

EFFECTO DEL GRAFENO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS HIDROXILO EN LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

Juan Guillermo Martínez Colunga^a, Víctor Javier Cruz Delgado^a, Saúl Sánchez Valdés^a, Luciano Da Silva^a, Diana Morales Acosta^a, Tomas Lozano Ramírez^b.

^a) Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Ing. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294. Email: guillermo.martinez@ciqa.edu.mx ombre del CPI o IES, dirección postal

^b) Nombre del CPI o IES, dirección postal; ^c) Nombre del CPI o IES, dirección postal y correo electrónico del autor de correspondencia.

Resumen: El efecto de la incorporación de grafeno modificado superficialmente con grupos OH (GOH) en las propiedades de nanocomposites de polietileno de alta densidad (HDPE) fue estudiado. El grafeno modificado con grupos OH fue agregado al HDPE de 3 diferentes formas sin y con agente compatibilizante de polietileno de alta densidad modificado con anhídrido maleico (HDPEgMA), se prepararon dos masterbatch con GOH (con HDPE y HDPEgMA) y se prepararon nanocompositos de HDPE con 5 diferentes contenidos de GOH (0.1%, 0.25%, 0.5%, 1% y 2%). Los nanocompositos fueron caracterizados por DSC, TGA, SEM, conductividad térmica y eléctrica, reometría capilar y propiedades de tensión. La temperatura de cristalización del PP sufrió un ligero aumento con la presencia de GOH y la temperatura de fusión no presento cambios significativos. La cristalinidad fue afectada negativamente con el contenido de graphene. La estabilidad térmica por TGA presento una mejora de 434°C a 456°C con el 5% de graphene. El módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión se incrementaron con el contenido de graphene y los nanocompositos que presentaron el mayor incremento de modulo y resistencia a la tensión fueron los compuestos que contenían HDPEgMA. La elongación a la ruptura disminuyo significativamente con el contenido de grafeno. La viscosidad se incremento con la presencia del grafeno en la reometría capilar. Las conductividades térmica y eléctrica tuvieron un aumento

Introducción.

El interés creciente de los nanocompuestos poliméricos en las últimas décadas, se ha reflejado fuertemente en fuertemente en la gran cantidad de investigaciones en este campo. Donde las nanopartículas de carbono como las nanofibras, los nanotubos y el grafeno han demostrado su capacidad de modificar positivamente su potencial para mejorar de manera significativa las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los polímeros como las poliolefinas y en específico del polietileno [1-4]. El polietileno (PE) es el polímero de mayor consumo a nivel mundial y se distingue por su bajo costo, excelente procesabilidad, resistencia química y balance de propiedades mecánicas. Sin embargo, sus limitaciones en aspectos como la resistencia al impacto, la conductividad térmica y eléctrica, así como la estabilidad dimensional han motivado la incorporación de nanorrellenos que actúen como refuerzo [1,3,4]. El grafeno (G) y sus derivados se han

consolidado como nanorrellenos de gran interés por sus excepcionales características estructurales, alta relación de aspecto, conductividad eléctrica y térmica, así como por su rigidez mecánica. No obstante, la baja compatibilidad entre la superficie de las láminas de grafeno y la matriz no polar del PE suele limitar la dispersión y, por lo tanto, el aprovechamiento de sus propiedades [3]. En este contexto, la funcionalización superficial del grafeno surge como una estrategia eficaz para promover la interacción interfacial y optimizar la transferencia de esfuerzos dentro del nanocompuesto [3,5]. Particularmente, la introducción de grupos hidroxilo en la superficie del grafeno facilita la formación de enlaces de hidrógeno y mejora la afinidad con agentes compatibilizantes como el anhídrido maleico, contribuyendo a una mejor dispersión en la matriz. Esto abre la posibilidad de obtener nanocompositos de HDPE con propiedades superiores, que combinen la procesabilidad de los polímeros

tradicionales con el desempeño avanzado de los nanorrellenos funcionalizados [6].

El presente trabajo se enfoca en evaluar el efecto del grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo en las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de nanocompositos basados en polietileno de alta densidad, con el fin de establecer la relación entre el contenido de grafeno funcionalizado, la dispersión del nanorrelleno y las propiedades finales del material.

Favor de no modificar los márgenes, y no colocar paginación.

NOTA: El artículo en extenso deberá tener una longitud equivalente a mínimo 4 hojas y máximo 6 incluyendo Figuras, Tablas, Esquemas y Referencias.

