



**CONFORMACIÓN DE COMPONENTES PLÁSTICOS  
REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO  
FUNCIONALIZADO PARA LA MEJORA DE SUS  
CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS**

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN  
MANUFACTURA AVANZADA**

PRESENTA

**ING. ALAN DENYS ALDRETE MEZA  
ASESOR: DR. MANUEL GUTIÉRREZ NAVA**

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, JULIO, 2020.

# CARTA DE LIBERACIÓN DEL ASESOR



**GOBIERNO DE  
MÉXICO**



**CONACYT**  
Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología



Lerma de Villada, Estado de México, 10 de junio del 2020.

**Mtro. Geovany González Carlos**  
Coordinador Académico de Posgrado  
CIATEQ, A.C.

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del ING. ALAN DENYS ALDRETE MEZA, una vez revisado su Proyecto Terminal de tesis, titulado "CONFORMACIÓN DE COMPONENTES PLÁSTICOS REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO FUNCIONALIZADO PARA LA MEJORA DE SUS CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS" autorizo que el citado trabajo sea presentado por el alumno para su revisión, con el fin de alcanzar el grado de **MAESTRO EN MANUFACTURA**.

Sin otro particular por el momento, agradezco la atención prestada.

---

**DR. MANUEL GUTIÉRREZ NAVA**  
GERENTE SÍNTESIS Y FORMULACIÓN  
CIATEQ, A.C.

---

Asesor en Planta

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

## CARTA DE LIBERACIÓN DEL REVISOR



**NISSAN MEXICANA, S.A DE C.V.**  
Km. 75 Carr. Federal Lagos de Moreno – Aguascalientes  
C. P. 20290, Aguascalientes, Ags.  
Tel. Conm.: 01 (449) 9104192

Aguascalientes, Ags., 06 de Julio del 2020.

Dra. María Guadalupe Navarro Rojero  
Directora de Posgrado  
CIATEQ, A.C.

Por medio de la presente me dirijo a usted en calidad de Revisor del proyecto terminal del (la) alumno (a) **Alan Denys Aldrete Meza**, cuyo título es:

### **"CONFORMACIÓN DE COMPONENTES PLÁSTICOS REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO FUNCIONALIZADO PARA LA MEJORA DE SUS CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS"**

Después de haberlo leído, corregido e intercambiado información con el (la) alumno(a), y realizado los cambios que le fueron sugeridos, puede ser autorizada su impresión, a fin de que se inicien los trámites correspondientes para su defensa.

Sin otro particular por el momento, y en espera de que mis sugerencias sean tomadas en cuenta en beneficio del estudiante y la Institución, agradezco la atención prestada.

Atentamente,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Jorge Calzada G.", written over a horizontal line.

M. M. A. Jorge Calzada Gómez

## **AGRADECIMIENTOS**

Aprovecho esta oportunidad para agradecer al Dr. Manuel Gutiérrez Nava cuya tutela y aportaciones fueron determinantes para el desarrollo de este trabajo. Me gustaría reconocer y expresar mi gratitud al Mtro. Jorge Calzada Gómez y Mtra. Teresa Novales Hernández cuyas revisiones y ajustes dieron forma final a ese trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas por sus múltiples y útiles sugerencias y constante guía en el desarrollo de esta tesis: Edna Estevez Zamudio, Jorge Israel Barrera Rendon, Nuria Vendrell Barraza, y Alberto Soto Pineda.

Finalmente doy las gracias de manera especial a mi Esposa Lilia y mis hijos Elias, Emiliano y Sophia por su paciencia y apoyo incondicional en esta aventura.

## RESUMEN

El grafeno, es una hoja bidimensional de átomos de carbono entrelazados en forma de panal de abeja, el cual, ha llamado mucha atención e interés debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, por ejemplo, su Módulo de Young es de 1TPa. El grafeno puro es uno de los materiales más fuertes que se han descubierto, esto sugiere que su uso e incorporación como cargas en matrices poliméricas puede ayudar a mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros. Este trabajo de tesis plantea una metodología para la integración del grafeno como nanorefuerzo para mejorar las propiedades mecánicas del polipropileno normalmente utilizado por la industria automotriz en la fabricación de piezas para automóviles. La incorporación de grafeno como nanorefuerzo polimérico se llevó a cabo sin alterar los procesos productivos más que el paso adicional de incorporar el grafeno al polipropileno. Se evaluaron dos tipos y tres porcentajes de carga de grafeno, en un polipropileno virgen y en un polipropileno con una carga de caucho sintético o EPDM (monómero de etileno propileno dieno, por sus siglas en inglés). Los resultados obtenidos demuestran que la integración de grafeno en polipropileno virgen con porcentajes de carga de 0.1 wt% incrementa 12.8% en promedio sus propiedades mecánicas; 9.5% en el módulo de Flexión, 8.7% en el esfuerzo de cedencia, 19% resistencia al impacto, 10% en la temperatura de deflexión bajo carga y finalmente el índice de fluidez en 17%.

**Palabras clave:** Ingeniería y tecnología, Tecnología de materiales, Propiedades de los materiales, Grafeno, Nanocargas, Polipropileno, Mecánicas.

## **ABSTRACT**

Graphene, a two-dimensional layer of atoms in a honeycomb crystal lattice has been of much interest due to its extraordinary mechanical properties for example its Young's modulus of 1TPa. Pure graphene is one of the strongest materials ever discovered. This remarkable property suggests that incorporating graphene as a filler to a polymeric matrix can help improving its mechanical properties. This thesis work proposes a methodology to incorporate graphene into an automotive application grade Polypropylene (PP) as a nano-reinforcement to improve its mechanical properties. Incorporation of graphene into the polymeric matrix was carried out without mayor modification to the manufacturing process. It was evaluated two types and three different concentrations of graphene into neat PP and PP with synthetic rubber or EPDM (ethylene propylene diene monomer). This study shows that the incorporation of graphene in concentrations of 0.1 wt% to neat PP improves its mechanical properties in average 12.8%: Flexural Module 9.5%, Yield Stress 8.7%, Impact Resistance 19%, Heat Deflection Temperature 10%, and Melt Flow Index 17%.

**Key words:** Engineering and technology, Materials technology, Material properties, Graphene, Nanofiller, Polypropylene, Mechanical.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

CARTA DE LIBERACIÓN DEL ASESOR .....	i
CARTA DE LIBERACIÓN DEL REVISOR.....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ABREVIATURAS .....	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 NUEVOS MATERIALES.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	2
1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	3
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.5 OBJETIVOS .....	5
1.6 HIPÓTESIS.....	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	6
2.1 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS .....	6
2.2 GRAFENO.....	6
2.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE GRAFENO .....	8
2.3.1 Obtención de grafeno mediante deposición por vapores químicos .....	8
2.3.2 Obtención de grafeno mediante oxidación y reducción de grafito.....	10
2.3.3 Reducción química de óxido de grafeno .....	11
2.3.4 Reducción térmica de óxido de grafeno.....	11
2.4 GRAFENO COMO NANO-RELLENO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS.....	11
2.4.1 Propiedades mecánicas .....	13
2.4.2 Propiedades térmicas .....	13
2.4.3 Propiedades eléctricas .....	13

2.4.4 Propiedades de barrera de gases .....	14
2.5 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS .....	14
2.5.1 Polimerización in situ .....	14
2.5.2 Mezcla de soluciones .....	15
2.5.3 Mezcla por fusión .....	16
2.5.4 Retos para la preparación .....	17
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO .....	18
3.1 GRAFENO E IMPREGNACIÓN DE GRAFENO .....	18
3.2 METODOLOGÍAS DEL PROYECTO .....	18
3.2.1 Producción de grafeno .....	19
3.2.2 Impregnación superficial de resina de polipropileno con grafeno .....	20
3.2.3 Mezcla por fusión - Masterbatch .....	22
3.2.4 Mezcla por fusión – Especímenes de prueba .....	24
3.2.5 Pruebas de caracterización .....	24
3.2.6 Ejecución de pruebas de comparación .....	25
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	27
4.1 GENERALIDADES .....	27
4.2 GRAFENO .....	28
4.3 DENSIDAD .....	30
4.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ .....	33
4.5 MODULO DE FLEXIÓN .....	36
4.6 ESFUERZO DE CEDENCIA .....	40
4.7 RESISTENCIA AL IMPACTO .....	45
4.8 TEMPERATURA DE DEFLEXION BAJO CARGA .....	48
4.9 EFECTOS DEL TIPO DE GRAFENO .....	51
4.10 EFECTOS DEL PORCENTAJE DE CARGA DE GRAFENO .....	52
4.11 EFECTOS POR EL TIPO DE MATERIAL .....	53
CONCLUSIONES .....	54
APORTACIÓN DE LA TESIS .....	55
APORTACIÓN SOCIAL DE LA TESIS .....	56



RECOMENDACIONES.....	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Panel de puerta interior de vehículo automotriz. ....	3
Figura 2. 1. Estructura Atómica del Grafeno.....	6
Figura 2. 2. Número de publicaciones de grafeno incluidas en ScienceDirect.....	7
Figura 2. 3. Proceso de deposición por vapores químicos de grafeno. ....	9
Figura 2. 4. Estructura Atómica del Oxido de Grafeno. ....	10
Figura 2. 5. Polimerización In Situ.....	15
Figura 2. 6. Mezcla por soluciones.....	16
Figura 2. 7. Mezcla por fusión. ....	17
Figura 3. 1. Metodología implementada. ....	18
Figura 3. 2. Producción de grafeno. ....	19
Figura 3. 3. Morfología de grafeno producido. Imagen de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	19
Figura 3. 4. Tamaño de hojuela de grafeno producido. ....	20
Figura 3. 5. Proceso de impregnación superficial de PP con grafeno. ....	21
Figura 3. 6. Proceso mezclado por fusión para generar el masterbatch.....	23
Figura 4. 1. Morfología de muestra por microscopia electrónica de barrido (SEM). ..	28
Figura 4. 2. Morfología de muestra por microscopia electrónica de transmisión (TEM). .....	28
Figura 4. 3. Análisis elemental (composición química) por energía de dispersión de rayos X (EDX).....	29
Figura 4. 4. Estructura cristalina por difracción de rayos x (XRD).....	29
Figura 4. 5. Densidad promedio de las diferentes formulaciones. ....	30
Figura 4. 6. Diferencia de medias para densidad de la formulación PP-CA.....	31
Figura 4. 7. Diferencia de medias para densidad de la formulación PP-CB. ....	32
Figura 4. 8. Diferencia de medias para densidad de la formulación PP-VB.....	32
Figura 4. 9. Índice de Fluidez promedio de las diferentes formulaciones. ....	33

Figura 4. 10. Diferencia de medias para índice de fluidez de la formulación PP-CA. .	34
Figura 4. 11. Diferencia de medias para índice de fluidez de la formulación PP-CB...	35
Figura 4. 12. Diferencia de medias para índice de fluidez de la formulación PP-VB. ..	35
Figura 4. 13. Módulo de flexión promedio de las diferentes formulaciones. ....	36
Figura 4. 14. Módulo de flexión y prueba de hipótesis formulación PP-CA. ....	37
Figura 4. 15. Módulo de flexión y prueba de hipótesis formulación PP-CB.....	38
Figura 4. 16. Módulo de flexión y prueba de hipótesis formulación PP-VB. ....	40
Figura 4. 17. Módulo de flexión promedio de las diferentes formulaciones. ....	41
Figura 4. 18. Esfuerzo de cedencia y prueba de hipótesis formulación PP-CA.....	42
Figura 4. 19. Esfuerzo de cedencia y prueba de hipótesis formulación PP-CB. ....	43
Figura 4. 20. Esfuerzo de cedencia y prueba de hipótesis formulación PP-VB.....	44
Figura 4. 21. Resistencia al impacto promedio de las diferentes formulaciones. ....	45
Figura 4. 22. Resistencia al impacto y prueba de hipótesis formulación PP-CA. ....	46
Figura 4. 23. Resistencia al impacto y prueba de hipótesis formulación PP-CB.....	47
Figura 4. 24. Resistencia al impacto y prueba de hipótesis formulación PP-VB. ....	48
Figura 4. 25. Resistencia al impacto promedio de las diferentes formulaciones. ....	49
Figura 4. 26. HDT y prueba de hipótesis formulación PP-CA.....	49
Figura 4. 27. HDT y prueba de hipótesis formulación PP-CB. ....	50
Figura 4. 28. HDT y prueba de hipótesis formulación PP-VB.....	51
Figura 4. 29. % de cambio y prueba de hipótesis para tipo de grafeno.....	52
Figura 4. 30. % de cambio y prueba de hipótesis para porcentaje de carga de grafeno.....	52
Figura 4. 31. % de cambio y prueba de hipótesis para tipo de material. ....	53
Figura 4. 32. % de cambio para la formulación PP-VB. ....	53

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3. 1: Características mecánicas de las diferentes resinas de polipropileno .....	22
Tabla 3. 2: Parámetros de manufactura extrusora .....	23
Tabla 3. 3: Total de muestras producidas.....	24
Tabla 3. 4: Pruebas ISO de caracterización de materiales.....	25
Tabla 4. 1: Condiciones de prueba y cantidad de muestra.....	27
Tabla 4. 2: Porcentaje de cambio en las medias de la densidad .....	31
Tabla 4. 3: Porcentaje de cambio en las medias del índice de fluidez.....	34
Tabla 4. 4: Cambios en el módulo de flexión para la formulación PP-CA.....	37
Tabla 4. 5: Cambios en el módulo de flexión para la formulación PP-CB.....	38
Tabla 4. 6: Cambios en el módulo de flexión para la formulación PP-VB.....	39
Tabla 4. 7: Cambios en el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-CA.....	42
Tabla 4. 8: Cambios en el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-CB.....	43
Tabla 4. 9: Cambios en el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-VB .....	44
Tabla 4. 10: Cambios en la resistencia al impacto para la formulación PP-CA.....	46
Tabla 4. 11: Cambios en la resistencia al impacto para la formulación PP-CB .....	47
Tabla 4. 12: Cambios en la resistencia al impacto para la formulación PP-VB.....	48
Tabla 4. 13: Cambios en el HDT para la formulación PP-VB .....	51

## ABREVIATURAS

ABS – Acrilonitrilo butadieno estireno

CIs – Intervalo de confianza

cm – Centímetros

Cu – Cobre

E.C. – Esfuerzo de Cedencia

GL – Grafeno lamina larga

GO – Oxido de Grafeno por sus siglas en inglés

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

HDT – Temperatura de deflexión bajo carga por sus siglas en inglés

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico

K – Kelvin

NaNO<sub>3</sub> – Nitrato de sodio

KClO<sub>3</sub> – Clorato de Potasio

Kgf – Kilogramos fuerza

KMnO<sub>4</sub> – Permanganato de potasio

m – metro

M.F. – Módulo de Flexión

NG – Grafeno lamina corta o nanografeno

Ni – Nickel

nm – Nano metro

PP – Polipropileno

PP-CA – Polipropileno con carga caucho de la compañía A

PP-CB – Polipropileno con carga caucho de la compañía B

PP-VB – Polipropileno virgen de la compañía B

RGO/rGO – Oxido de Grafeno Reducido por sus siglas en inglés.

s – Segundos

SiC – Carburo de Silicio

TPa – Tera Pascales

V – Volts

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 NUEVOS MATERIALES

El descubrimiento de nuevos materiales trae consigo una serie de retos que enriquecen el quehacer científico y tecnológico, y dan la pauta al surgimiento de nuevas áreas de investigación que pretenden entender el comportamiento y beneficios de dichos materiales. Su creación, manufactura, y aplicación entre otras, así mismo nos permiten explorar viejos problemas que ahora vislumbran nuevas posibilidades para abordar y resolver dichas problemáticas. El reciente descubrimiento del grafeno, que es atómicamente una muy delgada (0.1 – 0.3 nm) capa de Grafito (Mineral ampliamente usado) representa uno de esos retos [1].

El grafeno es el nombre que se le da a una hoja bidimensional (2D) a nivel atómico de una red de uniones covalentes entre átomos de carbono, y que resulta en una de las uniones más fuertes en la naturaleza, dándole propiedades mecánicas únicas. Una sola capa de estos átomos resulta en uno de los materiales más resistentes conocidos hasta ahora, por ejemplo, presenta un Módulo de Young en el orden de 1 TPa [2-3], como referencia, entre las aleaciones metálicas más fuertes están la de Berilio con un Módulo de Young de 0.25 TPa y los aceros comerciales fluctúan entre los 0.1 TPa [4].

Estas extraordinarias características mecánicas, hacen del grafeno un material extremadamente atractivo para un gran número de aplicaciones, un área de investigación reciente es reforzar matrices poliméricas con nanopartículas de grafeno para mejorar sus propiedades mecánicas.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto del uso de nanocargas de grafeno en las propiedades mecánicas de una matriz de polipropileno. Entre las principales ventajas que se espera obtener con este material nanoestructurado se encuentra un mejoramiento de las propiedades mecánicas, y térmicas.

En el capítulo 2 se plantean las bases teóricas, terminologías empleadas y se discuten las diferentes técnicas de síntesis y preparación de grafeno, las propiedades de este y los diferentes métodos para su integración a los polímeros. En el capítulo 3 se discuten las metodologías empleadas en este proyecto para la síntesis e integración de grafeno a la matriz de polipropileno, se describen las resinas utilizadas, y diferentes formulaciones entre resinas de polipropileno y grafeno estudiadas, así como las diferentes características y pruebas mecánicas de interés en este trabajo. En el capítulo 4 se reportan y analizan los resultados obtenidos, posteriormente se comparan los diferentes materiales y formulaciones elaboradas, para luego validar su significancia estadística. Finalizamos con las conclusiones, aportaciones y recomendaciones de este trabajo de tesis.

## **1.2 ANTECEDENTES**

Uno de los valores fundamentales en el sector automotriz es "Poner al cliente en el centro de toda estrategia" como prioridad escuchar sus necesidades y buscar la seguridad y calidad de los productos.

En la búsqueda del cumplimiento de dichos valores fundamentales, un creciente requerimiento de calidad, así como la optimización de los costos de material empleado en la manufactura de componentes automotrices de plástico genera la necesidad de buscar soluciones innovadoras que permitan encontrar un óptimo balance entre cliente, producto y costos.

Datos de "JD Powers Initial Quality Study" indican que un promedio de 2.8 clientes por cada cien están inconformes con algún elemento de apariencia relacionado a las capacidades anti-ralladura (Materials Scuff) de componentes de paneles de puerta [5], en áreas donde el cliente interactúa regularmente, como son: la parte inferior del panel de la puerta del vehículo automotriz, la mapera, el descansabrazo, entre otros (Fig.1.1).

Un reto constante en el sector automotriz es buscar un mejor balance costo-valor en el diseño y desarrollo de componentes automotrices de plástico, lo que además



requiere optimizar el diseño de tal forma que permita menores espesores, menor consumo de materia prima, estructuras más resistentes y que cuenten además con una apariencia aceptable. Si se considera una reducción de espesor del 25% en la conformación de componentes automotrices de plástico (componente típico con peso medio de 0.5 kg fabricado en polipropileno o ABS), con un volumen anual de 9 millones de vehículos, promedio de vehículos producidos por año por General Motors [E1], se podrían generar ahorros de \$2.5 a \$3 millones de dólares americanos anuales.



Figura 1. 1. Panel de puerta interior de vehículo automotriz. Fuente: Elaboración propia.

Es entonces fundamental que dicha reducción de espesor no represente un deterioro en la calidad o capacidad estructural de dichos componentes, que es el tema de investigación de este trabajo: determinar la existencia de mejoras en las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos reforzados con grafeno.

Además, de acuerdo a [6], el grafeno puede brindar otro beneficio adicional, su capacidad antibacterial ayudaría a mantener una cabina limpia para los ocupantes.

### 1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Esfuerzos actuales en el sector automotriz han llevado a la optimización de los componentes automotrices de plásticos a los límites, por ejemplo, componentes plásticos con espesores reducidos que están al límite de las capacidades de

manufactura de los proveedores actuales, diseños que se encuentran al límite de su capacidad estructural o materiales que tienen comportamientos diferentes bajo diferentes cargas térmicas, por lo que una optimización subsecuente no se vislumbra bajo los procesos, materiales y técnicas de diseño actuales.

Es por lo que resulta de interés el desarrollo de nuevas soluciones que permitan explorar nuevos materiales y técnicas para mejorar sus propiedades mecánicas y lograr optimizaciones más agresivas: espesores aun menores, remplazo de componentes metálicos por componentes plásticos, entre otros.

#### **1.4 JUSTIFICACIÓN**

El desarrollo de técnicas de manufactura innovadoras que permitan obtener nuevos materiales para lograr mejoras significativas en la optimización de diseños (espesores, propiedades mecánicas, térmicas, entre otras) es el principal motivador de esta investigación. Obtener un balance adecuado de costo-valor entre el diseño y las necesidades del cliente beneficiaría tanto al cliente final como al sector automotriz de la siguiente manera:

- Conformación de componentes automotrices de plásticos más resistentes que permitan mayor seguridad y protección al ocupante.
- Componentes automotrices de plásticos con mejores características aislantes térmicas y acústicas que permitan cabinas de vehículos más confortantes.
- Optimizaciones de diseño para lograr reducir la cantidad de material usado en un 25% trayendo potenciales ahorros de \$2.5 a \$3 millones de dólares americanos anualmente.

Las metodologías y técnicas desarrolladas durante este proyecto podrían ayudar al sector automotriz en la conformación y procesamiento de componentes automotrices de plástico que se podrían escalar a cualquier componente de plástico.

