

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD FUNCIONALIZADO CON FENOL COMO COMPATIBILIZANTE DE NANOCOMPUESTOS DE POLIETILENO/ DE ALTA DENSIDAD (HDPE) /GRAFÉNO PARA MEJORAR LA ADHESIÓN INTERFACIAL Y PROPIEDADES MECÁNICA

Data de aceite: 02/08/2023

A. Zapata-Domínguez

J.G.Martínez-Colunga

S. Sanchez-Valdes

L.da Silva

L.F.Ramos-deValle

J.A. Rodriguez-Gonzalez

A. B. Espinoza-Martinez

E. Ramírez-Vargas

RESUMEN: En este trabajo se describe la metodología para la obtención de nanocompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) y grafeno (G) utilizando grafeno modificado con fenol y HDPE modificado con fenol como compatibilizante obtenido de la reacción de polietileno maleado (HDPE-g-MA) con fenol. Se utilizaron seis métodos diferentes para obtener estos compuestos, resultantes de la combinación de fusión y mezcla en solución con tres procedimientos diferentes para funcionalizar grafeno o HDPE-g-MA con fenol. Los nanocompuestos se caracterizaron por infrarrojos transformados

de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X de gran angular (WAXD), análisis mecánico dinámico (DMA) y propiedades de tensión. Los resultados de FTIR evidenciaron una reacción de esterificación entre HDPE-g-MA y grupos fenol que actúan como compatibilizante. Los resultados SEM y WAXD mostraron que la adición de este agente compatibilizante tuvo un efecto positivo en la dispersión del grafeno, lo que promovió una mayor rigidez en estos materiales compuestos, presentando mayor módulo de almacenamiento. Además, se observó una mejora notable en la estabilidad dimensional a altas temperaturas de acuerdo a las mediciones de Tan Delta. Estos resultados indicaron una buena adhesión interfacial entre el grafeno y la matriz polimérica al utilizar este agente compatibilizante. Se observó que los compuestos obtenidos por el método de mezcla en solución mostraron un mejor rendimiento y adherencias interfaciales más fuertes que los compuestos producidos por métodos de mezcla en fundido. El uso de este compatibilizante de HDPE modificado con fenol ofrece una nueva opción para mejorar el rendimiento final de los compuestos de HDPE/grafeno con

mejores propiedades mecánicas y térmicas para ser utilizado en materiales para diversas aplicaciones, como la industria automotriz, eléctrica y electrónica, construcción, aeroespacial, y otras aplicaciones de ingeniería.

ABSTRACT: In this work, the methodology to obtain high-density polyethylene (HDPE) and graphene (G) nanocomposites using phenol-modified graphene and phenol-modified HDPE as compatibilizer obtained from the reaction of maleated polyethylene (HDPE-g-MA) with phenol, is described. Six different methods were used to obtain these composites, resulting from the combination of melt and solution mixing with three different procedures to functionalize either graphene or HDPE-g-MA with phenol. Nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), wide angle X-ray diffraction (WAXD), dynamic mechanic analysis (DMA) and tensile properties. The FTIR results evidenced the occurrence of an esterification reaction between HDPE-g-MA and phenol groups serving as compatibilizer. The SEM and WAXD results showed that the addition of this compatibilizer agent had a positive effect on graphene dispersion, which promoted greater stiffness in these composite materials, presenting higher storage modulus. In addition, a noticeable enhancement in dimensional stability at high temperatures was observed according to Tan Delta measurements. These results indicated a good interfacial adhesion between graphene and the polymer matrix by using this compatibilizer agent. It was observed that the composites obtained by solution mixing method showed better performance and stronger interfacial adhesions than the composites produced by melt mixing methods. The use of this phenol modified HDPE compatibilizer offers a new option to enhance the final performance of HDPE/graphene composites with better mechanical and thermal properties to be used in materials for various applications, such as automotive industry, electrical and electronics, construction, aerospace, and other engineering applications.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el estudio de los nanocompuestos poliméricos ha ganado interés científico y tecnológico, principalmente por la notable mejora en el rendimiento de los compuestos con bajos contenidos de nanopartículas. Los nanocompuestos poliméricos que contienen nanopartículas con una relación de aspecto alta producen una serie de mejoras significativas en las propiedades conductoras mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas [1]. Estos compuestos de nanopartículas poliméricas han recibido una atención considerable, debido al gran potencial para el desarrollo de materiales de alto rendimiento para aplicaciones de ingeniería. Las nanopartículas de grafeno se han utilizado ampliamente como nanorefuerzo eficiente, lo que ha abierto nuevas posibilidades para la fabricación de materiales compuestos ligeros de alto rendimiento y bajo coste. Desde 2006 se reportan trabajos de materiales poliméricos reforzados con grafeno que mostraron excelentes propiedades [2–6]. Una de las principales preocupaciones en investigaciones recientes es mejorar la compatibilidad e interacciones entre matrices poliméricas y nanopartículas de grafeno. Esta interacción interfacial entre la matriz polimérica y las nanoestructuras

de carbono juega un papel importante en las propiedades finales del nanocompuesto. La interface es donde tienen lugar las principales interacciones, que dictan el comportamiento y las propiedades finales de un compuesto. Las interacciones de nanopartículas con polímeros que se pueden observar van desde el simple contacto físico entre superficies, pasando por interacciones covalentes en las que interviene la formación de un enlace químico [7–12], así como interacciones no covalentes como los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de interacción polares π - π . Este último tipo de interacción es de mayor relevancia, ya que además de promover fuertes interacciones entre ambas fases, permite preservar la estructura de las nanopartículas de carbono. Se ha demostrado a través de estudios teóricos que los grupos aromáticos pueden presentar interacciones no covalentes entre densidades de electrones π - π que también están presentes en nanoestructuras de carbono como el grafeno [13–17]. La modificación interfacial polímero-partícula representa una alternativa para aumentar las interacciones interfaciales, y en consecuencia las propiedades finales del compuesto [18–22]. En la mayoría de los nanocompuestos, el tipo de modificación y/o funcionalización de la nanopartícula seleccionada es función de la matriz polimérica en la que se van a incorporar. En este sentido, las poliolefinas, como el HDPE, es uno de los polímeros más utilizados en los estudios de nanocompuestos poliméricos. La mayoría de estos estudios se han enfocado en tratar de mejorar su desempeño mecánico y comportamiento termoeléctrico [23]. El HDPE, como la mayoría de las poliolefinas, es un polímero no polar sin grupos funcionales que le permitan establecer algún tipo de interacción con aditivos polares. De ahí la dificultad de lograr una buena dispersión de nanopartículas en este tipo de polímeros. Una opción implica la modificación química del HDPE con fracciones polares como el anhídrido maleico (MA), que es la fracción polar más común utilizada para modificar el HDPE, lo que da como resultado un PE injertado con MA (HDPE-g-MA).

