

ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/GRAFITO EXPANDIDO EN CÁMARA DE MEZCLADO INTERNO PARA SU POSTERIOR EVALUACIÓN TÉRMICA, REOLÓGICA y ELÉCTRICA

Mónica E. Mendoza Duarte*, Iván A. Estrada Moreno, Sergio G. Flores Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Miguel de Cervantes #120 Complejo Industrial Chihuahua

[*monica.mendoza@cimav.edu.mx](mailto:monica.mendoza@cimav.edu.mx)

ABSTRACT

Compuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y grafito expandido (GE) fueron elaborados empleando una cámara de mezclado interno. Además, para impartir diferentes grados de esfuerzo a la matriz polimérica se variaron las condiciones de procesamiento (velocidad de mezclado y temperatura) con el fin de evaluar la factibilidad de exfoliar mecánicamente las partículas de grafito expandido para obtener láminas de grafeno. Se elaboraron cuatro formulaciones diferentes con concentraciones de 0%, 3%, 6% y 9% en peso de GE. La temperatura de mezclado fue de 170 °C a dos velocidades, 5 y 40 rpm.

INTRODUCCIÓN

Compuestos eléctricamente conductivos son materiales de gran interés debido a su gran potencial en gran variedad de aplicaciones, tales como baterías recargables, dispositivos de emisión de luz, escudos electromagnéticos, diodos de emisión de luz (LED's) etc.

Entre los rellenos conductivos más empleados se encuentra el negro de humo debido a su abundancia en la naturaleza y bajo costo, sin embargo, los compuestos rellenos con negro de humo generalmente requieren altas concentraciones de partículas para alcanzar la percolación eléctrica y por lo tanto una adecuada conductividad. Las altas concentraciones de partículas infieren una alta viscosidad a los compuestos haciéndolos difíciles de formular por medios tradicionales de procesamiento de polímeros tales como extrusión y/o inyección[1].

Para alcanzar alta conductividad eléctrica en compuestos poliméricos a bajo costo y facilidad de procesamiento, los materiales basados en grafito han ido ganando más y más atención.

El grafito policristalino es un material que consiste en una estructura laminar plana (denominada grafeno), la cual posee excelentes propiedades de conductividad térmica y eléctrica dentro de este plano basal grafitico. La exfoliación de esas láminas de grafeno y su adecuada dispersión dentro de una matriz polimérica ofrece el potencial para producir múltiples caminos conductivos a bajas

concentraciones de grafito [2]. Varios autores han sugerido el método químico para lograr la exfoliación de las láminas de grafito, [3] [4] [5], sin embargo en estos procesos el grafito es oxidado lo cual lo hace un material aislante eléctricamente lo cual significativamente su utilidad en la síntesis de nanocompuestos conductivos.

Sin embargo, es importante señalar, que se han estudiado otros métodos de exfoliación en compuestos formulados con nanoarcillas, específicamente montmorillonita observándose que los esfuerzos de corte, geometrías de los elementos de proceso, viscosidad del sistema y tiempos de residencia en procesos como extrusión y mezclado interno tienen una influencia directa en el nivel de exfoliación de los tactoides. Por lo cual se considera en este estudio utilizar diferentes métodos de mezclado de polímeros, los cuales alcanzan esfuerzos de corte superiores a 10^5 Pa valores muy respetables para tratar de inducir una exfoliación en el grafito.

Por lo tanto en este trabajo se describen los resultados obtenidos al elaborar materiales compuestos a base de polietileno de alta densidad (HDPE) y grafito expandido (GE) empleando una cámara de mezclado interno. Además, para impartir diferentes grados de esfuerzo a la matriz polimérica se variaron las condiciones de procesamiento (velocidad de mezclado y temperatura) con el fin de evaluar la factibilidad de exfoliar mecánicamente las partículas de grafito expandido para obtener láminas de grafeno. Se elaboraron cuatro formulaciones diferentes con concentraciones de 0%, 3%, 6% y 9% en peso de GE. La temperatura de proceso fue de 170 °C y se emplearon dos diferentes velocidades de 5 y 40 rpm.

