau modulus of virgin and recycled polymer-based greases increases with the degree of polymer crystallinity,

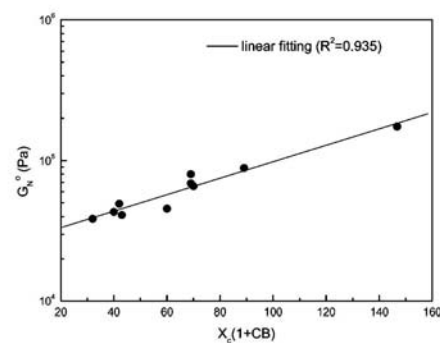


Figure 8. Values of the plateau modulus for the lubricating grease samples studied as a function of polymer crystallinity degree and carbon black content.

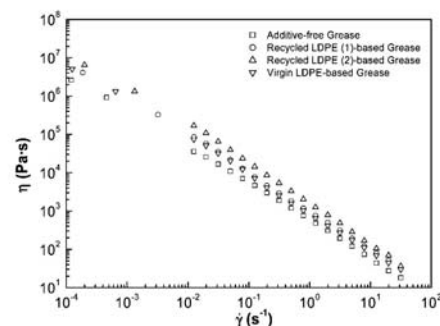


Figure 9. Viscous flow curves for selected lubricating greases containing virgin or recycled LDPE as additive.

which mainly depends on polymer nature. This is illustrated in Figure 8, where the plateau modulus is plotted versus $X_c(1 + CB)$, with X_c and CB being the degree of crystallinity and the percentage of carbon black, provided in Tables 3 and 2, respectively. As can be observed, an empirical linear expression successfully ($R^2 = 0.935$) describes the evolution of the logarithm of G_N' with this function, indicating that both the nature (CB = 0 for virgin polymers) and the origin of the polymers used as additives are relevant.

3.3.2. Viscous Flow Behavior. From a rheological point of view, the development of a grease formulation needs the characterization of both linear viscoelastic and viscous flow responses. Figure 9 shows selected viscous flow curves for the additive-free lithium lubricating grease and greases containing virgin or recycled LDPE. A shear-thinning behavior, with very low values of the flow index, similar to those found in the literature,^{10,11} is apparent. Moreover, a slight tendency to reach a high-shear rate-limiting viscosity, η_{∞} , is observed in most cases. However, η_{∞} cannot be obtained experimentally, since the application of shear rates larger than those shown in Figure 9 produces fracture and expelling of the sample. As has been previously reported,^{11,14} the Sisko model, which takes into account both the shear-thinning behavior in a wide range of shear rates and the tendency to reach the high-shear rate-limiting viscosity, fits the flow behavior of greases fairly well ($R^2 > 0.995$):

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_{\infty} \quad (2)$$

where m is a parameter related to the consistency of the sample, n is the slope of the shear-thinning region (i.e., the flow index), and η_{∞} is the high-shear rate-limiting viscosity. In the shear rate range studied, η_{∞} must be considered a nonsignificant fitting parameter, only included to fit the slight tendency of the flow curve to reach a high-shear rate Newtonian region ($\eta_{\infty} = 0.1-0.2$ Pa·s).

Table 5 shows the values of the consistency and flow indexes for the lubricating grease samples studied. The values of the flow index, n , are quite close to zero for all the samples studied, which is representative of the typical yielding behavior shown by these materials.^{10,11} This behavior is characterized by a decay of several decades in viscosity with a very small increment in shear stress. On the contrary, the Sisko model cannot describe the flow behavior of HDPE-based greases, within the shear rate range tested, and their consistencies have been estimated from the viscosity values at 1 s^{-1} . Some flow problems derived from this yielding behavior, especially at high temperatures, have been discussed elsewhere.³⁷ In general, viscosity significantly increases with polymer addition (see m values in Table 5), whatever the nature and the origin of such polymers are, excepting in the case of recycled PS, which does not greatly affect grease viscosity. However, recycled polymer-based greases generally show higher viscosity values and consistency indexes than virgin polymer-based greases. In addition to this, as has been previously discussed, recycled LDPE (2) and HDPE (2)-based greases present higher values of the consistency index, as a consequence of a higher carbon black content. On the other hand, lower differences in m values were found for greases containing recycled PP and EVA polymers.

3.4. Mechanical Stability. Lubricating greases should be physically and chemically stable under operating conditions, as, for instance, those found in roller bearings.³⁸ In this work, the mechanical stability has been simulated by performing the traditional penetration measurements before and after the standardized roll-stability test. Table 5 shows the penetration values for unworked and worked lubricating greases, as well as the penetration increment after working, for all the samples studied. As a general rule, lubricating greases are usually considered stable to the continuous shear of rolling elements when the variation of penetration before and after performing the roll-stability test is close to zero. In this case, significant differences in mechanical stability have been found depending on the type of polymer used. Generally, both virgin and recycled polymer addition yield a decrease in the unworked penetration

values of the corresponding lubricating grease, due to the above-mentioned increase in viscosity. Only PS samples do not significantly modify grease unworked penetration values. In the same way, grease penetration values after working decrease with the addition of polymer, excepting, once again, for PS-based greases, which show even higher values than the additive-free grease (Table 5). Nevertheless, the penetration increment after working significantly increases when recycled LDPE and EVA polymers are used as additives and generally decreases when recycled HDPE, recycled PP, or any of the virgin polymers studied are used as grease additives. Thus, from the mechanical stability point of view, it may be deduced that recycled PS-, LDPE-, or EVA-based greases are much more sensitive to the action of the rolling track in the roll-stability test, and, in general, the above-mentioned penetration increment is more important for recycled polymer-based than virgin polymer-based greases. This apparent loss in mechanical stability could be related to more dramatic changes in the microstructure of the lubricating grease containing recycled polymer when it is submitted to a severe mechanical treatment. In any case, much more work concerning mechanical and tribological behavior, as well as thermal dependence, is needed to test the real applicability of these recycled and virgin polymers as additives for lubricating greases.

4. Conclusions

The effect that different waste and virgin polymers, used as additives, exert on the rheological properties of lithium lubricating greases has been evaluated. From the experimental results obtained, it can be deduced that both virgin and recycled polymers of different nature (PS, LDPE, HDPE, PP, or EVA copolymer) and origin could be used as modifiers of the rheological properties of lithium lubricating greases. Concerning the nature of polymers, HDPE was found to be the most effective to modify the rheology of greases because of its linear molecular structure. On the contrary, a slight modification was achieved by using PS as additive, which can be attributed to its amorphous characteristics. Crystallinity degree and carbon black content of recycled polymers are the most influencing parameters. The plateau modulus increases exponentially with both of them. On the contrary, polymer molecular weight does not seem to exert a significant influence on the rheology of lubricating greases. Thus, the rheological modification achieved using virgin or free-carbon black recycled polymers is essentially the same, in spite of their different molecular weights. Recycled PP samples, consisting of blends of HDPE and PP, confer to lubricating greases higher values of the plateau modulus than virgin PP-based grease, especially when the HDPE content is higher. However the viscosity values, from both SAOS and steady-state shear conditions, are very similar for all PP-based greases studied. From the mechanical stability point of view, it may be concluded that recycled PS-, LDPE-, or EVA-based greases are much more sensitive to the action of the rolling track than PP- and HDPE-based greases. In general, the penetration change after sample working is more important for recycled polymer-based greases.

Acknowledgment

This work is part of a research project (CTQ2004-02706) sponsored by a MEC-FEDER program. The authors gratefully acknowledge its financial support. The authors also thank Repsol-Ypf S.A. for polymer characterization by GPC.

Supporting Information Available: IR spectra for virgin and recycled EVA copolymers. TGA experimental curves of polymeric additives studied. Transient flow tests for virgin and recycled LDPE-based lubricating greases. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Literature Cited