En base a esto, en el presente trabajo se investigó el efecto de utilizar HDPE-g-MA previamente reaccionado con fenol para dar lugar al compatibilizante, se investigó la interacción de este HDPE modificado con fenol para favorecer las interacciones interfaciales entre HDPE y compuesto de grafeno. Se esperaba que la estructura aromática cíclica del fenol interactuaría con los grupos cíclicos del grafeno a través de las interacciones π - π . Con estas interacciones específicas, se mejorará la adhesión interfacial con la consiguiente mejor dispersión de nanopartículas y rendimiento de los nanocompuestos. La dispersión eficiente de partículas asegura un área de superficie de contacto más amplia y, por lo tanto, una mayor interacción entre la matriz polimérica y las partículas. El método de preparación de nanocompuestos tiene un efecto significativo en la dispersión y distribución de partículas [24], por lo que en el presente trabajo se estudiaron varios métodos de preparación para obtener nanocompuestos de HDPE/HDPE-g-MA-fenol/grafeno. Esto permitió seleccionar el mejor método para promover una buena dispersión y distribución de partículas en la matriz polimérica. La metodología seleccionada para preparar compuestos de HDPE/

grafeno utilizando HDPE-g-fenol como compatibilizante ofrece una nueva opción para mejorar el rendimiento final de estos compuestos para ser utilizados en materiales para diversas aplicaciones, como la industria automotriz, eléctrica y electrónica, industrial, construcción, construcción y otras aplicaciones de ingeniería. Las propiedades mecánicas de los compuestos de PE/grafeno suelen estar limitadas por las interacciones de interface de grafeno y PE. La incorporación de este compatibilizante HDPE-g-fenol es una buena opción para mejorar la adhesión interfacial para obtener compuestos con propiedades superiores para las aplicaciones de ingeniería descritas.

EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó un polietileno de alta densidad (Padmex-65050) con un índice de fluidez de 5,0 g/10 min y una densidad de 0,965 g/cm³. HDPE funcionalizado con anhídrido maleico (HDPE-g-MA), Polybond 3009, se utilizó como compatibilizante. Este polímero maleado con 0,8–1,2 % de MA tiene una densidad de 0,95 g/cm³, un índice de fusión a 190 C de 5,0 g/10 min y un punto de fusión de 127 C. Un polvo de grafeno comercial, grado 3, de Cheap Tubes, con un diámetro medio de 2 μm y un número medio de 12 capas. Sigma Aldrich proporcionó fenol con un 99,5% de pureza.

Procedimiento

Los seis métodos considerados para preparar los nanocompuestos se pueden ver en la Tabla 1. Para que todos los compuestos generados sean comparables entre sí, todos tendrán el mismo contenido de fenol (P) y grafeno (G). Los nanocompuestos se prepararon con tres relaciones HDPE:HDPE-g-MA de 80/20, 85/15 y 90/10 con un contenido final de HDPE-g-MA de 20, 15 y 10% en peso, grafeno (G) de 1% en peso y fenol (P) de 1% en peso. Por ejemplo, el compuesto descrito como M1/HDPE/HDPE-g-MA-20/P-1/G-1 se preparó con el Método 1 descrito en la Tabla 1 con 78,4 % en peso de HDPE, 19,6 % en peso de HDPE-g -MA, 1% en peso de grafeno y 1% en peso de fenol como se describe en la Tabla 2.

Método de generación de nanocompuestos.	Vía de compatibilización	Tipo de mezclado para incorporar las nanopartículas en la matriz y obtener el nanocompuesto.
---	--------------------------	--

Método 1	Funcionalizando el grafeno con fenol en solución	Solution
Método 2	Funcionalizando el HDPEgAM con fenol en fundido	solución
Método 3	Funcionalizando el HDPEgAM con fenol en solución	Solución
Método 4	Funcionalizando el grafeno con fenol en solución	Fundido
Método 5	Funcionalizando el HDPEgAM con fenol en fundido	Fundido
Método 6	Funcionalizando el HDPEgAM con fenol en solución	Fundido

Tabla 4 Métodos para la generación de nanocompuestos.

Preparación de Nanocompuestos

Las muestras de referencia, sin relleno G, como HDPE: HDPEg-MA-20, HDPE/HDPEg-MA-15 y HDPE/HDPEg-MA-10, se prepararon con un microcompuesto Xplore MC15 a 170 C, 100 RPM durante 15 min de tiempo de mezcla. Se utilizó una relación de 100 ml de tolueno por cada gramo de grafeno, fenol, HDPE y HDPE-g-MA para los siguientes métodos:

Método 1: Para obtener el nanocompuesto con grafeno fraccionado con fenol en solución, primero se disolvieron previamente HDPE y HDPE-g-MA en tolueno a 110 °C y se mantuvieron en agitación a temperatura constante durante 1 h. En una segunda solución de tolueno, se incorporó grafeno y fenol en una proporción de 1:1 bajo radiación ultrasónica usando un equipo de ultrasonidos Misonix a 20 kHz y 750 W durante aproximadamente 15 min, para facilitar la dispersión del grafeno y aumentar el área superficial durante la funcionalización con fenol. Posteriormente, ambas soluciones se mezclaron inmediatamente, después de que la solución de grafeno modificado con fenol se retirara del ultrasonido. A esta nueva mezcla se le aplicó ultrasonido durante 15 min a temperatura constante (110 C) a 20 kHz con 750 W. Posteriormente, el compuesto se precipitó en acetona fría (0-5 C). El precipitado se filtró y se secó a temperatura ambiente (25 C) durante 12 h.

Clave de la mezcla	Método utilizado	%HDPE	%HDPEgAM	%Fenol	%Grafeno
Relación HDPE:HDPEgAM 80:20					
Ref/HDPEgAM-20	-	80	20	0	0
M1/HDPEgAM-20	1-6	78.4	19.6	1	1
Relación HDPE:HDPEgAM 85:15					
Ref/HDPEgAM-15	-	85	15	0	0
M1/HDPEgAM-15	1-6	83.3	14.7	1	1
Relación HDPE:HDPEgAM 90:10					
Ref/HDPEgAM-10	-	90	10	0	0
M1/HDPEgAM-10	1-6	88.2	9.8	1	1

Tabla 5 Porcentajes y componentes para las mezclas .