SECCION EXPERIMENTAL

Materiales. Para la elaboración de compuestos, se utilizó como matriz polimérica polietileno de alta densidad (HDPE) marca PADMEX 60120M distribuido por *Polímeros Nacionales* y como relleno se utilizó grafito expandido (GE) Grafoil TG-679 distribuido por *Graftech International*.

Formulación y preparación de compuestos. Se elaboraron dos series de formulaciones de HDPE/GE a 0, 3, 6 y 9 % en peso Mezclado en cámara: Se utilizó una cámara de mezclado interno Brabender. Tiempo de mezclado 15 min a una temperatura de 170 °C y dos diferentes velocidades de 5 y 40 rpm.

Elaboración de probetas por moldeo por compresión. Con todas las formulaciones se elaboraron probetas en una prensa de platos calientes a una temperatura de 170 °C.

CARACTERIZACIÓN

Análisis Termogravimétrico. Para evaluar la cantidad real de grafito dentro de los compuestos, así como su estabilidad térmica las muestras fueron analizadas bajo el intervalo de temperatura ambiente hasta 600°C. Se utilizó un TGA modelo Q600 de TA Instruments aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Calorimetría diferencial de barrido. El efecto de la posible exfoliación de las láminas de grafito en las transiciones térmicas de los compuestos fue evaluado en un equipo DSC modulado modelo 2920 marca TA Instruments bajo atmósfera estática.

Reometría Rotacional. Las propiedades viscoelásticas en estado fundido del compuesto fueron determinadas mediante un reómetro rotacional RheoStress RS150 de la marca HAAKE (Figura 17). Se realizó un barrido de deformación dinámico a una frecuencia de 1Hz para ubicar la deformación crítica (γ_{crit}) dentro de la región viscoelástica lineal; γ_{crit} fue la deformación a la cual el valor de G' descendía al 90% del valor inicial. La separación entre platos fue de 0.7mm.

Microscopía Electrónica de Barrido. Para observar la distribución de partículas y la posible exfoliación de las partículas de GE en la matriz polimérica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL Modelo 5800 LV* con resolución de 10 nm (electrones secundarios) y amplificación de hasta 300,000 X.

Propiedades Eléctricas La resistencia eléctrica de los compuestos HDPE/GE fue medida a lo largo de una probeta (resistividad en plano) de dimensiones promedio de 40mm x 2mm x 12.7 mm (longitud x espesor x ancho), empleando la técnica de espectroscopia de impedancia aplicando el método de dos puntas a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico. En las Figuras 1, 2 y 3 se puede apreciar que no hubo pérdidas significativas de grafito durante el mezclado. Además se encontró que las formulaciones con altas concentraciones de grafito reportan mayores temperaturas de descomposición en comparación con la matriz pura, siendo la formulación 9-170-5 la que reporta una mayor temperatura con un valor de 387.5°C lo cual significa una diferencia de 59°C con respecto a la formulación 0-170-5 la cual no contiene carga y fue procesada a las mismas condiciones de temperatura. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos.

