

Nanocompuestos piezorresistivos y termorresistivos a base de LLDPE y MWCNT

Luis Fernando González Sánchez¹, José de Jesús Kú Herrera¹, Maricela García Zamora¹, Víctor Eduardo Comparán Padilla¹, Odilia Pérez Camacho¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Química Macromolecular y Nanomateriales
Blvd. Enrique Reya Hermsillo, No. 140, Col. San José de los cerritos, Saltillo, Coah. C. P- 25294

Resumen: Los nanocompuestos poliméricos han contribuido significativamente en el desarrollo e innovación de dispositivos inteligentes que utilizan sensores térmicos y eléctricos. Uno de los desafíos de esta tecnología es combinar diferentes propiedades como la flexibilidad para la comodidad del usuario, sin disminuir su resistencia y sensibilidad a los fenómenos mecánicos y eléctricos, que rigen sus respuestas como sensores. En el presente trabajo se estudió la incorporación de MWCNT en polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) mediante reacciones de copolimerización *in situ* de etileno y 1-octeno, obteniendo nanocompuestos entre 1.2 y 2 % en peso de MWCNT. Las matrices de polietileno mostraron porcentajes de incorporación de 1-octeno entre 1 y 1.2 % mol, suficiente para la obtención de materiales flexibles, sin embargo, las actividades catalíticas disminuyeron entre el 20 y 30 % con respecto a las copolimerizaciones sin nanocarga. Los materiales fueron caracterizados por RMN, GPC y TGA, y los nanocompuestos obtenidos (MWCNT/LLDPE) fueron extruidos como filamentos para la obtención de prototipos por impresión 3D mediante la fabricación por fusión de filamento (FFF). Las propiedades eléctricas y térmicas de las muestras se midieron en un electrómetro, observando que en los nanocompuestos con 2 % en peso de MWCNT la conductividad eléctrica se incrementó 5 órdenes de magnitud, con valores de 10^{-2} S/m, característico de materiales semiconductores. Los estudios del comportamiento termorresistivo del nanocompuesto con 4 % en peso de MWCNT, mostró potencial aplicación de este material como sensor de temperatura.

Introducción

Los nanocompuestos poliméricos utilizados como componentes en dispositivos inteligentes pueden ser obtenidos de diferentes tipos de polímeros, incluso de copolímeros, cuya composición química favorezca la dispersión de las nanopartículas y presenten propiedades conductoras o semiconductoras, conservando la flexibilidad del material¹. Algunos tipos de polímeros como las poliolefinas, han sido poco estudiados y aplicados en el área de sensores, ya que al ser inertes, por la carencia de grupos funcionales, muestran alta resistividad eléctrica y térmica, sin embargo, se ha reportado que mediante la obtención de nanocompuestos homogéneamente dispersos con nanopartículas que confieran propiedades eléctricas conductoras o termoconductoras, es posible cambiar las características de diferentes tipos de poliolefinas como los polietilenos lineales o ramificados^{2,3}. Entre los polietilenos, los lineales de alta o baja densidad (HDPE y LLDPE, respectivamente por sus siglas en

inglés) han sido probados como matrices poliméricas en la obtención de nanocompuestos con nanopartículas que actúan como reforzantes mejorando sus propiedades mecánicas y térmicas o como conductores eléctricos^{2,4}. Mediante diferentes métodos de incorporación de nanopartículas como las polimerizaciones *in situ* o mediante mezclado en fundido, se han logrado cambiar las propiedades aislantes de las poliolefinas, convirtiéndolas en una opción más de materiales altamente resistentes, flexibles y de bajo costo para su aplicación en sensores semi-conductores⁵.

