

## ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE PLA Y ÓXIDO DE GRAFITO

Mónica Elvira Mendoza Duarte\*, Miriam Rosales Castellanos, Iván Estrada Moreno, Luis de la Torre Sáenz, Daniel Lardizábal Gutiérrez, Sergio Gabriel Flores Gallardo, Alejandro Vega Ríos

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

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

### ABSTRACT

Este estudio está enfocado en investigar el efecto de la inclusión de grafito oxidado (GO) en una matriz de polímero de ácido poliláctico (PLA) en las propiedades térmicas y mecánicas del compuesto. Se elaboraron cuatro formulaciones diferentes con concentraciones de 0%, 0.1% y 0.5% en peso de GO. La temperatura de mezclado fue de 190°C. Se verificó la oxidación del grafito mediante las técnicas de espectroscopía de raman y de infrarrojo. Las propiedades térmicas de los compuestos fueron evaluadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámico mecánico (DMA). Se observó que la temperatura de degradación así el grado de cristalinidad y el módulo elástico de los compuestos se incrementan conforme aumenta la cantidad de GO en la matriz.

*Keywords:* PLA, grafito oxidado, propiedades térmicas.

### INTRODUCCIÓN

El polímero de ácido poliláctico (PLA) es un material termoplástico, biodegradable, sustentable y amigable con la naturaleza que en los últimos años ha captado el interés tanto del ramo industrial como del académico por ser un material que posee gran cantidad de propiedades atractivas comparado con las poliolefinas convencionales (Lunt, 1998).

El PLA es un termoplástico biodegradable el cual tiene aplicaciones muy restringidas debido a su fragilidad y pobre capacidad de cristalización. El mezclar PLA con partículas de tamaño nanométrico puede generar una mejoría e incremento en propiedades térmicas y mecánicas (Lee, Lim, & Park, 2000; McLauchlin & Thomas, 2009). Por lo tanto el PLA es un buen candidato para reemplazar polímeros que actualmente son ampliamente utilizados, los denominados “commodity”, tales como el Polietileno, Polipropileno, Poliestireno y el Polietilentereftalato (Y. Wang et al., 2014).

Varios tipos de rellenos han sido considerados como agentes reforzantes de matrices de PLA con el fin de mejorar sus propiedades termomecánicas (Milani et al., 2013). 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 mejorar sus propiedades termomecánicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Para la elaboración de los compuestos se empleó ácido poliláctico Poly(L,L-lactide) (PLA2002D), denominado de aquí en adelante como PLA semicristalino fabricado por *NatureWorks LLC* como matriz polimérica. Como grafito precursor se utilizaron hojuelas de grafito natural malla -325 de la marca Alfa Aesar.

El grafito oxidado (GO) se preparó siguiendo el método Hummers (Hummers & Offeman, 1958) : Se tomaron 15 g de GE, 7.5 g de  $\text{NaNO}_3$  y 345 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se coloraon en un matraz a una temperatura de 0-4°C. Posteriormente se fue añadiendo lentamente 45 g de  $\text{KMnO}_4$ , bajo agitación constante y temperatura controlada a 20°C, en este paso la solución tomó una apariencia verdosa. Posteriormente se calentó el sistema a una temperatura de 35°C y se mantuvo así hasta completar la reacción de oxidación. Posteriormente se agregaron 690 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 600 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% con la finalidad de completar la reacción del  $\text{KMnO}_4$ . Posteriormente la solución fue centrifugada y lavada hasta alcanzar un pH neutro (7). Una vez alcanzado este valor la muestra fue sonicada durante 15 minutos y secada a una temperatura de 60°C hasta eliminar totalmente el liquido y obtener una película de GO. Una vez obtenida la película, esta fue triturada durante 15 minutos en un molino de aspas marca BEL-ART.

### Formulación y preparación de compuestos

Previo al mezclado y formulación de los compuestos, la resina de PLA fue secada durante toda la noche a una temperatura de 70°C para prevenir una descomposición por hidrólisis. También el GO fue secado bajo las mismas condiciones.

