

Efecto de la orientación del patrón de relleno sobre las propiedades mecánicas de MWCNTs/LLDPE en prototipos impresos en 3D

Maricela García Zamora,¹ Luis Fernando González Sánchez,¹ José de Jesús Kú Herrera,¹ Víctor Eduardo Comparán Padilla,¹ Odilia Pérez Camacho,^{*1} Felipe Robles González¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo, Mexico
e-mail: Odilia.perez@ciqa.edu.mx

Resumen: En este trabajo se reporta el estudio de las propiedades mecánicas determinadas por análisis mecánico dinámico (DMA) de un nanocompuesto conformado por polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) reforzado con 4.02% m/m de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), el cual fue obtenido mediante la copolimerización por coordinación *in situ* de etileno y 1-octeno en presencia de MWCNTs. Este nanocompuesto (MWCNTs/LLDPE) fue transformado a filamento de 1.75 mm $\pm$ 0.02 mm de diámetro, en un miniextrusor monohusillo y, posteriormente, procesado mediante impresión 3D, en particular, fabricación por filamento fundido (FFF) para la obtención de especímenes en forma de prismas rectangulares de 35.5 mm x 12.7 mm x 3.2 mm, con patrón de relleno rectilíneo orientado a 0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90°. La caracterización se llevó a cabo mediante DMA, utilizando un equipo DMA Q800, en configuración de viga simple en voladizo, sometiendo los especímenes, a un modo de carga de flexión con una amplitud de 20 μ m y una frecuencia de 1 Hz. El análisis se realizó en un intervalo de temperatura de 40 a 100°C, con una tasa de calentamiento de 5°C/min. Se investigó el efecto de la orientación del patrón de relleno sobre la respuesta termomecánica de dichos especímenes, para los cuales se observó la disminución de su módulo de almacenamiento (E') con el incremento de la temperatura, comportamiento característico de los polímeros semicristalinos. Además, la marcada dependencia de E' con la orientación del patrón de relleno resalta la anisotropía mecánica inherente de prototipos tridimensionales a base del nanocompuesto MWCNTs/LLDPE procesado mediante FFF.

Introducción

En el campo de los nanocompuestos, los polietilenos lineales son polímeros con alto potencial de desarrollo, ya que presentan alta resistencia mecánica, química, térmica, buena procesabilidad, tienen menor afinidad por microorganismos patógenos, son biocompatibles, no tóxicos, y de bajo costo.^{1,2} En el caso de los nanocompuestos basados en LLDPE, polietileno lineal de baja densidad, por sus siglas en inglés, éstos son copolímeros que presentan buenas propiedades mecánicas y térmicas, además de resistencia a la flexión, comparado con los polietilenos lineales de alta densidad (HDPE), sin embargo, la incorporación de nanocargas de diferentes tipos (inorgánicas o estructuras de carbono) en el LLDPE ha sido poco reportada.³ La incorporación de nanorrellenos como los NTC (nanotubos de carbono) en matrices poliolefinas se ha obtenido mediante mezclado en fundido, y, en los polietilenos lineales se han logrado incorporaciones más homogéneas llevando a cabo las polimerizaciones por coordinación *in*

situ, en presencia de nanorrellenos, como los NTC, donde las nanopartículas no interfieren con el sistema catalítico y permiten la formación del nanocompuesto altamente homogéneo, mejorando sus propiedades térmicas y mecánicas a muy bajas concentraciones de relleno (< 1 % en peso).⁴ Por otro lado, al igual que otros compuestos termoplásticos, los nano compuestos basados en poliolefinas pueden ser extruídos como filamentos para ser procesados mediante impresión 3D por la técnica de fabricación de filamento en fundido (FFF).⁵