- (1) Ehrig, R. J. *Plastics Recycling*; Hanser Publishers: New York, 1992.
- (2) Ha, C. S.; Park, H. D.; Cho, W. J. Recycling of Commingled Plastics by Cellulosic Reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 1531.
- (3) Hites, R. A.; Czuczwa, J. M. Environmental of Combustion Generated Polychlorinated Dioxins and Furans. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 444.
- (4) Ajji, A. Morphology and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Polyethylene/Polyvinylchloride Blends. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35*, 64.
- (5) Akkapeddi, M. K.; Mason, C. D.; VanBuskirk, B. Reactive Toughening of PET–Polycarbonate Blends. *Polymer Prepr.* **1993**, *34*, 848.
- (6) Miguez, J. C.; Biasotto, E.; Chagas, C. Effects of Gamma-Irradiation on Mechanical Characteristics of Recycled Polyethylene Blends. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1398.
- (7) Hay, J. N.; Zhou, X. Effect of Mixing on the Properties of Polyethylene Blends. *Polymer* **1993**, *34*, 2282.
- (8) Tall, S.; Albertsson, A. C.; Karlsson, S. Recycling of Mixed Plastic Fractions: Mechanical Properties of Multicomponent Extruded Polyolefin Blends Using Response Surface Methodology. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 12–2381.
- (9) Adhivaryu, A.; Sung, C.; Erhan, S. Z. Fatty Acids and Antioxidant Effects on Grease Microstructures. *Ind. Crops Prod.* **2005**, *21*, 285.
- (10) Franco, J. M.; Delgado, M. A.; Valencia, C.; Sanchez, M. C.; Gallegos, C. Mixing Rheometry for Studying the Manufacture of Lubricating Greases. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 2409.
- (11) Delgado, M. A.; Valencia, C.; Sanchez, M. C.; Franco, J. M.; Gallegos, C. Influence of Soap Concentration and Oil Viscosity on the Rheology and Microstructure of Lubricating Greases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1902.
- (12) Gow, G. Lubricating Grease. In *Chemistry and Technology of Lubricants*; Portier, R. M.; Orsulik, S. T., Eds.; Blackie Academic & Professional: London, 1997; pp 306–319.
- (13) NLGI. In *Lubricating Greases Guide*; National Grease Institute: Kansas City, MO, 1994.
- (14) Martín-Alfonso, J. E.; Valencia, C.; Sanchez, M. C.; Franco, J. M.; Gallegos, C. Development of New Lubricating Grease Formulations Using Recycled LDPE as Rheology Modifier Additive. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 139.
- (15) Martín-Alfonso, J. E.; Valencia, C.; Sanchez, M. C.; Franco, J. M.; Gallegos, C. Recycled and Virgin LDPE as Rheology Modifiers of Lithium Lubricating Greases. A Comparative Study. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1112.
- (16) Delgado, M. A.; Sanchez, M. C.; Valencia, C.; Franco, J. M.; Gallegos, C. Relationship among Microstructure, Rheology and Processing of a Lithium Lubricating Grease. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83*, 1085.
- (17) Balan, C.; Franco, J. M. Influence of the Geometry on the Transient and Steady Flow of Lubricating Greases. *Tribol. Trans.* **2001**, *44*, 53.
- (18) Delgado, M. A.; Franco, J. M.; Partal, P.; Gallegos, C. Experimental Study of Grease Flow in Pipelines: Wall-Slip and Air Entrainment Effect. *Chem. Eng. Process.* **2005**, *44*, 805.
- (19) Dintcheva, N. T.; Jilov, N.; La Mantia, F. P. Recycling of Plastics from Packing. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *57*, 191.
- (20) Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P.; Aciermo, D.; Di Maio, L.; Camino, G.; Trotta, F.; Luda, M. P.; Paci, M. Characterization and Processing of Greenhose Films. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72*, 141.
- (21) Arsac, A.; Carrot, C.; Guillet, J. Rheological Characterization of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 2625.
- (22) Li, C. X.; Kong, Q. S.; Zhao, J.; Zhao, D. L.; Fan, Q. R.; Xia, Y. Z. Crystallization of Partially Miscible Linear Low-Density Polyethylene/Poly(Ethylene-co-vinylacetate) Blends. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 3613.
- (23) Varma-Nair, M.; Wunderlich, B. Heat Capacity and Other Thermodynamics Properties of Linear Macromolecules. Update of the ATHAS 1980 Data Bank. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 349.
- (24) Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Vol. 1; Academic Press: New York, 1973.
- (25) Mathot, V. B. F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*; Hanser: New York, 1994.
- (26) Greco, R.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Jinghua, Y. Polyolefins Blends. 2. Effect of EPR Composition on Structure, Morphology and Mechanical Properties of iPP/EPR Alloys. *Polymer* **1987**, *28*, 1929.
- (27) Garcia-Morales, M.; Partal, P.; Navarro, F. J.; Martinez-Boza, F.; Gallegos, C. Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 357.
- (28) Madiedo, J. M.; Franco, J. M.; Valencia, C.; Gallegos, C. Modelling of the Non-Linear Rheological Behavior of a Lubricating Grease at Low-Shear Rates. *J. Tribol.* **2000**, *122*, 590.
- (29) Zhang, J. F.; Yi, X. S. Dynamic Rheological Behaviour of High-Density Polyethylene Filled with Carbon Black. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3527.
- (30) Malik, T. M.; Carreau, P. J.; Lafleur, P. G.; Fisa, B. Effect of Filler Treatment on the Rheological and Mechanical Properties of Polyethylene Composites. *Chem. Eng. Commun.* **1991**, *105*, 11.
- (31) Sinitysyn, V. V.; Viktorova, Yu. S.; Konokhov, V. N.; Roanov, I. V. Lead Black an Antifriction Additive for Lubricating Greases. *Chem. Technol. Fuels Oils* **1985**, *21*, 474.
- (32) Camacho, W.; Karlsson, S. NIR, DSC and FTIR as Quantitative Methods for Compositional Analysis of Blends of Polymers Obtained from Recycled Mixed Plastic Waste. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41*, 1626.
- (33) Baumgaertel, M.; De Rosa, M. E.; Machado, J.; Masse, M.; Winter, H. H. The Relaxation-Time Spectrum of Nearly Monodisperse Polybutadiene Melts. *Rheol. Acta* **1992**, *31*, 75.
- (34) Verdurmen-Noel, L.; Baldo, L.; Bremmers, S. SEC-FTIR Characterization of Semi-Crystalline HDPE and PP. *Polymer* **2001**, *42*, 5523.
- (35) Gupta, R. K. *Polymer and Composite Rheology*; Marcel Dekker: New York, 2000.
- (36) Peacock, A. I. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*; Marcel Dekker: New York, 2000.
- (37) Delgado, M. A.; Valencia, C.; Sanchez, M. C.; Franco, J. M.; Gallegos, C. Thermorheological Behaviour of a Lithium Lubricating Grease. *Tribol. Lett.* **2006**, *23*, 47.
- (38) Lundberg, L.; Hoglund, E. A New Method for Determining the Mechanical Stability of Lubricating Greases. *Tribol. Int.* **2000**, *33*, 217.

Received for review September 9, 2008

Revised manuscript received January 26, 2009

Accepted February 12, 2009

IE801359G

XI.1.1 TRABAJO DE INVESTIGACIÓN IV

XI.1.1.1 Influence of soap/polymer concentration ratio on the rheological properties of lithium lubricating greases modified with virgin LDPE

**J.E. Martín-Alfonso, G. Moreno, C. Valencia, M.C. Sánchez,
J.M. Franco, C. Gallegos**

**Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009) 687–
693**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Industrial and Engineering Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jiec

Influence of soap/polymer concentration ratio on the rheological properties of lithium lubricating greases modified with virgin LDPE

J.E. Martín-Alfonso, G. Moreno, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco*, C. Gallegos

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus Universitario de "El Carmen", 21071 Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 December 2008
Accepted 7 February 2009

Keywords:
Lubricating grease
Additive
Low-density polyethylene
Rheology
Viscoelasticity

ABSTRACT

The main goal of this work was to study the feasibility of using a low-density polyethylene (LDPE) as additive to improve the rheological properties of lithium lubricating greases. The combined effect that both soap and LDPE concentrations exerts on the rheology of lithium lubricating greases and its relationship with grease microstructure were studied according to an experimental design based on the response surface methodology (RSM). Different lubricating grease formulations were manufactured by modifying lithium 12-hydroxystearate and LDPE concentrations. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) and viscous flow measurements, as well as mechanical stability tests, were performed. In addition to these, environmental scanning electronic microscopy (ESEM) was used to determine grease microstructure. LDPE was found to be a useful additive to modify grease rheology, acting as filler in the entangled soap network. The values of both apparent viscosity and linear viscoelasticity functions increase with soap and LDPE concentration. However, the addition of LDPE distorts soap microstructural network, yielding greases with lower relative elastic characteristics.

© 2009 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lubrication has a remarkable importance in many industrial applications. However, most traditional lubricants have a large negative impact on the environment. A proper lubrication not only reduces costs, but also affects the natural environment in a positive way [1]. There is a great challenge for lubricating grease developers to find new products that increase demands on long life, higher speed, higher running temperatures and compatibility with the mechanical seals and the global environment [2]. In general, lubricating greases are highly structured colloidal dispersions, consisting of a thickener dispersed in mineral or synthetic oil. The thickening agent is generally a metallic soap prepared by saponification of a fatty acid, but it can also be a non-soap product such as a polymer. The most common type of soap-based greases is that including lithium 12-hydroxystearate as thickener, which forms a three-dimensional network trapping the oil and conferring appropriate rheological and tribological behaviours to the grease. The rheological properties of lubricating greases depend on the nature and concentration of its components, and the microstructure resulting from its manufacturing process [3,4]. Lubricating grease performance may be affected by many types of failures. In most cases, it is desirable to incorporate different

additives into a grease formulation which can modify the interfacial energy between the base oil and the particles of the thickener, in a given range and degree [5]. The use of polymers as additives is a common practice to change the rheological properties of greases by reinforcing the role of the thickening agent [6,7]. The modification of lubricating greases has been a subject of great interest for the past few decades due to its direct impact on the final material properties [8,9]. In general, polymers are often used as supplements to the traditional thickening agents, in order to either decrease the thickener content by keeping constant the consistency, i.e. the NLGI grade, or increase the consistency of greases for some specific applications like high-speed bearings where leakage and sealing are particular concerns [10]. The rheological modification induced by polymeric additives affects the viscoelasticity of lubricating greases, which is important for preventing loss of lubricant or reinforcing sealing properties, but also the flow properties under working conditions. Thus, some correlations between rheological parameters and tribological data have been previously reported [11,12]. As suggested by Guo et al. [13], polymers may reinforce the role of lubricants by modifying the film thickness in a lubricated contact.