Se formularon cuatro compuestos PLA/GO a 0, 0.1, 0.5 y 1% en peso de GO en una cámara de mezclado interno marca Brabender a una temperatura de 190°C empleando álabes tipo CAM (*álaves que imponen una combinación de molido, mezclado y esfuerzos de corte sobre el compuesto, lo cual permite un buen mezclado y distribución de las partículas en la matriz.*) El mezclado e incorporación del GO al polímero se llevó acabo siguiendo un procedimiento específico: 2 minutos de pre-mezclado del PLA a una velocidad de 30 rpm (para evitar un incremento excesivo del torque durante la fusión del PLA), al término de este tiempo se adicionó la correspondiente cantidad de GO y se incrementó la velocidad a 90 rpm durante 10 minutos.

### **Elaboración de probetas por moldeo por compresión**

Una vez obtenidas las formulaciones, se procedió a triturarlas en un molino de seis cuchillas marca *FRITCH Pulverisette*. Posteriormente el material se colocó en un molde para su moldeo por compresión en una prensa de platos calientes marca *Carver INC.* a una temperatura de 190°C durante 3 min sin presión, posteriormente se aplicaron 4 Ton de presión. Una vez concluido el moldeo, las películas obtenidas se enfriaron rápidamente mediante inmersión en un baño de agua a una temperatura de 13°C durante 5 minutos para evitar la cristalización del material.

## **CARACTERIZACIÓN**

### **Espectrometría Raman**

La espectroscopía raman se realizó en un equipo Micro-Raman marca Horiba (Modelo LabRam HR Vis-633 utilizando un laser He Ne 632.8 nm.

### **Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).**

La espectroscopía de infrarrojo de el polvo de GO y de los compuestos se llevó a cabo en un espectrómetro marca Perkin Elmer Modelo Spectrum GX FTIR. El espectro se obtuvo por reflectancia con ayuda de un accesorio de ATR (Total Attenuated Reflectance) marca Smiths, modelo Quest, con ventana de un paso. Las muestras fueron analizadas en el intervalo de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La estabilidad térmica las muestras fue analizada bajo el intervalo de temperatura ambiente hasta 800°C. Se utilizó un TGA modelo Q600 de TA Instruments aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Las transiciones térmicas y el comportamiento de la cristalización de los compuestos PLA/GO se estudiaron empleando un equipo DSC modulado modelo 2920 marca TA *Instruments* bajo atmósfera estática.

Las muestras fueron calentadas a una rampa de temperatura de 10°C  $\text{min}^{-1}$  desde 30 hasta 200°C. Para investigar las principales transiciones de los compuestos: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), Temperatura de fusión ( $T_m$ ), y entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_c$ ) así como el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) se consideró el segundo ciclo de calentamiento. El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) se determinó por medio de la Ecuación 1:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{100\%c}} \times 100 \quad (1)$$

Donde:  $\Delta H_{100\%c}$ , es la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino considerada con un valor de 93 J/g (Fischer, Sterzel, & Wegner, 1973).

### **Análisis Dinámico Mecánico (DMA)**

El análisis dinámico mecánico de todas las muestras se realizó mediante un DMA modelo RSAIII de la marca TA Instruments. Para cada muestra se realizó una prueba de barrido de deformación para determinar su valor de módulo de almacenamiento ( $E'$ ). La prueba se realizó a 25°C y 1 Hz de frecuencia empleando la geometría de flexión en tres puntos.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Para determinar si el grafito precursor fue oxidado en su totalidad, se procedió a analizar éste, así como también el grafito oxidado mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía raman.