Como es bien sabido, la manufactura aditiva, o impresión 3D, es una tecnología revolucionaria capaz de fabricar estructuras tridimensionales complejas con alta precisión y control, a partir de un diseño digital.⁶ En comparación con las técnicas de procesamiento tradicionales, la manufactura aditiva ofrece otras ventajas significativas, como la reducción de residuos plásticos, impresión a la medida bajo demanda con piezas de mayor resistencia, peso y estructura estable, de acuerdo a la densidad y tipo de

patrón de relleno establecidos en las condiciones de impresión. Dependiendo de la aplicación de los materiales, la densidad de relleno puede establecerse entre 15 % y 50 % en masa, para diseños donde no se requiere alta resistencia, o entre 50% y 100% en piezas sólidas de alta resistencia, sin embargo, el tiempo de impresión y material requerido aumentan considerablemente a mayor densidad de relleno. Así mismo, la estructura interna de las piezas impresas capa por capa, puede programarse en diferentes geometrías, conocidas como patrón de relleno. Los patrones de relleno comúnmente utilizados son el lineal, panal, cuadrícula, trigonal o giroidal, entre otros, cuya elección depende las características de la pieza final. Es bien sabido que el tipo de patrón de relleno influye en las características y propiedades físico mecánicas de las piezas, proporcionando flexibilidad, resistencia, carga de peso y tiempo de impresión. En este trabajo se reporta la síntesis *in situ* por coordinación del nanocompuesto MWCNT/LLDPE, con características flexibles, útil para impresión de especímenes en 3D mediante FFF, utilizando patrones de relleno lineales a diferentes ángulos de orientación. El MWCNT/LLDPE se obtuvo utilizando 1-octeno como comonomero, y los materiales se caracterizaron por RMN, GPC y TGA. Las propiedades mecánicas se evaluaron mediante DMA en especímenes impresos a diferentes ángulos de orientación del nanocompuesto y el material de referencia. Se determinó el efecto de la orientación del patrón de relleno lineal en probetas impresas, sobre las propiedades mecánicas de resistencia y flexión. Se observó una mejora en las propiedades mecánicas del MWCNT/LLDPE, comparado con el material de referencia, donde las propiedades aislantes fueron modificadas, manteniendo la flexibilidad, dando lugar a la obtención de un material con potenciales aplicaciones en sensores semiconductores.

Parte experimental.

Materiales. Se empleó etileno de grado CP de Infra, 1-octeno (98%), nBuCp₂ZrCl₂ (99%), tolueno anhidro, *tri*-isobutilaluminio (TIBA) al 25 % en peso en tolueno, y tetracloroetano, todos de Merck. Se utilizó metilaluminoxano modificado (MMAO) como cocatalizador de

Akzo Nobel, el metanol, y el ácido clorhídrico de J.T.Baker. 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 copolimerizaciones, así como el tratamiento de los MWCNT se hicieron bajo condiciones de atmósfera inerte en Ar o N₂, en líneas de Ar-Vacío en manifold de vidrio o en los reactores de alta presión.

Instrumentación. La caracterización química de los materiales se realizó por RMN en un espectrómetro Bruker (Billerica, MA, USA), Advance III 400 MHz, en tetracloroetano y referencia externa de agua deuterada. Los espectros de RMN de ¹³C se obtuvieron en modo *inverse gate*, con tiempos de relajación de 20 segundos, por aproximadamente 8 h de barrido. Las masas moleculares se determinaron en un equipo Agilent PL-GPC 220 bajo las siguientes condiciones: temperatura: 140 °C, fase móvil: 1,2,4-triclorobenceno, volumen de inyección: 200 µL. Se utilizaron 3 columnas lineales PLgel 10 µ MIXED-B LS 300 x 7.5 mm, y detectores de índice de refracción (IR) y viscosidad. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo Discovery 5500 de TA Instruments de 25 °C hasta 800 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte (nitrógeno hasta 600 °C y atmósfera de oxígeno hasta 700 °C) con una tasa de calentamiento de 50 mL/min.