Método 2: Para obtener polietileno modificado con fenol (HDPE-gP) en la masa fundida, HDPE-g-MA y fenol (P) se mezclaron por fusión en la proporción deseada utilizando un micro mezclador Xplore a 170 C, 100 RPM durante 15 min. . Posteriormente, el HDPE-gP obtenido se disolvió con HDPE en la proporción deseada en tolueno a 110

C, continuando la agitación a temperatura constante durante 1 h. Una vez disueltos los materiales poliméricos en el tolueno, se añadió grafeno al sistema y se aplicó ultrasonido durante 15 min a temperatura constante (110 °C), con radiación de ultrasonido a 20 kHz y 750 W. Posteriormente se precipitó la nueva mezcla en frío. Acetona (0–5 °C). El material compuesto precipitado se filtró y se secó a temperatura ambiente (25 °C) durante la noche.

Método 3: Para obtener polietileno modificado con fenol (HDPE-gP) en solución, primero se disolvió HDPE-g-MA en tolueno a 110 C con agitación durante 1 h. Posteriormente se añadió fenol y se aplicó ultrasonido a 20 kHz con 750 W manteniendo la temperatura constante durante 15 min. En una segunda solución, se disolvió HDPE en tolueno a 110 C, con agitación durante 1 hora. Posteriormente, se mezclaron la primera y la segunda soluciones. Finalmente, se añadió grafeno y se aplicó ultrasonido a 20 kHz y 750 W durante 15 min a 110 °C. Posteriormente, la nueva mezcla se precipitó en acetona fría (0-5 °C). El material compuesto precipitado se filtró y se secó a temperatura ambiente (25 °C) durante la noche.

Método 4: Para obtener grafeno (G) funcionalizado con fenol en solución, se dispersó G con fenol en una solución de tolueno aplicando energía de ultrasonido a 20 kHz y 750 W durante 15 min. Posteriormente, se precipitó en acetona fría (0-5 °C). El precipitado se filtró en un filtro de vidrio sinterizado usando vacío y se secó en un horno de calentamiento a 100 °C. Los nanocompuestos de HDPE, HDPE-g-MA y grafeno funcionalizado con fenol se prepararon mezclando en estado fundido en una micro extrusor Xplore MC15 a 170 °C, 100 RPM y 15 min.

Método 5: Para obtener HDPE-gP en estado fundido, HDPE-g-MA se mezcló en estado fundido con fenol en un micro mezclador Xplore MC15 a 170 °C, 100 RPM y 15 min. Los nanocompuestos se prepararon mediante mezcla en estado fundido en una microextrusor Xplore MC15 a 170 °C, 100 RPM y 15 min.

Método 6: Para obtener HDPE-g-P, se disolvió HDPE-g-MA en tolueno a 110°C y se mantuvo en agitación y temperatura constante durante 1 h. Posteriormente, se añadió fenol a la solución y se aplicó ultrasonido a 20 kHz con 750 W durante 15 min. Luego, la mezcla se precipitó en acetona fría (0–5 °C). El precipitado se filtró y se secó a temperatura ambiente (25°C) durante 12 h. El nanocompuesto se preparó en un micro compounder Xplore MC15 a 170°C, 100 RPM y 15 min.

CARACTERIZACIÓN

Se prepararon muestras de películas y láminas para su caracterización mediante moldeo por compresión a 180 C y 125 bar en una prensa hidráulica PHI-0230H-X4A. La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con técnica ATR se llevó a cabo en un equipo Nicolet-550. Los estudios de difracción de rayos X de gran angular (WAXD) se realizaron en un difractómetro de rayos X Siemens D-5000 equipado con un

generador de radiación CuK α con filtro de Ni, de 2 a 60. Las micrografías se tomaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio electrónico de barrido, JEOLJCM6000 operado en modo SEI (Imagen Electrónica Secundaria), usando un voltaje de 15 kV. Se obtuvieron imágenes SEM para al menos tres especímenes de cada muestra. Los parámetros viscoelásticos se evaluaron en un analizador mecánico-dinámico (DMA) modelo Q800 de TA Instruments en el rango de temperatura de 30 a 130 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Esta prueba se realizó al menos en tres especímenes de cada muestra. También se estudiaron las propiedades mecánicas de los compuestos según la norma ASTM D882 utilizando una máquina universal marca MTS criterio modelo 43. Para el ensayo se evaluaron al menos cinco especímenes por muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia FTIR

La Figura 1 muestra el espectro FTIR de las muestras de HDPE modificadas. La Figura 1a muestra el espectro HDPE-g-MA donde se puede observar la banda de absorción característica a 1711 y 1790 cm^{-1} [26], la cual está asociada a los grupos carbonilo C=O del anhídrido maleico. Además, en el espectro HDPE-g-MA se pueden observar bandas a 2847 y 2914 cm^{-1} , lo que se puede atribuir a la vibración simétrica y asimétrica de los enlaces CH y CH₂ en HDPE. Las bandas a 1461 y 718 cm^{-1} corresponden a los grupos alifáticos CH₂ en HDPE. La Figura 1b,c muestra el espectro del agente compatibilizante (HDPE-g-Fenol) obtenido de la reacción entre HDPE-g-MA con mezcla de fenol en solución (Figura 1b) o por mezcla en estado fundido (Figura 1c). En estos espectros se observó la banda de absorción a 1723 y 1595 cm^{-1} que podría estar asociada a una funcionalidad éster posiblemente generada en la reacción entre el fenol y el anhídrido maléico durante la mezcla.^{27,28} También se puede observar un amplio hombro de absorción entre 3000 y 3500 cm^{-1} en ambos espectros, que no están presentes en la muestra de HDPE-g-MA sin modificar y pueden estar asociados con los grupos hidroxilo del fenol y los grupos carboxilo formados después de la reacción de esterificación en muestras modificadas [24].

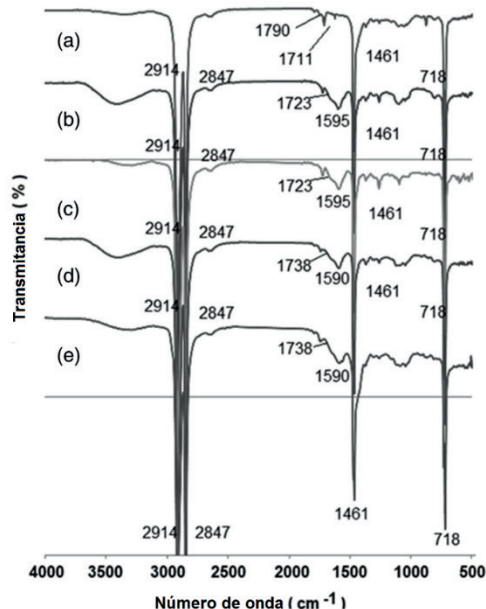


Figura 1. Espectros FTIR de a) HDPEgAM, b) HDPEgF-s funcionalizado in solution, (c) HDPEgF-f, d) M1/HDPEgAM15 y e) M4/HDPEgAM15.