### **Espectroscopía de Infrarrojo.**

La Figura 1 muestra un comparativo entre los espectros de infrarrojo del grafito precursor (G325) y el grafito oxidado (GO) con el objetivo de confirmar que el grafito haya sido efectivamente oxidado. El espectro del grafito precursor no presenta ninguna banda o señal, significativa o de gran intensidad, indicando que no se encuentra ningún grupo funcional orgánico químicamente adherido a su superficie. Sin embargo, en el GO se observa la presencia de 5 bandas de absorción. La banda ancha ubicada entre  $\sim 3000$  y  $3680 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H de moléculas de agua presentes en la estructura entre las capas de GO, al igual que se encuentra asociada al estiramiento del enlace O-H presente en grupos fenólicos o alcoholes del GO, (El Achaby & Qaiss, 2013). Adicionalmente se tiene la presencia de bandas de absorción ubicadas en 1725, 1576, 1390 y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O, C=C, C-O Y C-O-C, respectivamente. Estos resultados concuerdan con la literatura e indican que el grafito precursor fue oxidado (Cabrera & Balanza, 2013).

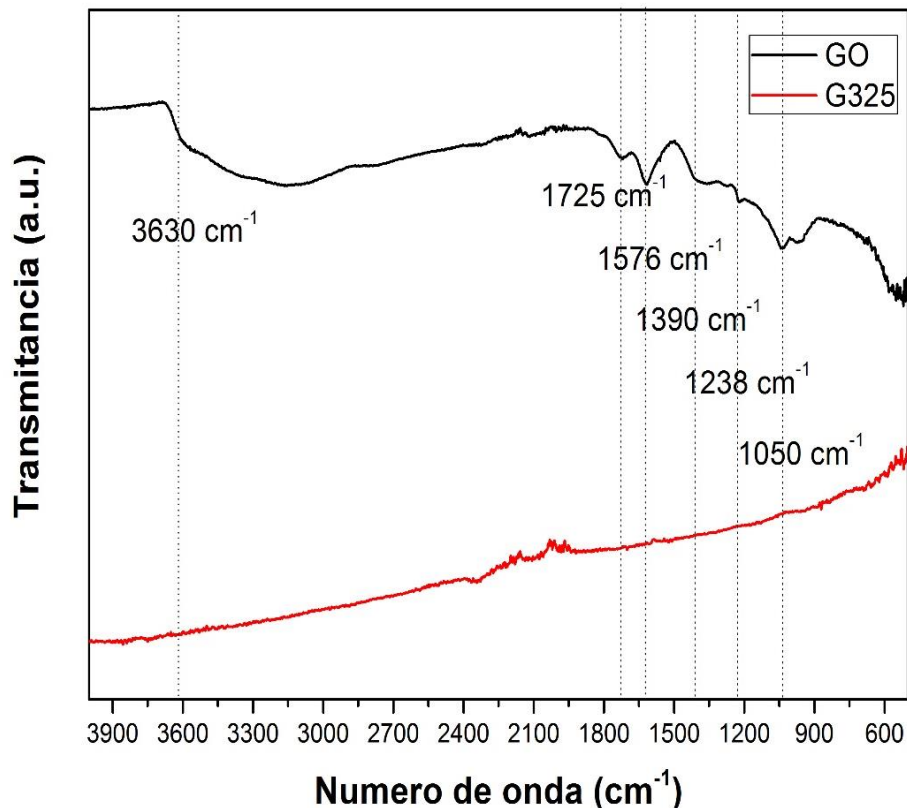


Figura 1. Espectro de infrarrojo comparativo del grafito precursor (G325) y del grafito oxidado (GO).

### Espectroscopía Raman

La espectroscopía raman es una herramienta no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales base carbón y en particular para distinguir entre un estado ordenado y uno desordenado. (Kudin et al., 2008; Ren, Wang, Guo, & Liu, 2011). En la Figura 2 se presentan los espectros raman de el grafito precursor y el GO. El espectro correspondiente al grafito precursor presenta una banda G intensa a 1,581  $\text{cm}^{-1}$  y una banda muy débil D alrededor de 1,350  $\text{cm}^{-1}$ , indicando la estructura predominante en este grafito es cristalina perfectamente ordenada, lo anterior concuerda con lo reportado por Kudin y colaboradores quienes atribuyen la presencia de la banda D en el grafito a que los extremos de las láminas de grafeno se encuentran ligeramente desordenados. (Kudin et al., 2008).