In previous works, the rheological properties and microstructure of greases modified with either a new generation of reactive polymers [14,15], or recycled polymers [16], have been studied. In particular, the effectiveness of recycled LDPE to modify the rheological behaviour of greases was compared to that achieved with virgin LDPE [16]. Polyethylene (PE) is one of the most widely

* Corresponding author. Tel.: +34 959019995; fax: +34 959019983.
E-mail address: franco@uhu.es (J.M. Franco).

used thermoplastic polymers, having a large variety of applications [17]. Besides this, LDPE exhibits excellent processability, is available in large quantities, and has a wide range of characteristics and technical grades, at lower costs. LDPE could be also used in the lubricant industry as thickening agent, by itself or as an additive reinforcing the role of traditional thickeners commonly used in lubricating grease formulations, due to its ability for swelling and gel formation in organic media. In this sense, the aim of this work was to evaluate the combined effect that lithium soap and LDPE, used as additive, exert on the rheological properties of traditional lithium lubricating greases.

2. Experimental

2.1. Materials

12-hydroxystearic acid, anhydrous lithium hydroxide and naphthenic mineral lubricating oil (density at 20 °C: 916 kg/m³; kinematic viscosity at 40 °C: 115 cSt) were used as received to prepare lithium 12-hydroxystearate lubricating greases. All the components were kindly supplied by Verkol, S.A. (Spain). On the other hand, Table 1 provides some data on physical properties, average molecular weight, and polydispersity of the LDPE used as additive. This polymer was supplied by Dow Chemical.

2.2. Greases manufacture

The process was performed in stirred batch reactor (600 g) using an anchor impeller geometry and a rotational speed of 60 rpm. Processing details and procedure have been extensively described elsewhere [3,18,19]. Once the saponification reaction was completed, the mixture was heated up to a maximum temperature of 180 °C, in order to induce a phase transition of soap crystallites into a waxy phase, and complete the dehydration process. Afterwards, a controlled cooling ramp down to room temperature was imposed. During this cooling process, two batches of oil at room temperature were added. Polymer was previously dispersed in one of these oil batches, and held at a temperature above polymer melting point (125 °C) for a period of 12 h, to favour polymer swelling. This blend was added to the base grease formulation at the beginning of the cooling stage (180 °C approximately). A final homogenization treatment (rotational speed: 8800 rpm; homogenisation time: 15 min), using a rotor-stator turbine (Ultra Turrax T-50, Ika, Staufen, Germany), was applied at room temperature.

2.3. Experimental design for grease formulation

The experimental design of grease formulation for this study was carried out according to a central composite rotatable experimental design, with two factors at five levels, based on the response surface methodology (RSM), where the value of α was ± 1.414 [20]. Ten samples of greases were prepared, in order to fit a second order response surface, resulting in greases with lithium soap concentrations comprised between 4.0% and 14.0% (w/w), and LDPE contents between 0% and 5.0% (w/w). As usual, the independent variables were normalized according to the α values. The correspon-

Table 1
Some physical characteristics of the LDPE used.

Sample	^a Density (g/cm ³)	^b MFI (g/10 min)	^c M_w	^c M_n	^c M_w/M_n
LDPE	0.924	0.80	2.07×10^5	3.58×10^4	5.8

^a Supplied by manufacturers.

^b Supplied by manufacturers referred to ASTM D1238 (2.16 kg load at 190 °C).

^c Determined by GPC.

Table 2
Correspondence between experimental and normalized values of the variables studied (RSM analysis).

Normalized value (x and y)	-1.414	-1	0	+1	+1.414
x (soap content (% (w/w)))	4.0	5.5	9.0	12.5	14.0
y (polymer content (% (w/w)))	0	1.7	2.5	4.2	5.0

dence between these normalized values and actual soap and LDPE concentrations is shown in Table 2.

2.4. Gel permeation chromatography (GPC)

The molecular variables of the polymer such as weight-average molecular weight, M_w , number-average molecular weight, M_n and polydispersity, M_w/M_n were determined by GPC using a 150 CV Water GPC apparatus coupled to a differential refractive index instrument and viscometer.

2.5. Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed with a Q-100 TA instrument, using 5–10 mg samples sealed in hermetic aluminium pans. Heating and cooling rates of 5 °C/min, inside a maximum temperature range of -85 to 220 °C, were applied. The sample was purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. Calibration of temperatures and enthalpy was performed with standard Indium using the thermal software version 4.0.

2.6. Rheological tests

The rheological measurements were carried out in both controlled-stress (Gemini, Bohlin, UK) and controlled-strain (ARES, Rheometric Scientific, UK) rheometers, using plate-plate (25 mm diameter, 1 mm gap) geometries with rough surfaces. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements, inside the linear viscoelasticity regime, were performed in a frequency range comprised between and 10^{-2} to 10^2 rad/s at 25 °C. Strain sweep tests, at the frequency of 1 Hz, were previously performed on each sample to determine the linear viscoelasticity region. Viscous flow measurements were performed at 25 °C, in a shear rate range of 10^{-5} to 10^2 s⁻¹ by using both types of rheometers. A serrated plate-plate geometry was used in order to eliminate the wall-slip effects usually observed during the flow of these materials [21,22]. All the samples had the same recent past thermal history. At least two replicates were performed on fresh samples.

2.7. Roll-stability test

Both unworked and worked penetration indexes were determined according to the ASTM D1403 standard, using the Seta Universal Penetrometer, model 17000-2 (Stanhope-Seta, UK), with a one-quarter cone geometry. The one-quarter scale penetration values were converted into the equivalent full-scale cone penetration values following the ASTM D217 standard. The samples were worked in a Roll Stability Tester, model 19400-3 (Stanhope-Seta, UK), according to the ASTM D1831 standard. The mechanical stability of greases was then calculated as the difference between worked and unworked penetration values.

2.8. Environmental scanning electron microscopy (ESEM)

Morphological observations of greases were conducted in an environmental scanning electron microscope FEI Quanta 200, integrated with an EDAX energy-dispersive X-ray detector. ESEM

Table 3
Some rheological and tribological parameters for the lubricating greases studied.

Soap (%)	Polymer (%)	Normalized values	G_0 (Pa)	m (Pa s ⁿ)	$\tan \delta$ (at 1 rad/s)	Worked penetration (dmm)	Unworked penetration (dmm)	Penetration change (dmm)
9.0	2.5	0, 0	15,061	531	0.102	361	346	15
9.0	2.5	0, 0	16,944	527	0.085	354	340	14
14.0	2.5	+1,414, 0	41,405	916	0.103	324	293	31
4.0	2.5	-1,414, 0	1,802	117	0.124	446	427	19
9.0	5.0	0, +1,414	32,931	725	0.094	334	302	32
9.0	0	0, -1,414	9,254	283	0.074	390	367	23
12.5	4.2	+1, +1	67,529	1293	0.159	281	245	36
12.5	1.7	+1, -1	36,087	753	0.124	321	287	34
5.5	4.2	-1, +1	6,969	250	0.083	401	382	19
5.5	1.7	-1, -1	4,270	172	0.076	435	411	24

offers full functionality in the low-vacuum mode, being suitable for the examination of uncoated nonconductive samples.

2.9. Statistical analysis

A statistical analysis was performed using the software Statistica (v. 6.0, StatSoft Inc., USA). The dependent variables considered in the RSM methodology were the logarithm of the plateau modulus ($\log G_0$), Sisko's model most relevant fitting parameter (m), the unworked and worked penetration values, and the difference between them (results shown in Table 3). The parameters of the statistical equations shown in this paper, relating independent and dependent variables, were obtained by considering a statistical significance, i.e. not exceeding a significance level of 0.05 in the Student's *t*-test and having a 95% confidence interval excluding zero.

3. Results

3.1. Differential scanning calorimetry (DSC)

Fig. 1 shows DSC heat flow curves for the LDPE used as grease additive, as well as for a selected lubricating grease sample modified with this polymer. As expected, LDPE thermograph exhibits only one endothermic peak at 114 °C, corresponding to its melting point. On the other hand, DSC curves of lubricating greases containing LDPE present two peaks. The last one corresponds to lithium soap melting (main peak at about 201 °C), whilst the first one, which corresponds to LDPE melting point, appears shifted to lower temperatures as a consequence of the increased effective

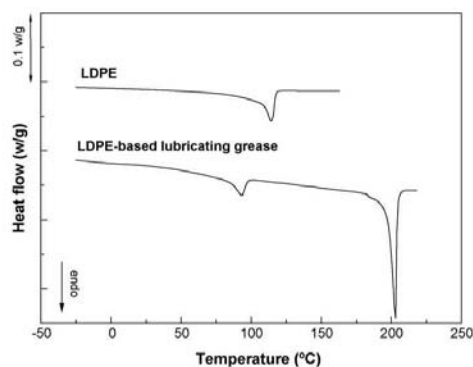


Fig. 1. DSC heat flow curves for LDPE and LDPE-based lubricating grease (9% soap, 2.5% LDPE).

volume polymer (polymer swelling) in the oil medium [23]. Moreover, polymer melting point displacement was quite similar no matter thickener and polymer concentrations were.

3.2. ESEM observations

Most lubricating grease formulations show a rather complex microstructure [3,4,24,25]. In general, the microstructural skeleton of lubricating greases consists of the crystallized thickener, usually in the form of fibres, rods or platelets, dispersed in the oily phase [10]. In the case of standard lithium lubricating greases, this characteristic microstructure appears in the form of highly entangled long fibres, as confirmed from TEM and SEM analysis [10,26]. In this work, grease morphology has been evaluated by means of ESEM analysis. The advantage of using this technique, at low vacuum conditions, is that oil does not need to be removed and, consequently, the sample is not perturbed, as occurs with other traditional techniques (i.e. SEM). Fig. 2 shows selected micrographs of lubricating greases with and without LDPE. As can be observed, soap fibres appear distributed in a random manner within a given volume, while the polymer remains dispersed in the grease matrix in the form of films or granules (Fig. 2b). A well-developed network generally appears, although this microstructure seems to be disturbed by the presence of polymer, which otherwise acts as a filler in the grease matrix.