El procesamiento por impresión 3D mediante FFF de nanocompuestos basados en MWCNT/LLDPE, no ha sido explorado hasta nuestro conocimiento. El diseño en la composición química (contenido de comonomero) del LLDPE y el contenido y dispersión homogénea de las nanopartículas en estas matrices, han ampliado su versatilidad y campo de aplicaciones, ya que las nanopartículas confieren características de resistencia mecánica y térmica, además de

propiedades eléctricas. Los nanocompuestos de polietileno ofrecen un interesante campo de estudio, dado que combinan la eficiencia y accesibilidad del polietileno con las ventajas de las propiedades mejoradas de los nanomateriales, permitiendo la fabricación de componentes con aplicaciones en sectores como la automoción, la electrónica o la fabricación de dispositivos médicos⁶. En este trabajo se sintetizaron nanocompuestos de LLDPE mediante la copolimerización por coordinación *in situ* de etileno y 1-octeno, en presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple para la obtención de nanocompuestos imprimibles mediante FFF. Por impresión 3D se obtuvieron especímenes con diferentes orientaciones de relleno, obteniendo de esta manera prototipos con propiedades piezorresistivas y termorresistivas, que pueden ser utilizados como sensores en dispositivos vestibles.

Parte experimental

Materiales. Se utilizó etileno grado CP de Infra, 1-octeno al 98%, dicloruro de zirconoceno con pureza del 99%, tolueno anhidro, *tri*-isobutilaluminio como scavenger (TIBA al 25 % en peso en tolueno) y tetracloroetano al 98 % de pureza, todos de Sigma-Aldrich. El metanol y el ácido clorhídrico, de JT Baker y el metilaluminoxano modificado (MMAO) de Akzo Nobel. Los MWCNTs (NC7000) adquiridos en NanocylTM, tienen un área superficial de 250-300 m²/g, diámetro promedio de 9.5 nm, y una longitud promedio de 1.5 μm con pureza del 90%. Todas las polimerizaciones y copolimerizaciones, así como el tratamiento de los MWCNT se hicieron bajo condiciones de atmósfera inerte en Ar o N₂, en las líneas de Ar-Vacío con manifold de vidrio o en los reactores de polimerización.

Metodología. Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 mL, equipado con sello magnético y control de temperatura (72 °C), se utilizaron 200 mL de tolueno en cada reacción y agitación mecánica de 500 rpm. Como catalizador se utilizó el zirconoceno nBu-Cp₂ZrCl₂ (2.54 x 10

⁻⁵ mol) activado con metilaluminoxano (MMAO), a una relación Al/ Zr = 250. La

presión de etileno se fijó en 42 psi (2.9 bar) durante 10 o 15 minutos de reacción, o 1 h a escala piloto.

La obtención *in situ* de los nanocompuestos MWCNT/LLDPE se probó a tres concentraciones teóricas en % en peso de los MWCNT, 1 % (PE-CNT-1), 3 % (PE-CNT-3) y 5 % (PE-CNT-5) adicionando 5 mL (0.03 mol) de 1-octeno en cada reacción. Previo a la síntesis *in situ* de los nanocompuestos se obtuvo el copolímero (LLDPE) sin nanopartículas, como material de referencia para calcular la cantidad teórica de MWCNT a adicionar en cada copolimerización *in situ*.

En las copolimerizaciones *in situ*, la cantidad correspondiente de MWCNT se suspendió en 100 mL de tolueno en un frasco Wheaton, y las nanopartículas se dispersaron en un baño de ultrasonido durante 1 h a 64 °C. La suspensión se vertió en el reactor Parr previamente cargado con el tolueno, el comonomero y el TIBA (2 mL). La copolimerización inició al adicionar el sistema catalítico, donde se registró el consumo de etileno durante el tiempo establecido. Al término de la reacción, se cerró la válvula de etileno, la temperatura se estableció en 30 °C, y la presión de etileno se liberó hasta presión atmosférica. Después, se adicionaron 10 mL de metanol acidificado al 10 % en peso con HCl, agitando a 500 rpm durante 30 minutos. El copolímero obtenido se descargó del reactor a un vaso de precipitados, se lavó dos veces con 200 mL de metanol y se secó a 60 °C durante al menos 8 h.