En el caso de el GO se tiene un incremento en la señal de la banda D, lo cual es un indicativo de un incremento en el desorden de las láminas de grafeno como consecuencia de una expansión de las mismas provocada por el proceso de oxidación.

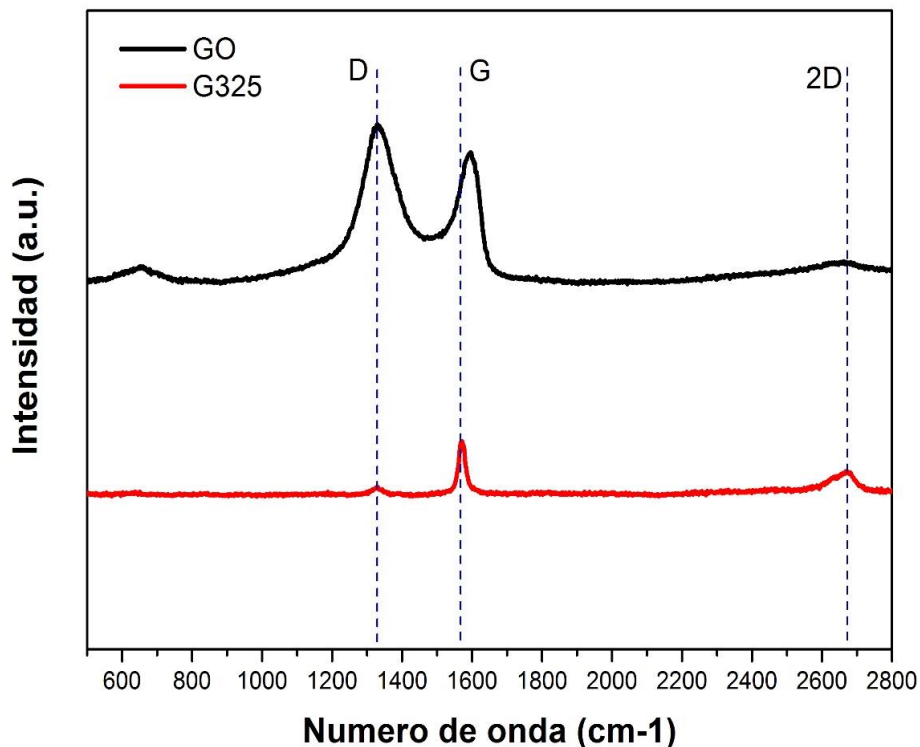


Figura 2. Espectro raman del grafito precursor (G325) y del grafito oxidado (GO).

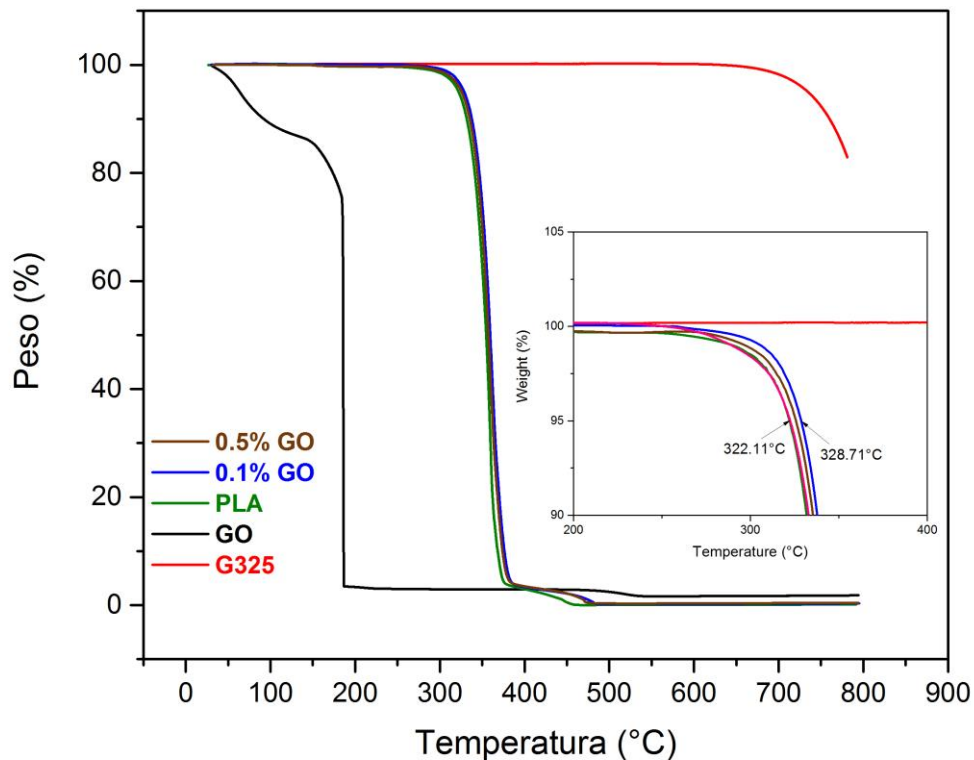
### Análisis termogravimétrico.