## **1.5 OBJETIVOS**

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto del uso de nanocargas de grafeno en las propiedades mecánicas de materiales poliméricos poliolefinicos mediante el uso de Polipropileno (PP), se explorarán cargas de grafeno de entre 0.01% y 1 wt% como máximo.

Objetivos específicos:

- Investigar los fundamentos teóricos de nanoestructuras de grafeno y su aplicación en matrices poliméricas.
- Seleccionar las matrices poliméricas base poliolefina a utilizar para el desarrollo de los materiales poliméricos nanoestructurados con grafeno.
- Desarrollar y evaluar materiales nanoestructurados con grafeno, para determinar la carga óptima (cantidad) de grafeno que confiera a la matriz polimérica las mejoras en propiedades mecánicas.

## **1.6 HIPÓTESIS**

El uso de grafeno como nanocarga en materiales poliméricos base polipropileno favorecerá una mejora del 25 al 30% en las propiedades mecánicas del material base, principalmente en su módulo de Young y esfuerzo a la cedencia.

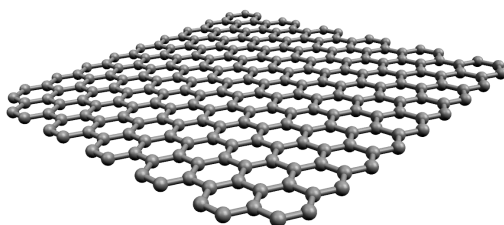
## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

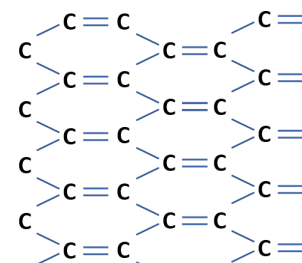
Los nanocompuestos poliméricos son materiales multifase que se componen de nanopartículas (o nano-rellenos) dispersas dentro de la matriz polimérica [7]. El principal objetivo de mezclar dichas nanopartículas con la matriz polimérica es mejorar sus propiedades físicas: mecánicas, térmicas, eléctricas, y de barrera de gases. Típicamente dichas nanopartículas son óxidos metálicos, nanotubos de carbono y nanoarcillas. Recientemente el grafeno ha llamado mucho la atención como nano-relleno debido a sus extraordinarias propiedades físicas [8], una sola capa de grafeno resulta en uno de los materiales más resistentes conocidos, con un Módulo de Young en el orden de 1 TPa [2-3], como referencia de comparación se tiene que entre las aleaciones metálicas más fuertes están la de Berilio con un módulo de Young de 0.25 TPa y los aceros comerciales fluctúan entre los 0.1 TPa [4].

### 2.2 GRAFENO

El grafeno es una hoja bidimensional de átomos de carbón con hibridación  $sp^2$  y una longitud de unión carbono-carbono de 0.142 nm [6], que, desde su descubrimiento en el 2004, ha llamado mucha atención e interés de los investigadores debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, esto gracias a un arreglo cerrado y entrelazado de átomos de carbón en forma de “panel de abeja” [1] (Fig. 2.1).



a) Modelo molecular



b) Fórmula desarrollada

Figura 2. 1. Estructura Atómica del Grafeno. Fuente: Elaboración propia.

Se reconoce como "grafeno" y materiales relacionados bidimensionales (2D) aquellos que incluyan hasta 10 capas de carbón según la ISO/TS 80004-13:2007(en) Nanotecnologías -vocabulario - parte 13 [9].

Investigaciones recientes han demostrado que el grafeno tiene una gran movilidad de electrones a temperatura ambiente ( $250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), una conductividad térmica excepcional ( $5,000 \text{ W/mK}$ ) [6] y propiedades mecánicas superiores con un Módulo de Young de  $1\text{TPa}$  [2-3], dichas propiedades lo hacen muy atractivo en diferentes ramos de la ciencia y aplicaciones en la ingeniería por lo que ha sido sujeto a una numerosa cantidad de publicaciones [10], la Figura 2.2 muestra la cantidad de publicaciones y los temas de publicación por año antes y después de que la Real Academia Sueca otorgara el premio Nobel a Andre Geim y Konstantin Novoselov en el 2010.

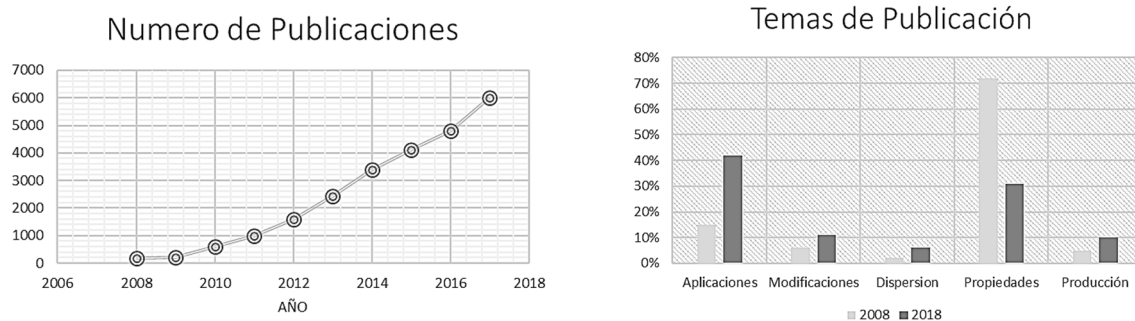


Figura 2. 2. Número de publicaciones de grafeno incluidas en ScienceDirect.  
Fuente: Elaboración propia con datos de [10].

Por primera vez en los últimos 5 años la importancia del grafeno supera la investigación de silicio en el desarrollo de la microelectrónica. Mientras que la investigación basada en silicio está en su etapa madura, para superar la barrera tecnológica, el grafeno es tema de numerosas y amplias investigaciones, ya que vislumbra un futuro prometedor para el desarrollo de la nano-electrónica sin dejar atrás una de la aplicación que ha llamado la atención en años recientes, la de utilizar el grafeno como nano-refuerzo en las matrices poliméricas para mejorar sus propiedades mecánicas [6].

Sin embargo, el grafeno como un nuevo material, aún enfrenta muchos desafíos que van desde la síntesis y caracterización hasta la fabricación de dispositivos, por

ejemplo, las propiedades excepcionales del grafeno solo se han observado en su estado puro y libre de defectos (muestras preparadas por exfoliación de grafito por el método de cinta adhesiva).

## **2.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE GRAFENO**

Existen diferentes tecnologías para la obtención del grafeno, tales como: deposición por vapores químicos y crecimiento epitaxial en Carburo de Silicio (SiC), descarga de arco eléctrico, desdoblamiento de nanotubos de carbón, y reducción química de grafito [8]. Dichos métodos resultan poco rentables e implican un gran esfuerzo, aunque pueden entregar grafeno de muy alta calidad, en su mayoría son procesos de bajo volumen de producción, por lo tanto, son ideales para las áreas de investigación y no así para los sectores productivos.

Uno de los métodos más eficientes para la preparación de grafeno a escalas industriales es la oxidación y reducción de grafito. Aunque no es el objetivo de este trabajo determinar los mecanismos y medios más eficientes de obtención de grafeno a continuación se hace una descripción breve de dos de los métodos más importantes: 1) Deposición de vapores químicos y 2) Oxidación y reducción de grafito, para así establecer el marco teórico y los razonamientos utilizados para la selección del método usado para la obtención del grafeno que se usarán en este trabajo.

### **2.3.1 Obtención de grafeno mediante deposición por vapores químicos**

Entre los métodos antes mencionados para la obtención de grafeno, destaca la deposición por vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés) con crecimiento epitaxial. Durante la deposición por vapores químicos de grafeno, el precursor en fase gaseoso se inyecta a una cámara de reacción, donde éste reacciona con el catalizador a elevadas temperaturas y entonces se forma el grafeno sobre la superficie del catalizador [11] (Fig. 2.3). Esta técnica permite la producción de grafeno de alta calidad (pureza) sobre substratos o superficies metálicas. El crecimiento por CVD parece ser el método más prometedor para la producción a gran escala de mono capas (propia mente de 1 a 10 capas) de grafeno. Informes recientes

demuestran la escalabilidad de este método lo que ofrece nuevas oportunidades para la posterior fabricación de dispositivos [6].

Usualmente el precursor es un hidrocarburo, tal como metano o etileno, aunque también se pueden utilizar vapores de alcohol de bajo peso molecular. Las temperaturas de crecimiento suelen ser de varios cientos de grados centígrados hasta incluso el punto de fusión del catalizador o sustrato. Existen varios sustratos o catalizadores que se pueden utilizar en el proceso de crecimiento de grafeno por CVD, pero los más comunes por su disponibilidad y precio son el Cobre y el Nickel [11].

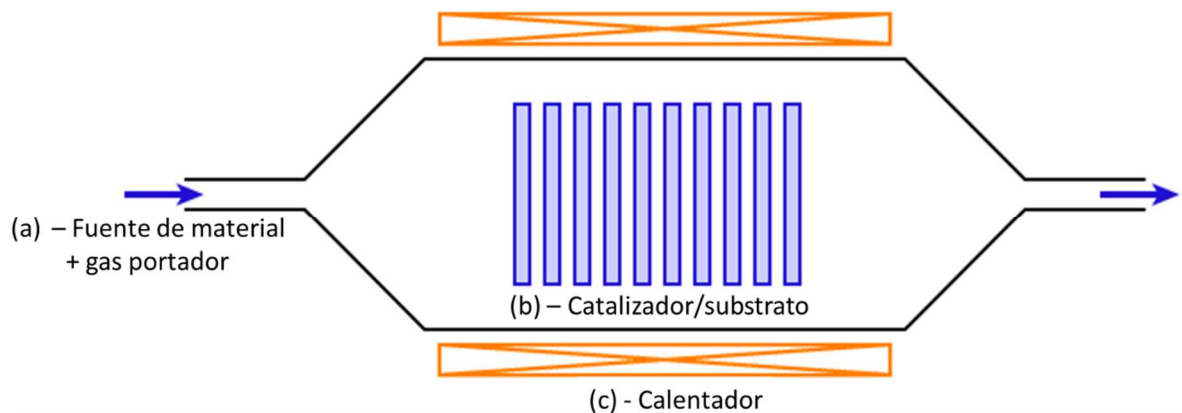


Figura 2. 3. Proceso de deposición por vapores químicos de grafeno. Fuente: Elaboración propia.

Para un sustrato de níquel, el precursor se descompone en la superficie y el carbono se disuelve en el metal (Ni). Cuando el sustrato se enfría la solubilidad del carbono decrementa y entonces el grafeno primero se segrega y después crece en la superficie de níquel, por lo que el control del proceso de enfriamiento es crítico para la formación de mono-capas de grafeno [11].

Con un sustrato de cobre, el carbono no se disuelve en el metal (Cu) debido a que la solubilidad del carbono es insignificante incluso a altas temperaturas. En su lugar, los átomos de carbono forman grafeno directamente en la superficie del sustrato que se encuentra a gran temperatura, por lo que no se requiere un control de proceso de enfriamiento preciso para generar mono-capas de grafeno [11].

### 2.3.2 Obtención de grafeno mediante oxidación y reducción de grafito

El proceso comienza con la obtención de óxido de grafeno a partir de la oxidación de grafito. La oxidación de grafito es un proceso conocido y se reporta su primera síntesis en 1859 por Brodie [8]. Más recientemente el óxido de grafeno se obtiene mediante el método (o alguna variante) de Staudenmaier y Hummers, donde el grafito se oxida con potentes oxidantes tales como clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) en la presencia de ácidos o mezcla de ácidos como ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) [1].

El resultado de este proceso es óxido de grafeno que es un compuesto térmicamente inestable y se comporta como un aislante eléctrico, por lo que para reestablecer sus propiedades térmicas y eléctricas es necesario someterlo un proceso de reducción (Fig.2.4).

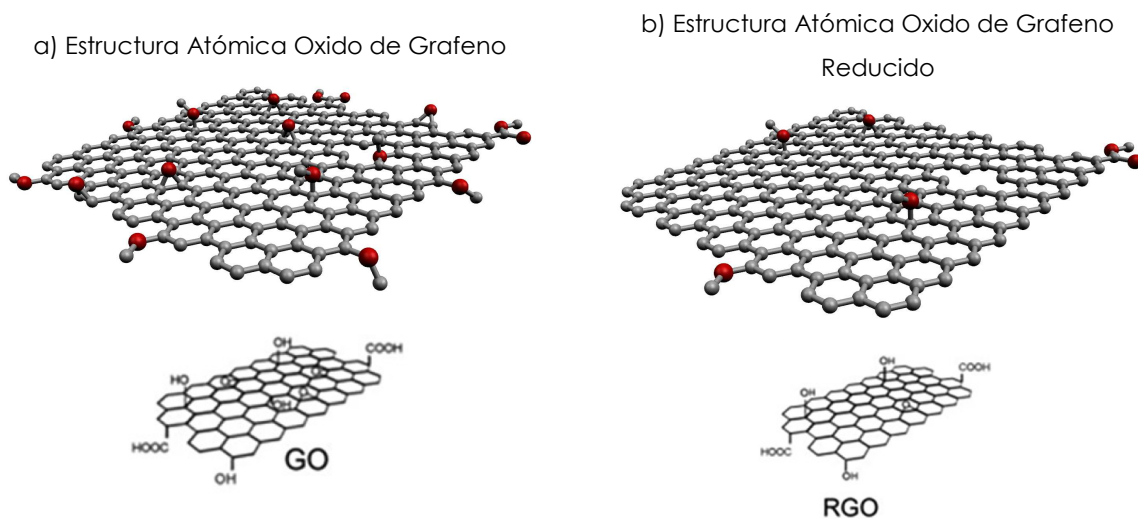


Figura 2. 4. Estructura Atómica del Oxido de Grafeno. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a [1] existen 2 métodos disponibles, entre los más eficientes y comunes, para la reducción de óxido de grafeno: 1) Reducción química y 2) Reducción térmica.



### **2.3.3 Reducción química de óxido de grafeno**

La reducción química se logra al reducir hojas de óxido de grafeno exfoliado mediante el uso de compuestos químicos tales como: hidracina, hidroquinona, dimetilhidrazina, borohidruro de sodio, entre otros. Sin embargo, la naturaleza peligrosa y alto costo de dichos químicos limita mucho la utilización de este método.

### **2.3.4 Reducción térmica de óxido de grafeno**

Este método es el más simple y prometedor, la exfoliación y reducción térmica se logra por el rápido calentamiento de óxido de grafeno seco en un ambiente inerte a 1050°C durante 30s. Sin embargo, las altas temperaturas que se manejan pueden convertirse en una desventaja por lo que se han desarrollado métodos alternativos que permiten la exfoliación y reducción de óxido de grafeno a temperaturas mucho más bajas (menos de 200°C) a través de una cámara de vacío con un tiempo más prolongado, aproximadamente 24 hrs. Este proceso permite obtener grafeno de buena calidad y permite preparar volúmenes a escala industrial.

## **2.4 GRAFENO COMO NANO-RELLENO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS**

Los materiales poliméricos han sido una parte fundamental de la ciencia de los materiales debido a sus excelentes propiedades y características, tal como, ligereza, resistencia a la corrosión, relativa resistencia mecánica y fácil procesamiento, estos han sido habilitadores clave para la innovación de muchos productos y tecnologías en diferentes sectores de la economía, tal como, industria de la salud, generación de energía, industria aeroespacial, automotriz, marítima, construcción, electrónica y empaquetamiento entre las más importantes, por lo que los materiales poliméricos se han consolidado como materiales de mucha importancia que han contribuido al desarrollo y progreso de la sociedad.

Sin embargo, muchos de los materiales poliméricos, son de fractura frágil y de baja tenacidad, y esto limita su aplicación en otros campos de la ingeniería al propiciar soluciones poco eficientes o con sobre-diseño para soportar los casos de carga a los

que serán sometidos, por lo que el mejoramiento de la tenacidad de los materiales poliméricos ha sido un campo de investigación continuo y nutrido. El agregar polímeros flexibles como el caucho y elastómeros es considerado la estrategia más efectiva para incrementar la tenacidad de los materiales poliméricos, el problema que esto conlleva es que al necesitar grandes cantidades de estos polímeros flexibles para un incremento efectivo de la tenacidad inevitablemente reduce la resistencia mecánica de los materiales poliméricos debido al bajo módulo y resistencia de los polímeros flexibles. Por otro lado, también se han estudiado ampliamente el uso de rellenos inorgánicos, como el carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras de carbono sin obtener buenos resultados, típicamente menores que con los polímeros flexibles [12].

El uso de óxido de grafeno reducido (grafeno) como nano-relleno para la creación de nanocompuestos poliméricos ha llamado mucho la atención tanto a investigadores como a la industria, las propiedades extraordinarias del grafeno y el desarrollo de procesos eficientes para su obtención lo hacen un compuesto ideal para la creación de nanocompuestos poliméricos. Diferentes estudios han mostrado que los nanocompuestos poliméricos base grafeno presentan una mejora en sus propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas, y de barrera de gases entre las más importantes [8,13,14,15], esta mejora en las propiedades físicas depende de factores como técnicas de procesado, tipo de grafeno, concentración o carga de grafeno, dispersión del grafeno en la matriz polimérica, entre las más importantes. Algunas combinaciones de estos elementos pueden ser buenas para una cosa, pero un deterioro para otras, por ejemplo, una carga determinada de grafeno en una matriz polimérica puede generar un nanocompuesto polimérico con mejores características mecánicas pero un deterioro en sus propiedades eléctricas, el tamaño de las hojuelas de óxido de grafeno reducido puede influenciar en el porcentaje de mejora en su Módulo de Young. Por lo que resulta importante el entendimiento de relación "estructura-propiedades" para la obtención de un nanocompuesto polimérico con las propiedades deseadas [8].

### **2.4.1 Propiedades mecánicas**

Con un valor de Módulo de Young de 1TPa, el grafeno puro es uno de los materiales más fuertes que ha sido descubierto, esto sugiere que la incorporación de grafeno en las matrices poliméricas puede ayudar a una mejora significativa de sus propiedades mecánicas. Investigaciones recientes indican que hay mejoras del 37 al 75% en el Módulo de Young en nanocompuestos poliméricos poliolefinicos con cargas desde 0.5 hasta 17.4 wt% de grafeno [8]. Mientras que Huanmin Li et al. [13] reportó un incremento del 28.7 y 130% en el esfuerzo a la fractura y deformación a la fractura respectivamente en nanocompuestos poliméricos poliolefinicos con tan solo 0.2 wt% de carga de grafeno. Por otra parte, Siti R. Ahmad et al. [14] reportó un incremento de 57 a 67% en el Módulo de Young en nanocompuestos poliméricos poliolefinicos con una carga de 5 wt% de grafeno, y Patchanee Chammingkwan et al. [15] reportó un incremento de 20% en el Módulo de Young en nanocompuestos poliméricos poliolefinicos con una carga de 1 wt% de grafeno.

### **2.4.2 Propiedades térmicas**

La incorporación de grafeno también puede mejorar significativamente las propiedades térmicas de los nanocompuestos poliméricos. Se sabe que una capa de grafeno puede tener una conductividad térmica de 5000 W/mK. Investigaciones recientes indican que puede haber mejoras de entre 60 y 150% en la conductividad térmica en nanocompuestos poliméricos con cargas de 3 y 8 wt% de grafeno. Junto con la mejora en conductividad térmica se han observado también una mejora en la estabilidad térmica de los nanocompuestos poliméricos base grafeno, donde se reportan mejoras del 5 al 15% en las temperaturas de degradación del compuesto [8].

### **2.4.3 Propiedades eléctricas**

El grafeno posee una alta conductividad eléctrica por lo que la incorporación de pequeñas cantidades de éste puede dar mejoras significativas a la matriz polimérica reforzada. La mejora en conductividad eléctrica hace muy atractivo el uso de este nanocompuesto polimérico en aplicaciones electrónicas como sensores y

revestimientos conductores entre otros. Los principales factores que favorecen esta propiedad son la buena dispersión del grafeno y la cantidad de carga [8].

#### **2.4.4 Propiedades de barrera de gases**

Esta propiedad es muy importante en muchas aplicaciones en la industria alimenticia y farmacéutica principalmente debido a que el empaquetamiento de alimentos y algunos medicamentos requieren baja permeabilidad de vapores de gas en diferentes ambientes. Estudios recientes muestran mejoras de entre 20 y 68% en la permeabilidad de los nanocompuestos poliméricos reforzados con grafeno con cargas del 3 y 6.5 wt% [8].

### **2.5 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS**

Los procesos para la preparación de nanocompuestos poliméricos con grafeno son tres principalmente: polimerización in situ, mezcla por soluciones y mezcla por fusión. A continuación, se hace una breve descripción de cada uno de estos métodos.

#### **2.5.1 Polimerización in situ**

La polimerización in situ consiste en la incorporación del grafeno durante la polimerización del monómero, esta técnica es muy conveniente y permite una distribución uniforme del grafeno en la matriz polimérica, lo que permite tener un nanocompuesto polimérico de mucho mejor calidad [8] (Fig. 2.5).