Escalamiento de la copolimerización *in situ* de etileno y 1-octeno con 5 % en peso teórico de MWCNT.

La reacción de copolimerización de etileno y 1-octeno en presencia de 5% en peso teórico de MWCNT, se llevó a cabo a mayor escala en un reactor Parr de un galón (3.8 L). El reactor fue previamente tratado a 180 °C y presión reducida de 10⁻¹ mm de Hg durante 1 h. Para la copolimerización *in situ* se utilizaron 5 gramos de MWCNT, los cuales se suspendieron aparte, en un frasco Wheaton de 1L, en 900 mL de tolueno y se sonicaron durante 1 h a 64 °C. Posteriormente, se siguió el procedimiento descrito a menor escala, incrementando en un orden de magnitud la cantidad del sistema catalítico, en 2L de tolueno

no agitando a 300 rpm. El LLDPE y los nanocompuestos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de carbono en modo *inverse gate* (RMN-¹³C), cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de SEM. Mediante impresión 3D se fabricaron especímenes para evaluar su respuesta termorresistiva ante ciclos de calentamiento-enfriamiento.

Obtención de filamentos e impresión 3D de especímenes. Los filamentos para impresión 3D se fabricaron en un sistema de extrusión monohusillo FILABOT X6, equipado con un sistema de enfriamiento por aire y embobinado automático. Las dimensiones del husillo empleado fueron a una relación L/D de 24:1. Para la producción de filamentos con un diámetro de 1.75 ± 0.2 mm, se estableció un perfil de temperaturas de 60, 150, 160 desde la zona de alimentación hasta el dado, manteniendo una velocidad de rotación de 25 rpm. Se utilizó una impresora Prusa MK4, equipada con una boquilla de 0.4 mm. Los parámetros de impresión incluyeron una temperatura de extrusión de 190 °C, una temperatura de plataforma de 100 °C, una rapidez de impresión de 45 mm/s, y un diseño con 3 capas de perímetro y sin capas en las partes inferior y superior.

Resultados y discusión

Síntesis de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE a diferentes concentraciones de MWCNT obtenidos en el reactor de 600 mL

Las condiciones y resultados de las reacciones de copolimerización de los nanocompuestos se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno para la síntesis *in situ* de MWCNT/LLDPE.

Muestra	1-octeno* % mol	Act KgPE/mol Zr · h	MWCNT** % peso	
			teórico	real
PE-REF	1.2	2754	-	-
PE-CNT-1	1.0	2472	1	0.95
PE-CNT-3	1.3	1836	3	2.2
PE-CNT-5	1.0	2122	5	4.2

Disolvente tolueno 200 mL; 2.54×10^{-5} mol *n*Bu-Cp₂ZrCl₂; MMAO (4mL) Al/Zr = 250; 2 mL TIBA; 70 °C; 42 psi etileno; 5 mL 1-octeno; 500 rpm; *t* = 0.166 h; *RMN; **TGA.

En la Tabla 1 se comparan los resultados de los nanocompuestos con los correspondientes del copolímero LLDPE sin nanopartículas, como material de referencia (PE-REF).

Cabe señalar que la actividad catalítica (Act) en las copolimerizaciones *in situ*, disminuyó por la presencia de las nanopartículas, donde a mayor contenido de MWCNT, la actividad bajó hasta un 34 % en relación a la actividad observada en la reacción para la obtención del PE-REF. Este efecto negativo con el incremento en la concentración inicial de los MWCNT era de esperarse, ya que las nanopartículas bloquean los sitios activos (generan impedimento estérico) disminuyendo la velocidad de polimerización en el sistema⁷, sin embargo, el material obtenido fue suficiente para evaluar las características de los nanocompuestos a diferentes concentraciones.