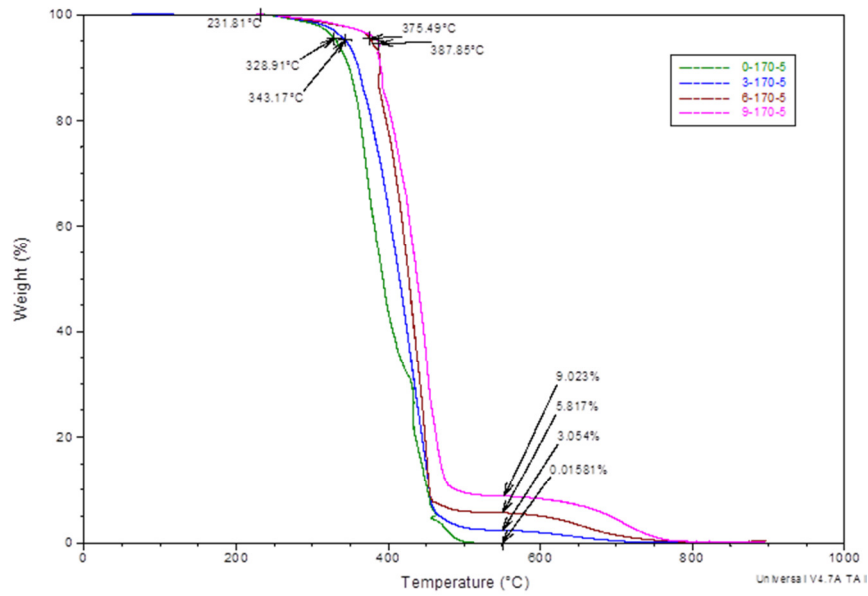


Figura 1. Análisis Termogravimétrico de los compuestos procesados en cámara de mezclado a 170 °C y 5 rpm

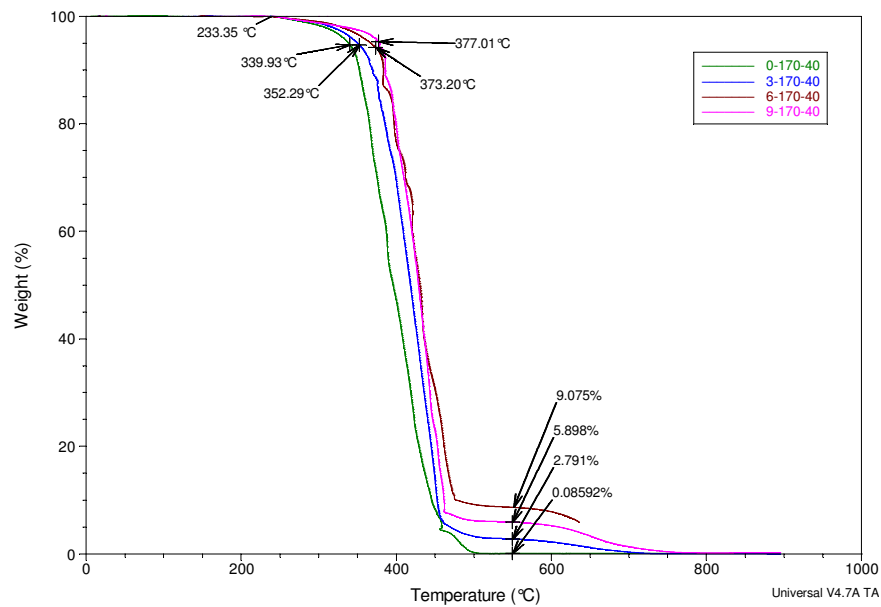


Figura 2. Análisis Termogravimétrico de los compuestos procesados en cámara de mezclado a 170 °C y 40 rpm

Tabla 1. Temperaturas Máximas de descomposición y porcentajes de carga

Muestra	Temperatura Máxima (°C)	% de Carga
0-170-5	328.91	0.01%
3-170-5	343.17	3.05%
6-170-5	375.49	5.81%
9-170-5	387.85	9.02%
0-170-40	339.93	0.08%
3-170-40	352.29	2.79%
6-170-40	373.20	5.89%
9-170-40	377.01	9.07%

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la Figura 3 se muestran los resultados de % de cristalinidad de los compuestos. Se observa en general conforme se incrementa el % de carga dentro de la matriz polimérica, la cristalinidad tiende a disminuir en comparación con la matriz pura, lo cual sugiere que los rellenos inhiben la movilidad de las cadenas poliméricas para la formación de cristales y como resultado se tiene que los dominios de la fase cristalina son reducidos en tamaño.