3.3. Rheological characterization

From a rheological point of view, lubricating grease formulation development needs the characterization of both viscous flow and linear viscoelastic behaviours. Fig. 3 shows lubricating grease viscous flow curves as a function of soap (and constant polymer concentration, 2.5%; Fig. 3a), and LDPE concentrations (and constant soap concentration, 9.0%; Fig. 3b). A shear-thinning behaviour, with a slight tendency to a high-shear rate-limiting viscosity, η_∞ is observed. Shear rates larger than those shown in Fig. 3 produce the fracture and/or sample expelling, as previously reported [21]. Sisko's model fits this flow behaviour, in the shear rate range studied, fairly well ($R^2 > 0.995$):

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty \quad (1)$$

where " m " is a parameter related to the consistency of the sample, " n " is the slope of the shear-thinning region, and η_∞ is the high-shear rate-limiting viscosity. The values of these parameters for the above-mentioned samples are shown in Fig. 3. As can be observed, viscosity clearly increases with both soap and LDPE concentrations, yielding higher values of the consistency index, m . Moreover, the values of the flow index, n , are quite close to zero for all the samples studied, which is representative of the typical yielding behaviour shown by these materials [3,4,16,27].

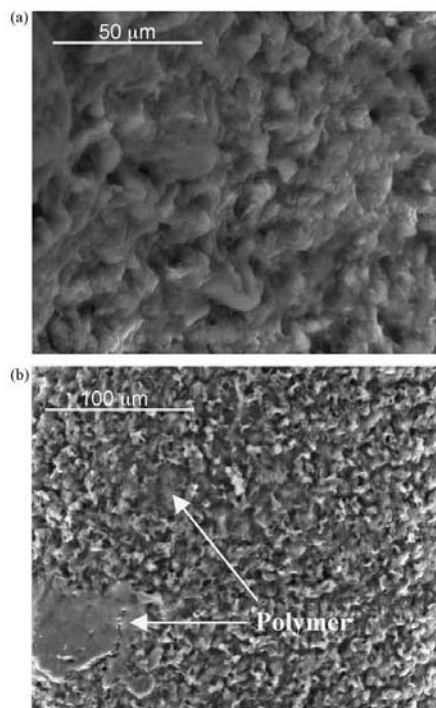


Fig. 2. ESEM micrographs for selected lubricating greases: (a) polymer-free grease (9% soap, $\times 2000$) and (b) LDPE-based grease (9% soap, 5% LDPE, $\times 1000$).

Fig. 4 shows the evolution of SAOS functions with frequency, in the linear viscoelasticity regime, as a function of soap concentration for lubricating greases containing 2.5% (w/w) LDPE. As can be observed, the mechanical spectrum is qualitatively similar for all

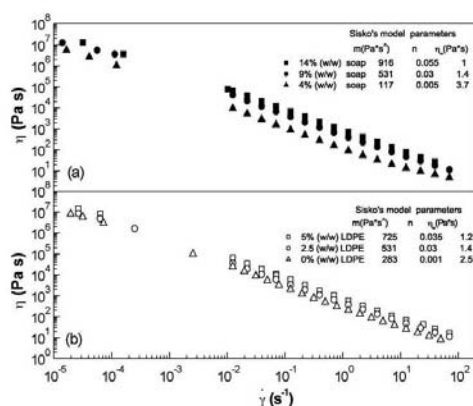


Fig. 3. Viscous flow curves, at 25 °C, for lubricating greases (a) with different soap concentrations and the same LDPE content (2.5%); and (b) with the same soap concentration (9.0%) and different LDPE contents.

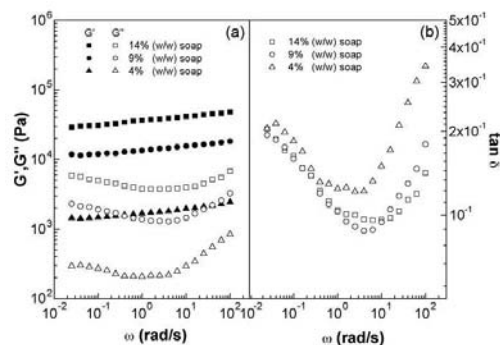


Fig. 4. Frequency dependence of the storage and loss moduli (a), and loss tangent (b), at 25 °C, in the linear viscoelasticity region, for lubricating greases containing 2.5% LDPE and different soap concentrations (filled symbols: G' ; empty symbols: G'').

the greases studied, and also to that found with other commercial lubricating greases previously reported [28]. The shape of these curves reminds the behaviour of highly entangled polymers [29], and supports the idea that lubricating greases are highly structured systems, as it is otherwise corroborated by ESEM observations (Fig. 2). Thus, the low slope values found in G' evolution and the minimum displayed in G'' , i.e. the plateau region of the mechanical spectrum, is characteristic of a microstructure with a high density of entanglements among the structural units, in this case among lithium soap fibers.

As can be seen in Fig. 4a, the values of the storage, G' , and loss, G'' , moduli increase with thickener concentration. Nevertheless, the loss tangent ($\tan \delta$), defined as G''/G' ratio at a constant frequency, presents quite similar values (Fig. 4b) in the whole frequency range tested for soap concentrations higher than 4% (w/w). As Hyun et al. [30] pointed out, the low values of $\tan \delta$ found for these greases indicate, once again, the presence of strongly associated dispersed particles. This influence of soap concentration on the linear viscoelasticity functions for LDPE-containing greases is very similar to that previously found in polymer-free grease formulations [4]. Fig. 5 shows the evolution of SAOS functions with frequency for lubricating greases containing 9% soap and different LDPE concentrations. As can be observed, G' and G'' increase with LDPE concentration (Fig. 5a). In addition, the addition of LDPE to a polymer-free formulation yields an increase in the loss tangent

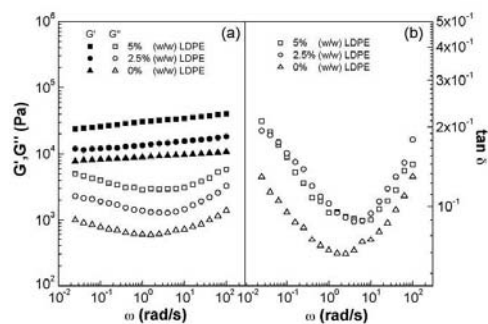


Fig. 5. Frequency dependence of the storage and loss moduli (a), and loss tangent (b), at 25 °C, in the linear viscoelasticity region, for lubricating greases containing 9% soap and different LDPE concentrations (filled symbols: G' ; empty symbols: G'').

values (Fig. 5b), which means that the relative elastic characteristics of LDPE-containing lubricating greases decrease. It must be pointed out that LDPE acts as a filler, distorting the structural entanglement network induced by soap crystallization and modifying the base oil viscosity, due to an increase in polymer hydrodynamic volume, consequence of polymer swelling with some oil components [23].

The “plateau” modulus, G_N^0 , a characteristic parameter for the intermediate plateau region, defined as the extrapolation of the contribution of the level of entanglements to G' at high frequencies [31], may be considered as a measure of the aggregation number among the dispersed structural units or the density of physical entanglements and, consequently, it is related to the strength of the microstructural network. Different methods for the determination of the plateau modulus have been used [32]. A straightforward method to estimate G_N^0 from the loss tangent was selected in this work [19]:

$$G_N^0 = [G']_{\tan \delta \rightarrow \text{minimum}} \quad (2)$$

The experimental values of the plateau modulus are listed in Table 3 for the all lubricating greases studied. As can be observed, the plateau modulus increases with both soap and LDPE concentrations.

3.4. Mechanical stability

Mechanical stability of lubricating greases is important for controlling the “in-service” performance and the relubrication periods. In many bearing applications, grease can be subjected to high mechanical shear stresses or high loading conditions. Hence, from a tribological point view, lubricating greases must be physically and chemically stable during operation. In this work, grease mechanical stability has been simulated by performing the traditional penetration measurements before and after the standardized roll-stability test. However, as Lundberg and Höglund [33] pointed out, it must be remarked that these tests only represent an approximation to classify greases according to their ability to lubricate roller bearings under real conditions. Table 3 collects the penetration values obtained for unworked and worked samples, as well as the penetration increment obtained after working. A lubricating grease is usually considered stable to the continuous shear of rolling elements when its penetration variation before and after the roll-stability test is around zero. In this research, significant differences in mechanical stability have been found depending on grease composition. As expected, and in concordance with the rheological results, an increase in both soap and LDPE concentrations yields a decrease in the penetration values, due to the increase in viscosity previously mentioned. Similarly, the values of the penetration after working decrease with soap concentration and polymer concentration in the grease (see Table 3). However, lubricating greases containing large soap and LDPE concentrations show a higher positive increment of the penetration index, as previously reported [16].