Favor de no modificar los márgenes, y no colocar paginación.

Parte experimental.

Materiales. HDPE 65050 de PEMEX, El grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo (GOH) fue proporcionado por el Laboratorio nacional de Materiales Grafenicos.

Aquí podrás describir adecuadamente los materiales y métodos experimentales.

Preparación de compuestos.

Se utilizó un mezclador bambury marca Brabender, para la fabricación dos tipos de masterbatch; uno con HDPE y GOH y otro con HDPEgMA. La mezcla se realizó a una temperatura de 190°C utilizando los rotores roller a una velocidad de 60 rpm y un tiempo de mezclado de 7 min. El contenido de GOH en cada masterbatch fue del 20%. Las diluciones de cada masterbatch, se realizó en HDPE en un extrusor doble tornillo modular de marca Prisma con un diámetro de tornillos de 24 mm y una relación de L/D =40. El contenido de GOH en los compuestos fue de 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 y 2.0%. Se obtuvieron 3 diferentes tipos de compuestos: uno compuesto con el masterbatch de HDPE/GOH sin agente de compatibilización y HDPE. Un segundo compuesto con el masterbatch de HDPE/GOH y HDPEgMA como agente de compatibilización y HDPE. Un tercer

compuesto con un masterbatch de HDPEgMA/GOH y HDPE. Se obtuvieron placas por moldeo por compresión de cada compuesto a una temperatura de 190°C y una presión de 13 MPa y un tiempo de prensado de 5 min.

Caracterización.

La caracterización de los compuestos se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), propiedades de tensión y reometría capilar.

Resultados y discusión.

Tabla 1. Temperatura de cristalización, fusión, entalpia y Cristalinidad del HDPE y los compuestos de HDPE/GOH con masterbatch HDPE

Contenido de GOH	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH	(1-λ)
0	117.1	137.6	223.5	76.3
0.1	118.0	135.3	222.6	76.0
0.25	117.9	135.7	221.6	75.6
0.5	118.3	135.6	220.0	75.1
1.0	118.6	135.9	219.7	75.0
2.0	119.1	135.7	219.0	74.8

Tabla 2. Temperatura de cristalización, fusión, entalpia y Cristalinidad del HDPE y los compuestos de HDPE/HDPEgMA/GOH con masterbatch HDPE.

Contenido de GOH	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH	(1-λ)
0	118.1	135.5	222.4	75.9
0.1	117.4	136.1	219.4	74.6
0.25	118.6	135.1	216.4	73.9
0.5	118.5	135.5	214.1	73.2
1.0	118.3	135.5	204.4	70.8
2.0	118.0	135.6	206.5	70.5

Tabla 3. Temperatura de cristalización, fusión, entalpia y Cristalinidad del HDPE y los compuestos de HDPE/GOH con masterbatch HDPEgMA.

Contenido de GOH	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH	(1-λ)
0	117.1	137.6	223.5	76.3
0.1	118.2	135.3	221.9	75.7
0.25	118.3	135.4	214.7	73.3
0.5	119.0	134.9	211.9	72.3
1.0	119.3	135.0	209.4	71.5
2.0	119.1	135.5	208.8	71.3

La figura 1 muestra las curvas de TGA de pérdida de peso en función de la temperatura, de los compuestos obtenidos con masterbatch de HDPE/GOH donde se puede observar que el contenido de GOH mejora significativamente la estabilidad térmica del HDPE en aproximadamente 15°C.

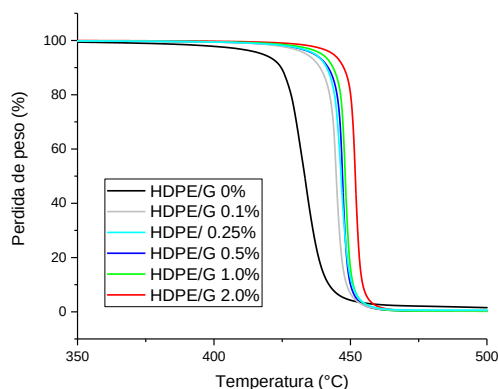


Figure 1. Curvas de TGA de los compuestos de HDPE/GOH obtenido con masterbatch de HDPE/GOH.

La derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura por TGA de los compuestos se muestra en la Tabla 1. Se puede observar como los compuestos de HDPE/GOH obtenidos a partir del masterbatch HDPEgMA/GOH presento la mayor temperatura de estabilidad con el 2% de GOH de aproximadamente 35°C. Esto puede ser debido a una mejor dispersión del GOH en el HDPE. El compuesto que le siguió fue el obtenido a partir del masterbatch HDPE/GOH y el agente de compatibilización HDPEgMA.