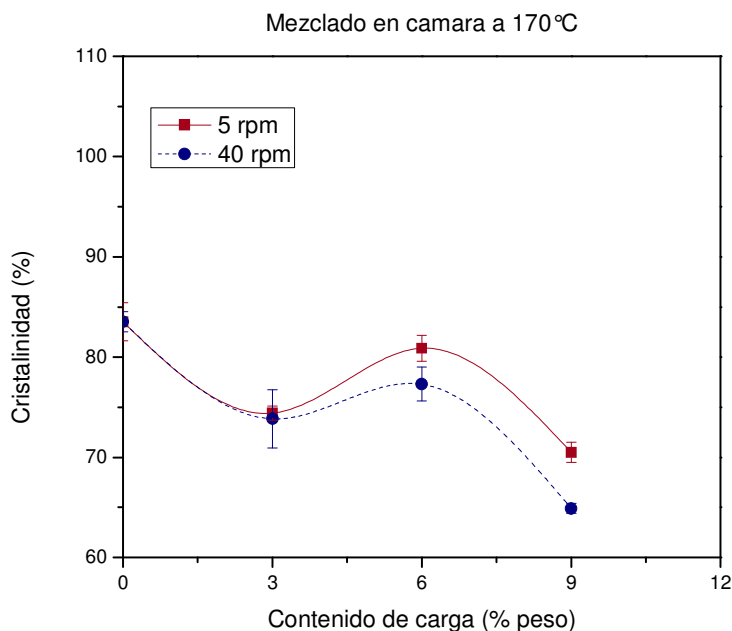


Figura 3. % de cristalinidad vs % de carga

REOMETRIA ROTACIONAL

Las propiedades viscoelásticas lineales de los compuestos fueron estudiadas con reometría en modalidad de corte. En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados de los barridos de deformación aplicados a los compuestos procesados a velocidades de 5 y 40 rpm respectivamente. El comportamiento de estos compuestos es similar al de los geles floculados [6]. Se observa que a ambas velocidades de procesamiento, los compuestos exhiben una elasticidad en fundido mejorada, conforme se incrementa la cantidad de carga. La deformación crítica (γ_{crit}), indicada en las gráficas con una pequeña línea vertical, disminuye conforme se incrementa la cantidad de grafito dentro del compuesto, lo cual indica que la red generada por los rellenos es más frágil. La disminución en los valores de deformación crítica se vuelve más evidente al pasar de una concentración de 6% de partículas a la concentración de 9% para los compuestos procesados a 5rpm. Mientras que para los compuestos procesados a 40 rpm, esta disminución se ve más marcada al pasar de una concentración de 3% a 6% de partículas. Lo cual parece indicar que la alta velocidad de mezclado propicia que la red formada por el relleno sea más débil, debido a una probable mayor dispersión dentro de la matriz polimérica.