La incorporación del 1-octeno tanto en los nanocompuestos, como en el material de referencia se determinó por RMN de ¹³C (en modo *inverse gate* para su integración), y las concentraciones correspondientes en % mol se muestran en la **Tabla 1**. En todas las copolimerizaciones se observó alrededor del 1 % mol de incorporación, lo cual hace muy similar en apariencia flexible a los materiales obtenidos, sin embargo, esta consistencia flexible tiende a disminuir con la incorporación de la carga de MWCNT. La **Figura 1** muestra el espectro de RMN de ¹³C del polietileno de referencia, y la asignación de las señales en un fragmento representativo de la estructura ramificada de la molécula del copolímero (LLDPE).

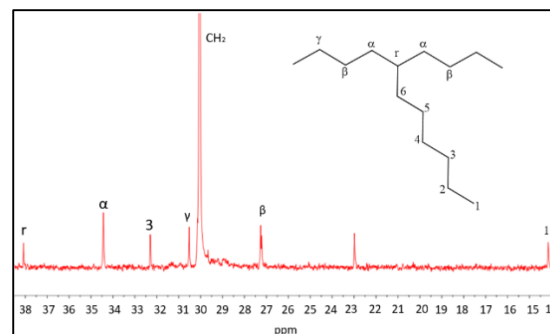


Figura 1. Ampliación del espectro de RMN ¹³C del copolímero LLDPE (PE-REF) obtenido en modo *inverse gate*.

Las señales más pequeñas corresponden a los metilenos cercanos a las ramificaciones, asignados como alfa (α), beta (β) y gamma (γ), mostrados en la estructura de la **Figura 1**, el carbono C-H asignado como (r) es la señal característica del carbono que contiene la ramificación, cuya señal aparece siempre a frecuencias más altas, en este caso a 38 ppm. El % mol de incorporación de las ramificaciones, que corresponden al % mol de incorporación de 1-octeno, se obtuvo relacionando los valores de integración de la señal (CH_2) y r , cuyos resultados se reportan en la **Tabla 1**.

Los pesos moleculares del LLDPE y de los nanocompuestos se determinaron por GPC a alta temperatura (140 °C) y los resultados, así como sus correspondientes valores de dispersidad se muestran en la **Tabla 2**. Se puede observar, que los pesos moleculares de los nanocompuestos son muy similares, o ligeramente mayores, comparados con los correspondientes pesos del polímero de referencia, y este efecto puede ser atribuido al método de polimerización *in situ*, donde es conocido que el catalizador metalloceno se soporta o enlaza químicamente durante la reacción, con los grupos funcionales superficiales de las nanopartículas (MWCNT), lo cual estabiliza la especie activa dando lugar a la formación de cadenas poliméricas de mayor tamaño⁷.

Tabla 2. Pesos moleculares y dispersidad del LLDPE (PE-REF) y los nanocompuestos MWCNT/LLDPE.

MUESTRA	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	\bar{D}
PE-REF	5594	16619	2.9
PE-CNT-1	5999	18396	3.0
PE-CNT-3	4505	17080	3.7
PE-CNT-5	5611	16582	2.9

La dispersidad de los pesos moleculares (\bar{D}) son características de las polymerizaciones con metallocenos, valores adimensionales entre 2 y 4, cuyos cromatogramas mostraron curvas unimodales, correspondientes a sistemas catalíticos de sitio único.

En la **Figura 2** se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) de la muestra de referencia PE-REF comparando

con los nanocompuestos PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5, donde se puede observar que todos los termogramas presentan un proceso de descomposición de una etapa, además de la etapa de descomposición oxidativa, con el correspondiente porcentaje de residuos (valores mostrados en la **Tabla 1**). En la figura 2 también se observa que la descomposición de la muestra de referencia (PE-REF) inicia desde los 350 °C, mientras que la caída de las curvas de los nanocompuestos inicia arriba de 400°C, lo que indica mayor estabilidad térmica para los nanocompuestos con MWCNT sintetizados *in situ*.