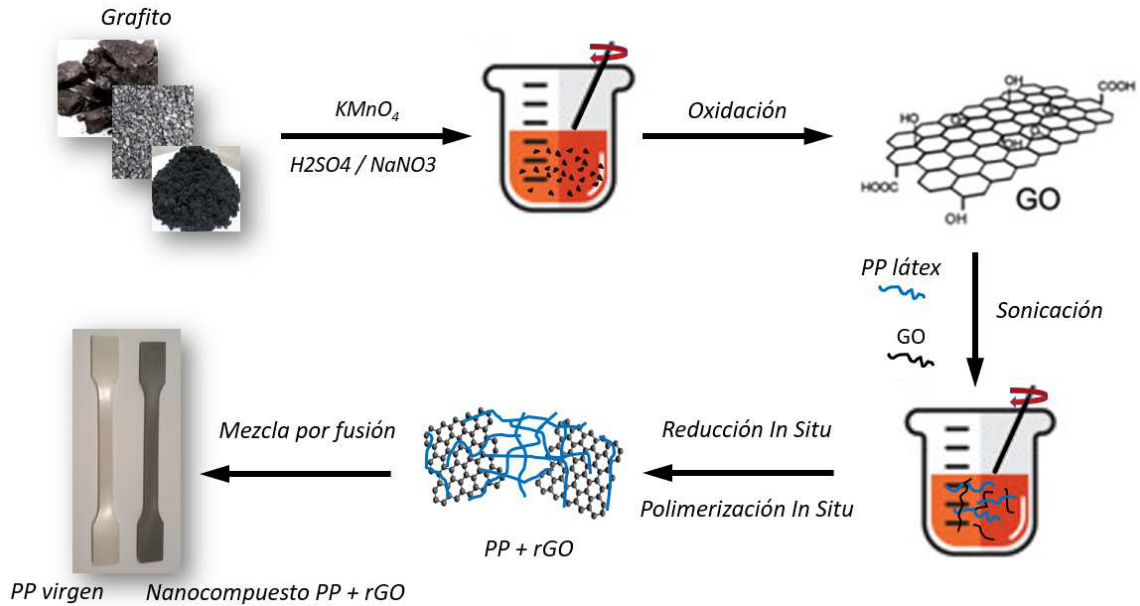


Figura 2. 5. Polimerización In Situ. Fuente: Elaboración propia.

### 2.5.2 Mezcla de soluciones

Esta técnica consiste en la mezcla rigurosa del grafeno y la matriz polimérica dentro de un solvente adecuado. Con esta técnica también se logra una buena distribución del grafeno dentro de la matriz polimérica. Una desventaja de esta técnica es el uso de altas cantidades de solvente y su evaporación [8].

Esta técnica involucra tres pasos: Dispersión del grafeno en el solvente (Xileno, por ejemplo), mezclar con la solución polimérica (temperatura ambiente o altas temperaturas), y finalmente recuperar el nanocompuesto polimérico mediante precipitación (Fig. 2.6). La rigurosa mezcla del grafeno y la matriz polimérica mejora significativamente la dispersión dentro de la matriz polimérica.

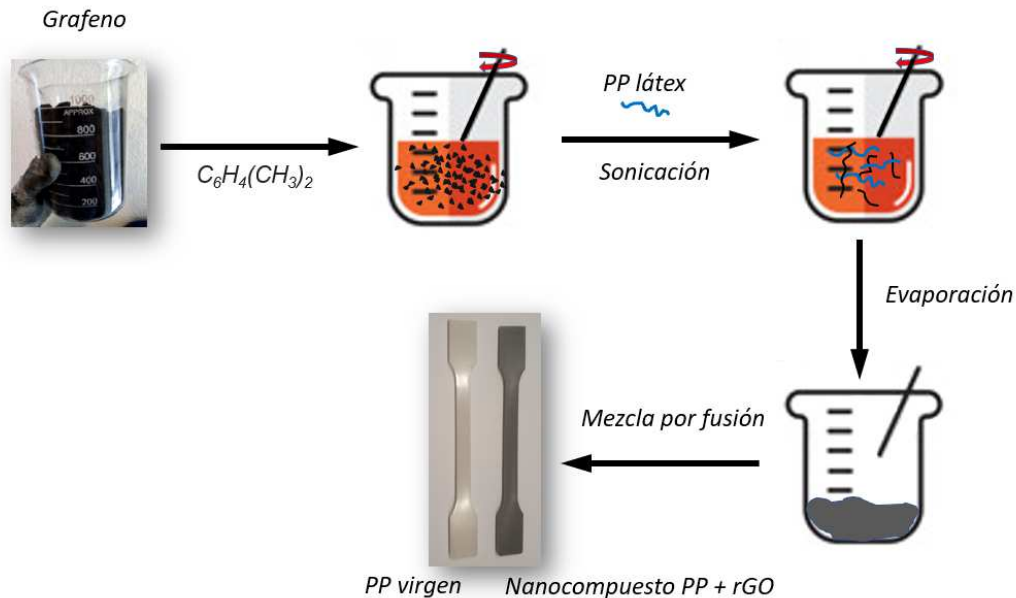


Figura 2. 6. Mezcla por soluciones. Fuente: Elaboración propia.

### 2.5.3 Mezcla por fusión

Esta técnica es la preferida para aplicaciones industriales principalmente por su bajo costo y simplicidad, lo que facilita su producción a escalas industriales. La mezcla por fusión implica la fusión del polímero para formar un líquido viscoso y mediante el mezclado y uso de altas fuerzas cortantes, se logra la dispersión del grafeno [8].

Una de las desventajas de esta técnica es la dispersión del grafeno dentro de la matriz polimérica, la mezcla por fusión debe hacerse con sumo cuidado y parámetros entendidos y bien controlados, de lo contrario puede resultar en aglomeración del grafeno dentro de matriz polimérica lo que rompe las cadenas poliméricas y genera un producto con defectos que deterioran sus características mecánicas [12].

La técnica involucra dos pasos: impregnación superficial por sonicación de grafeno con polímero peletizado, para finalmente hacer una mezcla por fusión (Fig. 2.7).

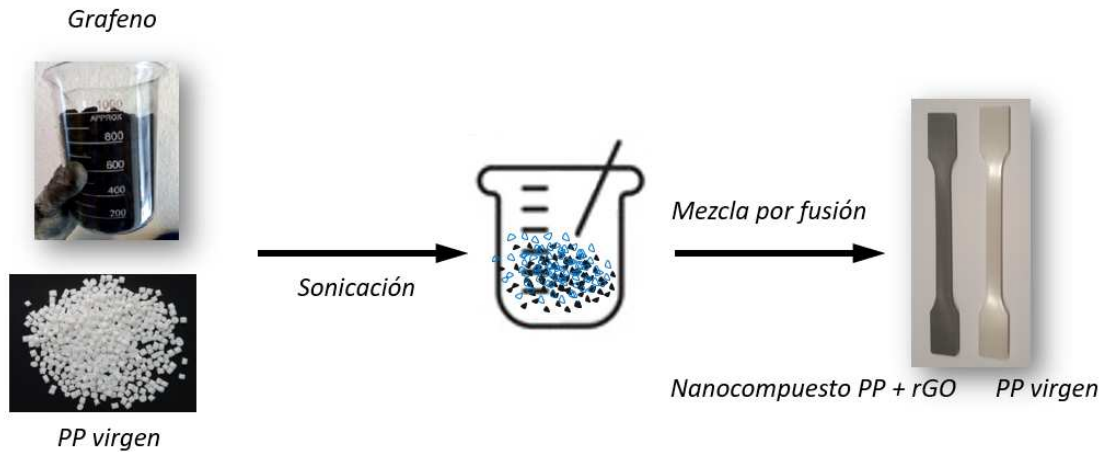


Figura 2. 7. Mezcla por fusión. Fuente: Elaboración propia.

### 2.5.4 Retos para la preparación

Uno de los retos más importantes es la integración del grafeno, como nano refuerzo en las matrices poliméricas, al sistema productivo actual sin que esto signifique una inversión o incremento de costos en los mismos de tal forma que deje de ser atractivo como una solución para la mejora de las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas.

Como se ha discutido anteriormente uno de los procesos más eficientes y simples para reforzar una matriz polimérica con nanopartículas de grafeno es el de mezcla por fusión, entendemos que además esta técnica sería la más factible de implementar en los sistemas productivos actuales debido a que solo requieren modificaciones mínimas a los procesos actuales de producción pero esto conlleva un costo, que es el de la apropiada dispersión del grafeno en la matriz polimérica, que está relacionada a las mejoras de las propiedades mecánicas [12].

Para mejorar la dispersión del grafeno en este proyecto se estudiarán tres técnicas de directa aplicación durante la mezcla por fusión: 1) Mezcla por fusión simple, 2) Mezcla por fusión doble pasada y 3) Mezcla por fusión con extrusora de doble usillo. En el siguiente capítulo se discutirán con más detalle dichas técnicas.

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO

### 3.1 GRAFENO E IMPREGNACIÓN DE GRAFENO

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este proyecto es mejorar las propiedades mecánicas de un compuesto polimérico base poliolefina (Polipropileno - PP) mediante su reforzamiento con nanopartículas de grafeno (óxido de grafeno reducido).

Para desarrollar este proyecto se utilizará óxido de grafeno reducido (grafeno) producido mediante el método de Staudenmaier y Hummers, posteriormente se somete a un proceso de exfoliación y reducción térmica.

Para la preparación del nanocompuesto polimérico se utiliza una resina base de polipropileno y la impregnación de grafeno se lleva a cabo por impregnación superficial para finalmente hacer una mezcla por fusión. Se determina esta técnica como la más apropiada por su simplicidad y las mínimas afectaciones que esta tiene a los procesos productivos actuales.

### 3.2 METODOLOGÍAS DEL PROYECTO

La Figura 3.1 describe la metodología implementada para alcanzar los objetivos planteados en este proyecto.

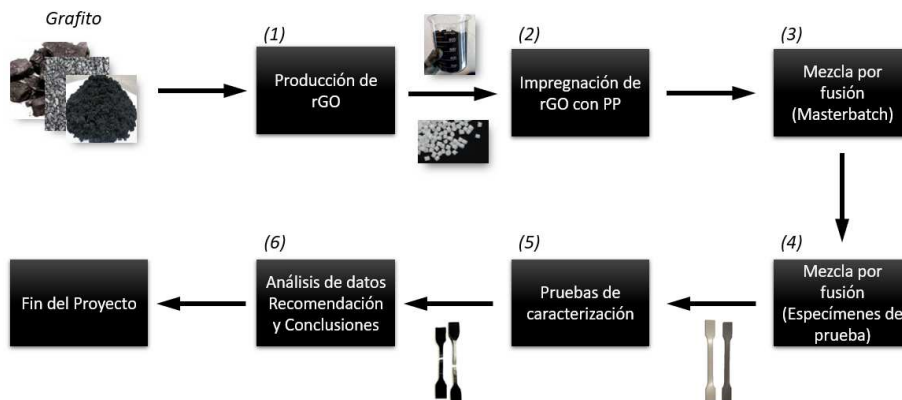


Figura 3. 1. Metodología implementada. Fuente: Elaboración propia.



### 3.2.1 Producción de grafeno

Se produce grafeno mediante la oxidación de grafito para obtener óxido de grafeno por el método de Staudenmaier y Hummers, posteriormente se somete a un proceso de exfoliación y reducción a 200°C en cámara térmica al vacío durante 24hrs (Fig. 3.2).

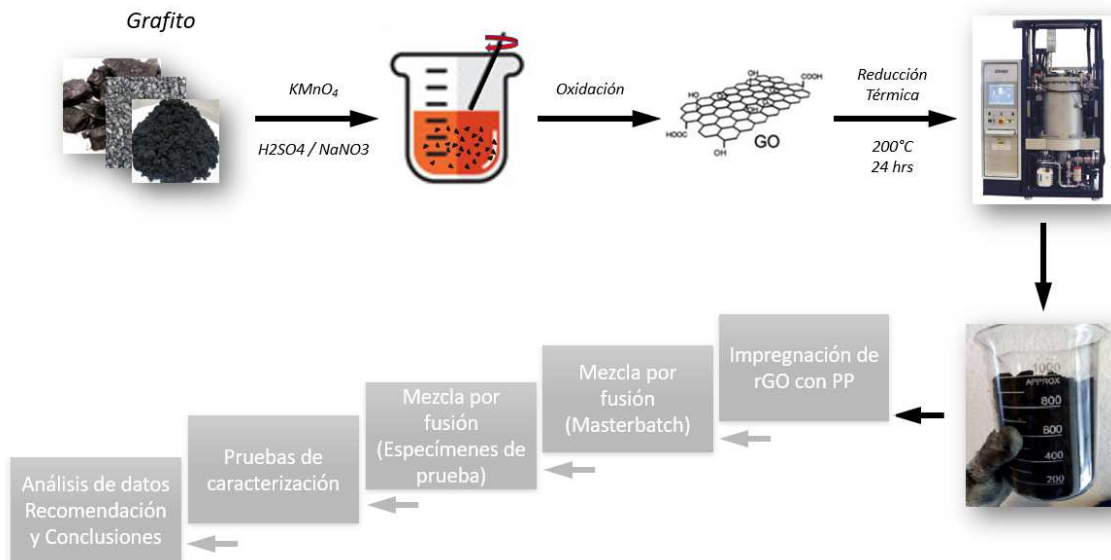
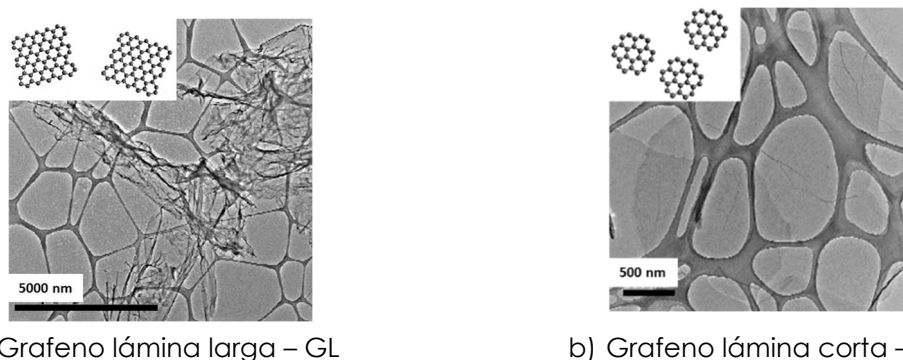


Figura 3. 2. Producción de grafeno. Fuente: Elaboración propia.

Con el método anterior es posible generar dos diferentes morfologías de grafeno (grafeno lámina larga y grafeno lámina corta) como se muestra en la Figura 3.3.



a) Grafeno lámina larga – GL

b) Grafeno lámina corta – NG

Figura 3. 3. Morfología de grafeno producido. Imagen de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM). Fuente: Reproducción con permiso de [29].

Se determina grafeno de lámina corta NG o larga GL en función del tamaño de la hojuela (Fig. 3.4).

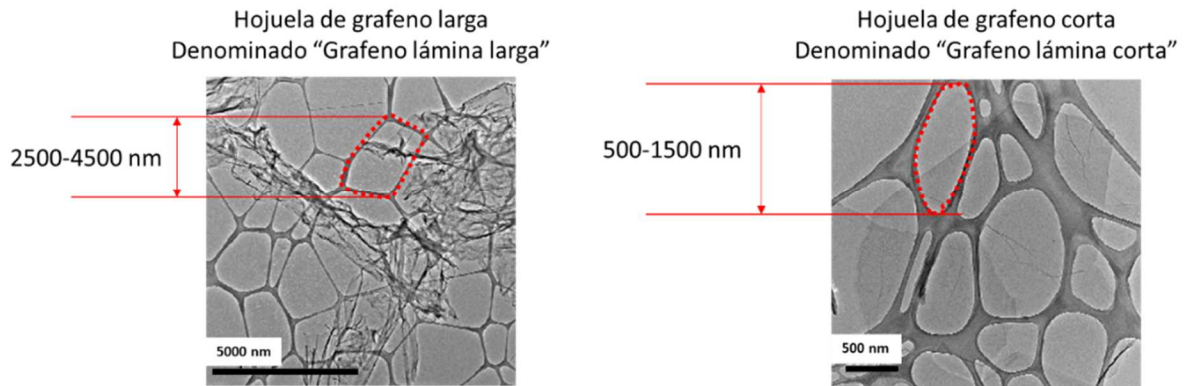


Figura 3. 4. Tamaño de hojuela de grafeno producido. Fuente: Reproducción con permiso de [29].

### 3.2.2 Impregnación superficial de resina de polipropileno con grafeno

Como primera etapa para la creación del nanocompuesto polimérico, se lleva a cabo una impregnación superficial vía mezclado mecánico, hasta lograr una dispersión homogénea. Dicho mezclado mecánico se lleva a cabo en una mezcladora de aspas rotativas de alta velocidad, se vierten en primera instancia los pellets de la resina virgen en cantidades de 500 g, inmediatamente después 5 g de nanopartículas de grafeno, y se deja mezclar por 10 minutos, así sucesivamente cada 500 g hasta lograr 5 kg de material impregnado (Fig. 3.5).

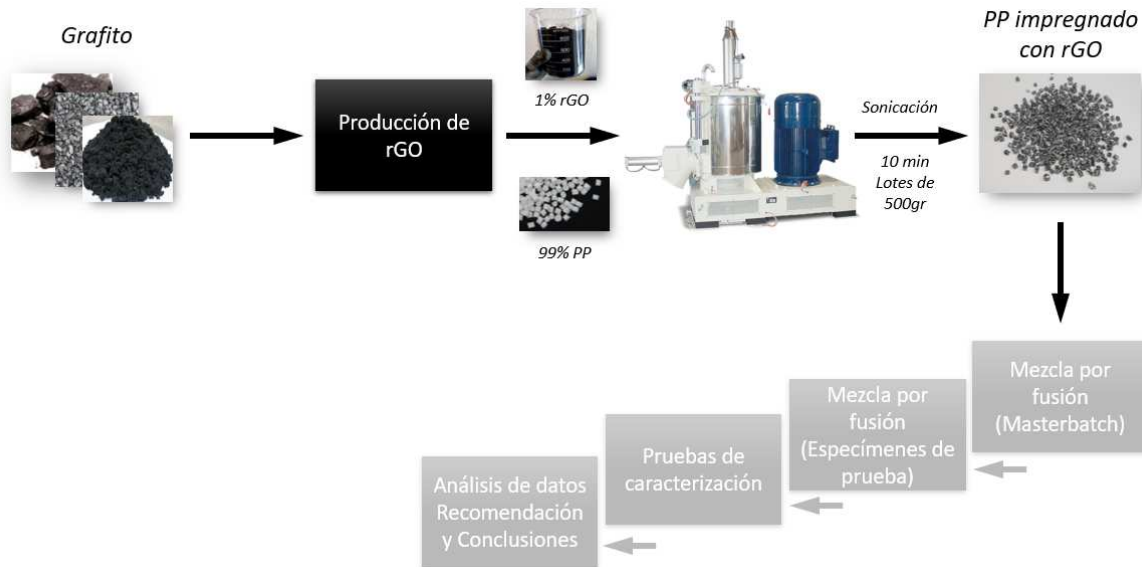


Figura 3. 5. Proceso de impregnación superficial de PP con grafeno. Fuente: Elaboración propia.

Se utilizan tres tipos de polipropileno (resinas) comercial de dos diferentes proveedores: proveedor A y proveedor B, polipropileno virgen y una mezcla de polipropileno con EPDM (caucho sintético de monómero de etileno propileno dieno, por sus siglas en inglés) al 13 wt%, se clasifican para su mejor referencia en este trabajo como se lista a continuación:

1. Polipropileno con EPDM compañía A: PP-CA
2. Polipropileno con EPDM compañía B: PP-CB
3. Polipropileno virgen compañía B: PP-VB

La selección de estas resinas se hizo con base en sus usos y aplicaciones actuales en componentes de cabina interior de vehículos automotrices tales como: paneles de puerta, panel de instrumentos, consolas de piso, entre los más importantes.

La tabla 3.1 muestra las características más importantes de las resinas seleccionadas.

Tabla 3. 1: Características mecánicas de las diferentes resinas de polipropileno

	Unidades	PP-VB	PP-CA	PP-CB
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.89	1.00	0.90
Índice de fluidez	g/10min	34.89	32.02	34.43
Módulo de flexión	MPa	1399.4	1719.6	1021.4
Esfuerzo de cedencia	MPa	24.74	18.95	20.97
Resistencia al impacto	KJ/m <sup>2</sup>	7.41	30.06	12.89
Temperatura de flexión bajo carga	°C	97.85	82.20	83.10

Fuente: Datos de fichas técnicas proporcionadas por los proveedores de las resinas (Proveedor A y Proveedor B)

El proceso de impregnación se generó con 1 wt% de carga de nanopartículas de grafeno para cada una de las resinas seleccionadas.

### 3.2.3 Mezcla por fusión - Masterbatch

Para llevar a cabo la integración final del grafeno en la matriz polimérica se utiliza mezclado por fusión dentro de una extrusora (Fig. 3.6).