La figura 1d,e muestra el espectro de compuestos: M1: HDPE-g-MA-15 y M4:HDPE-g-MA-15. Estos compuestos se formularon utilizando fenol modificado con grafeno. En estos espectros se observaron bandas de absorción a 1738 y 1590 cm^{-1} , lo que puede estar asociado a una función éster posiblemente generada en la reacción entre fenol y anhídrido maleico durante el mezclado, otros autores que estudiaron la reacción de esterificación con MA en muestras de polímeros han reportado similares resultados.²⁹⁻³¹ Además, también se puede observar en ambos espectros un amplio hombro de absorción entre 3000 y 3500 cm^{-1} , que no está presente en la muestra de HDPE-g-MA sin modificar y puede estar asociado con los grupos hidroxilo de fenol y el grupos formados durante esta reacción de esterificación.

La posible reacción entre MA en HDPE-g-MA con fenol se muestra en la Figura 2. Esta posible reacción podría estar ocurriendo entre MA y grupos fenol, ya sea a partir de grafeno funcionalizado con fenol (GP-s) o con la funcionalización previa de HDPE- g-MA con fenol (HDPE-gP) en estado fundido o en solución.

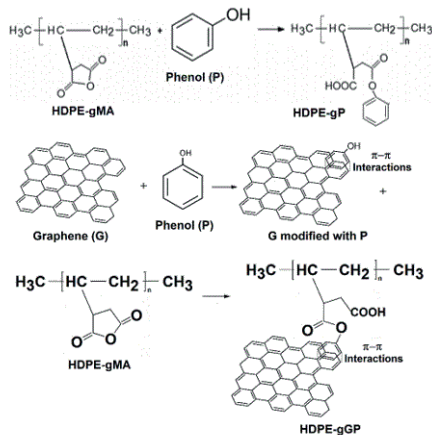


Figura 2. La posible reacción entre el HDPE-g-MA con el fenol.

Propiedades Mecánicas

Young para los materiales de referencia y los compuestos en varias proporciones de HDPE/HDPE-g-MA. Se puede ver en esta figura, que la inclusión de HDPE-g-MA indujo a un módulo elástico mucho más bajo que el HDPE prístino, y como consecuencia, el módulo para las muestras de HDPE/HDPE-g-MA-20, HDPE/HDPE-g-MA-15 y HDPE/HDPE-g-MA-10 se encuentra entre las muestras de HDPE-g-MA y las de HDPE prístinas. .

Se puede observar que las muestras con grafeno (G) y fenol (P) preparadas por los distintos métodos descritos con HDPE:HDPE-g-MA en proporciones de 80:20 y 85:15 mostraron un comportamiento mecánico superior al de los materiales de referencia. Esto posiblemente se deba a la mejor interacción entre la matriz polimérica y las nanopartículas de grafeno promovidas gracias a los agentes de acoplamiento, como se describe en la Figura 2. Las muestras con relación HDPE:HDPE-g-MA en 90:10 no mostraron un aumento significativo. En módulo elástico, posiblemente debido al hecho de que la cantidad del agente de acoplamiento, HDPE-g-MA, no fue suficiente para promover suficientes interacciones entre las partículas de grafeno y la matriz polimérica.

Comparando los diversos métodos de preparación, se puede observar que las muestras de S-HDPE/HDPE-g-MA/GP-s con HDPE-g-MA al 15 y 20% en peso, ambas preparadas por el Método de solución-1, con HDPE: HDPE -g-MA a la relación 85:15 obtuvo un módulo más alto que la relación 80:20. Se observó un comportamiento similar para S-HDPE/HDPE-g-P-m, con HDPE-g-MA al 15 y 20% en peso, ambos formulados por el Método de solución-2. Se puede observar que todas las muestras en la relación HDPE:HDPE-g-MA 85:15 obtuvieron un módulo más alto en comparación con sus equivalentes en la relación 80:20. Esto posiblemente se puede atribuir a un contenido excesivo de HDPE-g-MA que podría estar reduciendo el módulo de almacenamiento, ya que la inclusión de HDPE-g-MA mostró una reducción en el módulo en comparación con el HDPE. Este mayor contenido

de HDPE-g-MA también favorece las interacciones interfaciales y promueve una mejor dispersión de las partículas de grafeno, que refuerzan mejor el composite, haciéndolo más rígido y de mayor módulo. Este hecho podría hacer parecer que el módulo no se redujo por el exceso de HDPE-g-AM en los métodos 1, 4 y 6.

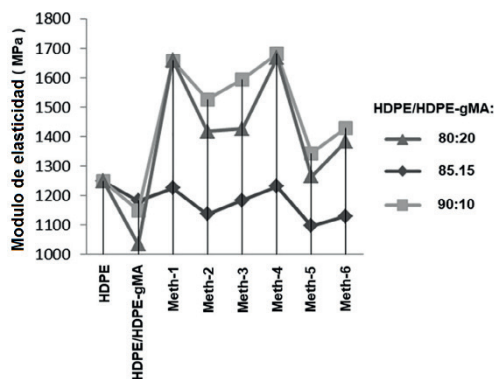


Figura 3. Módulo de elasticidad promedio para los materiales estudiados en la primera etapa.

Esta figura también muestra que las muestras S-HDPE/HDPEg-MA/GP-s y M-HDPE/HDPE-g-MA/GP-s generadas por los métodos 1 y 4 con HDPE: HDPE-g-MA 85:15 y 80 Las relaciones :20 mostraron el módulo elástico más alto de todas las muestras compuestas. Los métodos 1 y 4 tienen en común la funcionalización del grafeno en solución y difieren en el método de mezcla final que usa la mezcla en solución en el Método 1 y la mezcla en estado fundido en el Método 4. El mayor módulo obtenido por estos métodos indica una posible mejor dispersión del grafeno funcionalizado promovido por el uso de ultrasonidos durante la funcionalización del grafeno con fenol. También indica una mejor interacción entre las nano capas de grafeno y la matriz polimérica promovida por los restos de fenol depositados en las nanocapas de grafeno que actúan como compatibilizante o agente de acoplamiento. Se espera que la radiación ultrasónica exfolie las láminas de grafeno²⁴, lo que aumenta el área de superficie donde se pueden depositar los grupos funcionales de fenol. Además, se supone que utilizando este método de modificación con grafeno se promoverá una mayor interacción entre el grafeno y el fenol y la matriz polimérica. Además, la deposición de fenol sobre las láminas de grafeno evita que se vuelvan a aglomerar de forma similar a la obstrucción que generan los óxidos de grafito; en el que el oxígeno adherido a las láminas de carbón promueve un espacio interlamina mayor que el del grafito no oxidado.