La estabilidad térmica es una propiedad muy importante en los materiales poliméricos ya que es un factor determinante para su procesamiento y temperaturas de aplicación. (El Achaby & Qaiss, 2013).

En la Figura 3 se puede observar los termogramas correspondientes al grafito precursor (G325), grafito oxidado (GO), matriz de pla (PLA) y los compuestos PLA/GO. Se tiene que el grafito precursor (G325) posee una gran estabilidad térmica, comenzando a registrar pérdida en peso a una temperatura alrededor de 650 °C, debido a la transformación del carbono en dióxido de carbono (G. Wang et al., 2008).

A diferencia del grafito precursor, el óxido de grafito es un material térmicamente inestable, el cual registró una descomposición en tres pasos. En la etapa inicial de calentamiento (25-100°C), la cual se relaciona con la pérdida de agua atrapada entre las láminas de grafeno. La segunda etapa comenzó alrededor de 170 °C corresponde a la descomposición de los grupos funcionales que contienen oxígeno. Y por último la tercer etapa ubicada alrededor de 500°C se atribuye a la oxidación del carbono residual. (Stankovich et al., 2007; G. Wang et al., 2008).

Se encontró que la estabilidad térmica de la matriz de PLA, la cual reporta una temperatura de descomposición al 5% en pérdida en peso ( $Td_{5\%}$ ) de 322.11 °C, se ve mejorada sólo a baja concentración de GO (0.1%) al reportar una  $Td_{5\%}$  = 328.71 °C. Ya que al incrementar la concentración de GO en la matriz de PLA la temperatura de descomposición disminuyó lo cual se atribuye a que el GO es un material con baja estabilidad térmica, tal y como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3. Patrones de difracción de rayos X comparativos de: grafito precursor, grafito oxidado (GO) y compuestos PLA/GO a diferentes concentraciones**

### Calorimetría diferencial de barrido

Los parámetros termodinámicos del PLA y los compuestos PLA/GO obtenidos mediante DSC tales como temperatura de transición ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_c$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) se listan en la Tabla 1.

Se puede observar que la adición de GO a la matriz de PLA no afecta la  $T_g$  ni la  $T_m$ . Sin embargo, con la adición de GO se la entalpía de cristalización en frío se ve incrementada gradualmente sugiriendo que las láminas de GO están promoviendo la formación de cristales en la matriz de PLA. Ya que el PLA utilizado en esta investigación cristalizó en un 10.81% , y al adicionar 1% de GO a la matriz se alcanzó un porcentaje de cristalinidad de 29.11% lo cual representa un incremento en el grado de cristalización de 169.28%. Este hecho, parece indicar que la adición de partículas de GE a la matriz de PLA realiza su capacidad de cristalización (Harris & Lee, 2006).

**Tabla 1** Temperatura de transición ( $T_g$ ), Temperatura de fusión ( $T_m$ ), Entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) del PLA y sus compuestos.