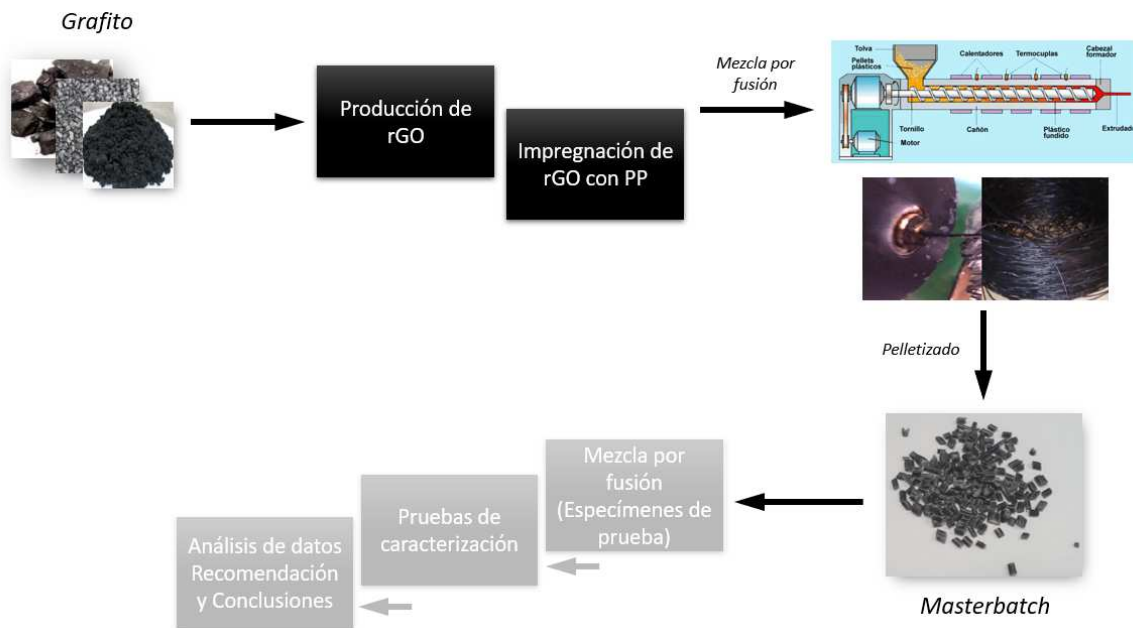


Figura 3. 6. Proceso mezclado por fusión para generar el masterbatch. Fuente: Elaboración propia.

El proceso de mezclado por fusión se lleva a cabo para cada una de las resinas seleccionadas. La tabla 3.2 muestra los parámetros de extrusión. Este proceso culmina con la peletización del nanocompuesto polimérico. Este producto es lo que se denomina “Masterbatch”.

Tabla 3. 2: Parámetros de manufactura extrusora



Parámetro	Cantidad
Temperatura de fusión	221 °C
Temperatura de barril - Trasera	210 °C
Temperatura de barril - Media	216 °C
Temperatura de barril - Frontal	221 °C
Temperatura de barril - Boquilla	221 °C
RPMs de extrusor	40 RPMs

Fuente: Elaboración propia.

### 3.2.4 Mezcla por fusión – Especímenes de prueba

Los especímenes de prueba se crean para cada combinación de material virgen y morfología o tipo de grafeno, lamina larga GL y lamina corta NG a tres diferentes porcentajes de carga de grafeno, 1 wt%, 0.1 wt% y 0.01 wt%. La tabla 3.3 muestra el total de combinaciones producidas y evaluadas.

Tabla 3. 3: Total de muestras producidas

						
	GL – 1%	GL – 0.1%	GL – 0.01%	NG – 1%	NG – 0.1%	NG – 0.01%
PP-CA	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PP-CB	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PP-VC	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Fuente: Elaboración propia.

Los especímenes de prueba se construyen mediante proceso de inyección de plástico según ISO 3167 [16], ISO 527-1 [17] e ISO 527-2 [18]. Los parámetros de inyección de plásticos se reportan en el anexo A, Figura A.1.

### 3.2.5 Pruebas de caracterización

Para poder determinar las mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales se han seleccionado las pruebas de caracterización que se muestran en tabla 3.4.

Tabla 3. 4: Pruebas ISO de caracterización de materiales

Prueba	Estándar	Unidades
Densidad	ISO 1183 [19], Método A, $\geq 10 \times \geq 10 \times 4$ mm	g/cm <sup>3</sup>
Índice de Fluidéz (MFR)	ISO 1133 [20]	g/10 min
Módulo de flexión	ISO 178 [21], 2 mm/minuto velocidad de prueba	MPa
Esfuerzo de cedencia a la tensión	ISO 527-1 [17] ISO 527-2 [18] espécimen 1A, 50 mm/minuto velocidad de prueba	MPa
Resistencia al impacto a 22°C	ISO 179 [22] 1eA, espécimen maquinado V-notch, r=0.25 mm, 80 X 10 X 4 mm	kJ/m <sup>2</sup>
HDT - 0.45 MPa	ISO 75-1/2 [23], Método B, espécimen 80 X 10 X 4 mm, posición plana, sin recocer	°C

Fuente: Elaboración propia.

### 3.2.6 Ejecución de pruebas de comparación

Una vez determinadas las pruebas se recolectan todos los datos y se les da un tratamiento estadístico de Análisis de Varianza (ANOVA por sus siglas en inglés) para poder hacer una comparación de medias y poder rechazar o aceptar la hipótesis nula.

Planteamiento estadístico:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij} \quad (1)$$

$\mu$  = Media total

$\tau_i$  = Tratamiento i. Tipo de resina, carga de grafeno y parámetro por medir (PMx) y comparar: Modulo de elasticidad, Esfuerzo a la cedencia, Resistencia de impacto, Índice de fluidéz.

$\epsilon_{ij}$  = Error

## Prueba de hipótesis

$$H_0 : \mu_{PMx1} = \mu_{PMx2} = \mu_{PMx3} = \mu_{PMx4} = \mu_{PMxi}$$

$$H_1 : \mu_i \neq \mu_j \text{ para algún } i,j$$

Hipótesis nula – Ninguna media es diferente

Hipótesis alternativa – alguna de las medias es diferente

## Criterios de aceptación

$$\alpha = 0.05$$

$$1-\alpha = 0.95$$



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 GENERALIDADES

Los especímenes de prueba (muestras) se moldearon de acuerdo con los parámetros reportados en la Figura A.1 del anexo A. Las muestras se acondicionaron por un mínimo de 48 horas a las condiciones de laboratorio estándar de  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa antes de someterse a las pruebas.

Todas las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos de laboratorio indicados en la tabla 4.1.

Tabla 4. 1: Condiciones de prueba y cantidad de muestra.

Prueba	Estándar	Condiciones de prueba	Cantidad de muestras
Densidad	ISO 1183, Método A [19]	Ninguna en específico	5
Índice de Fluidez (MFR)	ISO 1133 [20]	Temperatura $230^{\circ}\text{C}$ Carga 2.16 Kgf Incrementos de Corte 10s	5
Módulo de flexión	ISO 178 [21]	Velocidad 2mm/min Lapso de 64 mm	5
Esfuerzo de cedencia a la tensión	ISO 527-1 [17] ISO 527-2 [18] espécimen 1A	Velocidad 50mm/min Longitud de gage 50mm	5
Resistencia al impacto a $22^{\circ}\text{C}$	ISO 179-1 [22] 1eA	Temperatura $23^{\circ}\text{C}$	5
HDT - 0.45 MPa	ISO 75-1/2 [23], Método B	Posición Plana	2

Fuente: Elaboración propia.

## 4.2 GRAFENO

A continuación, se reportan los resultados de la caracterización del grafeno producido: morfología (Fig. 4.1 y 4.2), composición química (Fig. 4.3) y estructura cristalina (Fig. 4.4).

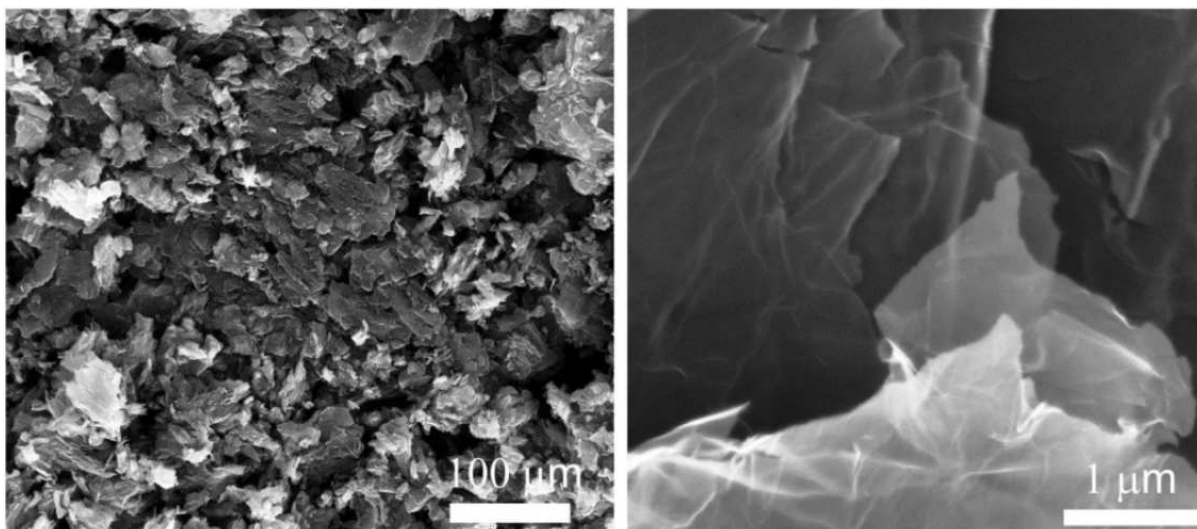


Figura 4. 1. Morfología de muestra por microscopía electrónica de barrido (SEM). Fuente: Reproducción con permiso de [29].

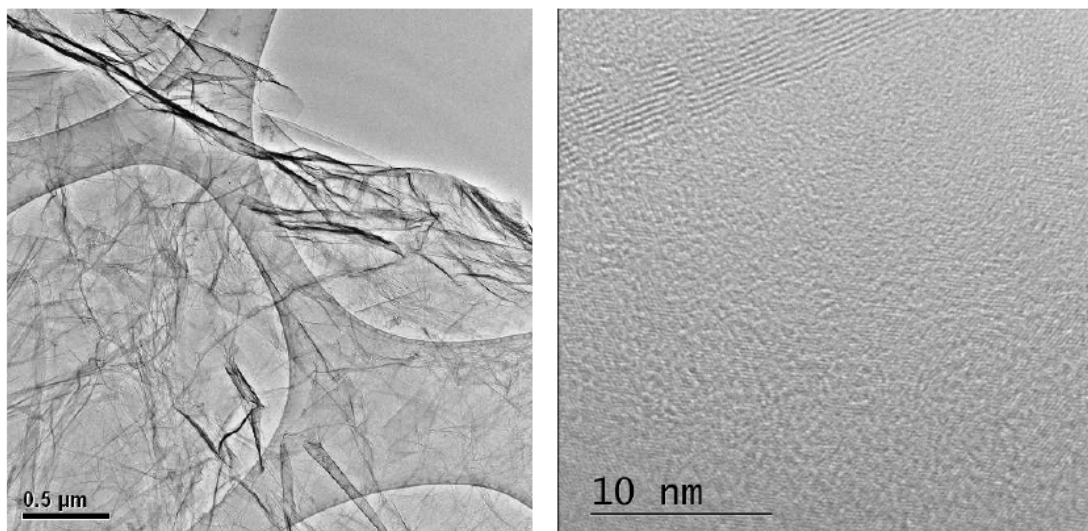


Figura 4. 2. Morfología de muestra por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Fuente: Reproducción con permiso de [29].

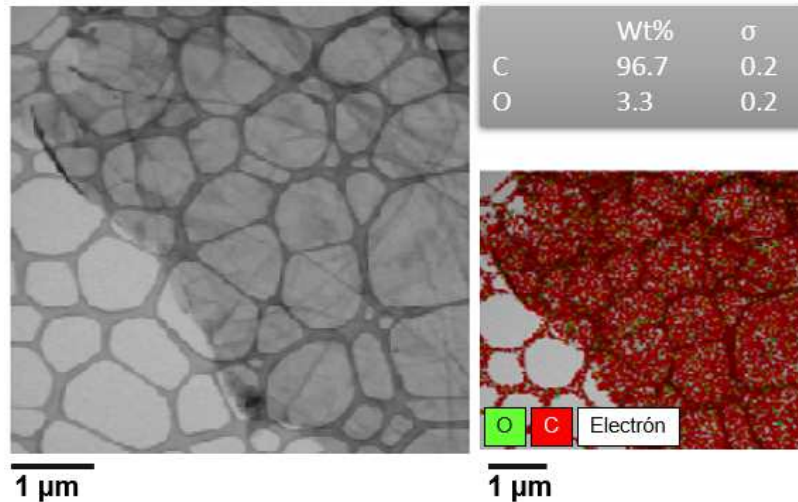


Figura 4. 3. Análisis elemental (composición química) por energía de dispersión de rayos X (EDX). Fuente: Reproducción con permiso de [29].

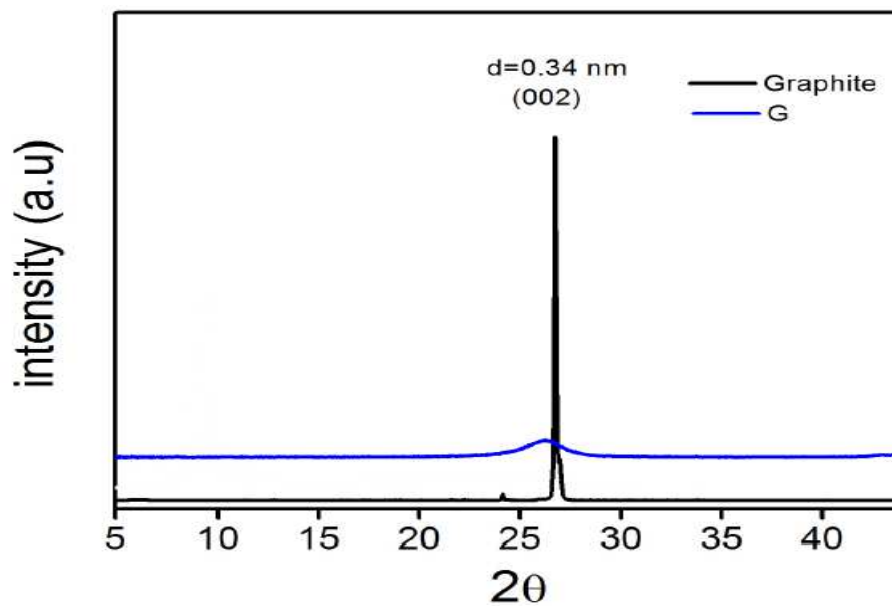


Figura 4. 4. Estructura cristalina por difracción de rayos x (XRD). Fuente: Reproducción con permiso de [29].

Podemos observar en la Figura 4.1 hojas de grafeno exfoliadas (hojuelas), las hojuelas de grafeno semejan una superficie lisa y suave, las cuales dan un aspecto traslucido cuya morfología luce sin defectos (Fig. 4.2). Esto se puede confirmar además con el análisis de su composición química que se muestra en la Figura 4.3 donde se reporta una pureza superior al 96%.

El grafito y el grafeno fueron analizados mediante difracción de rayos X (XRD) y los patrones de difracción obtenidos se reportan en la Figura 4.4. Se observa difractograma típico de grafito y grafeno consistentes con estudios anteriores [24,25]. El grafito muestra un pico muy intenso que corresponde a la reflexión (002) alrededor de los 26.5° con la distancia entre capas de 0.34 nm de acuerdo a la ley de Bragg,  $2d\sin\theta = n\lambda$  donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $n$  es el orden de difracción y  $n = 1$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\lambda = 0.15406$  nm. La presencia de un pico de difracción intensa confirma la estructura ordenada y altamente empaquetada de plaquetas de grafeno. En el grafeno, sin embargo, desaparece el pico intenso y se atribuye al proceso de exfoliación, lo que indica una exfoliación total de las plaquetas de grafeno durante el proceso de expansión térmica [26]. El grafeno muestra un pico ensanchado alrededor de los 26° con la distancia entre capas de 0.35 nm, el incremento en la distancia entre capas sugiere la presencia de grupos funcionales remanentes de oxígeno debido al proceso de reducción.

### 4.3 DENSIDAD

En la Figura 4.5 se reporta la densidad promedio de las diferentes formulaciones.

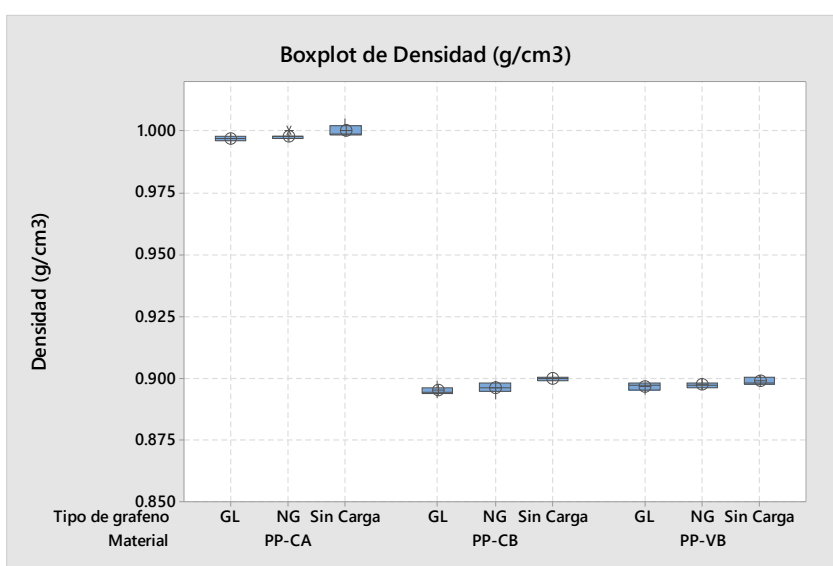


Figura 4. 5. Densidad promedio de las diferentes formulaciones. Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 4.2 se reporta el porcentaje de cambio en las medias de la densidad de las diferentes formulaciones:

Tabla 4. 2: Porcentaje de cambio en las medias de la densidad

Material	Densidad Base (g/cm <sup>3</sup> )	GL (g/cm <sup>3</sup> )	% Cambio GL	NG (g/cm <sup>3</sup> )	% Cambio NG
PP-CA	1.000	0.997	-0.3%	0.998	-0.2%
PP-CB	0.900	0.895	-0.5%	0.896	-0.4%
PP-VB	0.898	0.896	-0.3%	0.897	-0.2%

Fuente: Elaboración propia.

Con los resultados de densidad se llevó a cabo un análisis de varianza con comparación de medias mediante el método Tukey con un intervalo de confianza de 95% para determinar la significancia estadística de las diferencias entre las medias de las diferentes formulaciones (Figuras 4.6, 4.7 y 4.8).

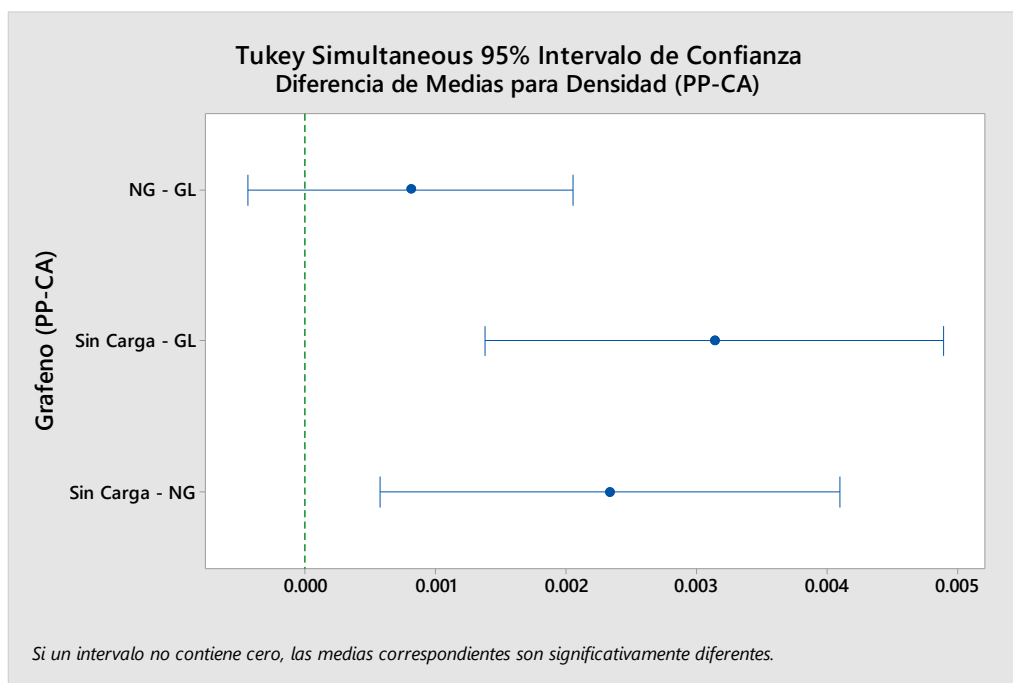


Figura 4. 6. Diferencia de medias para densidad de la formulación PP-CA. Fuente: Elaboración propia.