Esto, con la ventaja adicional y valiosa de que la deposición de fenol sobre las láminas de grafeno no afecta la estructura del grafeno, como suele ocurrir con la oxidación.^{14,15} El módulo más bajo lo presentó S-HDPE/HDPE-gP-m y Muestras de M-HDPE/HDPEg-m preparadas por los Métodos 2 y 5, atribuidas a la menor adhesión y/o interacción interfacial

entre el grafeno y la matriz polimérica de estos compuestos. Estas muestras preparadas por los Métodos 2 y 5 tienen en común la funcionalización por fusión de HDPE-g-MA con fenol. Además, considerando que el punto de ebullición del fenol es de 182°C, el proceso de mezcla se realizó a 170°C, por lo que se supone que se pudo haber perdido algo de fenol por evaporación durante la mezcla. Esto dejaría menos fenol disponible para interactuar con el grafeno y promover la adhesión interfacial. Otro factor es que las láminas de grafeno no se exfoliaron previamente y estaban menos dispersas en los compuestos preparados por estos métodos. Esto, en comparación con las muestras compuestas preparadas por los Métodos 3 y 6, en las que la modificación de HDPE-g-MA con fenol se realizó en solución. En los Métodos 3 y 6, se utilizaron 110 °C durante el proceso de funcionalización, por lo que la pérdida de fenol por evaporación es muy poco probable. La falta de una pre-exfoliación de grafeno antes de la mezcla también podría estar influyendo en estos resultados, presentando módulos no tan altos como los de las muestras preparadas por los Métodos 1 y 4 en las que hubo una exfoliación de grafeno previa durante el procedimiento de funcionalización.

El módulo de Young más alto obtenido para muestras compuestas preparadas por los Métodos 1 y 4 (1675 y 1698 MPa) es entre un 33 % y un 35 % más alto que el HDPE prístino (1258 MPa). Este aumento en el módulo de Young se encuentra entre los reportados en la literatura para compuestos similares de HDPE/grafeno [32–38]. Este aumento en el módulo es con respecto al módulo del polímero prístino. Dado que el módulo de HDPE utilizado es relativamente alto (1258 MPa), indica que los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas aumentan significativamente con este tipo de materiales compuestos.

En cuanto al módulo elástico y SD, se puede observar en la Figura 4 que las muestras obtenidas por los Métodos 2 y 5 presentaron los valores más altos de SD, lo que se atribuyó a la mala distribución del relleno con más aglomerados que las muestras obtenidas por los otros métodos. Las partículas G pequeñas por lo general pueden moverse más fácilmente y, por lo tanto, se distribuyen más fácilmente en la matriz polimérica. Por otro lado, si G forma grandes apilamientos de partículas en los compuestos obtenidos por estos métodos, es posible que estas no se distribuyan uniformemente con poca dispersión y aglomerados de partículas más grandes que pueden ser imperfecciones o puntos de propagación de fracturas. Los métodos 1 y 4 presentaron la SD más baja, posiblemente atribuida a una distribución de relleno más uniforme que las muestras preparadas por los otros métodos. Se espera que en estas muestras compuestas se presente un tamaño menor en los aglomerados G.

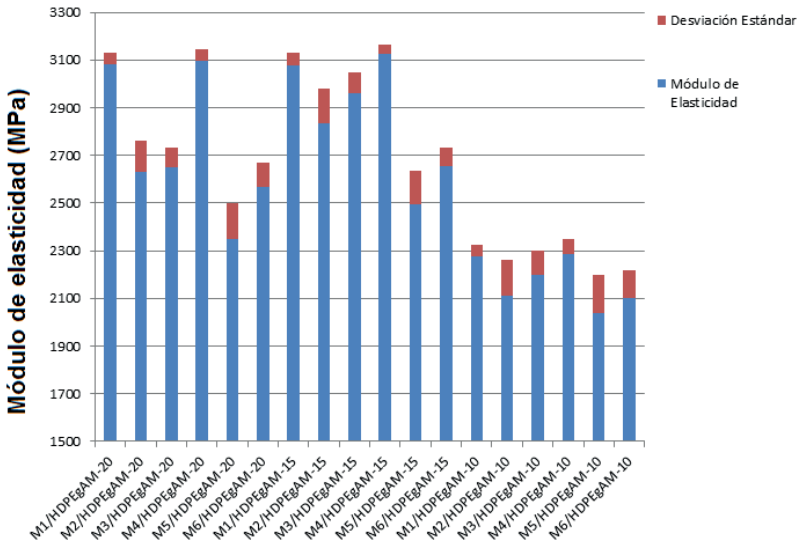


Figura 4. Módulo de elasticidad promedio y desviación estándar para los materiales estudiado.

La resistencia a la tracción se puede relacionar con la rigidez del material y la adhesión interfacial entre el relleno y la matriz polimérica [38]. La Figura 5 muestra la resistencia a la tracción obtenida para las muestras compuestas y de referencia. Los compuestos obtenidos por los Métodos 1 y 4, con relaciones HDPE:HDPEg-MA 85:15 y 80:20, obtuvieron la resistencia a la tracción más alta de todas las muestras compuestas. Esto, como ya se mencionó, indica una posible mejor dispersión del relleno de G funcionalizado, lo que fue promovido por el uso de ultrasonido durante la funcionalización de G con fenol. Esto también promovió una mejor interacción entre el G y la matriz polimérica gracias a los restos fenólicos depositados sobre las láminas de G como agente de acoplamiento, lo cual se describió en la Figura 3. Todo esto se refleja en una mayor resistencia a la tracción y por ende en una mayor adherencia interfacial.

La resistencia a la tracción más baja fue para las muestras compuestas obtenidas por los Métodos 2 y 5, lo que concuerda con los resultados obtenidos del módulo de Young. Esto, una vez más, puede sugerir que estas muestras tendrán una mala dispersión del relleno, además de una menor adhesión interfacial entre G y la matriz polimérica.

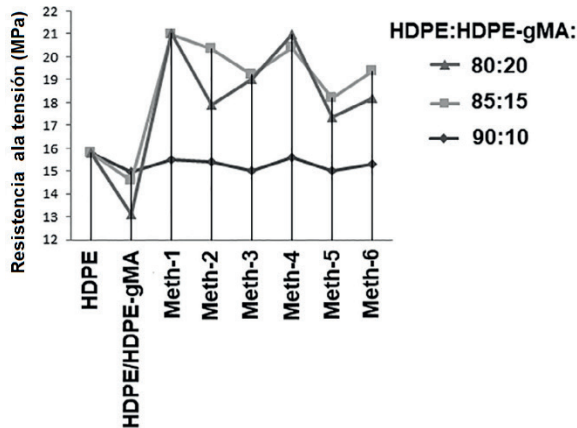


Figura 5. Resistencia máxima a la tensión para los materiales estudiados.