Muestra	$T_g$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PLA	59.63	10.06	10.81
0.1% GO	58.76	18.7	20.10
0.5% GO	58.64	21.9	23.54

### Análisis Dinámico Mecánico

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica muy versátil que complementa la información proporcionada por otras técnicas de análisis térmico como DSC, TGA. Los parámetros dinámicos como el módulo de elasticidad ( $E'$ ), módulo de viscosidad ( $E''$ ) y el factor de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ), los cuales son dependientes de la temperatura, proporcionan información acerca de la condición interfacial polímero/partícula y de reforzamiento en el compuesto (Saba, Jawaid, Alothman, & Paridah, 2016).

Las curvas comparativas de módulo elástico ( $E'$ ) vs temperatura (en el intervalo de 20 – 45°C) revelan que existen diferencias entre la matriz de PLA sola y el sistema PLA/GO, Figura 5. Se observa que conforme se incrementa la cantidad de láminas de GO dentro de la matriz de PLA, la rigidez del sistema aumenta gradualmente pasando de un valor de  $2.52 \times 10^9$  Pa, valor correspondiente a la matriz sola de PLA, a un valor de  $3.58 \times 10^9$  Pa cuando se adiciona 0.5% de GO, lo anterior corresponde a un incremento en el módulo del 42.06%. Este comportamiento es similar al reportado anteriormente en un sistema láminas de grafito funcionalizado inmerso en matriz de tiolene, en el cual el máximo valor de módulo se registró con la adición de 1.5% de grafito, sin embargo en este sistema si se registró un incremento en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los compuestos, cosa que no sucedió en el sistema PLA/GO aquí reportado (Yu et al., 2013).



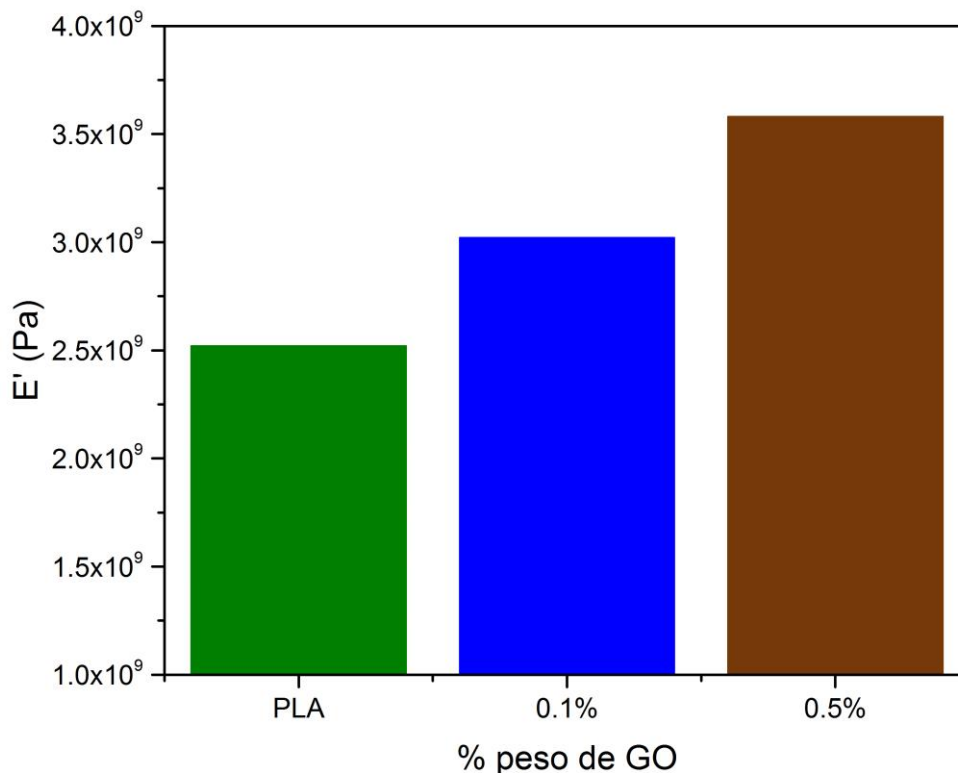


Figura 5. Módulo Elástico de las muestras de PLA y los compuestos PLA/GO.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer a las Ing. Adriana Ibarra e Ing. Elsa Mercado por su apreciable colaboración en el desarrollo de esta investigación.