Copolimerizaciones de etileno y 1-octeno

Las copolimerizaciones de etileno y 1-octeno en presencia de MWCNT (5 % en peso teórico) y el LLDPE de referencia, se llevaron a cabo 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 g de MWCNT, los cuales se suspendieron aparte, en un frasco Wheaton de 1L, en 900 mL de tolueno anhidro, y se llevaron al baño de ultrasonido previamente calentado a 64 °C, sonicando la suspensión durante 1 h. Posteriormente, la suspensión con los MWCNT se cargó en el reactor de 1 galón, y el frasco Wheaton se enjuagó con otros 1000 mL de tolueno, agregando un total de 1.9 L del

disolvente. Después se adicionaron 100 mL de 1-octeno recién destilado con sodio bajo

atmósfera inerte, y 10 mL de MMAO disuelto en 10 mL de tolueno. La mezcla se agitó a 300 rpm, durante media hora a 70 °C bajo atmósfera de 42 psi (2.9 bar) de etileno. Pasado éste tiempo se agregaron 0.01 g del catalizador $n\text{-BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ previamente activado con 4.7 mL de la solución de MMAO diluida en 5 mL de tolueno. La temperatura se ajustó a 70 °C, la agitación a 300 rpm, y se abrió la válvula de etileno a 42 psi por un tiempo de reacción de 1 h. Al término de este tiempo, se cierra la válvula de alimentación de etileno, se libera la presión del mismo, y se disminuye la temperatura a 25 °C. El copolímero o el nanocompuesto obtenido se descargó en un recipiente de plástico que contenía 2 L de metanol acidificado al 5 % en peso con ácido clorhídrico, el material se filtró y se lavó dos veces más con 2 L de metanol puro. El nanocompuesto obtenido se secó a 60 °C en una estufa de vacío por al menos 8 h.

Obtención de filamentos e impresión FFF

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

La caracterización termomecánica se llevó a cabo mediante análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando un equipo DMA Q800. Se emplearon especímenes (prismas rectangulares de 35.5 mm x 12.7 mm x 3.2 mm, **Fig.1**) en configuración de viga simple en voladizo, sometidos a un modo de carga de flexión con una amplitud de 20 μm y una frecuencia de 1 Hz. El análisis se realizó en un intervalo de temperaturas de 40 a 100 °C, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Se investigó el efecto de la orientación del patrón de relleno rectilíneo en la respuesta

termomecánica, considerando ángulos de 0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90° (**Fig. 1b-h**) debido a la asimetría inherente a la configuración de carga en voladizo.

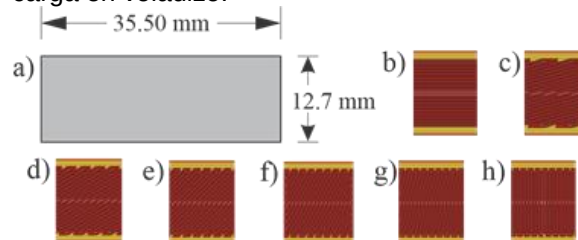


Figura 1. Especimen para DMA. **a)** Geometría y dimensiones del espécimen, **b)** patrón de relleno a 0°, **c)** 15°, **d)** 30°, **e)** 45°, **f)** 60°, **g)** 75° y **h)** 90°.

Resultados y discusión.

La **tabla 1** muestra los resultados de las copolimerizaciones *in situ* para la obtención del nanocompuesto (MWCNT/LLDPE) y la referencia (LLDPE). Ambas reacciones se llevaron a cabo a condiciones similares, utilizando 1.9 L de tolueno, 100 mL de 1-octeno, 2.54×10^{-5} mol de $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ activado con 14.7 mL de MMAO, que corresponden a una relación Al/Zr = 250. La temperatura de polimerización fue de 70 °C a 42 psi de etileno y velocidad de agitación de 300 rpm, durante 1 hora.