4. Discussion

One of the main goals in grease technology is to find test procedures that can directly relate the bulk rheology with the “in-service” behaviour of the material. In this sense, it is well known that lubricating grease “in-service” failures might be directly related to its rheological behaviour. Consequently, it is interesting to evaluate the rheological response of lubricating greases inside the linear viscoelastic range, i.e. under very low shear strain, but also under steady flow. Fig. 6a shows the evolution of $\log G_N^0$ with both soap and polymer normalized concentrations (Table 2) for the

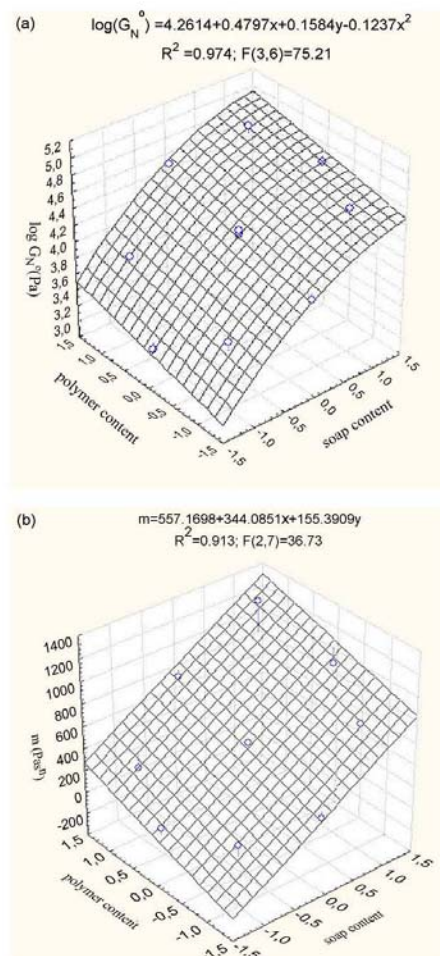


Fig. 6. Response surfaces of (a) plateau modulus (G_N^0) and (b) Sisko's consistency index (m), as a function of soap and LDPE concentrations, for the lubricating greases studied.

different samples studied by applying the RSM methodology. From this statistical approach, linear and quadratic relationships between the rheological parameters considered and the normalized values of soap and polymer concentrations can be obtained (see equations in Figs. 6–8). Thus, the statistical model obtained from Fig. 6a indicates that $\log G_N^0$ increases linearly with polymer concentration and quadratically with soap concentration. Likewise, the consistency index, m , increases linearly, with both variables (soap and polymer concentrations), as can be deduced from the second order response surface and the statistical model obtained from multiple regressions (Fig. 6b). This could be attributed to the reinforcement of the structural network as soap concentration increases, due to a larger soap particle density and more entangled fibres at higher soap concentration [4], and, on the other hand, to the new interactions between the additive and the

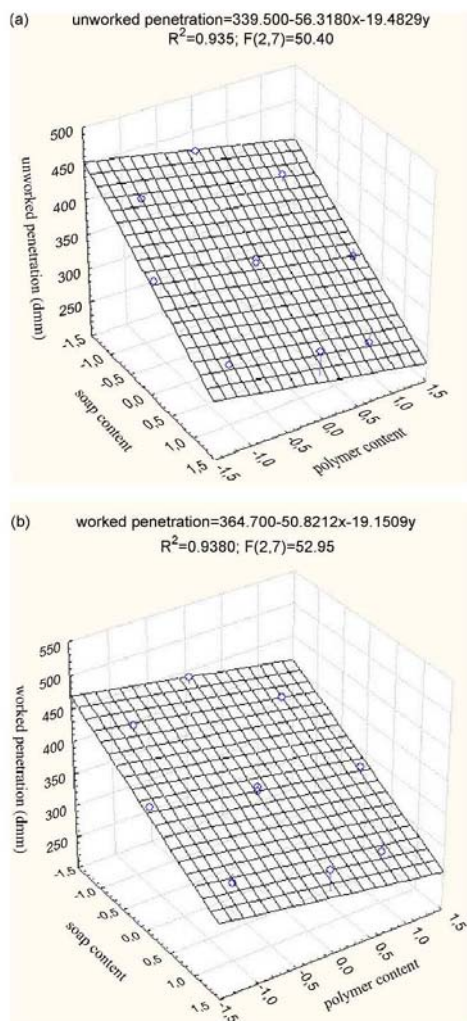


Fig. 7. Response surfaces of a) unworked grease and b) worked grease penetrations, as a function of soap and LDPE concentrations, for the lubricating greases studied.

soap matrix. As previously mentioned, the polymer plays a double role, acting as a filler and modifying the base oil viscosity, inducing significant changes in the viscoelastic and viscous characteristics.

The structural skeleton developed in greases with a high concentration of soap and LDPE, as a result of the interaction between polymer and metal soap, easily tolerate the action of the rolling track in the roll-stability test, which implies stronger structural integrity, yielding lower values of penetration after working (Fig. 7b). This evolution of grease penetration was also found in non-worked samples (Fig. 7a). However, a highly positive increment in penetration was obtained for limiting soap and LDPE concentrations, which must be related to a higher shear

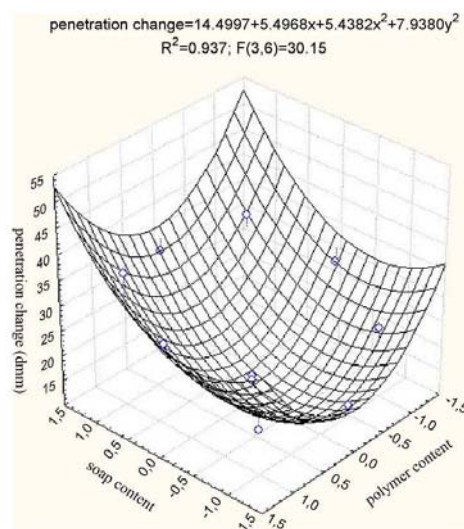


Fig. 8. Response surface of the change in penetration after grease working, as a function of soap and LDPE concentration, for the lubricating greases studied.

dependence of grease microstructure, yielding minimum values for intermediate soap and polymer concentrations (see Fig. 8).

5. Conclusions

Knowledge on the influence of lithium soap and LDPE concentrations on the rheology and mechanical stability of lubricating greases were obtained by using the response surface methodology applied to a central composite design. From the results obtained, it can be concluded that LDPE may be used as an additive for lithium 12-hydroxystearate lubricating grease formulations, in order to increase significantly the values of apparent viscosity and linear viscoelastic functions. Apparent viscosity and linear viscoelasticity functions increase with soap concentration. On the contrary, the relative elasticity of the lubricating grease is not affected by soap concentration. LDPE used as rheology modifier acts as a filler in the grease matrix, increasing interactions but distorting the soap network. As a consequence, a thicker structure, but lower density of entanglements, was obtained for LDPE-containing greases yielding higher values of the loss tangent. Worked and unworked penetration values decrease as both soap and LDPE concentrations increase. However, the best mechanical stabilities (penetration increments after grease working) were found for intermediate values of both concentrations.

Acknowledgements

This work is part of a research project (CTQ2004-02706) sponsored by a MEC-FEDER programme. The authors gratefully acknowledge its financial support.

References

- [1] S. Boyde, *Green Chem.* 4 (2002) 293.
- [2] L. Hamelid, in: C. Balan (Ed.), *The Rheology of Lubricating Greases*, ELGI, Amsterdam, 1999.
- [3] M.A. Delgado, M.C. Sánchez, C. Valencia, J.M. Franco, C. Gallegos, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 1085.

- [4] M.A. Delgado, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, C. Gallegos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 1902.
- [5] (a) R. Czarny, M. Paszkowski, *J. Synt. Lubr.* **24** (2007) 19;
(b) K.W. Lee, B.X. Mei, Y.W. Kim, K.W. Chung, Y. Han, *J. Ind. Eng. Chem.* **13** (2007) 530.
- [6] (a) D.J. Al-Sammerrai, *J. Appl. Polym. Sci.* **31** (1986) 1;
(b) X.S. Chai, S.H. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.* **13** (2007) 244.
- [7] G. Ver Strate, M.J. Struglinski, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **462** (1991) 256.
- [8] V.V. Samgina, I.G. Fuks, M.B. Bakaleinikov, *Chem. Technol. Fuels Oils* **9** (1973) 490.
- [9] P.N. Vdovichenko, F.Z. Voznyuk, L.P. Ishehuk, Yu.I. Artem'ev, *Technol. Fuels Oils* **6** (1977) 35.
- [10] NLGI Lubricating Greases Guide, National Lubricating Grease Institute, Kansas City, MO, 1994.
- [11] H.J. Choi, S.T. Lim, S. Izumisawa, M.S. Jhon, *Tribol. Int.* **38** (2005) 682.
- [12] M.A. Delgado, J.M. Franco, E. Kuhn, *Ind. Lubr. Tribol.* **60** (2008) 37.
- [13] Q. Guo, P.S. Chung, M.S. Jhon, H.J. Choi, *Macromol. Theory Simul.* **17** (2008) 454.
- [14] G. Moreno, C. Valencia, V. De Paz, J.M. Franco, C. Gallegos, *Ind. Chem. Eng. Res.* **45** (2006) 4001.
- [15] G. Moreno, C. Valencia, M.V. de Paz, J.M. Franco, C. Gallegos, *Chem. Eng. Process.* **47** (2008) 528.
- [16] J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sánchez, J.M. Franco, C. Gallegos, *Polym. Eng. Sci.* **48** (2008) 1112.
- [17] L.H.U. Andersson, T. Hjertberg, *Polymer* **47** (2006) 200.
- [18] J.M. Franco, M.A. Delgado, C. Valencia, M.C. Sanchez, C. Gallegos, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 2409.
- [19] J.A. García-Morales, J.M. Franco, C. Valencia, M.C. Sanchez, C. Gallegos, *J. Ind. Eng. Chem.* **10** (2004) 368.
- [20] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [21] C. Balan, J.M. Franco, *Tribol. Trans.* **44** (2001) 53.
- [22] M.A. Delgado, J.M. Franco, P. Partal, C. Gallegos, *Chem. Eng. Process.* **44** (2005) 805.
- [23] M. García-Morales, P. Partal, F.J. Navarro, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, *Energy Fuel* **18** (2004) 357.
- [24] G.V. Vinogradov, V.V. Sinitsyn, *J. Inst. Petrol.* **47** (1961) 357.
- [25] J.M. Magnin, J.M. Piau, *J. Mater. Res.* **4** (1988) 990.
- [26] I. Couronné, P. Vergne, D. Mazuyer, N. Truong-Dinh, D. Girodin, *Tribol. Trans.* **46** (2003) 31.
- [27] M.A. Delgado, C. Valencia, M.C. Sanchez, J.M. Franco, C. Gallegos, *Tribol. Lett.* **23** (2006) 47.
- [28] J.M. Madiedo, J.M. Franco, C. Valencia, C. Gallegos, *J. Tribol.* **122** (2000) 590.
- [29] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [30] Y.H. Hyun, S.T. Lim, H.J. Choi, M.S. Jhon, *Macromolecules* **34** (2001) 8084.
- [31] M. Baumgaertel, M.E. De Rosa, J. Machado, M. Masse, H.H. Winter, *Rheol. Acta* **31** (1992) 78.
- [32] C. Liu, J. He, E. van Ruymbeke, R. Keunings, C. Bailly, *Polymer* **47** (2006) 4461.
- [33] J. Lundberg, E. Höglund, *Tribol. Int.* **33** (2000) 217.