Tabla 4. Temperatura del pico de la derivada de pérdida de peso de los compuestos.

contenido Grafeno (%)	TGA-derivada de la pérdida de peso (%/°C)		
	HDPE/G	HDPE/HDPEgMA/G	HDPE/HDPEgMA-G
0	434.1	438.6	434.1
0.1	445.5	446.3	446.8
0.25	446.2	448.6	449.2
0.5	446.3	456.2	457.5
1	448.6	459.3	461.1
2	451.6	467.0	469.2

La figura 2 muestra las curvas del comportamiento de la resistencia a la tensión

de los compuestos, donde el compuesto obyenido a partir del masterbatch HDPEgMA/GOH presento el mayor incremento de la tensión (8%), seguido del compuesto obtenido a partir de un masterbatch HDPE/GOH mas el HDPEgMA como agente de compatibilización (7.8%) y por último el compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPE/GOH sin agente de compatibilización (3%).

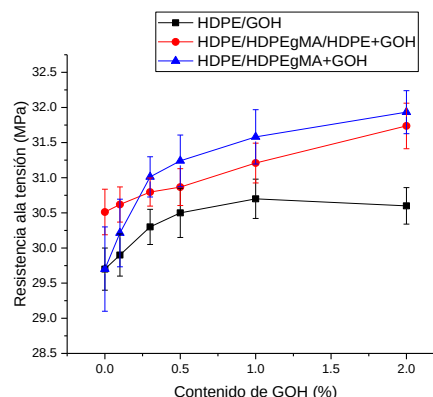


Figure 2. Resistencia a la tensión de compuestos de HDPE/GOH.

La elongación en función del contenido de GOH disminuye significativamente en forma progresiva como puede observarse en la figura 3. La mayor disminución de la elongación la mostro el compuesto sin HDPEgMA seguido del compuesto obtenido con masterbatch de HDPEgMA/GOH y la mejor retención de la elongación la presento el compuesto obtenido con masterbatch de HDPE/GOH mas un agente de compatibilización HDPEgMA.

La figura 4 muestra el comportamiento del módulo de elasticidad en función del contenido de GOH. El mayor incremento del módulo de elasticidad lo mostro el compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPEgMA/GOH (12.5%), seguido del compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPE/GOH mas un agente de compatibilización de HDPEgMA (12 %) y por último el compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPE/GOH sin agente de compatibilización (6%).

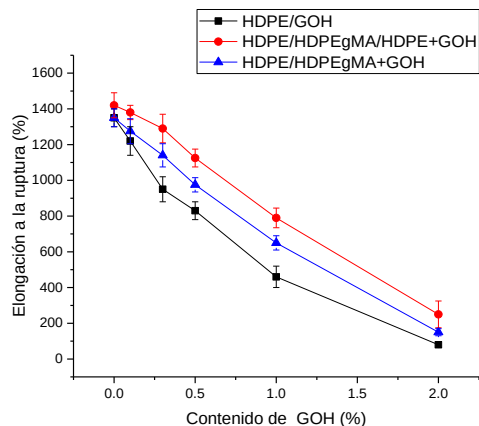


Figure 3. Elongación a la ruptura de compuestos de HDPE/GOH.

Las propiedades de flujo de los compuestos fueron evaluados mediante reometría capilar. Las curvas de viscosidad vs velocidad de corte se muestran en las figura 5,6 y 7.

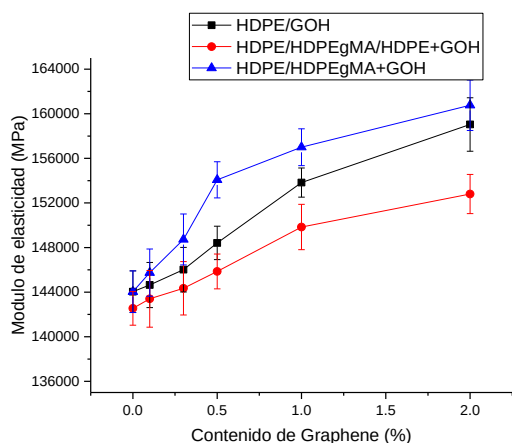


Figure 4. G Modulo de elasticidad de los compuestos HDPE/GOH.