Tabla 1. Copolimerizaciones *in situ* de etileno y 1-octeno con MWCNT reactor de 1 galón comparado con LLDPE

ID	1-oct (% mol)	MWCNT (g)	MWCNT/LLDPE (g)	Actividad Kg PE/mol·h	MWCNT** (% peso) Teórico	MWCNT** (% peso) TGA
LLDPE	2.0	0	162	6363	-	-
MWCNT/LLDPE	1.9	5	131	5145	5	4.06

La incorporación de 1-octeno en el copolímero, se determinó por RMN de $^{13}\text{C}_{\text{ig}}$, cuyos porcentajes fueron muy similares (alrededor del 2 % mol) en ambos materiales, demostrando que el sistema catalítico es estable en presencia del nanorrelleno. La **figura 2** muestra el espectro con las señales características del LLDPE. La cantidad de MWCNT incorporada en la matriz polimérica (4.0 % en peso) se determinó por TGA (**Fig. 3**), observando que difiere del contenido teórico calculado bajo las condiciones descritas en la tabla 1. La actividad catalítica

disminuyó en un 20 % por la presencia de los MWCNT, probablemente debido al impedimento estérico en el centro metálico, causado por los MWCNT.

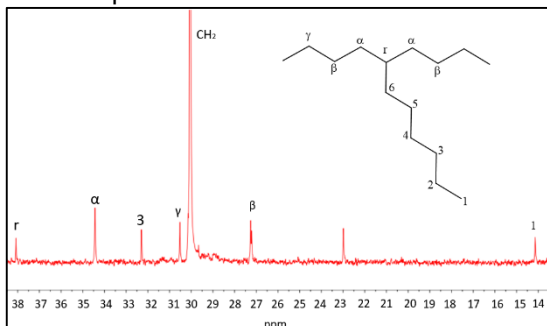


Figura 2. RMN de ^{13}C ig, de MWCNT/LLDPE. La incorporación de 1-octeno se determinó integrando la señal r con respecto a la señal de los CH_2 .

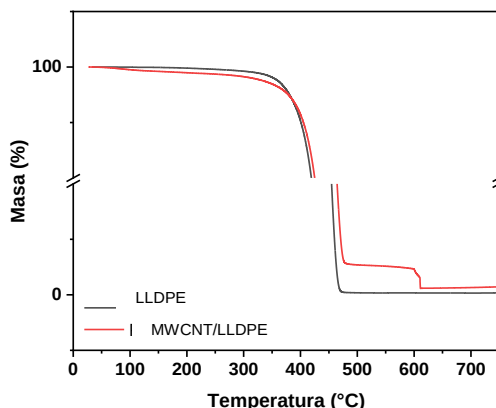


Figura 3. Expansión curva pérdida de masa vs temperatura del material de referencia y el MWCNT/LLDPE

Los pesos moleculares (M_w) del MWCNT/LLDPE y el material de referencia (LLDPE) se calcularon en 60,949 g/mol y 46,690 g/mol, respectivamente. La masa molecular del nanocompuesto se incrementó un 24 % con respecto al mostrado por el material de referencia, probablemente debido a la estabilización del sistema catalítico por la presencia de los MWCNT, donde el sistema catalítico permanece estable permitiendo el crecimiento de las cadenas poliméricas.⁷

Evaluación de los materiales por DMA.

Los especímenes de prisma rectangular impresos en 3D con patrones de relleno lineales y ángulos de orientación de 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° y 90° (**Figura 1**) fueron evaluados mediante análisis mecánico

dinámico (DMA). En las **figuras 4-6** se presentan la variación de módulo de almacenamiento (E') con respecto a la temperatura de los especímenes de LLDPE, MWCNT/LLDPE, y la variación de E' en función del ángulo de impresión, respectivamente. Como era de esperarse, en todas las muestras se observa una disminución del valor de E' con el incremento de la temperatura, lo cual es característico en polímeros semicristalinos, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas y la consecuente reducción de las fuerzas intermoleculares a mayores temperaturas. La marcada dependencia del E' con la orientación del patrón de relleno, resalta la anisotropía mecánica inherente a las piezas fabricadas por impresión 3D.