XI.2 NOMENCLATURA

A continuación se presenta la nomenclatura utilizada en esta tesis doctoral.

σ_{ij}	Tensor esfuerzo total
δ_{ij}	Tensor unitario o delta de Kronecker
τ_{ij}	Tensor esfuerzo desviatorio
γ	Deformación
$\dot{\gamma}$	Velocidad de deformación
h	Distancia entre placas
x	Desplazamiento de la placa superior
u	Velocidad de un elemento del material
G	Módulo elástico del material
μ	Viscosidad del material
η	Viscosidad aparente
η_{∞}	Viscosidad límite a altas velocidades de cizalla
τ_o	Esfuerzo umbral
k'	Índice de consistencia
m	Índice de flujo
D_N	Número de Deborah

γ_s	Deformación elástica
γ_d	Deformación viscosa
λ	Tiempo de relajación/retardación
σ_s	Esfuerzos elásticos
σ_d	Esfuerzos viscosos
$J(t)$	Este ensayo es la capacitancia
J_e	Capacitancia de equilibrio
$G(t)$	Módulo de relajación
G_e	Módulo de rigidez de equilibrio
σ_0	Amplitud del esfuerzo
γ_0	Amplitud de la deformación
δ	Ángulo de desfase
G^*	Módulo de cizalla complejo
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdidas
$\tan \delta$	Tangente del ángulo de desfase
J^*	Capacitancia dinámica o compleja
J'	Capacitancia de almacenamiento
J''	Capacitancia de pérdidas

η_0	Velocidad límite a baja velocidad de cizalla
M_c	Peso molecular crítico
P	Penetración a escala completa según norma ASTM D217
p	Penetración con el cono de un cuarto de escala
G_N^o	Módulo “plateau”
T_f	Temperatura de fusión
T_c	Temperatura de cristalización
ΔH_f	Entalpía de fusión
M_w	Promedio del peso molecular en peso
M_n	Promedio del peso molecular en número
M_w / M_n	Índice de polidispersidad
MFI	Índice de flujo
χ	Cristalinidad
T_i	Temperatura de comienzo de pérdida de peso
T_{max}	Temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso
CB	Contenido de negro de carbono
AV	Contenido de acetato de vinilo
η_{rel}	Viscosidad relativa
η^*	Viscosidades compleja

XI.3 LISTA DE FIGURAS

XI.3.1 CAPÍTULO II

Figura II.1 Pintura mural hallada en la gruta de El Bersheh (Bajo Egipto), con más de 4000 años de antigüedad, en ella se representa el traslado de un coloso de alabastro sobre una especie de de trineo o patines de madera.....	12
Figura II.2 Producción de grasas lubricantes en el mundo y en Europa según el tipo de agente espesante en el año 2008 (Fuente NLGI).....	14
Figura II.3 Ventas de lubricantes en España de las firmas representadas en ASELUBE durante 2008.	16
Figura II.4 Microestructura de una grasa lubricante.....	19
Figura II.5 Agentes espesantes utilizados para la fabricación de grasas lubricantes.	23
Figura II.6 Símbolos de los diagramas de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes I.	43
Figura II.7 Símbolos de los diagramas de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes II.	44
Figura II.8 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes a escala industrial por lotes.....	45
Figura II.9 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes a escala industrial semicontinuo	45
Figura II.10 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de grasas lubricantes a escala industrial en continuo	46
Figura II.11 Espacio Euclideo	59
Figura II.12 Ensayo de cizalla simple entre dos placas paralelas.	63
Figura II.13 Clasificación de los materiales en función de su comportamiento ante la deformación (cizalla simple).	67

Figura II.14 Comportamiento de flujo característico de los fluidos estructurados.....	69
Figura II.15 Modelos mecánicos de Maxwell y Voigt.	78
Figura II.16 Esquema del modelo mecánico de Maxwell generalizado.	79
Figura II.17 Excitación y respuesta de los distintos tipos de materiales.....	80
Figura II.18 Espectro mecánico de un polímero.....	88
Figura II.19 Dependencia de la viscosidad frente a la velocidad de deformación para los polímeros fundidos.	89
Figura II.20 Efecto de algunos parámetros en la viscosidad para polímeros fundidos.....	90

XI.3.2 CAPÍTULO III

Figura III.1 Etapas del procesado de grasas lubricantes de litio modificadas.	108
Figura III.2 Protocolo térmico seguido en la fabricación de grasas lubricantes de litio	108
Figura III.3 Reómetro de esfuerzo controlado RS-150.	112
Figura III.4 Reómetro de esfuerzo controlado Gemini BOHLIN.....	112
Figura III.5 Reómetro de deformación controlada ARES.	113
Figura III.6 Microscopio óptico.....	114
Figura III.7 SEM modelo JSM-5410.	115
Figura III.8 Penetrómetro modelo Seta Universal Penetrometer 17000-2 (Stanhope-Seta).	116
Figura III.9 Roll Stability Tester modelo 1940-3 (Stanhope-Seta).	117
Figura III.10 Calorímetro diferencial de barrido (DSCQ-100).....	118
Figura III.11 Analizador Termogravimétrico (TGAQ-50).	120

XI.3.3 CAPÍTULO IV

Figura IV.1 Puntos de adición del polímero durante el procesado de varias grasas lubricantes.	125
Figura IV.2 Tipos de perfiles de enfriamiento seguidos en la manufactura de las grasas lubricantes.	125
Figura IV.3 Curvas de flujo de calor obtenidas por DSC para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).....	128
Figura IV.4 Curvas de pérdidas de masa obtenidas por TGA para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).....	129
Figura IV.5 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con EVAr-1 adicionado en distintos puntos del proceso.	131
Figura IV.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos perfiles de enfriamiento.....	136
Figura IV.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos tipos de aceites lubricantes.....	139
Figura IV.8 Curvas de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con EVAr-1.	141
Figura IV.9 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 1000x y500x aumentos para las grasas lubricante A y C.....	144
Figura IV.10 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 7500x aumentos de grasas lubricantes modificadas fabricadas con diferentes perfiles de enfriamiento: a) Perfil de enfriamiento 5 y b) Perfil de enfriamiento 6	145

Figura IV.11 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 5000x aumentos de grasas lubricantes modificadas fabricadas con diferentes tipos de aceites lubricantes: a) SR-10, b) 70-SN y c) BS-95..... 145

Figura IV.12 Curvas de flujo de calor del primer y segundo calentamiento para la grasa sin aditivo. 147

Figura IV.13 Curvas de flujo de calor del primer calentamiento para las grasas lubricantes C y G..... 148

XI.3.4 CAPÍTULO V

Figura V.1 Curvas de flujo de calor obtenidas por DSC para los polímeros reciclados y convencionales: a) LDPE; b) HDPE; c) EVA; d) PP; e) PS. . 165

Figura V.2 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de alta densidad (HDPEr-1, HDPEr-2, HDPE-3). 169

Figura V.3 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de baja densidad (LDPEr-1, LDPEr-2, LDPE-3)..... 170

Figura V.4 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los polipropilenos (PPr-1, PPr-2, PP-3). 170

Figura V.5 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVAr-1, EVAr-2, EVA-3). 172

Figura V.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados..... 177

Figura V.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclados..... 177

Figura V.8 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de perdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con PP reciclados..... 178

Figura V.9 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con EVA reciclados..... 178

Figura V.10 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para la grasa lubricante modificada con PS. 179

Figura V.11 Evolución del módulo “plateau” con el grado de cristalinidad de los polímeros reciclados utilizados como aditivos. 183

Figura V.12 Curvas de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con los LDPE reciclados y ajuste al modelo de Sisko..... 184

Figura V.13 Curvas de flujo viscoso de las grasas lubricantes modificadas con los PP reciclados y ajuste al modelo de Sisko. 184

Figura V.14 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido a 3500x y 7500x respectivamente de las grasas lubricante modificadas con: a) y c) PPr-1, b) y d) PPr-2..... 187

Figura V.15 Curvas de flujo de calor del primer calentamiento en el intervalo de fusión de los polímeros para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados. 188