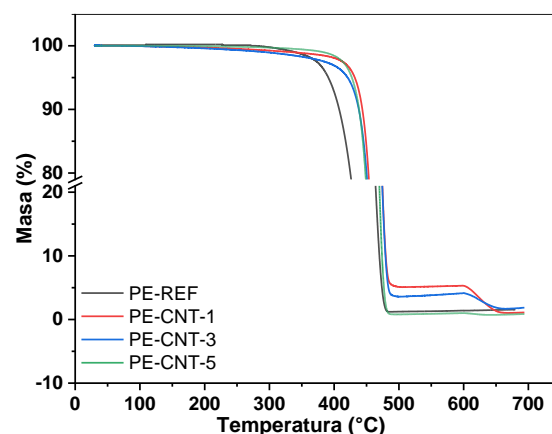


Figura 2. Análisis termogravimétrico del PE-REF y PE-CNT-1, PE-CNT-3 y PE-CNT-5. Masa vs temperatura.

Resistividad eléctrica de los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE

La resistividad eléctrica de los nanocompuestos obtenidos a pequeña escala (600 mL) se determinó en muestras procesadas en forma de películas delgadas de 0.3 mm de espesor, en donde se observó que el nanocompuesto con un contenido de 4.2 % en peso de MWCNT (PE-CNT-5) presentó la resistividad eléctrica más baja, del orden de un material semiconductor (1.25 k Ω), a diferencia de los nanocompuestos con 0.95 y 2.2 % en peso de MWCNT. Por lo anterior, se determinó reproducir la síntesis del PE-CNT-5 a mayor escala, para obtener lotes de al menos 100 g de nanocompuestos con la finalidad de estudiar sus condiciones de procesado por impresión 3D y producir prototi-

pos específicos para la evaluación de sus propiedades eléctricas.

El nanocompuesto obtenido de la copolimerización *in situ* en el reactor de 3.8 L con un 5 % en peso teórico de MWCNT mostró 1.9 % de incorporación de 1-octeno, determinado por RMN y un contenido de nanopartículas (MWCNT) de 4.0 % en peso, observado por TGA. Bajo estas condiciones también se obtuvo un LLDPE de referencia y ambos materiales fueron procesados como filamentos para la impresión 3D de especímenes obtenidos por FFF con 70 % de relleno (**Figura 3**).

Los especímenes se imprimieron como rectángulos de 25 mm de largo, 10 mm de ancho y 2 mm de espesor. La distancia entre electrodos fue de 20 mm. Los electrodos se colocaron en los extremos, y las mediciones eléctricas se realizaron empleando un electrómetro Keysight 2987^a. Se monitoreó la resistencia eléctrica y la temperatura. Los datos se adquirieron a través del puerto USB y se almacenaron en una Laptop.

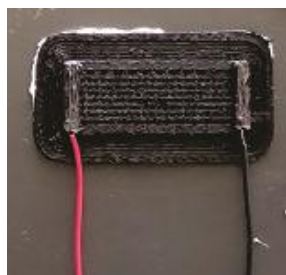


Figura 3. Espécimen de MWCNT/LLDPE (PE-CNT-3D) para evaluar la conductividad térmica y eléctrica del material.

Evaluación de las propiedades termorresistivas del nanocompuesto PE-CNT-3D

La **Figura 4** muestra el comportamiento termorresistivo del nanocompuesto PE-CNT-3D ante tres ciclos de calentamiento-enfriamiento. La muestra presentó un cambio de resistencia eléctrica positivo en función de la temperatura. Se observa también que la curva de enfriamiento calentamiento presenta histéresis, sin embargo, la resistencia eléctrica regresa a su valor inicial. Lo cual indica que el material puede emplearse como

sensor de temperatura. Cabe señalar que es necesario realizar mayor investigación para correlacionar la respuesta eléctrica con las propiedades térmicas de este prototipo.