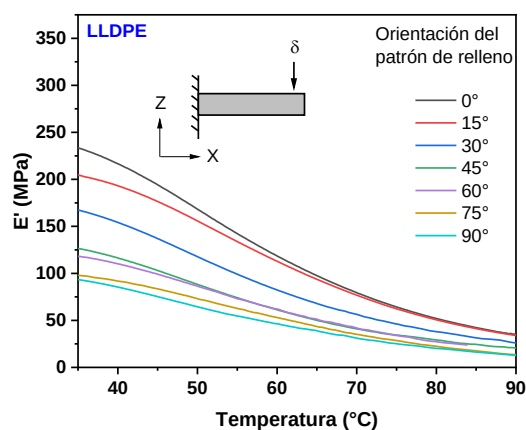


Figura 4. E' de las piezas impresas en 3D con patrón de relleno rectilíneo a diferentes ángulos de impresión del LLDPE.

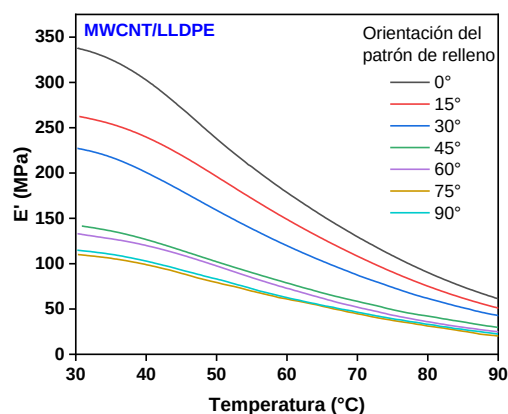


Figura 5. E' de las piezas impresas en 3D con patrón de relleno rectilíneo a diferentes ángulos de impresión del nanocompuesto MWCNT/LLDPE.

La incorporación de MWCNTs en la matriz de LLDPE produce un aumento sustancial en E' y en todas las orientaciones le otorga mayor estabilidad dimensional en función de la temperatura, lo que confirma su efectividad como agente de refuerzo (**Fig. 5**). Este incremento en la rigidez se atribuye a la alta resistencia mecánica y la capacidad de los MWCNTs para transferir eficientemente la carga aplicada a la matriz polimérica. El análisis de la **figura 6** revela cómo la mejora en E' inducida por la incorporación de MWCNTs al LLDPE se ve influenciada por la orientación del patrón de relleno durante la impresión 3D.

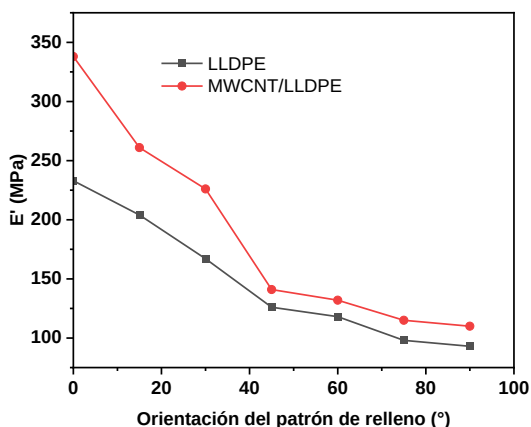


Figura 6. E' medido a 35 °C en función del ángulo de impresión.

En patrones de relleno con ángulos mayores (90°, 75°, 60°), el incremento en E' muestra una tendencia similar tanto para el LLDPE puro como para el nanocompuesto. Sin embargo, al disminuir el ángulo de orientación hacia 0°, la mejora en el E' se vuelve significativamente más pronunciada en los nanocompuestos MWCNT/LLDPE. Este comportamiento resalta un efecto sinérgico entre la alineación de los MWCNTs y la orientación de las cadenas poliméricas en la dirección de impresión, resultando en un refuerzo mecánico superior al esperado por la simple suma de las contribuciones individuales.