Se puede observar como en todas las figuras de viscosidad de la reometría capilar se observa un comportamiento pseudoplástico, donde la viscosidad disminuye en función de la velocidad de corte. El HDPE sin GOH muestra una viscosidad más baja, y en los compuestos se observa una viscosidad que tiende hacia un incremento con el contenido de GOH. Los compuestos que presenta una

tendencia mayor hacia un incremento de la viscosidad son aquellos con mayor contenido de GOH (2%). No se observa diferencias significativas entre los diferentes compuestos, lo cual indica que la forma de obtenerlos no tiene efecto en esta propiedad de flujo en fundido.

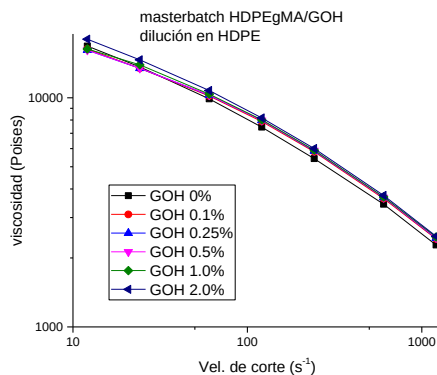


Figure 5. Viscosidad en función de la velocidad de corte por reometría capilar del compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPE/GOH sin agente de compatibilización.

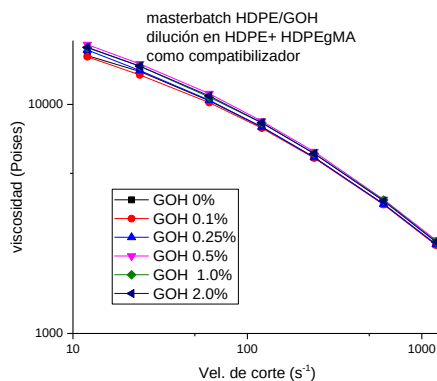


Figure 6. Viscosidad en función de la velocidad de corte por reometría capilar del compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPE/GOH mas HDPEgMA como agente de compatibilización.

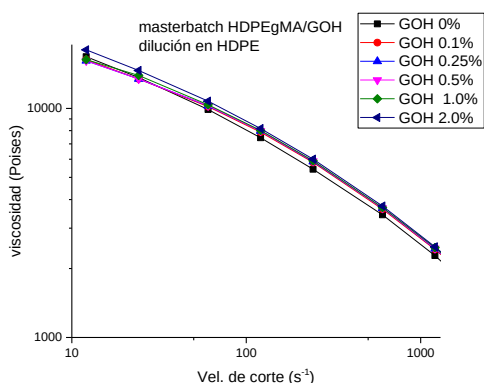


Figure 7. Viscosidad en función de la velocidad de corte por reometría capilar del compuesto obtenido a partir del masterbatch HDPEgMA/GOH.

Conclusiones.

De acuerdo a los resultados observados se la mejor la forma de adicionar un agente de compatibilización del tipo HDPEgMA puede tener un efecto positivo, sobre todo cuando se realiza mediante la obtención de un masterbatch con este agente de compatibilización y el GOH, ya que esa premezclado durante la obtención del masterbatch ayuda a que el GOH se disperse mejor en el HDPE. La mejora en propiedades mecánicas térmicas y reológicas se adjudicó a la mejor dispersión del GOH en la matriz de HDPE.

Agradecimientos.

Los autores agradasen por su soporte financiero al CIQA. Los autores desean agradecer Laboratorio Nacional de Grafeno (CONACYT-232753) y al proyecto de ciencia básica AS1-31735.

Referencias.

1. Mar López-González, et.al. J., Polymers 2020, 12, 2094; <https://doi.org/10.3390/polym12092094>
2. Ghadami Karder, et.al. Polymer Composites. 2024, 45, 16262–16279. <https://doi.org/10.1002/pc.28904>
3. Sandeep N. Tripathi, RSC Adv., 2017, 7, 23615 <https://doi.org/10.1039/c6ra28392f>
4. Paulo A. C.et.al. Polymer Composites , 2025, 2025; 0:1–13 <https://doi.org/10.1002/pc.70305>
5. Hyunwoo Kim, Polymer, 2022, 52(8), 1837-1846 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.017>
6. Alejandra Zapata-Domínguez., J. Appl. Polym Sci. 2022, 139(6), 51611 Aquí puedes colocar las referencias bibliográficas y notas. Favor de seguir el formato de la ACS.