Las muestras compuestas que mostraron la mayor resistencia a la tracción máxima (20-21 MPa) presentaron una mejora del 26%-33% con respecto a la resistencia a la tracción del HDPE puro (15,8 MPa). De acuerdo con los resultados reportados en la literatura para compuestos similares de HDPE/grafeno, los resultados obtenidos en resistencia a la tracción son similares e incluso superiores a los valores informados para este tipo de compuestos [36–39].

La figura 6 muestra el alargamiento a la rotura (% EB) obtenido para las muestras compuestas y de referencia. Los compuestos obtenidos por los Métodos 1 y 4, con HDPE:HDPE-g-MA en proporciones de 85:15 y 80:20, obtuvieron los valores de deformación más bajos de todas las muestras compuestas. Esto, como ya se mencionó, indica una posible mejor dispersión del relleno G funcionalizado y una mejor interacción entre G y la matriz polimérica gracias al fenol depositado en las láminas de grafeno que está actuando como agente de acoplamiento. Todo ello se refleja en un mayor módulo de Young y por tanto en una menor deformación o alargamiento a rotura. La mayor deformación fue para las muestras obtenidas por los Métodos 2 y 5, lo que concuerda con los resultados obtenidos del módulo de Young.

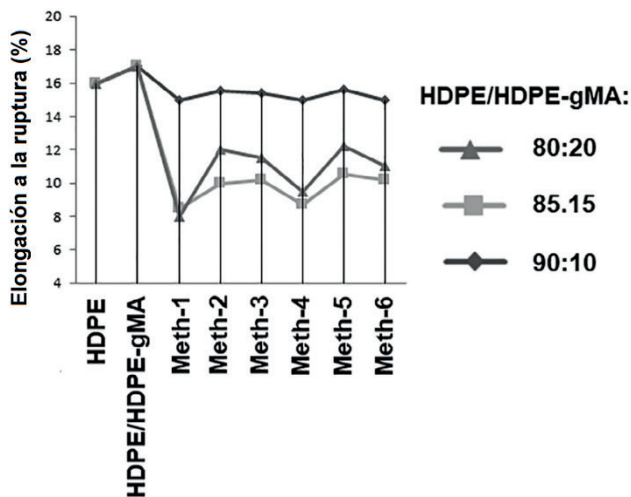


Figura 6. Porcentajes de elongación a la ruptura para los compuestos y los materiales de referencia.

Esto, una vez más, puede sugerir que estas muestras tendrán una mala dispersión del relleno, así como una menor adhesión interfacial entre G y la matriz polimérica. Los composites con una relación HDPE:HDPE-g-MA de 90:10 obtuvieron los mayores valores de elongación, lo que indica que su rigidez fue menor que aquellos con mayor contenido de HDPE-g-MA. Esto concuerda con los resultados obtenidos para los módulos de Young y la resistencia a la tracción.

Microscopia Electrónica de Barrido

La figura 7 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de algunos de los compuestos de la serie HDPE:HDPE-g-MA 85:15, en las que se puede analizar la dispersión de G en los compuestos. Las micrografías obtenidas para los compuestos obtenidos por los Métodos 1 y 4 se muestran en la Figura 10a,c. Se puede observar en estas figuras, laminillas G individuales, lo que indica que los compuestos obtenidos por los Métodos 1 y 4 tienen una mejor dispersión G en comparación con los compuestos obtenidos por los Métodos 2 y 5 que se muestran en la Figura 7 b,d. Estos resultados se deben por un lado al uso de ultrasonidos durante la modificación del grafeno con fenol en los Métodos 1 y 4, que ayuda a dispersar las partículas durante la modificación. Esto también se debe a la afinidad con el HDPE-g-MA gracias al recubrimiento del grafeno con fenol, que permite una buena interacción de fases, evitando que las láminas de grafeno se reaglomeren durante la mezcla con la matriz polimérica.

Los compuestos preparados por los Métodos 1, 2 y 4 muestran distribuciones de partículas G similares y el compuesto obtenido por el Método 5 exhibe una distribución menos uniforme con áreas notables de aglomerados de grafeno. Esto indica que este método (Método 5) no favoreció la distribución del grafeno en el compuesto.

El compuesto obtenido por el Método 4 implica el mismo procedimiento de mezclado final del compuesto (en la masa fundida) que el compuesto preparado por el Método 5 y, como puede verse en esta figura, el Método 4 muestra una buena distribución de partículas en comparación con el Método 5. Esto podría atribuirse a los aglomerados de grafeno más pequeños generados por el Método 4, que pueden moverse y distribuirse más fácilmente en la matriz polimérica. Esto gracias al procedimiento de modificación de grafeno, que implica el uso de ultrasonido para promover la dispersión de G y la deposición de fenol en las láminas de G, lo que generó pilas de grafeno más pequeñas.

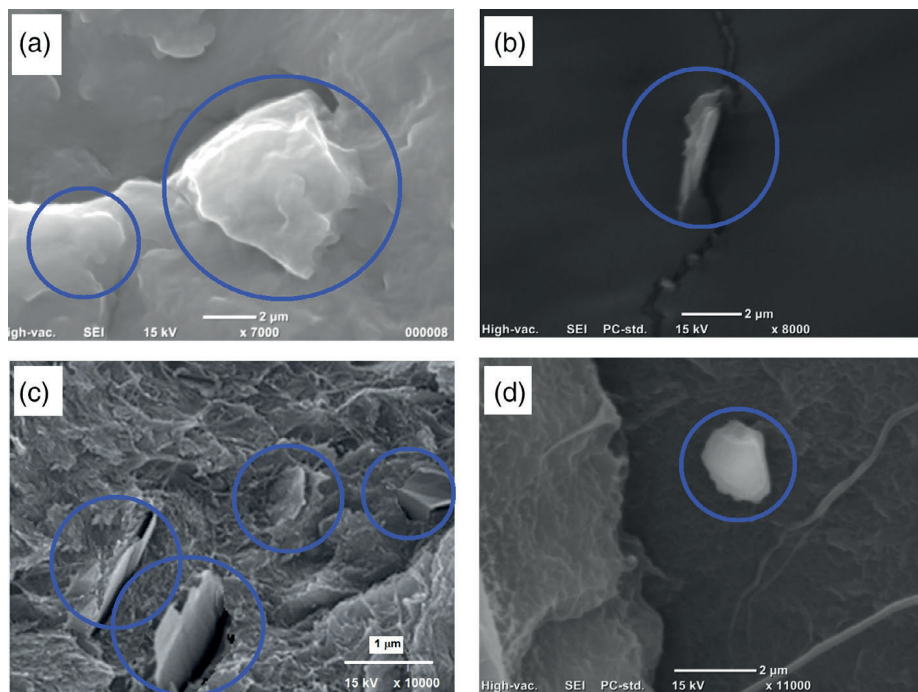


Figura 7 Micrografías SEM de los compuestos de la serie HDPE:HDPEgAM 85:15 formulados por:(a) Método 1, (b) Método 2, (c) Método 4, (d) Método 5.