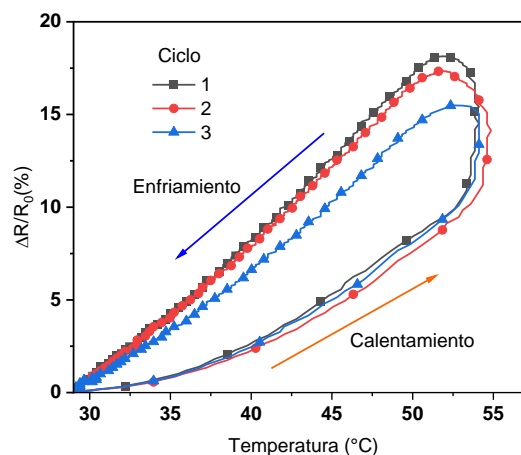


Figura 4. Respuesta termorresistiva de los prototipos impresos en 3D. Tres ciclos de calentamiento/enfriamiento del prototipo PE-CNT-3D.

Conclusiones.

Se sintetizaron nuevos nanocompuestos basados en polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), mediante polimerizaciones por coordinación *in situ*, utilizando el metaloceno ($n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$) activado con MMAO. La incorporación de 1-octeno en los nanocompuestos se midió por RMN entre 1 y 2 % mol, y la incorporación de nanopartículas se determinó por TGA entre 0.95 y 4.2 % en peso de MWCNT. Se determinaron las propiedades de procesamiento como filamento e impresión 3D mediante FFF del nanocompuesto MWCNT/LLDPE con 4 % en peso de MWCNT, obtenido en lotes de 100 g. El material mostró valores de conductividad eléctrica del orden de 10^{-2} S/m, característico de materiales semiconductores. La evaluación de las propiedades termorresistivas del MWCNT/LLDPE con 4 % en peso de MWCNT, mostró que los materiales pueden ser útiles como sensores de temperatura.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONAHCYT por el apoyo del proyecto CBF2023-2024-4164.

Agradecen a Guadalupe Méndez, Myrna Salinas y Myriam Lozano por la caracterización térmica, y morfológica, y a Beatriz Reyes Vielma por el apoyo en equipos periféricos.

Referencias.

- (1) Vera, M.; Mella, C.; Urbano, B.F., Smart polymer nanocomposites: Recent advances and perspectives *J. Chil. Chem. Soc.*, **2020**, 65, 4, 4973-4981. DOI: 10.4067/S0717-97072020000404973
- (2) Kaminsky, W.; Funck,, In Situ Polymerization of Olefins with Nanoparticles by Metallocene-Catalysis, *Macromol. Symp.* **2007**, 260, 1–8 DOI: 10.1002/masy.200751401
- (3) Zhang, H. X.; Yoon, K. B., *In situ* polymerization approach to functionalized MoS₂/polyethylene nanocomposites with enhanced thermal stability and mechanical properties, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 20734 DOI [org/10.1039/C6RA23723A](https://doi.org/10.1039/C6RA23723A).
- (4) Bredeau, S.; Peeterbroeck, S.; Bonduel, D.; Alexandre, M.; DuboisP., From carbon nanotube coatings to high-performance polymer nanocomposites, *Polym Int*, **2008**, 57, 547–553.
- (5) Gupta, T.K.; Kumar, S.; Khan, A.Z.; Varadarajan, K.M.; Cantwell, W.J., Self-sensing performance of MWCNT-low density polyethylene nanocomposites, *Mater. Res. Express*, **2018**, 5, 015703, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9f9e>
- (6) Li, J.W.; Chen, H.F.; Liu, Y.Z.; Wang, J.H.; Lu, M. C.; Chiu, C.W., Photocurable 3D-printed AgNPs/Graphene/Polymer nano composites with high flexibility and stretchability for ECG and EMG smart clothing. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 484:149452.
- (7) Barreira, R.; Carneiro, R., Miranda, M.; Guedes R.M., Polymer-Matrix Composites: Characterising the Impact of Environmental Factors on Their Lifetime. *Materials* (Basel), **2023**,16(11).