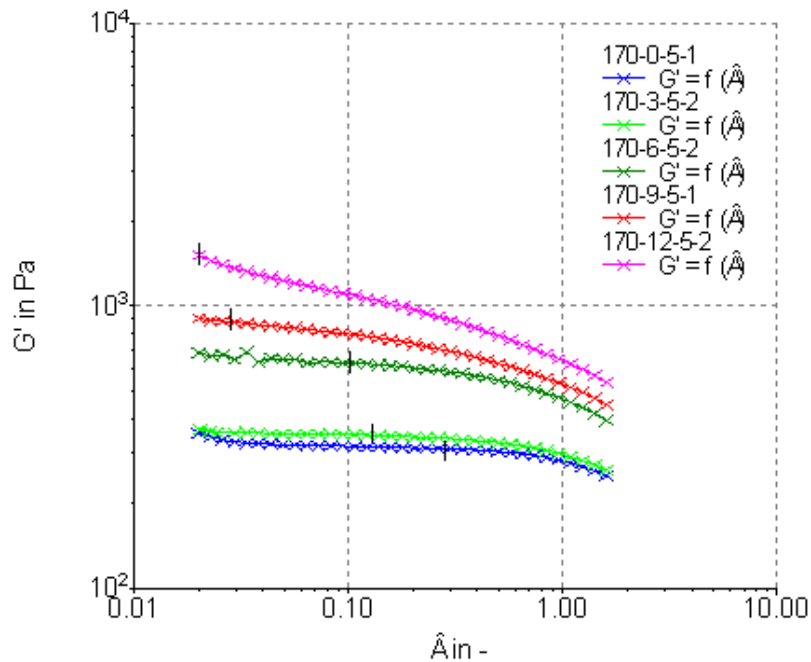


Figura 4. Barrido dinámico de deformación para compuestos procesados a 5 rpm

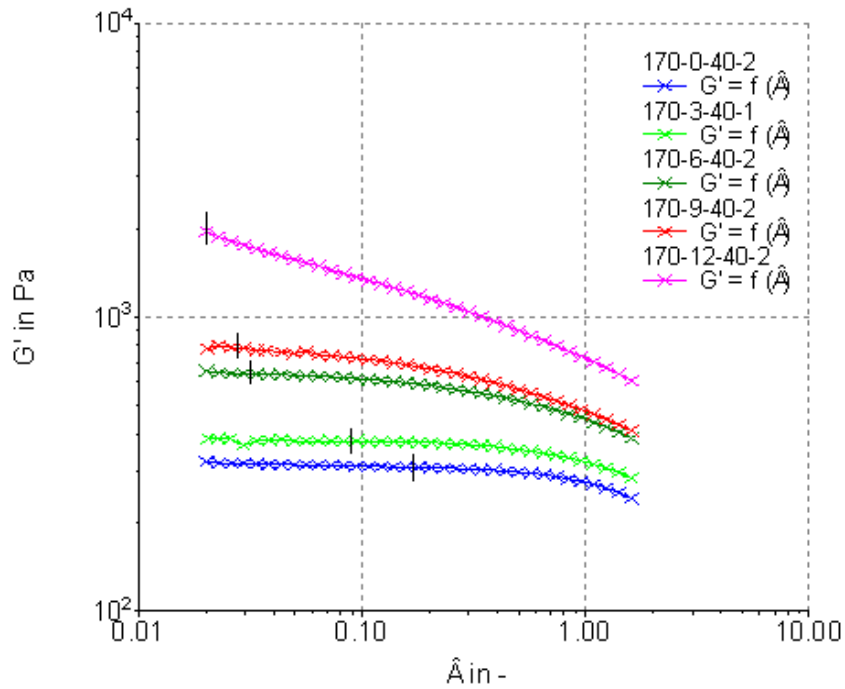


Figura 5. Barrido dinámico de deformación para compuestos procesados a 40 rpm

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Figura 6 evidencia las diferencias morfológicas entre el grafito natural (a) y el grafito expandido (b). De éste último se pretende aprovechar el gran volumen de intersticios en los cuales el polímero fundido puede difundirse, para favorecer la intercalación.

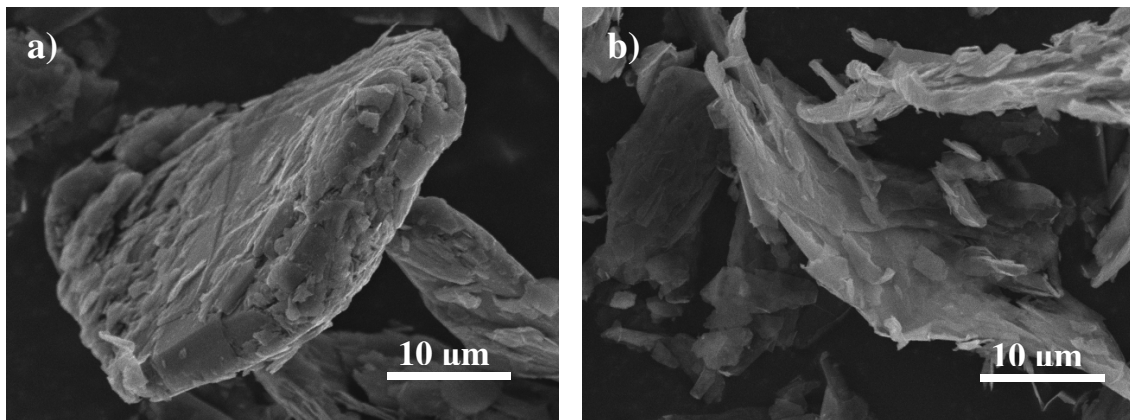


Figura 6. Microscopía Electrónica de Barrido a 3000 X.

a) Grafito Natural, b) Grafito Expandido

En la Figura 7 se muestran las micrografías para los compuestos con 0% de carga y 9% procesados a 5 y 40 rpm. Se observa que existe una intercalación de las láminas de grafito dentro del polímero. Sin embargo, en la muestra procesada a 5rpm (Figura 5 b), se observa que las láminas de grafito se encuentran juntas, mientras que en los compuestos procesados a 40rpm se observa que las láminas se encuentran separadas y distribuidas homogéneamente dentro del polímero (Figura 5c).