### CONCLUSIONES

La oxidación del grafito por el método Hummers se llevó a cabo con éxito, según los resultados obtenidos mediante espectroscopía raman y de infrarrojo.

Los análisis de TGA reportaron que las láminas de GO poseen una menor estabilidad térmica que el grafito precursor, lo cual puede ser atribuido al mayor espaciado existente entre las capas de grafeno presentes en el GO originada por el proceso de oxidación.

La estabilidad térmica de los compuesto PLA/GO se vió incrementada en 6.5°C al adicionar una baja concentración de GO (0.1%), ya que al incrementar la concentración de este material en la matriz polimérica la temperatura de descomposición de los compuestos se ve disminuída debido a la naturaleza térmicamente inestable del grafito oxidado.

La estructura cristalina del PLA fue significativamente modificada con la adición de grafito oxidado, obteniéndose un incremento en el grado de cristalización de 117.76% en relación a la matriz de PLA al adicionar GO en 0.5% en peso.

Finalmente, se observó una mejora significativa del módulo elástico ( $E'$ ) en los compuestos de PLA/GO en relación a la matriz sola en la región vítrea del material atribuible a una fuerte interacción de las láminas de GO con la matriz de PLA y a la alta rigidez de las mismas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Cabrera, S., & Balanza, R. (2013). Oxido de grafito expandido, *30*(2), 156–161.
- El Achaby, M., & Qaiss, A. (2013). Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Materials & Design*, *44*, 81–89. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.065>
- Fischer, E. W., Sterzel, H. J., & Wegner, G. (1973). Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift Und Zeitschrift Für Polymere*, *251*(11), 980–990. <http://doi.org/10.1007/BF01498927>
- Harris, A. M., & Lee, E. C. (2006). Injection Molded Polylactid acid ( PLA ) composite for automotives application. *Spe Acce*, 1–9.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339–1339. <http://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud 'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. <http://doi.org/10.1021/nl071822y>
- Lee, J. W., Lim, Y. T., & Park, O. O. (2000). Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, *45*(2), 191–198. <http://doi.org/10.1007/s002890070048>
- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, *59*(1), 145–152. [http://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](http://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1)
- McLauchlin, A. R., & Thomas, N. L. (2009). Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. *Polymer Degradation and Stability*, *94*(5), 868–872. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.012>
- Milani, M. A., González, D., Quijada, R., Basso, N. R. S., Cerrada, M. L., Azambuja, D. S., & Galland, G. B. (2013). Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology*, *84*, 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.05.001>
- Ren, L., Wang, X., Guo, S., & Liu, T. (2011). Functionalization of thermally reduced graphene by in situ atom transfer radical polymerization. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*(12), 6389–6396. <http://doi.org/10.1007/s11051-011-0391-2>

- Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y., & Paridah, M. T. (2016). A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Construction and Building Materials*, *106*, 149–159.  
<http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, *45*(7), 1558–1565.  
<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, *112*(22), 8192–8195. <http://doi.org/10.1021/jp710931h>
- Wang, Y., Xu, X., Dai, J., Yang, J., Huang, T., Zhang, N., ... Mai, Y. L. (2014). Super toughened immiscible polycarbonate/poly(1-lactide) blend achieved by simultaneous addition of compatibilizer and carbon nanotubes. *RSC Adv.*, *4*(103), 59194–59203.  
<http://doi.org/10.1039/C4RA11282B>
- Yu, B., Wang, X., Xing, W., Yang, H., Wang, X., Song, L., ... Lo, S. (2013). Enhanced thermal and mechanical properties of functionalized graphene/thiol-ene systems by photopolymerization technology. *Chemical Engineering Journal*, *228*, 318–326.  
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.093>