XI.3.5 CAPÍTULO VI

Figura VI.1 Curvas de flujo de calor obtenidas por DSC para los polímeros convencionales. 207

Figura VI.2 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de alta densidad (HDPE-3, HDPE-4). 209

Figura VI.3 Curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los polietilenos de baja densidad (LDPE-3, LDPE-4, LDPE-5, LDPE-6, LDPE-7, LLDPE-8)..... 210

Figura VI.4 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los polipropilenos (PP-3, PP-4, PP-5, PP-6). 210

Figura VI.5 Curvas de pérdida de peso obtenidas por TGA para los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA-3, EVA-4, EVA-5, EVA-6, EVA-7).....	212
Figura VI.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con HDPE convencionales.	215
Figura VI.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con LDPE convencionales.	216
Figura VI.8 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con PP convencionales.	216
Figura VI.9 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes modificadas con EVA convencionales.	217
Figura VI.10 Evolución del módulo “plateau” con el porcentaje de acetato de vinilo de los copolímeros EVA utilizados como aditivos.....	221
Figura VI.11 Evolución del módulo “plateau” con el grado de cristalinidad de los polímeros convencionales utilizados como aditivos.	222
Figura VI.12 Viscosidad aparente y viscosidad compleja de grasas lubricantes modificadas con LDPE convencional y ajuste al modelo de Sisko.	225
Figura VI.13 Viscosidad aparente y viscosidad compleja de grasas lubricantes modificadas con PP convencional y ajuste al modelo de Sisko.....	226
Figura VI.14 Viscosidad aparente y viscosidad compleja de grasas lubricantes modificadas con EVA convencional y ajuste al modelo de Sisko.	226

Figura VI.15 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) a 3500x aumentos de las grasas lubricante modificadas con:
a) Sin modificar b) HDPE-3 c) LDPE-4, b) y d) PP-4 228

Figura VI.16 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) de las grasas lubricante modificadas con: a) EVA-7 (435x) b) EVA-4 (1513x) c) EVA-7 (2753x) 230

Figura VI.17 Curvas de flujo de calor (segundo calentamiento) en el intervalo de fusión de los polímeros para las grasas lubricantes modificadas con polímeros convencionales..... 231

XI.3.6 CAPÍTULO VII

Figura VII.1 Esquema de un diseño central compuesto. 244

Figura VII.2 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y distinto contenido en jabón. 248

Figura VII.3 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPE-3 y distinto contenido en jabón. . 248

Figura VII.4 Evolución del módulo “plateau” con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3..... 249

Figura VII.5 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido en LDPEr-1.... 250

Figura VII.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y la tangente de pérdidas (b) con la frecuencia de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido en LDPE-3. 251

Figura VII.7 Evolución del módulo “plateau” con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón. 252

Figura VII.8 Superficies de respuesta para el logaritmo decimal del módulo de “plateau” de las distintas grasas lubricantes que componen la

matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3..... 255

Figura VII.9 Superficies de respuesta para el logaritmo decimal de la tangente de pérdida (a 1 rad/s) de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3. 257

Figura VII.10 Curvas de flujo viscoso de grasas lubricantes procesadas con LDPEr-1 y LDPE-3 con distinto contenido en jabón y parámetros de ajuste al modelo de Sisko. 258

Figura VII.11 Evolución del índice de consistencia con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3..... 259

Figura VII.12 Curvas de flujo viscoso de grasas lubricantes procesadas con los dos polímeros LDPEr-1, LDPE-3 y sin aditivar y parámetros de ajuste al modelo de Sisko. 260

Figura VII.13 Evolución del índice de consistencia con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón. 260

Figura VII.14 Superficies de respuesta para el índice de consistencia de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3..... 263

Figura VII.15 Imágenes ópticas, obtenidas mediante microscopía de luz polarizada para grasas lubricantes sin aditivo con distinto contenido de jabón : a) 4% b) 9% c) 14% (p/p)..... 265

Figura VII.16 Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico ambiental a 1000 aumentos de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido de polímero: a) Sin polímero, b) 5% (p/p) de LDPE-3. 266

Figura VII.17 Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico a 500 aumentos de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido de polímero: a) 2,5(p/p) % de LDPEr-1, b) 5(p/p) % de LDPE-3. 266

Figura VII.18 Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico a 7500 aumentos de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón y distinto contenido de polímero: a) Sin polímero, b) Con 2,5 (p/p) % de LDPEr-1 (p/p).....	267
Figura VII.19 Valores de penetración de grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3 en función del contenido en jabón, a) grasa no trabajadas, b) grasa trabajadas con ensayo de laminado, c) diferencia de penetraciones.	270
Figura VII.20 Valores de penetración de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón en función del contenido polímero, a) grasa no trabajadas, b) grasa trabajadas con ensayo de laminado, c) diferencia de penetraciones.....	271
Figura VII.21 Superficies de respuesta de la penetración no trabajada de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3.....	274
Figura VII.22 Superficies de respuesta de la penetración trabajada de las distintas grasas lubricantes que componen la matriz, en función del contenido másico de jabón de litio y del contenido másico de LDPEr-1 y LDPE-3.....	275
Figura VII.23 Curvas de flujo transitorio para las grasas con un 2,5 (p/p) de LDPEr-1, y una concentración de jabón: a) 14%(p/p); b) 4%(p/p).	277
Figura VII.24 Evolución del sobreesfuerzo con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3.	278
Figura VII.25 Evolución del sobreesfuerzo con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón.....	278
Figura VII.26 Evolución del esfuerzo en estado estacionario con el contenido en jabón para grasas lubricantes procesadas con un 2,5% (p/p) de LDPEr-1 y LDPE-3.	279

Figura VII.27 Evolución del esfuerzo en estado estacionario con el contenido en polímero de grasas lubricantes procesadas con un 9% (p/p) de jabón.	280

XI.3.7 CAPÍTULO VIII

Figura VIII.1 Evolución de los módulos de almacenamiento (símbolos llenos) y pérdidas (símbolos vacíos), (a, c) y de la tangente de pérdidas (b, d) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados. .	290

Figura VIII.2 Evolución de los módulos de almacenamiento (símbolos llenos) y pérdidas (símbolos vacíos), (a, c) y de la tangente de pérdidas (b, d) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclados...	291

Figura VIII.3 Evolución de los módulos de almacenamiento (símbolos llenos) y pérdidas (símbolos vacíos), (a, c) y de la tangente de pérdidas (b, d) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes modificadas con PP reciclados.	292

Figura VIII.4 Evolución del módulo “plateau” con la temperatura para grasas modificadas con polímeros reciclados.....	294

Figura VIII.5 Evolución de G' , G'' dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal con la temperatura a 6,28 rad/s y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para grasas lubricantes modificadas con HDPE y PP reciclados.	297

Figura VIII.6 Evolución de G' , G'' dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal con la temperatura a 6,28 rad/s y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclado.	297

Figura VIII.7 Evolución de los módulos de almacenamiento (a, c, e) y pérdidas (b, d, f) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a diferentes temperaturas para grasas lubricantes con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1 del 2,5% (p/p).	299

Figura VIII.8 Evolución de los módulos de almacenamiento (a, c, e) y pérdidas (b, d, f) con la frecuencia, en la región de viscoelasticidad lineal, a	

diferentes temperaturas para grasas lubricantes con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón del 9% (p/p). 300

Figura VIII.9 Evolución del módulo “plateau” con la temperatura para grasas lubricantes: a) con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1. del 2,5% (p/p); b) con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón. del 9% (p/p)..... 302

Figura VIII.10 Evolución de G' , G'' dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal con la temperatura a 6,28 rad/s y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para grasas lubricantes: a) con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1. del 2,5% (p/p); b) con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón. del 9% (p/p). . 305

Figura VIII.11 Evolución de la tangente de perdidas con la temperatura a 6,28 rad/s y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min para grasas lubricantes: a) con distintos contenidos de jabón y un contenido de LDPEr-1. del 2,5% (p/p); b) con distintos contenidos de LDPEr-1 y un contenido de jabón. del 9% (p/p). 306

Figura VIII.12 Evolución del módulo de cizalla complejo tras la aplicación de ciclos de esfuerzos de cizalla dentro y fuera del intervalo viscoelástico lineal, a diferentes temperaturas para la grasa modificada con PPr-2..... 308

Figura VIII.13 Evolución del módulo de cizalla complejo tras la aplicación de ciclos de esfuerzos de cizalla dentro y fuera del intervalo viscoelástico lineal, a diferentes temperaturas para la grasa modificada con un 9% (p/p) de jabón y un 5% (p/p) de LDPEr-1..... 314

Figura VIII.14 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (símbolos llenos) reómetro de esfuerzo controlado, (símbolos vacíos) reómetro de deformación controlada para la grasa lubricante modificada con PPr-1.... 318

Figura VIII.15 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (reómetro de deformación controlada) para las grasas lubricantes modificadas con HDPE reciclados. 319

Figura VIII.16 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (reómetro de deformación controlada) para las grasas lubricantes modificadas con LDPE reciclados.....	319

Figura VIII.17 Curvas de flujo viscoso a distintas temperaturas (reómetro de deformación controlada) para las grasas lubricantes modificadas con PP reciclados.....	320

XI.3.8 CAPÍTULO IX

Figura IX.1 TGA del aceite lubricante SR-10.	334

Figura IX.2 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes fabricadas con HDPE-4 y PP-4 en función de la temperatura de procesado.....	335