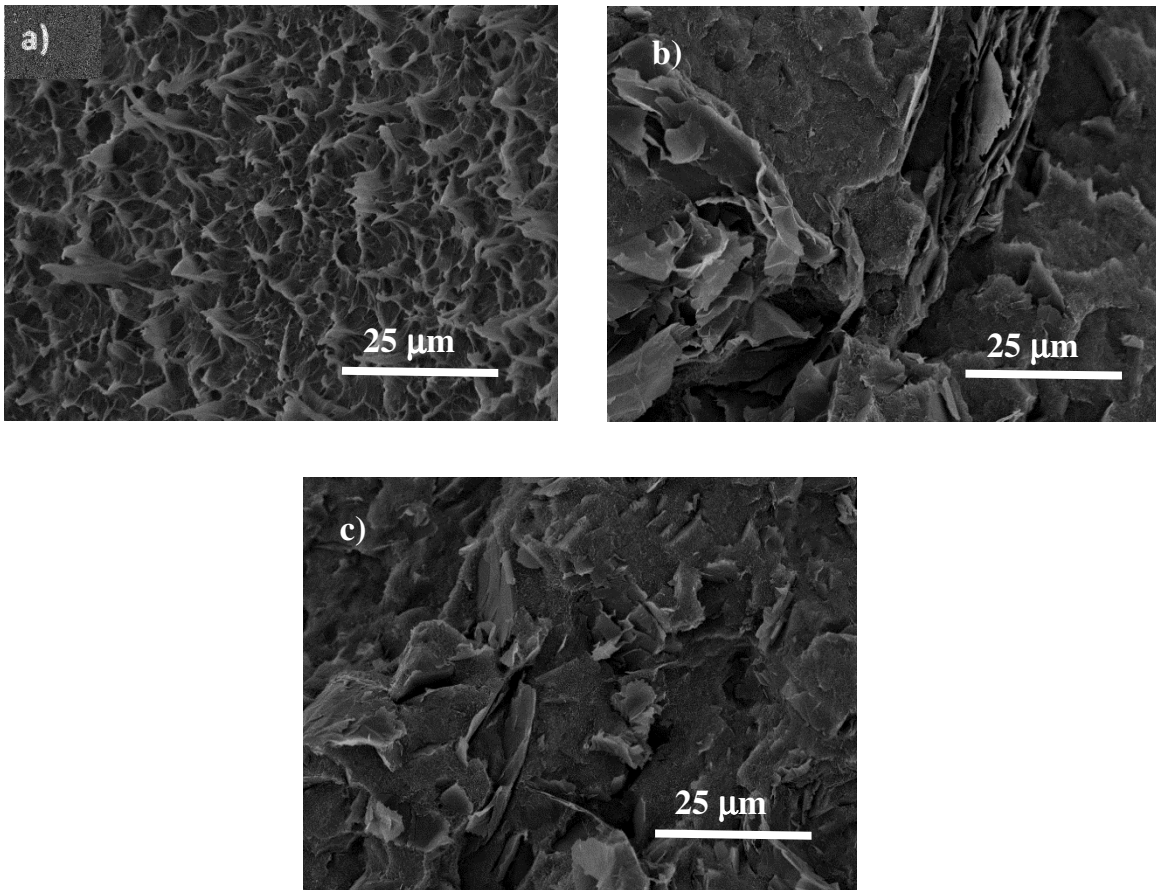


Figura 5. Microscopía Electrónica de Barrido a 1500 X

a) Muestra 0-170, b) Muestra 9-170-5 c) 9-170-40

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

En la Figura 6 se reportan los valores de conductividad medidos en cada uno de los compuestos. Se encontró que aquellos compuestos formulados a una

velocidad de 40rpm reportan valores de conductividad ligeramente mayores a los de los compuestos procesados a 5rpm. Lo anterior debido a que existe una mejor distribución de las partículas dentro de la matriz polimérica, propiciando con esto cubrir una mayor área dentro de la matriz y de esta manera favorecer el paso de la corriente a través de la muestra.