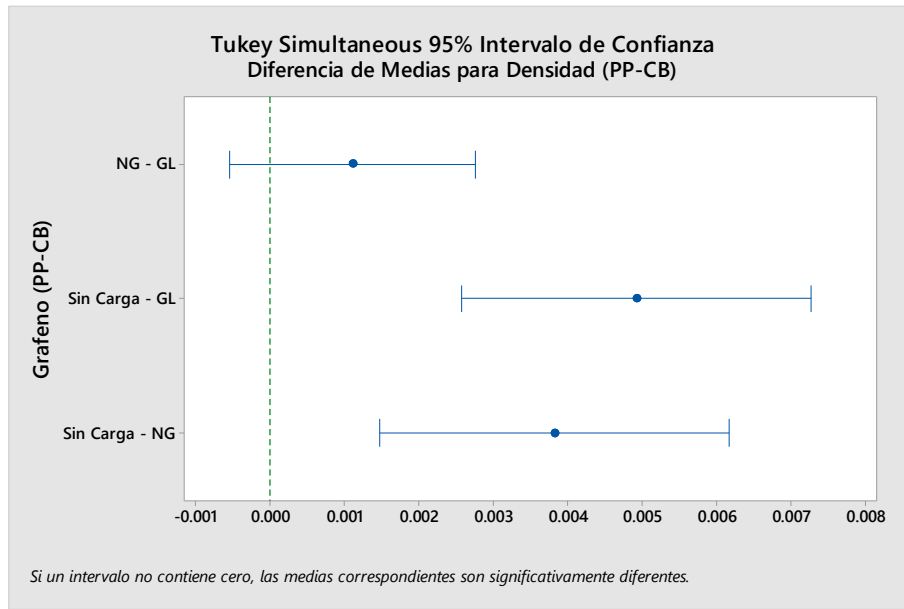


Figura 4. 7. Diferencia de medias para densidad de la formulación PP-CB. Fuente: Elaboración propia.

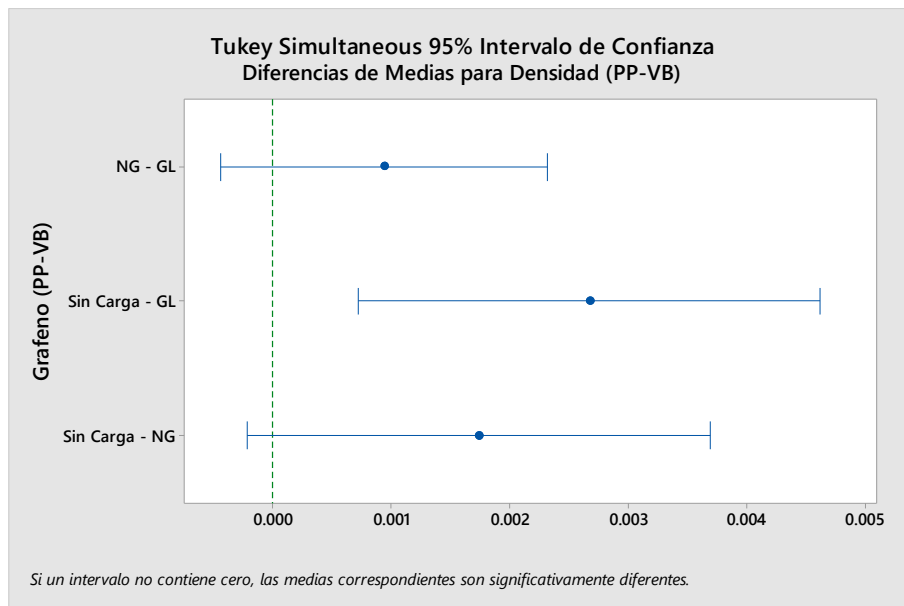


Figura 4. 8. Diferencia de medias para densidad de la formulación PP-VB. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 no existe una diferencia estadística significativa en el cambio de la densidad promedio entre las diferentes cargas de grafeno (NG/GL) para ninguna de las formulaciones. No obstante, al comparar las densidades de las formulaciones base con respecto a las formulaciones

con carga de grafeno GL se observa que existe una diferencia estadística significativa al dar una densidad menor entre 0.3% a 0.5% con respecto a las formulaciones base, esto para todas las formulaciones, PP-CA, PP-CB y PP-VB (Tabla 4.2).

Al comparar las densidades de las formulaciones base con las formulaciones con carga de grafeno NL encontramos que existe una diferencia estadística significativa para las formulaciones PP-CA y PP-CB al ser estas densidades menores entre 0.2% y 0.4% con respecto a las formulaciones base, no así para la formulación PP-VB, donde encontramos que no existe diferencia estadística significativa en la densidad de esta con respecto a la formulación PP-VB base (sin carga de grafeno).

#### 4.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ

En la Figura 4.9 se reporta el índice de fluidez promedio de las diferentes formulaciones:

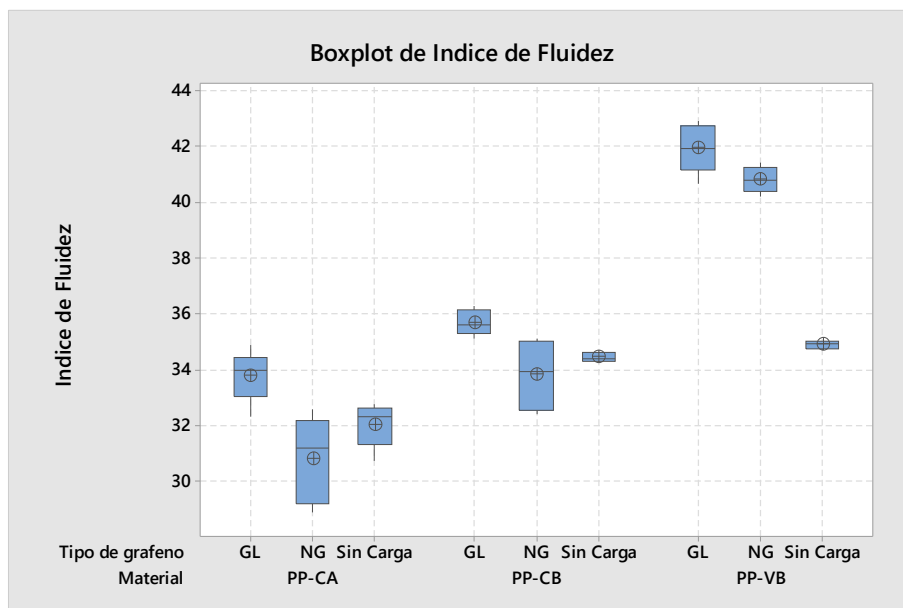


Figura 4. 9. Índice de Fluidez promedio de las diferentes formulaciones. Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 4.3 se reporta el porcentaje de cambio en las medias del índice de fluidez de las diferentes formulaciones:

Tabla 4. 3: Porcentaje de cambio en las medias del índice de fluidez

Material	MFI Base (g/10min)	MFI GL (g/10min)	% Cambio GL	MFI NG (g/10min)	% Cambio NG
PP-CA	32.02	33.77	5%	30.77	-4%
PP-CB	34.43	35.68	4%	33.80	-2%
PP-VB	34.89	41.92	20%	40.80	17%

Fuente: Elaboración propia.

En las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se reporta el análisis de varianza con comparación de medias por el método Tukey.

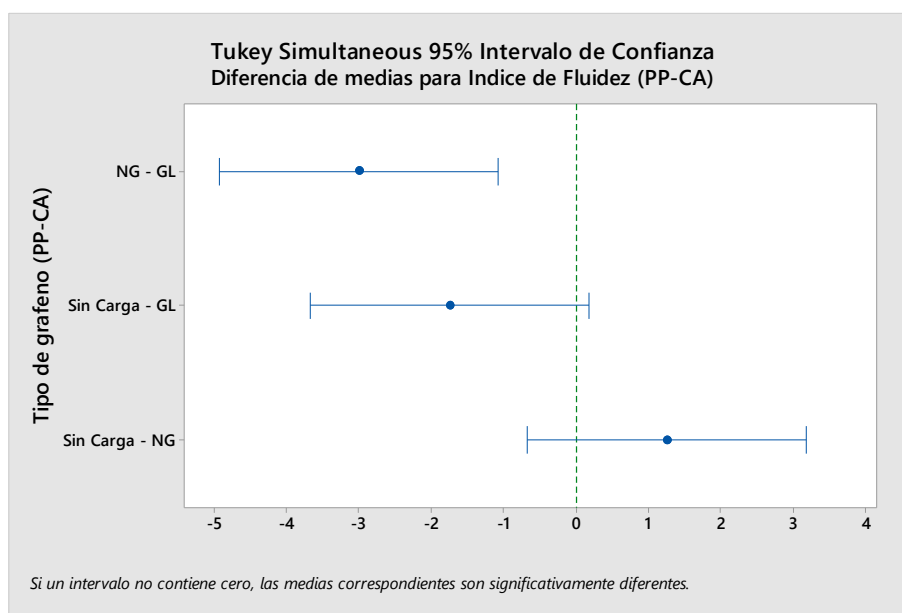


Figura 4. 10. Diferencia de medias para índice de fluidez de la formulación PP-CA.  
Fuente: Elaboración propia.



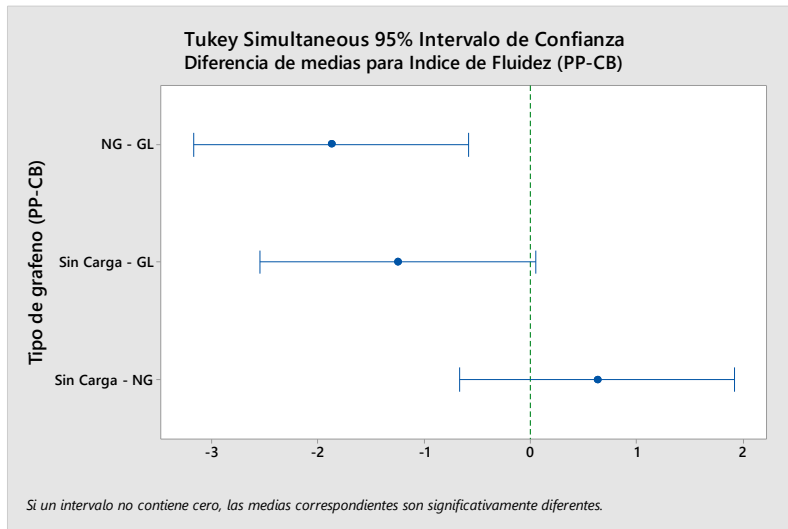


Figura 4. 11. Diferencia de medias para índice de fluidez de la formulación PP-CB.  
Fuente: Elaboración propia.

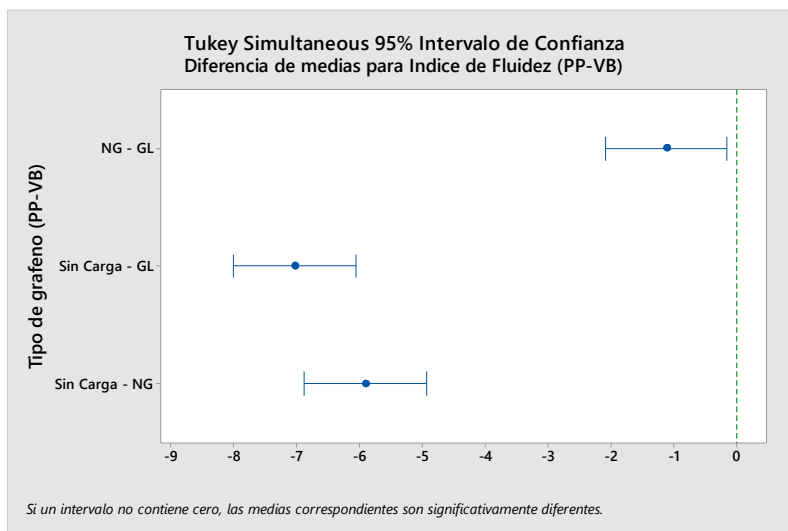


Figura 4. 12. Diferencia de medias para índice de fluidez de la formulación PP-VB.  
Fuente: Elaboración propia.

Las formulaciones PP-CA y PP-CB con grafeno NG y GL muestran una diferencia estadística significativa en las medias del índice de fluidez (Fig. 4.6 y 4.7). Sin embargo, no hay una diferencia estadística significativa entre las formulaciones base y las formulaciones con grafeno GL y NG (Fig. 4.6 y 4.7).

La formulación PP-VB con grafeno NG y GL muestran una diferencia estadística significativa en las medias del índice de fluidez con respecto a la formulación PP-VB

base (sin carga de grafeno) (Fig. 4.8), al resultar en un índice de fluidez mayor entre un 17% y un 20% respectivamente (Tabla. 4.3).

El incremento en el índice de fluidez, elemento que puede pasar desapercibido, es muy importante en los procesos de manufactura de componentes plásticos por moldeo por inyección. Un alto Índice de Fluidez permite la manufactura de componentes plásticos de geometrías complejas o procesos de manufactura más eficientes [27], por ejemplo, menores presiones en las prensas de inyección o tiempos ciclo de inyección de plástico más cortos.

#### 4.5 MODULO DE FLEXIÓN

La Figura 4.13 muestra el módulo de flexión promedio de las diferentes formulaciones, observándose una tendencia de reducción al módulo de flexión para las formulaciones PP-CA y PP-CB, no así para la formulación PP-VB donde se observa un ligero incremento al módulo de flexión especialmente para el tipo de grafeno NG.

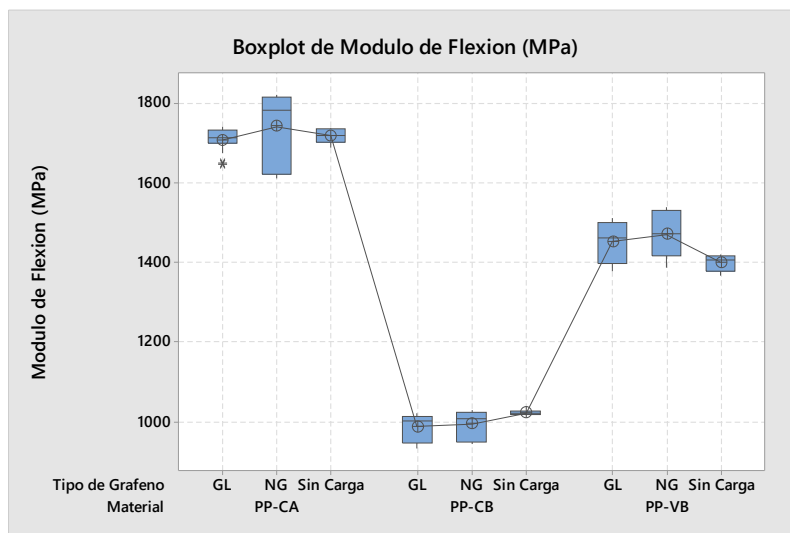


Figura 4. 13. Módulo de flexión promedio de las diferentes formulaciones. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 4.14a muestra el módulo de flexión para la formulación PP-CA y las figuras 4.14b y 4.14c se muestra la comparación (método Tukey e intervalo de confianza de 95%) de las medias del módulo de flexión para el tipo de grafeno GL y NG. Para ambos

tipos de grafeno no se observa una diferencia estadística significativa para las cargas de grafeno de 0.01%wt y 0.1%wt (Fig. 4.14b y 4.14c), no así para la carga de grafeno de 1%wt donde para ambos tipos de grafeno GL y NG, se observa una diferencia estadística significativa (Fig. 4.14b y 4.14c) y una reducción del módulo de flexión de 1.7% a 2.2% para ambos tipos de grafeno (Tabla 4.4).

Tabla 4. 4: Cambios en el módulo de flexión para la formulación PP-CA

Material	Carga grafeno wt%	M.F. GL (MPa)	% Cambio GL	M.F. NG (MPa)	% Cambio NG
PP-CA	1	1691.2	-1.7%	1682	-2.2%
PP-CA	0.1	1727.4	0.5%	1724	0.3%
PP-CA	0.01	1715	-0.3%	1712.4	-0.4%

Fuente: Elaboración propia.

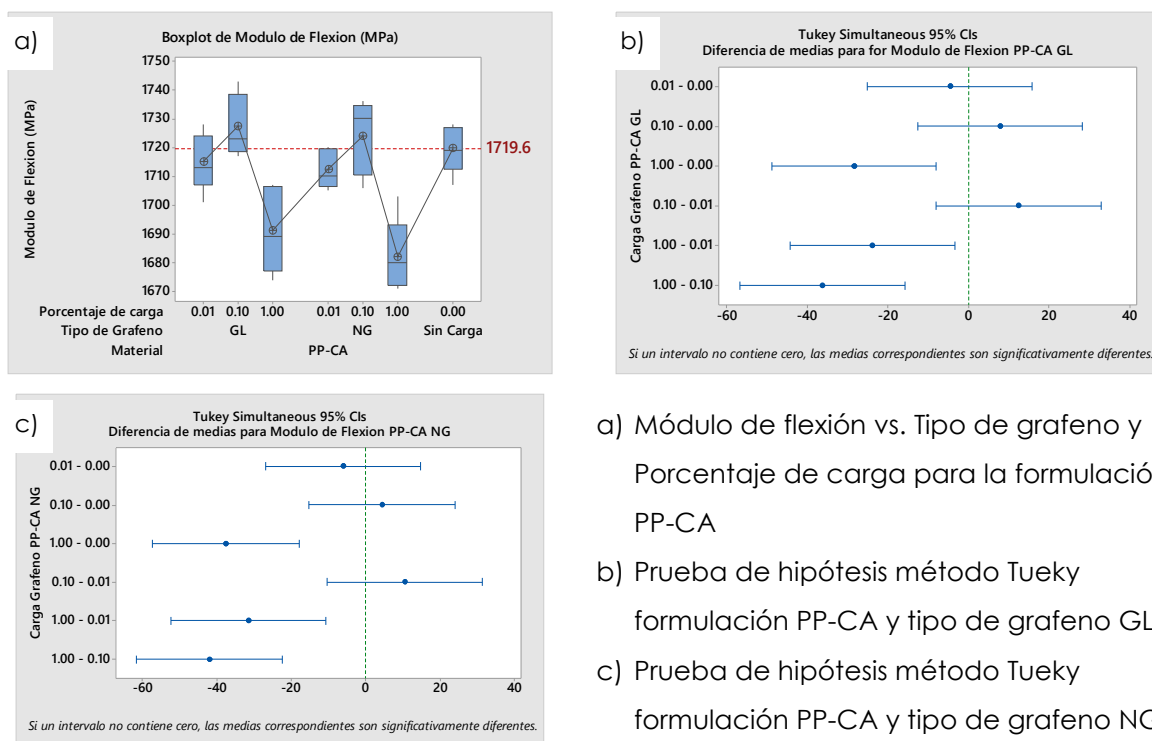


Figura 4. 14. Módulo de flexión y prueba de hipótesis formulación PP-CA. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4.15a se reporta el módulo de flexión para la formulación PP-CB y en las siguientes Figuras 4.15b y 4.15c se muestran la comparación (método Tukey e intervalo de confianza de 95%) de las medias del módulo de flexión para los tipos de grafeno GL y NG. Para ambos tipos de grafeno no se observa una diferencia estadística

significativa para la carga de 0.1%wt (Fig. 4.15b y 4.15c), no así para la carga de 1%wt donde para ambos tipos de grafeno, se observa una diferencia estadística significativa (Fig. 4.15b y 4.15c), una reducción del módulo de flexión de 7.3% a 7.8% para ambos tipos de grafeno (Tabla 4.5).

Tabla 4. 5: Cambios en el módulo de flexión para la formulación PP-CB

Material	Carga grafeno wt%	M.F. GL (MPa)	% Cambio GL	M.F. NG (MPa)	% Cambio NG
PP-CB	1	941.6	-7.8%	947	-7.3%
PP-CB	0.1	1013.4	-0.8%	1018.2	-0.3%
PP-CB	0.01	1004.8	-1.6%	1015.6	-0.6%

Fuente: Elaboración propia.

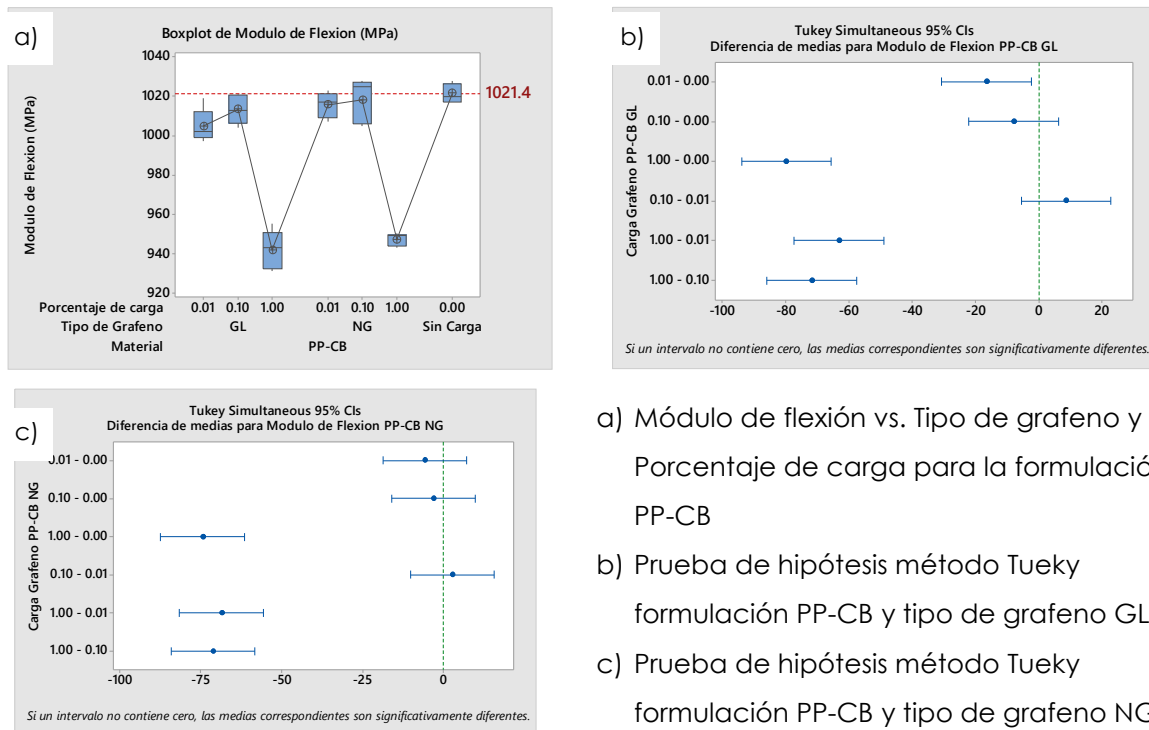


Figura 4. 15. Módulo de flexión y prueba de hipótesis formulación PP-CB. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4.16a se reporta el módulo de flexión para la formulación PP-VB y en las figuras 4.16b y 4.16c se muestra la comparación (método Tukey e intervalo de confianza de 95%) de las medias del módulo de flexión para los tipos de grafeno GL y NG. Para ambos tipos de grafeno se observa una diferencia estadística significativa con cargas de 0.01%wt y 0.1%wt (Fig. 4.16b y 4.16c), además, se observa un

incremento en el módulo de flexión de 7.5% y 9.5% respectivamente. Por otra parte, para la carga de grafeno de 1% en ambos tipos de grafeno GL y NG no se observa una diferencia estadística significativa en el módulo de flexión (Fig. 4.16b y 4.16c). En general, esta formulación PP-VB se observa una diferencia estadística significativa en el módulo de flexión por el tipo de grafeno, donde el grafeno NG muestra un incremento mayor con respecto al grafeno GL (Tabla 4.6).