Todos los resultados anteriores están de acuerdo con las determinaciones de resistencia a la tracción obtenidas y con los resultados de DMA. Estos resultados indicaron que los compuestos obtenidos por los Métodos 1 y 4 tienen una mejor distribución y dispersión de G, ya que mostraron mayor módulo elástico o de almacenamiento que el resto de las muestras compuestas. También mostraron una buena interacción de fase gracias a las fuerzas intermoleculares entre la matriz y el grafeno inducidas por los agentes de acoplamiento.

Dado que el tolueno puede producir modificaciones indeseables en las láminas de grafeno, como defectos y cambios en su estructura, si G se expone a él por más de 1 h.

Considerando esto, todos los procedimientos para la eliminación del tolueno se realizaron en el menor tiempo posible. Según la información proporcionada por el proveedor, las partículas de grafeno tienen un diámetro promedio de 2 μm , lo que concuerda con los tamaños promedio observados en las imágenes SEM. Esto descarta la posibilidad de que G haya sufrido modificaciones indeseables al ser solubilizado en tolueno durante su funcionalización. En cuanto a la orientación de las partículas G, no se observó una tendencia de orientación, lo que indica que estas muestras son materiales anisotrópicos.

Se realizaron difractogramas de rayos X en HDPE y en todas las muestras compuestas de HDPE:HDPE-g-MA 85:15 para analizar su estructura y la exfoliación de grafeno en los compuestos. En la Figura 8, se observa que el HDPE muestra picos notables en ángulos de difracción de 2θ de 22° , 24° y 29° , relacionados con los planos de difracción [110], [210] y [020]. La Figura 11b–g muestra los difractogramas de los compuestos de HDPE:HDPE-g-MA 85:15. En esta figura se puede ver, además de los ángulos de difracción de 2θ informados anteriormente, un pico de difracción más a 23° relacionado con el plano [200]. Esto puede indicar que la adición de grafeno y fenol al HDPE podría estar induciendo una ligera modificación en la estructura cristalográfica del polímero.

Según la literatura [24] y la caracterización de las materias primas, el grafeno presenta un pico de difracción a 12° , típico de algunos aglomerados laminares de materiales carbonosos. Se puede observar que en compuestos preparados por los Métodos 2 y 5 (Figura 8c,f), la señal característica en 12° (indicada en un círculo) todavía es visible. Esto indica que en estos composites las partículas G no estaban completamente exfoliadas. Los difractogramas de los otros composites no presentan esta señal de pico, lo que indica que el grafeno se dispersó correctamente.

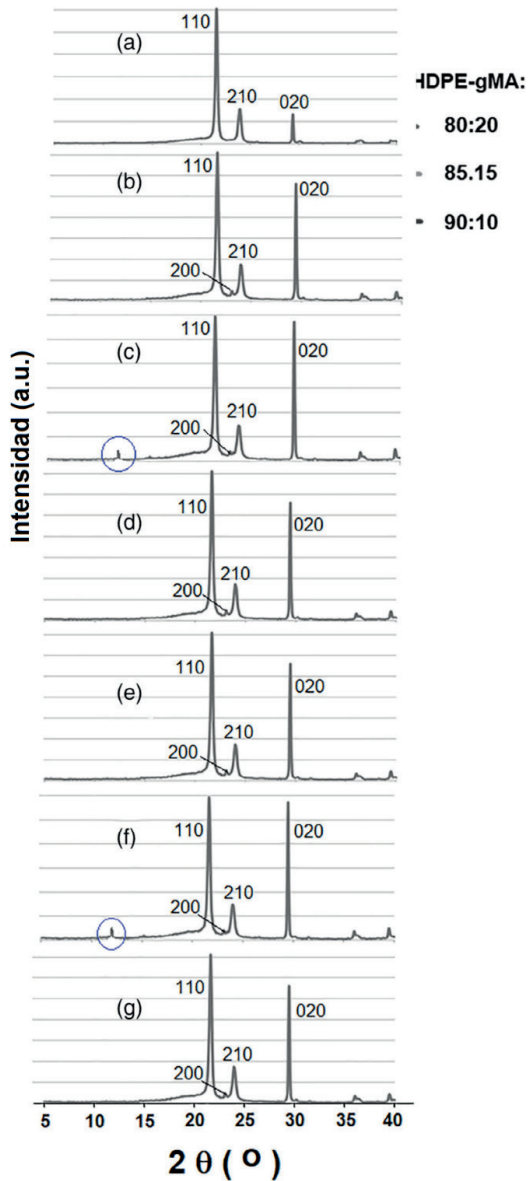


Figure 8. Difractogramas de rayos X de (a) compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) y HDPE:polietileno maleado (HDPE-g-MA) en una proporción de 85:15 preparados por el método: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 y (g) 6.

CONCLUSIONES

Fue posible obtener un agente de acoplamiento a partir de la reacción de polietileno maleado (HDPE-g-MA) con fenol. Se concluyó que la adición de este agente de acoplamiento tuvo un efecto positivo en la dispersión y distribución del grafeno en los compuestos con HDPE:HDPE-g-MA en proporciones de 80:20 y 85:15. Se obtuvo evidencia

de buena dispersión mediante caracterizaciones SEM y WAXD. La adición de agente de acoplamiento también promovió una mejora en la rigidez de estos materiales, presentando mayor módulo de almacenamiento y estabilidad dimensional a altas temperaturas según las determinaciones de DMA y tan delta. Estos resultados se atribuyeron a una buena adherencia interfacial entre el grafeno y la matriz polimérica influenciada por el agente de acoplamiento. Todos los composites presentan módulo de almacenamiento superior a los materiales de referencia a excepción de aquellos con HDPE:HDPE-g-MA a 90:10. Finalmente, se concluyó que los composites con mejor balance en sus propiedades fueron los generados por los Métodos 1 y 4, en los cuales se funcionalizó grafeno con fenol en solución, utilizando un HDPE:HDPE-g-MA a 85:15 y 80: 20 proporciones.