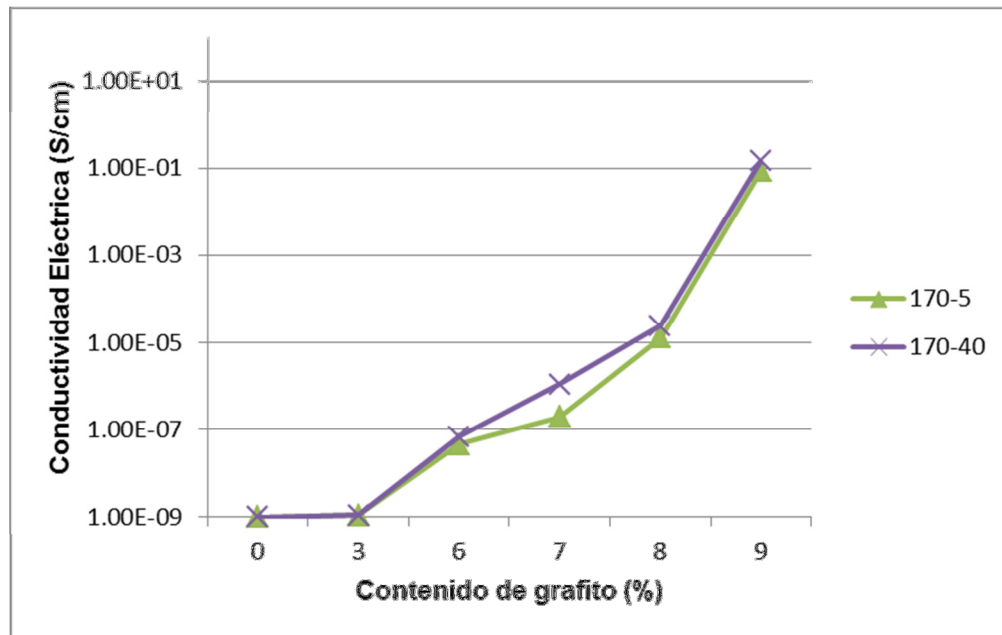


Figura 6 Conductividad eléctrica de los compuestos

CONCLUSIONES

La estabilidad térmica de los compuestos se vió incrementada conforme se incrementó la cantidad de grafito presente, siendo el compuesto con 9% de grafito procesado a 5rpm el que reportó una mayor diferencia en temperatura de descomposición con respecto a la matriz sola.

La cristalinidad de los compuestos se vió disminuida con la adición de grafito, siendo aquellos procesados a 40rpm los que mostraron una disminución más evidente.

Se encontraron pequeñas diferencias en los valores de conductividad de los compuestos procesados a 5rpm y a 40rpm.

REFERENCIAS

- [1] G. H. Motlagh, A. N. Hrymak y M. R. Thompson, *Polym Eng Sci*, vol. Vol 48, p. 687, 2008.
- [2] X. Jiang y L. T. Drzal, «Reduction in Percolation Threshold of Injection Molded High-Density Polyethylene/exfoliated Graphene Nanoplatelets Composites by Solid State Ball Milling and Solid State Shear Pulverization,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. Vol. 124, pp. 525-535, 2012.
- [3] S. Stankovich, . D. A. Dikin, . G. Dommett y . K. Colas, «Graphene-based composite materials,» *Nature*, pp. 282-286, July 2006.
- [4] R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, T. Ramathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin y M. Herrera Alonso, «Functionalized Graphene sheets for polymer nanocomposites,» *Nature Technology*, vol. Vol 3, pp. 327-331, June 2008.
- [5] C. Celik y S. B. Warner, «Analysis of the structure and properties of expanded graphite-filled poly(phenylene ether)/atactic polystyrene nanocomposite fibers,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. Vol 103, pp. 645-652, 2007.
- [6] K. Hyunwoo y C. W. Macosko, «Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites,» *Polymer*, vol. 50, pp. 3797-3809, 2009.