*Tabla 4. 6: Cambios en el módulo de flexión para la formulación PP-VB*

<b>Material</b>	<b>Carga grafeno wt%</b>	<b>M.F. GL (MPa)</b>	<b>% Cambio GL</b>	<b>M.F. NG (MPa)</b>	<b>% Cambio NG</b>
PP-VB	1	1391.4	-0.6%	1405.4	0.4%
PP-VB	0.1	1504	7.5%	1532	9.5%
PP-VB	0.01	1463.4	4.6%	1474.6	5.4%

*Fuente: Elaboración propia.*

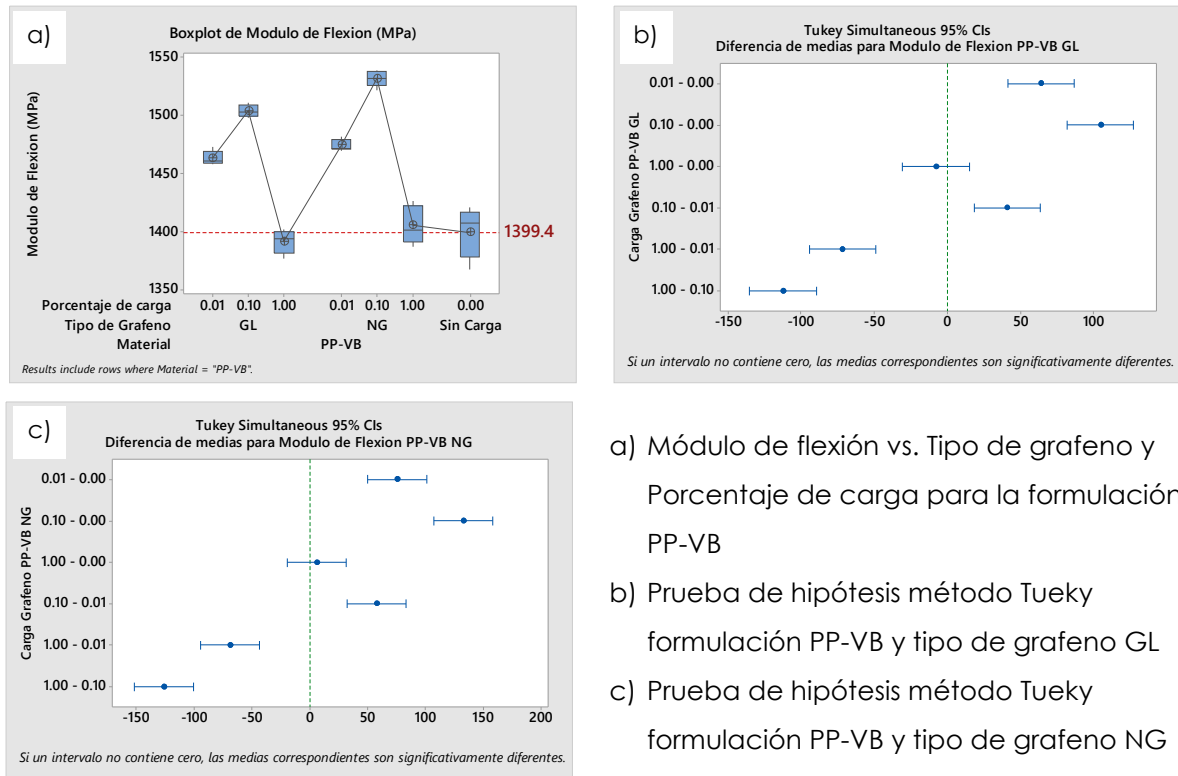


Figura 4. 16. Módulo de flexión y prueba de hipótesis formulación PP-VB. Fuente: Elaboración propia.

## 4.6 ESFUERZO DE CEDENCIA

En la Figura 4.17 se reporta el esfuerzo de cedencia promedio de las diferentes formulaciones: Los resultados obtenidos indican una tendencia de reducción del esfuerzo de cedencia para las formulaciones PP-CA y PP-CB independientemente del tipo y carga de grafeno, no así para la formulación PP-VB donde se observa un ligero incremento al módulo de flexión especialmente para el tipo de grafeno NG.

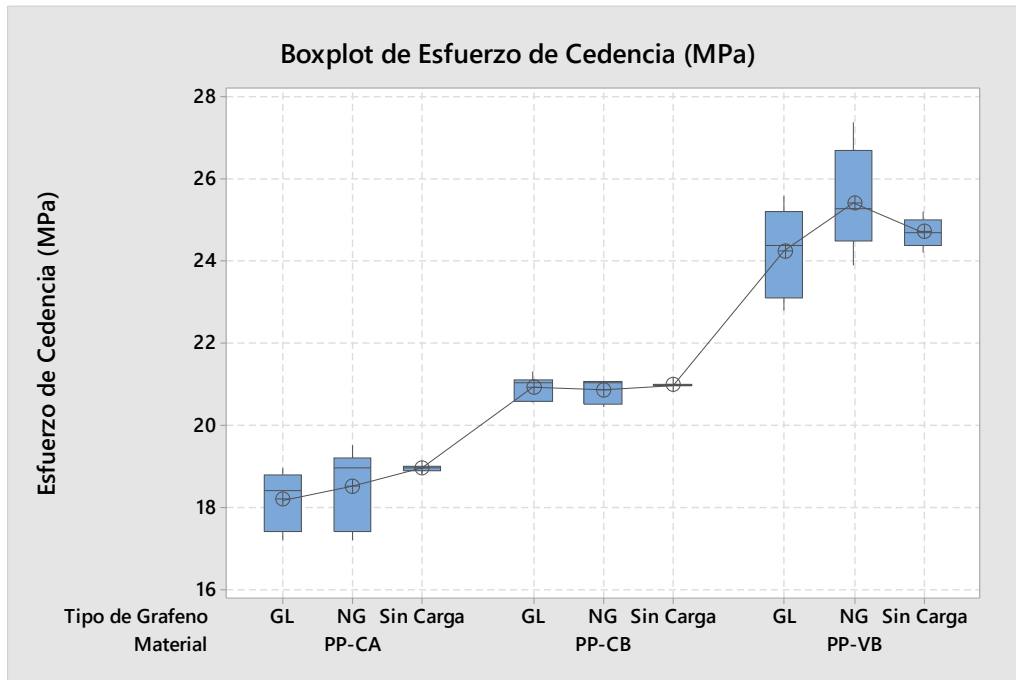


Figura 4. 17. Módulo de flexión promedio de las diferentes formulaciones. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, en la Figura 4.18a se reporta el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-CA y en las Figuras 4.18b y 4.18c se muestra la comparación de las medias del esfuerzo de cedencia para el tipo de grafeno GL y NG. Para ambos tipos de grafeno se observa una diferencia estadística significativa para la carga de grafeno de 1%wt (Fig. 4.18b y 4.18c) lo que resulta en una reducción en el esfuerzo de cedencia de 8.6% y 8.7% (Tabla 4.7) para los tipos de grafeno GL y NG respectivamente. La carga de grafeno de 0.01% no presenta una diferencia estadística significativa (Fig. 4.18b y 4.18c).

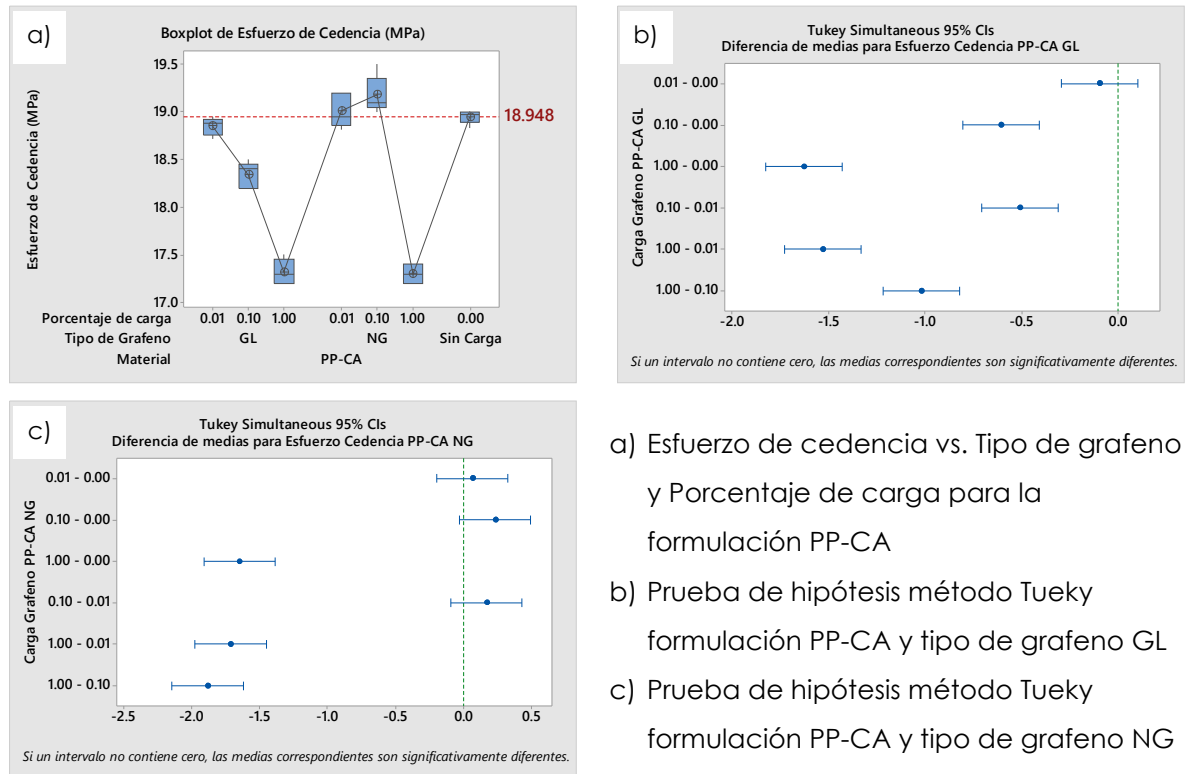


Figura 4. 18. Esfuerzo de cedencia y prueba de hipótesis formulación PP-CA. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 7: Cambios en el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-CA

Material	Carga grafeno wt%	E.C. GL (MPa)	% Cambio GL	E.C. NG (MPa)	% Cambio NG
PP-CA	1	17.32	-8.6%	17.30	-8.7%
PP-CA	0.1	18.34	-3.2%	19.18	1.2%
PP-CA	0.01	18.85	-0.5%	19.01	0.3%

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 4.19a se reporta el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-CB y en las Figuras 4.19b y 4.19c se muestra la comparación de las medias del esfuerzo de cedencia para el tipo de grafeno GL y NG. Se puede observar consistencia de los resultados con respecto a los reportados anteriormente, existe de igual forma una reducción de la propiedad mecánica con carga de 1%wt, esto independientemente del tipo de grafeno utilizado. Por otra parte, se observa una tendencia de incremento en el esfuerzo de cedencia con los demás porcentajes de carga (Tabla 4.8) que no resulta estadísticamente significativa.



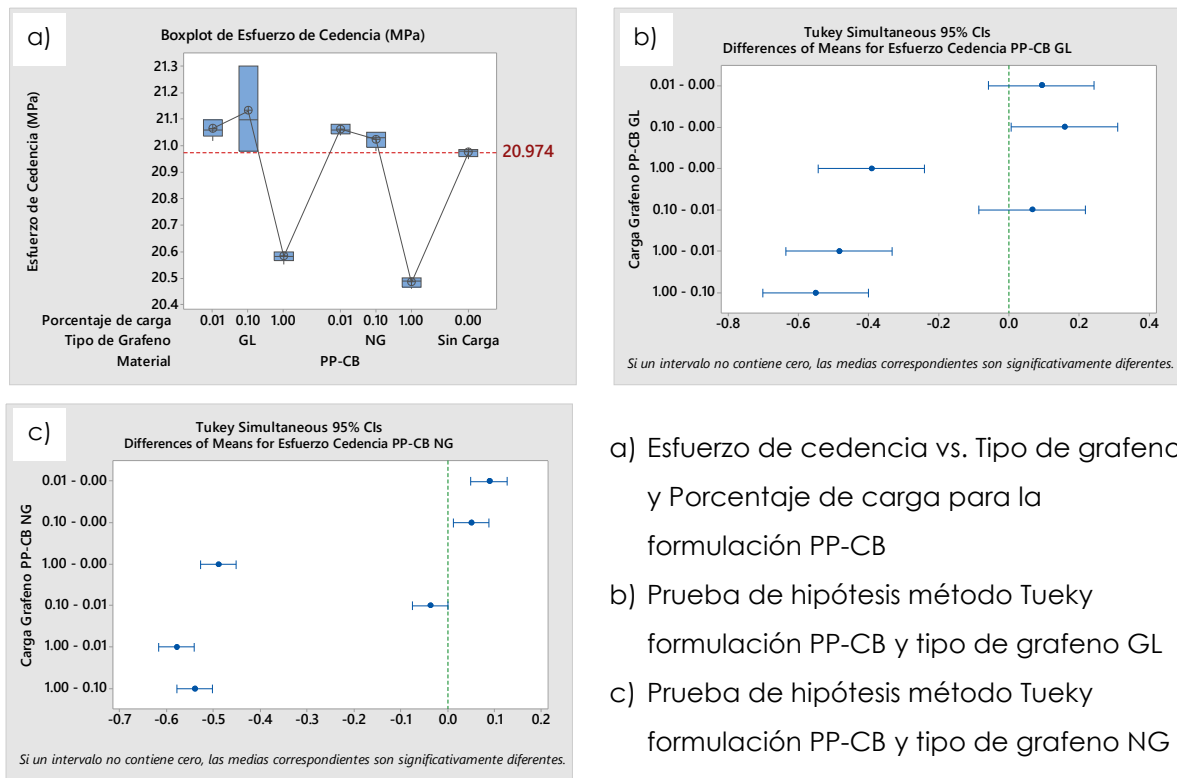


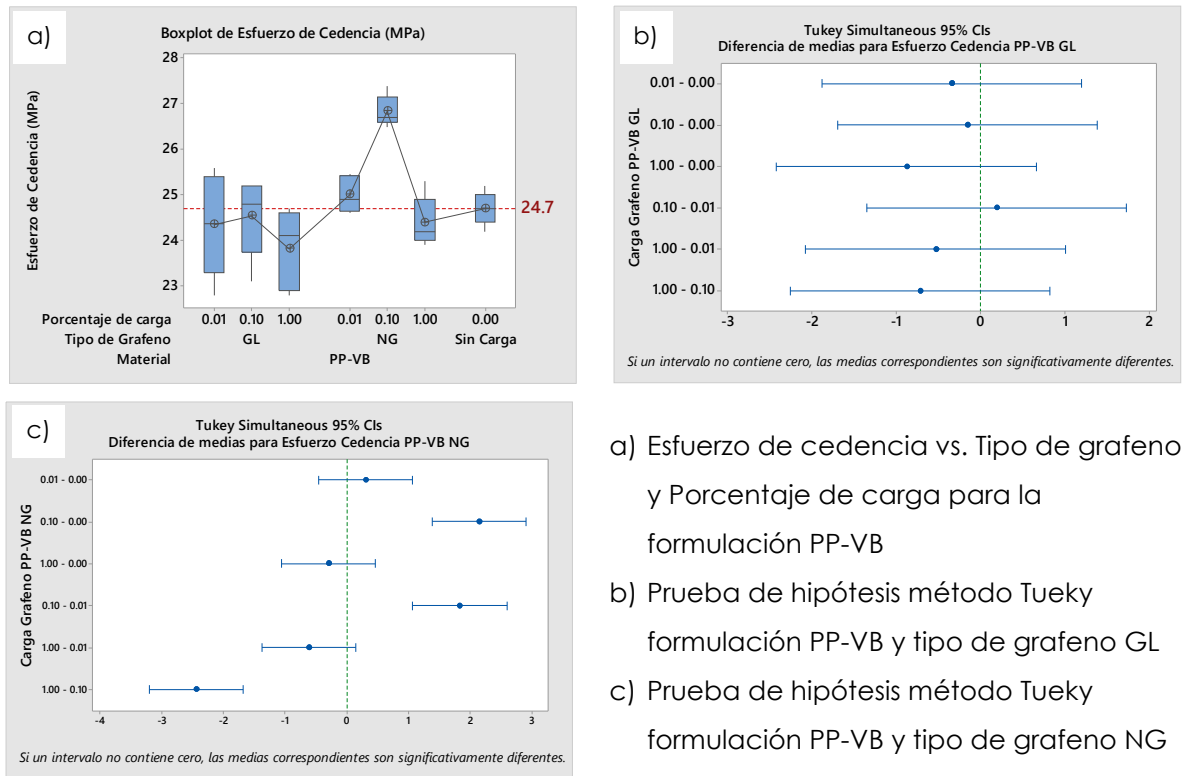
Figura 4. 19. Esfuerzo de cedencia y prueba de hipótesis formulación PP-CB. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 8: Cambios en el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-CB

Material	Carga grafeno wt%	E.C. GL (MPa)	% Cambio GL	E.C. NG (MPa)	% Cambio NG
PP-CB	1	20.58	-1.9%	20.48	-2.3%
PP-CB	0.1	21.13	0.8%	21.02	0.2%
PP-CB	0.01	21.07	0.4%	21.06	0.4%

Fuente: Elaboración propia.

Al analizar con más detalle los resultados para la formulación PP-VB se distingue una respuesta clara y favorable para el tipo de grafeno NG con carga de 0.1%wt (Fig. 4.20a). Se reporta en la tabla 4.9 un incremento de 8.7% para el esfuerzo de cedencia, se observa una reducción del esfuerzo de cedencia para carga de 1%wt, consistente con los resultados antes discutido.



- a) Esfuerzo de cedencia vs. Tipo de grafeno y Porcentaje de carga para la formulación PP-VB
- b) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-VB y tipo de grafeno GL
- c) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-VB y tipo de grafeno NG

Figura 4. 20. Esfuerzo de cedencia y prueba de hipótesis formulación PP-VB. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 9: Cambios en el esfuerzo de cedencia para la formulación PP-VB

Material	Carga grafeno wt%	E.C. GL (MPa)	% Cambio GL	E.C. NG (MPa)	% Cambio NG
PP-VB	1	23.82	-3.6%	24.40	-1.2%
PP-VB	0.1	24.54	-0.6%	26.84	8.7%
PP-VB	0.01	24.35	-1.4%	25.01	1.3%

Fuente: Elaboración propia.

## 4.7 RESISTENCIA AL IMPACTO

En la Figura 4.21 se reporta la resistencia al impacto Charpy (resistencia al impacto) promedio para las diferentes formulaciones, de los resultados obtenidos se observa una tendencia de reducción a la resistencia al impacto para las formulaciones PP-CA y PP-CB, no así para la formulación PP-VB que presenta un ligero incremento a la resistencia de impacto especialmente para el tipo de grafeno NG, estas observaciones serán detalladas y tratadas estadísticamente más adelante.