AGRADECIMIENTOS

Author, G. Pozos-Sanchez thanks CONACYT for granting his scholarship to carry out his M.Sc. studies at CIQA. Also, the authors gratefully acknowledge the financial support of Conacyt through Project Conacyt-317097 and Fordecyt-292399. Authors wish to thank National Laboratory of Graphene (Conacyt-232753), LANIAUTO (Conacyt-294030) and Conacyt-31735 for the facilities support. The authors would like to thank: A. Ochoa-Cordoba, J.A. Mercado-Silva, Alejandro-Espinoza, M. Lozano, J. Rodriguez, Gpe. Telles, V. Comparan, Jesus Lara, Seyma de Leon, R. Rangel Ramirez , Irma Oralia Solis, Gpe. Mendez, M.L. Guillen, J. Rodriguez, J. Lopez-Rivera, M. Palacios-Mesta, R. Cedillo, S. Zertuche, M.I. Solis-dePeña, J.A. Cepeda, S. A. de Leon, M. I. Ulloa, E. Alvidrez, J. J. Campos, L.E. Reyes, Hugo-Jiménez and D. Alvarado ´por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

1. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Polymer* 2011, 52, 5.
2. Y. Yao, S. Jin, X. Ma, R. Yu, H. Zou, H. Wang, X. Lv, Q. Shu, *Compos. Sci. Technol.* 2020, 200, 108457.
3. H. Tang, G. J. Ehlert, Y. Lin, H. A. Sodano, *Nano Lett.* 2012, 12, 84.
4. K. P. Swapan, E. Toshiaki, C. N. R. Rao, *Graphene and Its Fascinating Attributes*, World Scientific Pub Co Inc., New Jersey 2011.
5. Q. Wang, L. Cheng, J. Wang, Z. Qian, T. Wei, W. Guo, *Adv. Eng. Mater.* 2018, 21, 1800609.
6. R. Silva-Leyton, R. Quijada, R. Bastías, N. Zamora, F. Olate-Moya, H. Palza, *Compos. Sci. Technol.* 2019, 184, 107888.
7. M. Dehnert, E. C. Spitzner, F. Beckert, C. Friedrich, R. Magerle, *Macromolecules* 2016, 49, 7415.

8. L. Ma, X. Yanga, L. Gao, M. Lu, C. Guo, Y. Li, Y. Tu, X. Zhu, *Carbon* 2013, 53, 269.
9. Z. S. Pour, M. Ghaemy, *Compos. Sci. Technol.* 2016, 136, 145.
10. R. K. Layek, A. K. Nandi, *Polymer* 2013, 4, 5087.
11. H. R. Thomas, D. J. Phillips, N. R. Wilson, M. I. Gibson, J. Rourke, *Polym. Chem.* 2015, 6, 8270.
12. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nuttet, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 1982.
13. A. Rochefort, J. D. Wuest, *Langmuir* 2009, 25, 210.
14. J. Wang, Z. Chen, B. Chen, *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 4817.
15. P. Zygouri, G. Potsi, E. Mouzourakis, K. Spyrou, D. Gournis, P. Rudolft, *Curr. Org. Chem.* 2015, 19, 1791.
16. G. Chen, P. M. Wright, J. Geng, G. Mantovana, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* 2008, 9, 1097.
17. S. H. Park, S. H. Jin, G. H. Jun, S. Jeon, S. H. Hong, *Nano Res.* 2011, 4, 1129.
18. L. Bogani, C. Danieli, E. Blabardi, N. Bendiab, A. L. Barra, E. Dalcanale, W. Wernsdorfer, A. Corina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 746.
19. S. Ran, Z. Guo, L. Han, Z. Fang, *Polym. Int.* 2014, 63, 1835.
20. K. T. Kim, W. H. Jo, *J. Polym. Sci. A* 2010, 48, 4184.
21. A. Mohyeddin, M. P. Leal, I. Fernandez, P. R. Gomez, R. Baati, N. Khiar, *Nano Res.* 2010, 3, 764.
22. T. K. Kim, W. H. Jo, *Carbon* 2011, 49, 819.
23. E. Lokensgard, *Industrial Plastics: Theory and Applications*, 6th ed., Vol. 440, Cengage Learning, Boston, MA 2016.
24. S. Sanchez-Valdes, A. G. Zapata-Dominguez, J. G. Martinez, J. Mendez, L. F. Ramos, A. B. Espinoza, A. Morales, T. Lozano, P. G. Lafleur, E. Ramirez, *Polym. Compos.* 2018, 39, 1361.
25. L. F. Rocha, S. B. Cordeiro, L. C. Ferreira, F. J. Ramos, M. F. Marques, *Mater. Sci. Appl.* 2016, 7, 863.
26. S. Sanchez-Valdes, E. Ramirez-Vargas, M. C. Ibarra-Alonso, L. F. Ramos de Valle, J. Méndez-Nonell, F. J. Medellín-Rodríguez, J. G. Martínez-Colunga, S. Vazquez-Rodríguez, R. Betancourt-Galindo, *Compos. Part B Eng.* 2012, 43, 497.
27. M. C. Ibarra, S. Sanchez-Valdes, E. Ramirez-Vargas, S. Fernandez, J. Romero, A. S. Ledezma, L. F. Ramos, O. S. Rodriguez, A. B. Espinoza, J. G. Martinez, E. N. Cabrera, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2015, 29, 1911.

28. S. Sanchez-Valdes, J. Méndez-Nonell, F. J. Medellín, E. Ramírez, J. G. Martínez, L. F. Ramos, M. Modragon, M. L. Quintanilla, M. L. Garcia, *Polym. Int.* 2010, 59, 704.
29. A. Saini, C. Yadav, M. Bera, P. Gupta, P. K. Maji, *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134, 45167.
30. M. Kazayawoko, J. J. Balatinecz, R. T. Woodhams, *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1163.
31. M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaille, I. Fallais, R. Legras, F. C. Thyron, *Polymer* 2000, 41, 1989.
32. Z. Guo, S. Ran, Z. Fang, *Compos. Sci. Technol.* 2013, 86, 157.
33. S. Lin, M. A. S. Anwer, Y. Zhou, A. Sinha, L. Carson, H. E. Naguib, *Compos. Part B* 2018, 132, 61.
34. A. J. Bourque, C. R. Locker, A. H. Tsou, M. Vadlamudi, *Polymer* 2016, 99, 263.
35. A. Chaudhry, V. Mittal, *Polym. Eng. Sci.* 2013, 53, 78.
36. A. Bhattacharyya¹, S. Chen, M. Zhu, *Exp. Polym. Lett.* 2014, 8, 74.
37. R. Upadhyay, S. Naskar, N. Bhaskar, S. Bose, B. Basu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 11954.
38. C. L. Nogueira, J. M. F. de Paiva, M. C. Rezende, *Mater. Res.* 2005, 8, 81.
39. H. Pinto, A. Markevich, *J. Nanotechnol.* 2014, 5, 1842.
40. P. K. Sandhya, M. S. Sreekala, G. Xian, M. Padmanabhan, N. Kalarikkal, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137, 40.
41. V. Mittal, A. U. J. Chaudhry, *Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 42484.