Cabe resaltar, que mientras que en las muestras a 90° el E' aumenta de 93 MPa (LLDPE puro) a 110 MPa (MWCNT/LLDPE), en las muestras a 0° el incremento es mucho más notable, pasando de 223 MPa a 338 MPa, lo que representa un aumento del 45%. Estos resultados subrayan la importancia

crucial de la orientación en la impresión 3D de nanocompuestos, demostrando que la alineación de los MWCNTs en la dirección de la carga maximiza su capacidad de refuerzo y permite obtener materiales con propiedades mecánicas superiores. Estos resultados son consistentes con la literatura previa, que reporta mejoras en las propiedades mecánicas de polímeros reforzados con CNTs. Sin embargo, la novedad de este trabajo radica en la combinación de la preparación de los nanocompuestos mediante polimerización *in situ* y su procesamiento por impresión 3D (FFF).

Conclusiones.

Se llevó a cabo la evaluación de las propiedades mecánicas del nanocompuesto MWCNT/LLDPE, obtenido de la copolimerización por coordinación *in situ* de etileno y 1-octeno en presencia de MWCNT. Las características químicas, físicas y mecánicas del nanocompuesto se compararon con el copolímero LLDPE, como referencia. Los filamentos de estos materiales, se imprimieron mediante FFF, obteniendo especímenes en forma de prismas rectangulares con patrones rectilíneos a diferentes ángulos de impresión, con los cuales se estudió el efecto de la orientación del relleno sobre las propiedades termomecánicas, evaluadas por DMA. Se observó que los prototipos impresos a base del nanocompuesto presentaron un incremento considerable en el módulo de almacenamiento (E') con respecto al LLDPE. El mayor E' (~340 MPa) lo presentó el nanocompuesto impreso con orientación de relleno a 0°, mientras que su contraparte de LLDPE obtuvo un E' ~220, lo cual representa un aumento de ~45% en su resistencia mecánica debido al reforzamiento con MWCNT a una concentración del 4.06 % en peso.

Los resultados mostraron que los nanocompuestos de MWCNT/LLDPE presentaron mejores propiedades mecánicas que el material de referencia (LLDPE), donde la polimerización *in situ*, con sus ventajas en términos de dispersión se presenta como una estrategia prometedora para el desarrollo de materiales inteligentes de alta resistencia mecánica.

Agradecimientos.

Los autores agradecen la participación de Guadalupe Méndez, Myrna Salinas e Israel Sifuentes, en la caracterización térmica y evaluación mecánica. Especial agradecimiento a la SECIHTI por el financiamiento a través del proyecto CBF2023-2024-4164.

Referencias.

- (1) Sauter DW, Taoufik M, Boisson C. Polyolefins, a Success Story. *Polymers* [Internet]. 2017; 9(6).
- (2) Hynčík L, Kochová P, Špička J, Bońkowski T, Cimrman R, Kaňáková S, et al. Identification of the LLDPE Constitutive Material Model for Energy Absorption in Impact Applications. *Polymers* (Basel). 2021;13(10).
- (3) Beloshenko V, Voznyak A, Vozniak I, Savchenko B. Effects of orientation ordering of low-density polyethylene—multi-walled carbon nanotubes composites determined by severe plastic deformation. *Polymer Engineering & Science*. 2019;59(4):714-23.
- (4) Shi S, Wang L, Pan Y, Liu C, Liu X, Li Y, et al. Remarkably Strengthened microinjection molded linear low-density polyethylene (LLDPE) via multi-walled carbon nanotubes derived nanohybrid shish-kebab structure. *Composites Part B: Engineering*. 2019;167:362-9.
- (5) Verma P, Ubaid J, Varadarajan KM, Wardle BL, Kumar S. Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube-Doped Thermoplastic Nanocomposites for the Additive Manufacturing of Self-Sensing Piezoresistive Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022;14(6):8361-72.
- (6) Markandan K, Lai CQ. Enhanced mechanical properties of 3D printed graphene-polymer composite lattices at very low graphene concentrations. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020;129:105726.
- (8) Barreira-Pinto R, Carneiro R, Miranda M, Guedes RM. Polymer-Matrix Composites: Characterising the Impact of Environmental Factors on Their Lifetime. *Materials* (Basel). 2023;16(11)