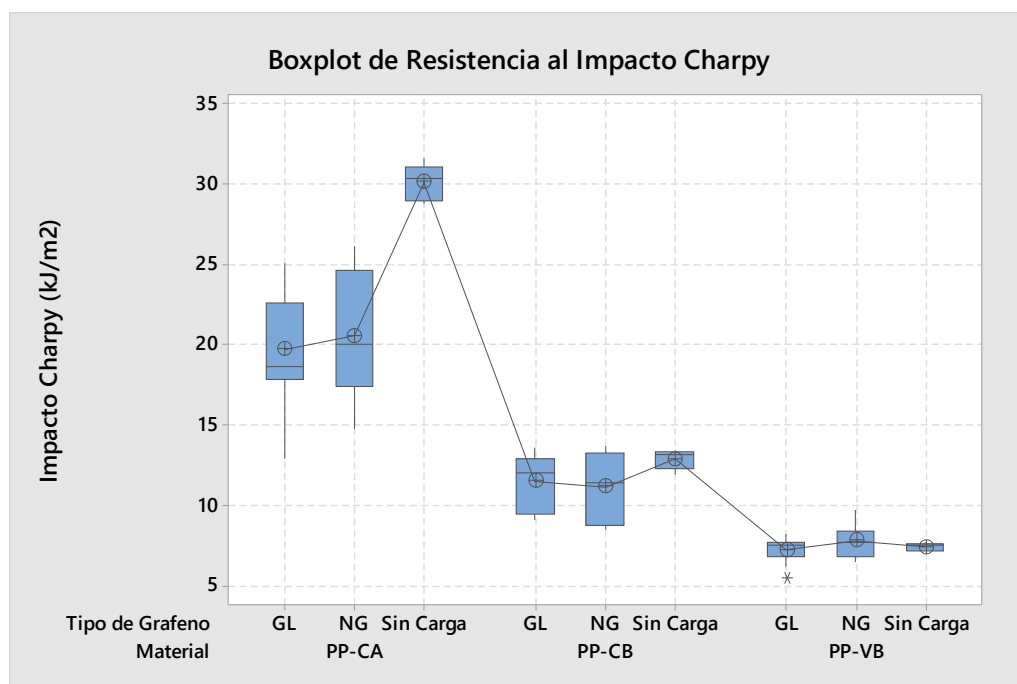
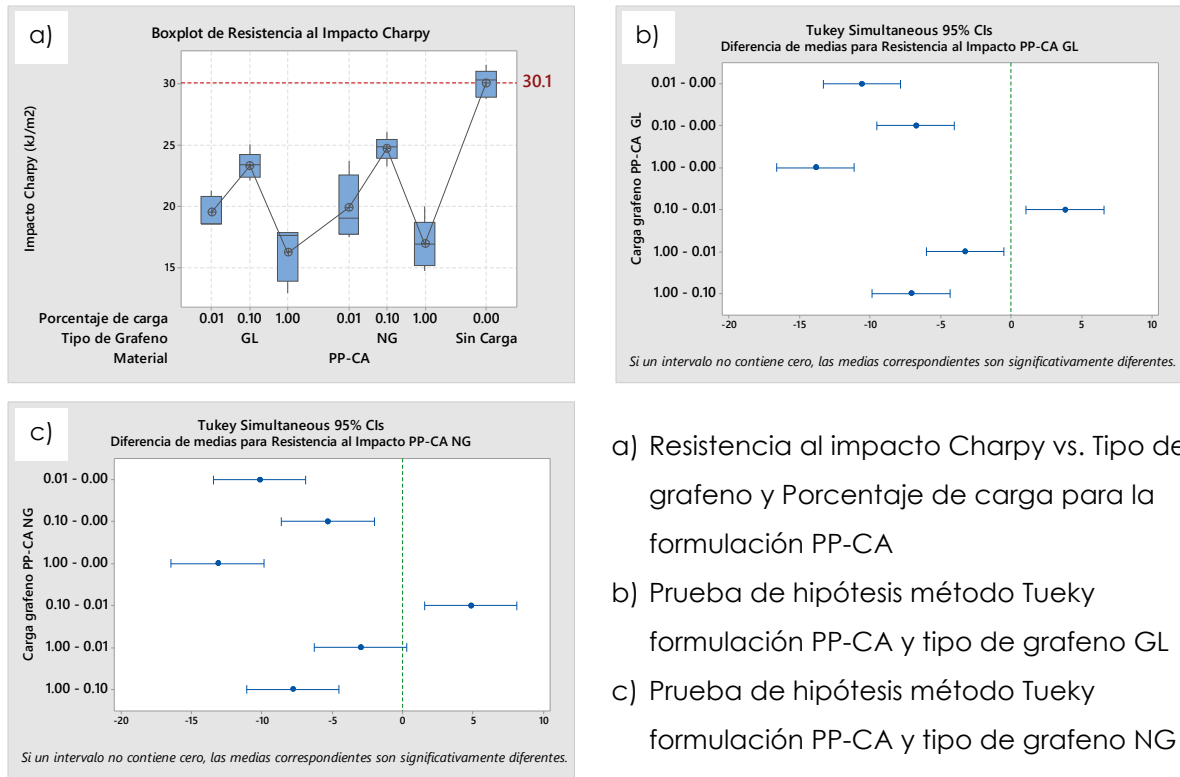


Figura 4. 21. Resistencia al impacto promedio de las diferentes formulaciones.  
Fuente: Elaboración propia.

En las Figuras 4.22, 4.23 y 4.24 se reportan los resultados para cada formulación PP-CA, PP-CB y PP-VB respectivamente. Se observa que la nanocarga de grafeno en lo general produce un efecto negativo, estadísticamente significativo, al reducir la resistencia al impacto, además para las formulaciones PP-CA y PP-CB los incrementos en la resistencia al impacto se demuestran no significativos estadísticamente. No así para la formulación PP-VB con grafeno tipo NG y carga de 0.1%wt donde el efecto es positivo (Fig. 4.24) al incrementar la resistencia al impacto 19% (Tabla 4.12), nuevamente se confirma consistencia de un efecto positivo de la carga de grafeno

tipo NG para la formulación PP-VB y carga de 0.1%wt con respecto a los resultados antes reportados.



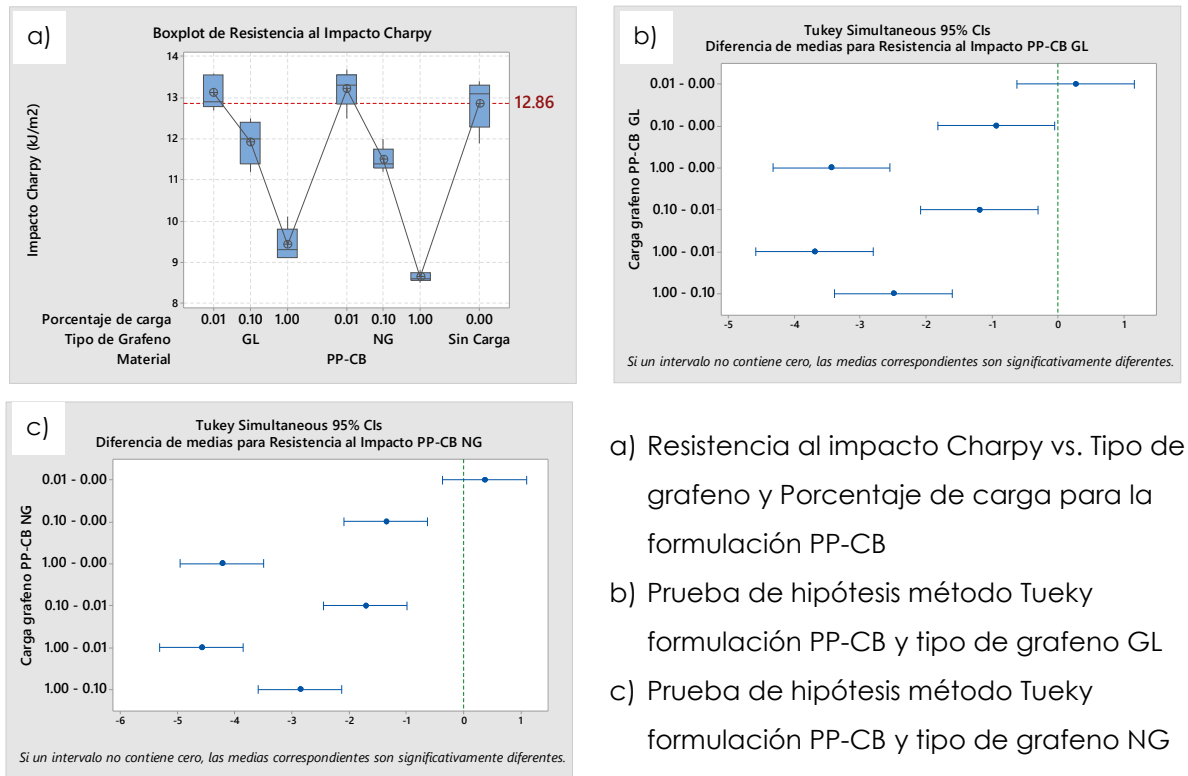
- a) Resistencia al impacto Charpy vs. Tipo de grafeno y Porcentaje de carga para la formulación PP-CA
- b) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-CA y tipo de grafeno GL
- c) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-CA y tipo de grafeno NG

Figura 4. 22. Resistencia al impacto y prueba de hipótesis formulación PP-CA. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 10: Cambios en la resistencia al impacto para la formulación PP-CA

Material	Carga grafeno wt%	Resistencia al impacto GL (kJ/m <sup>2</sup> )	% Cambio GL	Resistencia al impacto NG (kJ/m <sup>2</sup> )	% Cambio NG
PP-CA	1	16.22	-46%	16.92	-44%
PP-CA	0.1	23.32	-23%	24.76	-18%
PP-CA	0.01	19.50	-35%	19.92	-34%

Fuente: Elaboración propia.



- a) Resistencia al impacto Charpy vs. Tipo de grafeno y Porcentaje de carga para la formulación PP-CB
- b) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-CB y tipo de grafeno GL
- c) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-CB y tipo de grafeno NG

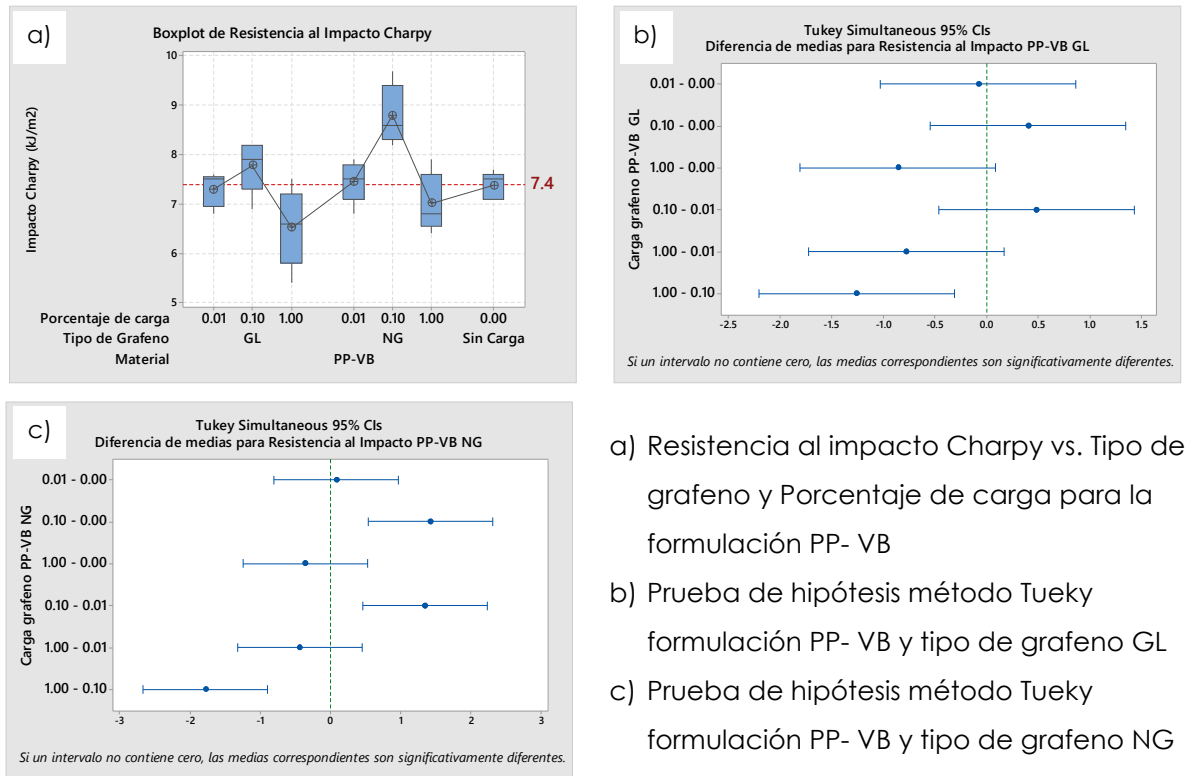
Figura 4. 23. Resistencia al impacto y prueba de hipótesis formulación PP-CB.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 11: Cambios en la resistencia al impacto para la formulación PP-CB

Material	Carga grafeno wt%	Resistencia al impacto GL (kJ/m <sup>2</sup> )	% Cambio GL	Resistencia al impacto NG (kJ/m <sup>2</sup> )	% Cambio NG
PP-CB	1	9.42	-27%	8.64	-33%
PP-CB	0.1	11.92	-7%	11.50	-11%
PP-CB	0.01	13.12	2%	13.22	3%

Fuente: Elaboración propia.



- a) Resistencia al impacto Charpy vs. Tipo de grafeno y Porcentaje de carga para la formulación PP- VB
- b) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP- VB y tipo de grafeno GL
- c) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP- VB y tipo de grafeno NG

Figura 4. 24. Resistencia al impacto y prueba de hipótesis formulación PP-VB. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 12: Cambios en la resistencia al impacto para la formulación PP-VB

Material	Carga grafeno wt%	Resistencia al impacto GL (kJ/m <sup>2</sup> )	% Cambio GL	Resistencia al impacto NG (kJ/m <sup>2</sup> )	% Cambio NG
PP-VB	1	6.52	-12%	7.02	-5%
PP-VB	0.1	7.78	5%	8.80	19%
PP-VB	0.01	7.30	-1%	7.46	1%

Fuente: Elaboración propia.

#### 4.8 TEMPERATURA DE DEFLEXION BAJO CARGA

En la Figura 4.25 se reporta la temperatura de deflexión bajo carga (HDT) promedio de las diferentes formulaciones, se observa una tendencia de reducción o no efecto del HDT para las formulaciones PP-CB y PP-CA sin ser estas diferencias estadísticamente significativas, Figuras 26 y 27 respectivamente. Sin embargo, para la formulación PP-VB se observa un ligero incremento del HDT especialmente para el tipo

de grafeno NG que se reporta en la Figura 28, estas observaciones serán detalladas y tratadas estadísticamente más adelante.

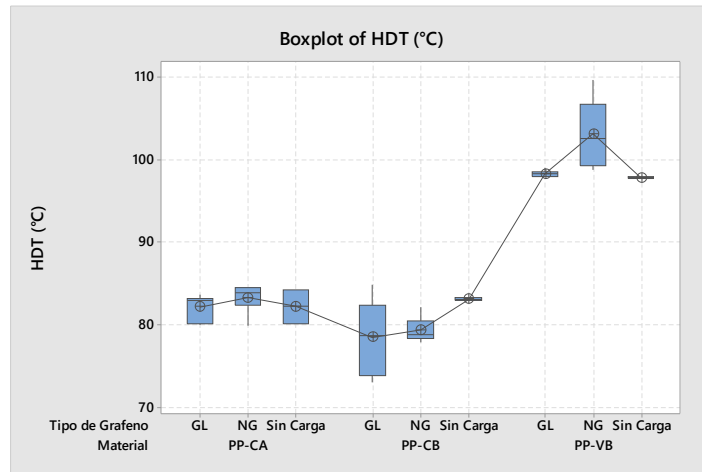
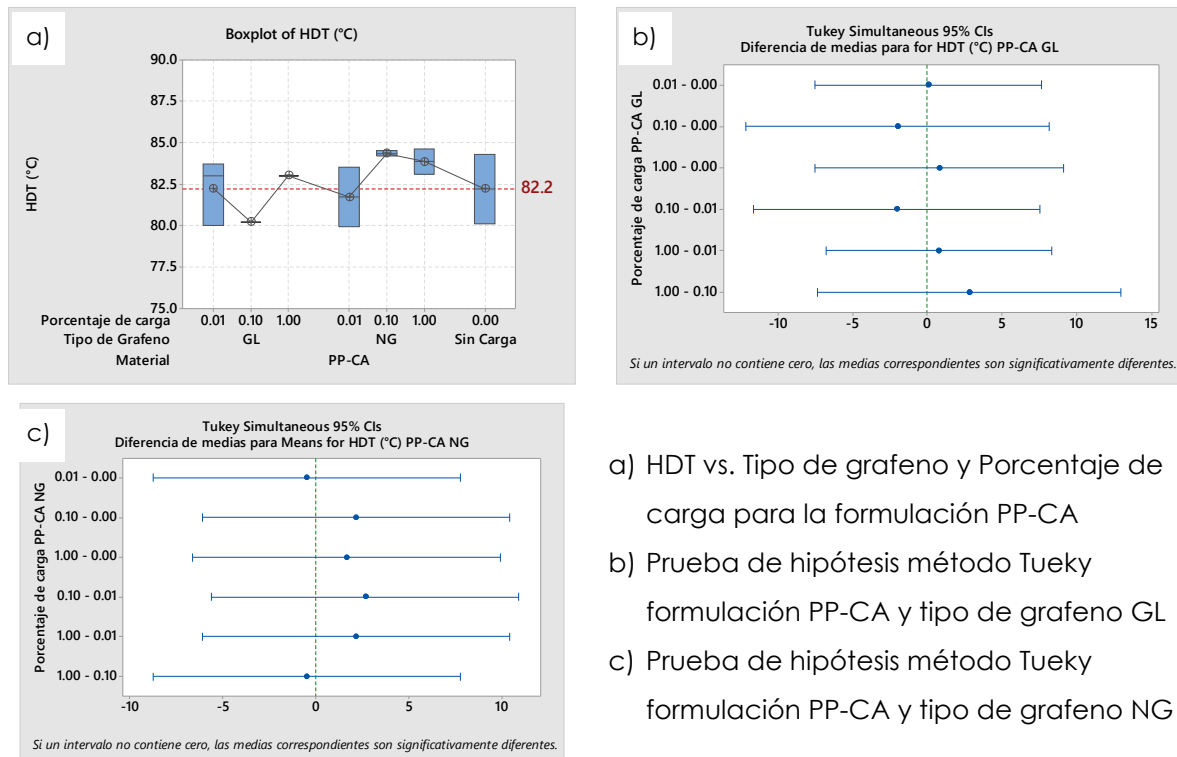


Figura 4. 25. Resistencia al impacto promedio de las diferentes formulaciones. Fuente: Elaboración propia.



- a) HDT vs. Tipo de grafeno y Porcentaje de carga para la formulación PP-CA
- b) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-CA y tipo de grafeno GL
- c) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP-CA y tipo de grafeno NG

Figura 4. 26. HDT y prueba de hipótesis formulación PP-CA. Fuente: Elaboración propia.

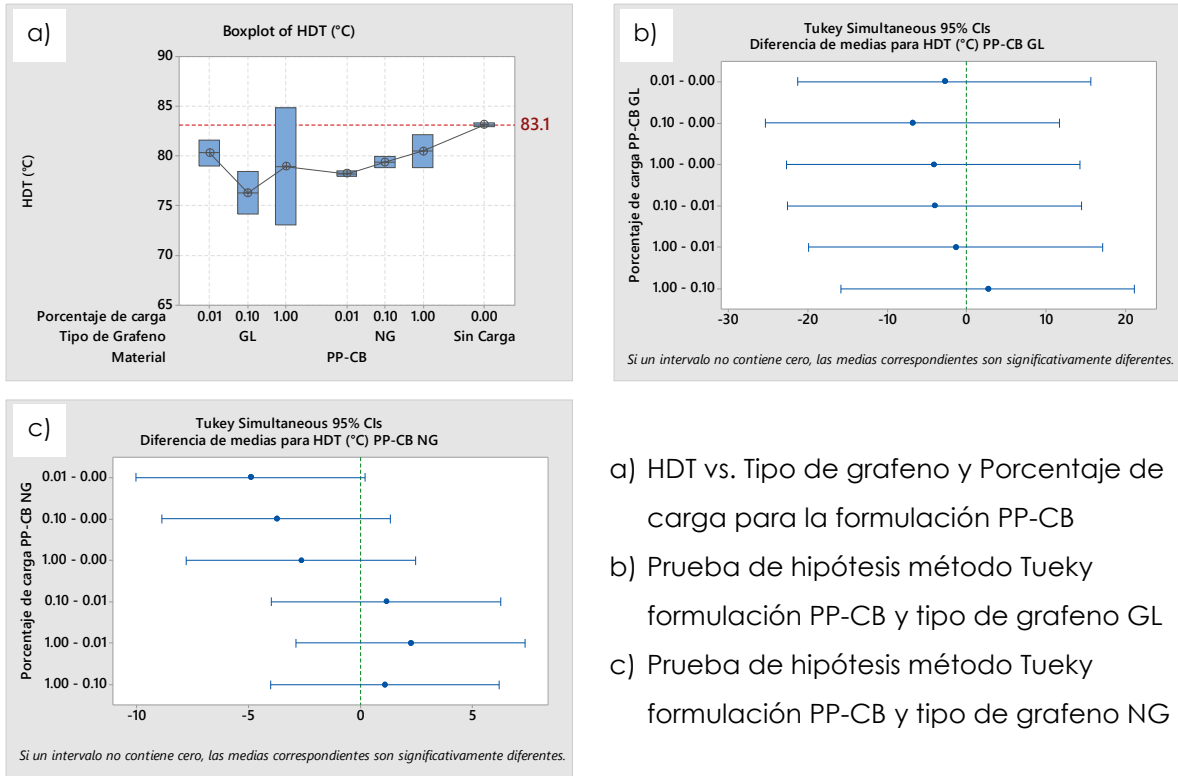
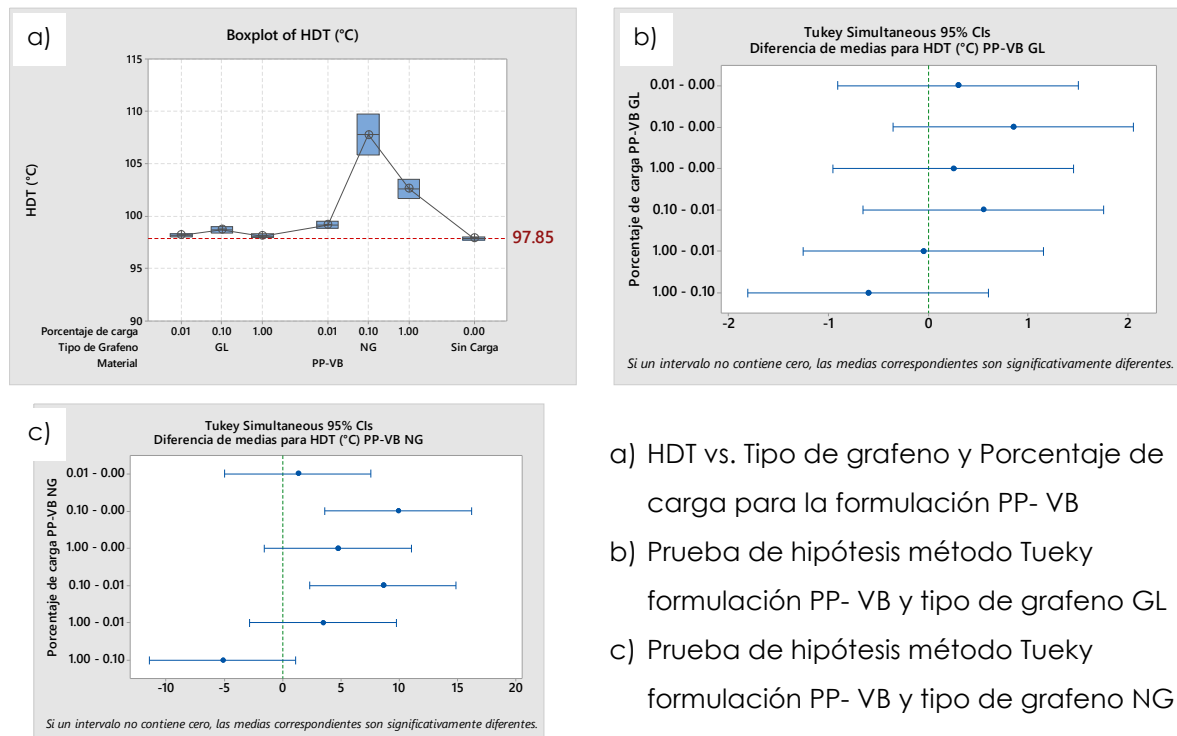


Figura 4. 27. HDT y prueba de hipótesis formulación PP-CB. Fuente: Elaboración propia.