Figura IX.3 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes fabricadas con PPr-2 en función del tiempo de procesado.....	338

Figura IX.4 Evolución del par de torsión y el perfil de temperatura durante el procesado de grasas fabricadas con PPr-2.....	339

Figura IX.5 Perfiles de temperatura para grasas lubricantes poliméricas durante la etapa de enfriamiento.	340

Figura IX.6 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas (a) y de la tangente de pérdidas con la frecuencia, en el intervalo de viscoelasticidad lineal, para las grasas lubricantes poliméricas en función del tipo de enfriamiento.....	341

Figura IX.7 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes tiempos de homogeneización para el polímero PPr-2	343

Figura IX.8 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes velocidades de homogenización para el polímero PPr-2.....	343

Figura IX.9 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes polímeros: (HDPE-4, PP-4, PPr-1, PPr-2) antes de homogenizar.....	345
Figura IX.10 Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia de grasas lubricantes poliméricas procesadas con diferentes polímeros: (HDPE-4, PP-4, PPr-1, PPr-2) después de homogenizar.	346
Figura IX.11 Curvas de flujo viscoso para grasas lubricantes utilizando como agentes espesantes los polímeros: PP-4, PPr-1, PPr-2 y 12-hidroxiestearato de litio.....	348
Figura IX.12 Fotografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido ambiental de grasas lubricante fabricadas con los polímeros: a) PP-4 b) HDPE-4 c) PPr-1 d) PPr-2	349

XI.4 LISTA DE TABLAS

XI.4.1 CAPÍTULO II

Tabla II.1 Niveles de ventas de lubricantes en España en los años 2006, 2007 y 2008..... 15

Tabla II.2 Clasificación de grasas lubricantes en función del agente espesante..... 34

Tabla II.3 Principales métodos y ensayos normalizados según las normas para grasas lubricantes..... 36

Tabla II.4 Clasificación NLGI de las grasas en función de su consistencia.38

Tabla II.5 Características de los distintos tipos de polietilenos. 54

XI.4.2 CAPÍTULO III

Tabla III.1 Características del aceite lubricante SR-10. 101

Tabla III.2 Características del aceite lubricante 70-SN. 101

Tabla III.3 Características del aceite lubricante 500-SN. 102

Tabla III.4 Características del aceite lubricante BS-95. 102

XI.4.3 CAPÍTULO IV

Tabla IV.1 Proporciones de cada ingrediente en función de su porcentaje en peso..... 124

Tabla IV.2 Grasas lubricantes estudiadas y condiciones de procesado..... 126

Tabla IV.3 Propiedades de los polímeros reciclados EVAr-1 y LDPEr-1. 127

Tabla IV.4 Temperatura de fusión, entalpía de fusión y grado de cristalinidad para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1). 129

Tabla IV.5 Temperatura de comienzo de pérdida de peso, intervalo de reacción, temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso y porcentaje de residuo de la muestra para los polímeros reciclados (LDPEr-1 y EVAr-1).	130
Tabla IV.6 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con EVAr-1 adicionado en distintos puntos del procesado. ...	132
Tabla IV.7 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos perfiles de enfriamiento.....	137
Tabla IV.8 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distintos tipos de aceites lubricantes.....	140
Tabla IV.9 Valores del índice de consistencia y del índice de flujo del modelo de Sisko para las grasas modificadas.....	142
Tabla IV.10 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpia de fusión del polímero y temperatura de fusión del jabón para las grasas estudiadas.	149
Tabla IV.11 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas modificadas con EVAr-1 y LDPEr-1 antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.....	152

XI.4.4 CAPÍTULO V

Tabla V.1 Propiedades de los polímeros reciclados y convencionales.	163
Tabla V.2 Temperatura de fusión, entalpia de fusión y grado de cristalinidad para los polímeros reciclados y convencionales.	168
Tabla V.3 Porcentaje de pérdidas del primer proceso de descomposición y el correspondiente porcentaje de acetato de vinilo.	173
Tabla V.4 Temperatura de comienzo de pérdida de peso, intervalo de reacción, temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso y porcentaje de residuo de la muestra para los polímeros reciclados y convencionales.	173
Tabla V.5 Valores del módulo “plateau” para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados y convencionales.	180

Tabla V.6 Valores del índice de consistencia y del índice de flujo del modelo de sisko para las grasas modificadas con polímeros reciclados y convencionales.	185

Tabla V.7 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpia de fusión del polímero y temperatura de fusión del jabón para las grasas modificadas con polímeros reciclados y convencionales.	189

Tabla V.8 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas modificadas con polímeros reciclados y convencionales antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.	192

XI.4.5 CAPÍTULO VI

Tabla VI.1 Propiedades de los polímeros convencionales.	205

Tabla VI.2 Temperatura de fusión, entalpia de fusión y grado de cristalinidad para los polímeros convencionales.	208

Tabla VI.3 Porcentaje de pérdidas del primer proceso de descomposición y el correspondiente porcentaje de acetato de vinilo para los copolímeros EVA convencionales..	212

Tabla VI.4 Temperatura de comienzo de pérdida de peso, intervalo de reacción, temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso y porcentaje de residuo de la muestra para los polímeros convencionales.	213

Tabla VI.5 Módulo “plateau” y parámetros moleculares para los polietilenos.	218

Tabla VI.6 Módulo “plateau” y parámetros moleculares para los polipropilenos.	219

Tabla VI.7 Módulo “plateau” y parámetros moleculares para los copolímeros EVA	220

Tabla VI.8 Valores del índice de consistencia del modelo de Sisko y de la desviación relativa de la regla de Cox-Merz, para las grasas modificadas con polímeros convencionales.....	227

Tabla VI.9 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpía de fusión del polímero y temperatura de fusión del jabón de grasas modificadas con polímeros convencionales. 232

Tabla VI.10 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas modificadas con polímeros convencionales antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración..... 234

XI.4.6 CAPÍTULO VII

Tabla VII.1 Cantidades de cada uno de los ingredientes para la fabricación de grasas lubricantes con el mismo porcentaje de polímero. 243

Tabla VII.2 Cantidades de cada uno de los ingredientes para la fabricación de grasas lubricantes con el mismo porcentaje de jabón. 243

Tabla VII.3 Formulación de grasas lubricantes de litio que componen el diseño experimental y valores normalizados de cada una de las variables independientes estudiadas. 245

Tabla VII.4 Cantidades de cada uno de los ingredientes para la fabricación de las grasas lubricantes del modelo experimental..... 246

Tabla VII.5 Módulo “plateau” y $\tan \delta$ correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1. 253

Tabla VII.6 Módulo “plateau” y $\tan \delta$ correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPE-3..... 253

Tabla VII.7 Índice de consistencia y de flujo correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1. 261

Tabla VII.8 Índice de consistencia y de flujo correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes modificadas con LDPE-3..... 262

Tabla VII.9 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpía de fusión del polímero, temperatura de fusión y entalpía de fusión del jabón

para las grasas modificadas con LDPEr-1 y LDPE-3 con distintos contenidos de jabón.	268

Tabla VII.10 Temperatura de fusión, temperatura de cristalización, entalpia de fusión del polímero, temperatura de fusión y entalpia de fusión del jabón para las grasas modificadas con LDPEr-1 y LDPE-3 con distintos contenidos de LDPE.	268

Tabla VII.11 Valores de penetración trabajadas, no trabajadas e incremento de penetración correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes de litio modificadas con LDPEr-1.	272

Tabla VII.12 Valores de penetración trabajadas, no trabajadas e incremento de penetración correspondientes a la matriz del diseño experimental estadístico para las grasas lubricantes de litio modificadas con LDPE-3.	272

XI.4.7 CAPÍTULO VIII

Tabla VIII.1 Pendientes de evolución del módulo “plateau” con la temperatura para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.	295

Tabla VIII.2 Pendientes de evolución del módulo “plateau” con la temperatura para las grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con diferentes contenidos de jabón y polímero en el intervalo de temperaturas estudiado.	303

Tabla VIII.3 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con HDPEr.	310

Tabla VIII.4 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con LDPEr.	311

Tabla VIII.5 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con PPr.	312

Tabla VIII.6 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con LDPEr-1 en función del contenido de jabón.	316
Tabla VIII.7 Características de los ensayos de reodestrucción y porcentajes de destrucción y recuperación del módulo de cizalla complejo para las grasas modificadas con LDPEr-1 en función del contenido de jabón.	317
Tabla VIII.8 Valores de viscosidad aparente a 25°C para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.	322
Tabla VIII.9 Valores de viscosidad aparente a 75°C para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.	322
Tabla VIII.10 Valores de viscosidad aparente a 125°C para las grasas lubricantes modificadas con polímeros reciclados.	323
Tabla VIII.11 Valores de viscosidad aparente a 25°C para grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón y de polímero.	323
Tabla VIII.12 Valores de viscosidad aparente a 75°C para grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón y de polímero.	324
Tabla VIII.13 Valores de viscosidad aparente a 125°C para grasas lubricantes modificadas con LDPEr-1 con distinto contenido de jabón y de polímero.	324

XI.4.8 CAPÍTULO IX

Tabla IX.1 Intervalo de las variables de procesado estudiadas.	332
Tabla IX.2 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas lubricantes no homogenizadas utilizando como agentes espesantes polímeros antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.	351

Tabla IX.3 Valores de penetración, según norma ASTM D1403, para las grasas lubricantes homogenizadas utilizando como agentes espesantes polímeros antes y después de ser sometidas al ensayo de laminado e incrementos de penetración.	351