Para el caso específico de la formulación PP-VB reporta un efecto positivo con grafeno tipo NG y carga de 0.01% estadísticamente significativo (Fig. 4.28) se observa un incremento en el HDT de 10% (Tabla. 4.13).





- a) HDT vs. Tipo de grafeno y Porcentaje de carga para la formulación PP- VB
- b) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP- VB y tipo de grafeno GL
- c) Prueba de hipótesis método Tukey formulación PP- VB y tipo de grafeno NG

Figura 4. 28. HDT y prueba de hipótesis formulación PP-VB. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. 13: Cambios en el HDT para la formulación PP-VB

Material	Carga grafeno wt%	HDT GL (°C)	% Cambio GL	HDT NG (°C)	% Cambio NG
PP-VB	1	98.10	0%	102.60	5%
PP-VB	0.1	98.70	1%	107.75	10%
PP-VB	0.01	98.15	0%	99.15	1%

Fuente: Elaboración propia.

#### 4.9 EFECTOS DEL TIPO DE GRAFENO

Para poder presentar los resultados de los efectos generales se unifican los resultados de las diferentes formulaciones y pruebas al porcentaje de cambio (% Cambio), valor que entonces será contrastado en las siguientes figuras.

En la Figura 4.29 se reporta el porcentaje de cambio debido al tipo de grafeno, no se observa una diferencia estadística significativa para el grafeno GL y NG con respecto a las formulaciones sin carga de grafeno (Fig. 4.29b), no obstante, cabe notar que el grafeno NG muestra un rango mayor de con tendencia a incrementar el % de cambio

(Fig. 4.29a) esto se debe a los efectos positivos, de incremento, que tuvo el grafeno para la formulación de material PP-VB que se discutirán más adelante.

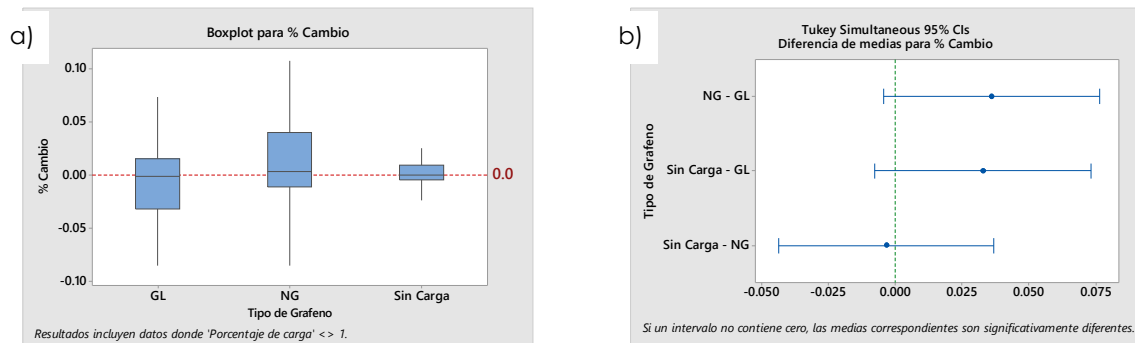


Figura 4. 29. % de cambio y prueba de hipótesis para tipo de grafeno. Fuente: Elaboración propia.

#### 4.10 EFECTOS DEL PORCENTAJE DE CARGA DE GRAFENO

En la Figura 4.30 se reporta el porcentaje de cambio debido al porcentaje de carga de grafeno, no se observa una diferencia estadística significativa para porcentajes de carga de 0.01%wt y 0.1%wt (Fig. 4.30b). Por otra parte, se observa una diferencia estadística significativa para el porcentaje de carga de 1% (Fig. 4.30b) con una tendencia clara a reducir las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones (Fig. 4.30a).

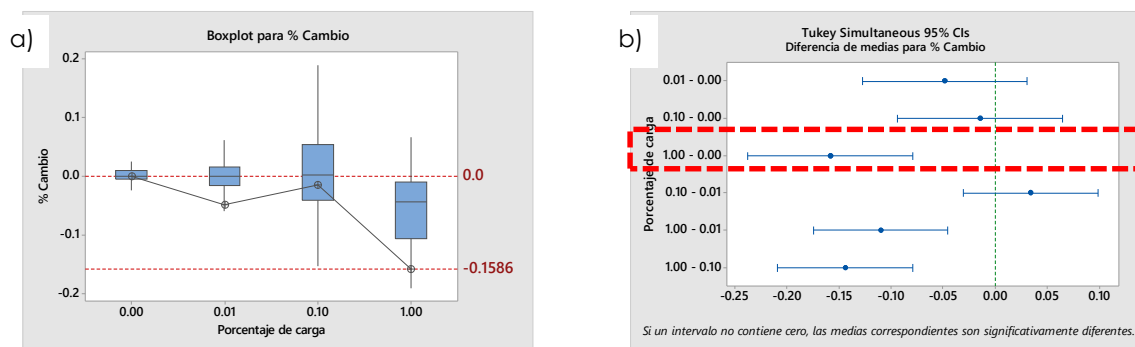


Figura 4. 30. % de cambio y prueba de hipótesis para porcentaje de carga de grafeno. Fuente: Elaboración propia.

Porcentajes de nano cargas de grafeno de 1 wt% propician el límite de percolación del compuesto [28], resultado en una tendencia nula o a reducir las propiedades estudiadas en lo general de 2% a 3%.

## 4.11 EFECTOS POR EL TIPO DE MATERIAL

En la Figura 4.31 se reporta el porcentaje de cambio debido al tipo de material, PP-CA, PP-CB y PP-VB, se observa una diferencia estadística significativa entre cada uno de los materiales (Fig. 4.31b) con tendencia de incremento en el % de cambio para la formulación PP-VB y decremento en el % de cambio para las formulaciones PP-CA y PP-CB (Fig. 4.31a). La formulación PP-VB muestra un incremento promedio de cambio de 10.6% para la formulación con 0.1% de NG (Fig. 4.32).

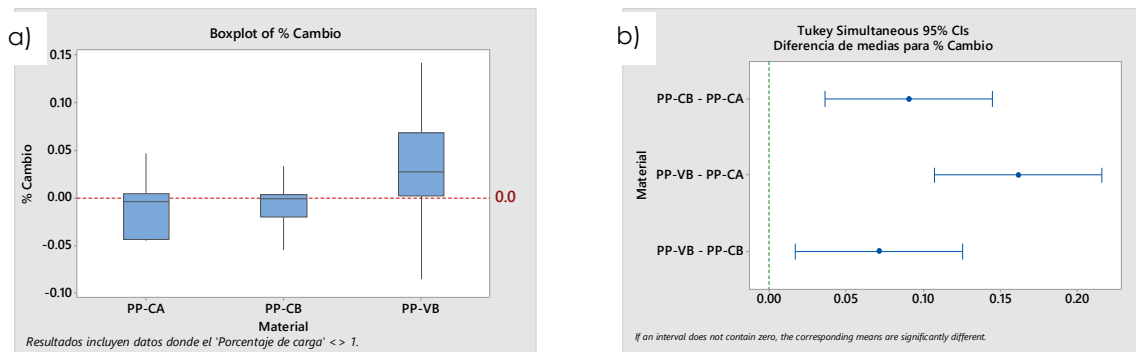


Figura 4. 31. % de cambio y prueba de hipótesis para tipo de material. Fuente: Elaboración propia.

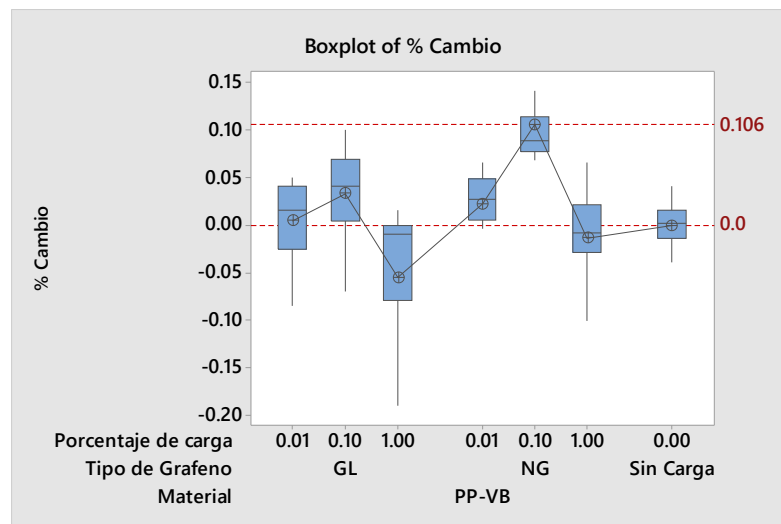


Figura 4. 32. % de cambio para la formulación PP-VB. Fuente: Elaboración propia.

## CONCLUSIONES

La incorporación de grafeno en el polipropileno resultó favorable para las propiedades estudiadas. El grafeno tipo NG en concentraciones de 0.1 wt% mejora las propiedades estudiadas en 12.8% en promedio; un incremento de 17% en el índice de fluidez, 9.5% en el módulo de Flexión, 8.7% en el esfuerzo de cedencia, 19% resistencia al impacto, y 10% en la temperatura de deflexión bajo carga, con excepción de la densidad donde no se encontró diferencia en los diferentes especímenes probados.

Este estudio reveló que concentraciones de grafeno de 1 wt% propician el límite de percolación del compuesto, resultado en una tendencia nula o a reducir las propiedades estudiadas en lo general de 2% a 3%.

Los resultados y análisis de datos presentados en este trabajo indican una fuerte relación en la efectividad del grafeno como nanorefuerzo polimérico al tipo de resina, existe un contraste claro y estadísticamente significativo entre las resinas con EPDM y la resina sin EPDM; en las resinas con EPDM no se observó una mejora de las propiedades mecánicas en contraste con la resina de polipropileno sin EPDM donde si se registró una mejora en las propiedades mecánicas, se observó visualmente una diferencia en la dispersión del grafeno entre ambas formulaciones.

Finalmente, el incremento en el índice de fluidez reportado vislumbra una gama de aplicaciones no consideradas originalmente en este trabajo, al permitir procesos de manufactura por inyección de plásticos más flexibles y robustos a geometrías más complejas. Esto hace considerar a los polímeros reforzados con nanocargas de grafeno como alternativas a los polímeros reforzados con fibras inorgánicas, tal como fibras de vidrio o de carbono, compuestos poliméricos que se ven limitados por bajos índices de fluidez que resulta en procesos de manufactura complicados, lentos y costosos.

## **APORTACIÓN DE LA TESIS**

Además de validar los efectos positivos de la incorporación de grafeno como nanorefuerzo se plantean las siguientes aportaciones: El incremento en el índice de fluidez, aunque estudiado no era esperado, propiedad que proporciona ventajas de manufactura que permiten diseños con geometrías más complejas e incluso una reducción del tiempo ciclo en el proceso de inyección de plásticos con los consecuentes beneficios que esto trae. Si bien existen ya muchos trabajos reportados en donde se hace el estudio de grafeno como nanocarga o nanorefuerzo de matrices poliméricas, la gran mayoría de estos estudios se llevaron a cabo bajo condiciones controladas de laboratorios con procesos y técnicas no factibles para su escalada industrial. No se había hecho hasta el momento un análisis estadístico de la influencia del grafeno en las propiedades de matrices poliméricas que normalmente son utilizadas por la industria automotriz en la fabricación de piezas para automóviles. La incorporación de grafeno como nanorefuerzo polimérico se llevó a cabo sin alterar los procesos productivos, más que el paso adicional de agregar el grafeno, lo que abre la puerta a un sin número de aplicaciones de este tipo de materiales en el sector automotriz.

## **APORTACIÓN SOCIAL DE LA TESIS**

El desarrollo de nuevos materiales que permitan soluciones más eficientes en su diseño, por ejemplo, menor cantidad de materia prima, como se plantea en este trabajo de tesis, no solo permite eficientizar los procesos de manufactura y sus costos que impactan los modelos de negocio y los resultados de los sectores industriales. También impactan a la sociedad y a las comunidades en rededor de los centros de manufactura. El desarrollo de productos que requieran menos materia prima significa también la utilización de menos energía, reduciendo así, la huella de bióxido de carbono, los consumibles como, agua, electricidad y finalmente los desperdicios relacionados. Esto resulta en medioambientes y comunidades más limpias y saludables mejorando no solo la relación industria sociedad sino también el ecosistema.

## **RECOMENDACIONES**

Al respecto de las aportaciones de este estudio se hacen las siguientes recomendaciones:

Se sugiere como futuras investigaciones estudiar los mecanismos de interacción entre el EPDM y el grafeno, y se plantea la hipótesis del EPDM como un agente que tiende a aglomerar el grafeno e impide la apropiada dispersión dentro de la resina polimérica lo que origina la reducción de las propiedades mecánicas.

Finalmente se recomienda llevar a cabo un análisis detallado del caso de negocio para entender si los diferentes beneficios observados representan mejores procesos y diseños de componentes automotrices de plástico en función del costo relacionado del grafeno y la incorporación de este a la resina polimérica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Balandin, A. A., Tiwari, A. Innovative graphene technologies: Evaluation and applications. Smithers Rapra Technology Ltd. Volume 2, 2013.
- [2] Novoselov, K. S., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. Volume 306, Issue 5696, pp. 666-669, 2004.
- [3] Yun, Y. S., et al. Reinforcing effects of adding alkylated graphene oxide to polypropylene. *Carbon*. Volume 49, Issue 11, pp. 3553-3559, 2011.
- [4] U.S. Department of Defense. MIL-HDBK-5H, Military handbook: Metallic materials and elements for aerospace vehicle structures. Department of Defense. Volume 1 and 2, 1998.
- [5] JD Powers Cars ratings and research. Top 10 problems in the 2016 IQS. J.D. Power. <https://www.jdpower.com/Cars/Ratings/Quality/2016/infographic-2016-us-initial-quality-study-key-stats>, 2016.
- [6] Singh, V., et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*. Volume 56, Issue 8, pp. 1178–1271, 2011.
- [7] Utracki, L. A., Walsh, D. J., Weiss, R. A. *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*. American Chemical Society. Volume 395, pp. 1-35, 1989.
- [8] Tripathi, S. N., et al. Polyolefin/graphene nanocomposites: a review. *RSC Adv*. Volume 7, Issue 38, pp. 23615–23632, 2017.
- [9] ISO/TS 80004-13:2007(en) Nanotecnologías -vocabulario - parte 13.
- [10] Wypych, G. *Graphene important results and applications*. ChemTec Publishing, First edition, 2019.
- [11] Skákalová, V., Kaiser, A. B. *Graphene: Properties, preparation, characterization, and devices*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Number 57, 2014.
- [12] Wang, J., et al. Graphene and graphene derivatives toughening polymers: Toward high toughness and strength. *Chemical Engineering Journal*. Volume 370, pp. 831-854, 2019.
- [13] Li, H., et al. Polyolefin-functionalized graphene oxide and its GO/HDPE nanocomposite with excellent mechanical properties. *Chinese Chemical Letters*. Volume 29, Issue 1, pp. 161-165, 2018.



- [14] Ahmad, S. R., et al. Raman spectra and mechanical properties of graphene/polypropylene nanocomposites. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. Volume 6, Issue 1, pp. 1-5, 2015.
- [15] Chammingkwan, P., et al. Enhancement in mechanical and electrical properties of polypropylene using graphene oxide grafted with end-functionalized polypropylene. *Materials*. Volume 9, pp. 240, 2016.
- [16] The International Organization for Standardization. ISO 3167:2014 Plastics — Multipurpose test specimens. 2014.
- [17] The International Organization for Standardization. ISO 527-1:2019 Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles. 2019.
- [18] The International Organization for Standardization. ISO 527-2:2012 Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions. 2012.
- [19] The International Organization for Standardization. ISO 1183:2019 Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics. 2019.
- [20] The International Organization for Standardization. ISO 1133:2011 Plastics - Determination of The Melt Mass-Flow Rate (MFR) And Melt Volume-Flow Rate (MVR) Of Thermoplastics. 2011.
- [21] The International Organization for Standardization. ISO 178:2019 Plastics — Determination of flexural properties. 2019.
- [22] The International Organization for Standardization. ISO 179-1:2010 Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 1: Non-instrumented impact test. 2010.
- [23] The International Organization for Standardization. ISO 75-1:2020 Plastics — Determination of temperature of deflection under load — Part 1: General test method. 2020.
- [24] Johra, F. T., et al. Facile and safe graphene preparation on solution-based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Volume 20, Issue 5, pp. 2883–2887, 2014.
- [25] Zhang, K., Zhang, Y., Wang, S. Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures. *Scientific Reports*. Volume 3, Issue 1, pp. 3448, 2013.

- [26] An, J. E., Jeon, G. W., Jeong, Y. G. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene. *Fibers and Polymers*. Volume 13, Issue 4, pp. 507-514, 2012.
- [27] Chui, Q.S.H., et al. An interlaboratory comparison of the melt flow index: Relevant aspects for the participant laboratories. *Polymer Testing*. Volume 26, Issue 5, pp. 576–586, 2007.
- [28] Song, P., et al. Fabrication of exfoliated graphene based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer*. Volume 52, Issue 18, pp. 4001-4010, 2011.
- [29] ID-NANO, Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S.A. de C.V. <https://www.id-nano.com.mx/>, 2020.
- [E1] Wagner, I. Number of General Motors vehicles sold worldwide between 2010 and 2019. Statista. <https://www.statista.com/statistics/225326/amount-of-cars-sold-by-general-motors-worldwide/>, Feb 10, 2020.

# ANEXO A










Plaque Processing Sheet			
Date: 8/28/19		RA#: 1902206	
Plaque Characteristics:			
Grade:	① PP: "NEAT"	③ GL 0.1%	⑤ NG-1%
	② GL -1%	④ GL 0.01%	⑥ NG-0.1%
Generic:	PP		
Manufacturer:	Arburg		
Plaque/Bar:	<input checked="" type="checkbox"/> ISO Bars	<input type="checkbox"/> ASTM Bars	<input type="checkbox"/> 4x6" Plaque 3.2mm thick
			<input type="checkbox"/> 4x6" Plaque 3.0mm thick
Molding Parameters: Given by Customer Yes [ <input checked="" type="checkbox"/> ] No [ ]			
Machine:		Arburg 420M	
Melt Profile 	Feed (T801)	400	°F
	Rear (T802)	400	°F
	Center (T803)	400	°F
	Front (T804)	400	°F
	Nozzle (T805)	400	°F
Mold Temperature		105	°F
Screw Speed		80	ft/min
Back Pressure	 (P401)	100	psi
Dosage	 (V403)	2.9	cin
Injection Pressure	 (P301)	9000	psi
Injection Speed	 (Q301)	1.25	cin/sec
Hold Pressure	 (P321, P322, P323)	9000-0-0	psi
Hold Time	 (T321, T322, T323)	40-0-0	sec
Cure Time	 (T400)	20	sec
Dry Time/Temperature		N/A	

Figura A.1. Parámetros de moldeo por inyección de los especímenes de prueba