

A.Alvaredo<sup>a</sup>, Juan P.Fernández-Blázquez<sup>a</sup>, P.Castell<sup>b</sup>,  
R.Guzmán de Villoria<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Instituto IMDEA Materiales, C/Eric Kandel 2, 28906 Getafe, Madrid, España.

<sup>b</sup> Fundación AITIIP, Pol.Ind. Empresarium, C/ Romero 12, 50720 Zaragoza, España.

<sup>c</sup> FIDAMC, Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos, Avda. Rita Levi Moltancini 29, 28906 Getafe, Madrid, España.

## Materiales compuestos de polietereetercetona (PEEK) y grafeno fabricados por inyección

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

#### Palabras clave:

Grafeno

Polietereetercetona

PEEK

En el presente trabajo, se ha dispersado grafeno en diferentes porcentajes, en una matriz polimérica de polietereetercetona (PEEK) siguiendo la técnica de la mezcla maestra (masterbatch), con unos parámetros totalmente escalables, como los requeridos en la producción y procesado de termoplásticos de altas prestaciones a nivel industrial. Mediante la caracterización mecánica de los materiales compuestos con contenidos de grafeno de 1, 5 y 10% en peso, se ha observado un aumento del módulo elástico cuando se incrementa el porcentaje de grafeno mientras que la resistencia máxima permanece constante. Además, se han visto diferentes modos de fallo entre el PEEK y el material compuesto. Cuanto mayor es el porcentaje de grafeno, menor es la deformación que admite el material.

## Graphene filled polyetheretherketone (PEEK) composites made by melt-compounding

### ABSTRACT

#### Keywords:

Graphene

Polyetheretherketone

PEEK

In the present work, a graphene nanocomposite material using as matrix a high performance thermoplastic polymer (PEEK) is presented. Composite was made by a simple extrusion-compounding process, followed by an injection-moulding process. The main advantage of this process is that it could produce large quantities at the scales needed for use in industrial applications as structural applications. Nanocomposites with different percentages of graphene 0.5, 1, 3, 5 and 10 wt.% were characterized and compared with neat PEEK as baseline. The mechanical tests showed that the Young's modulus increased when adding graphene while the strength remained constant. In addition, a change in the failure mode was observed when the graphene was added. Nanocomposites with high contents of graphene had lower strain at break than neat PEEK.

## 1 Introducción

Durante años la investigación en el campo de la ciencia y la tecnología de materiales se ha focalizado en los nanocompuestos de matriz polimérica. Dentro de esta área de conocimiento, el grafeno y sus derivados son de especial interés debido a sus extraordinarias propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, etc.) haciendo que estos refuerzos sean especialmente prometedores. En paralelo, desde la década de los años 50, la industria aeronáutica y aeroespacial ha motivado el desarrollo de los polímeros de altas prestaciones debido a la necesidad de encontrar materiales que aúnen unas buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas o en ambientes agresivos, con una buena estabilidad térmica y química, además de baja densidad y coste, características que no se encuentran en los polímeros tradicionales [1,2]. Actualmente en estas industrias, se están utilizando nano-refuerzos en matrices de polímero de altas prestaciones para mejorar las propiedades de estos polímeros e incluso añadir al material otras, como pueden ser la conductividad eléctrica o térmica.

El principal objetivo del presente trabajo es caracterizar el comportamiento termo-mecánico de materiales compuestos producidos a escala semi-industrial de grafeno dispersado en PEEK, analizando el efecto del grafeno en el material.

## 2 Métodos

### 2.1 Materiales y procesamiento de los materiales compuestos

Para la producción de los materiales compuestos, se ha utilizado PEEK-90G (Victrex) y grafeno Avangraphene 1-2 layers (Avanzare).

Se realizó una mezcla maestra (masterbatch) de PEEK/GNP con una carga de nano-refuerzo del 10% en peso mediante una extrusora Coperion ZSK 26 con un perfil de usillos de alta cizalla para mejorar la dispersión. Posteriormente fue enfriado en agua, secado y cortado en pellets.

Los materiales compuestos utilizados en el presente trabajo fueron obtenidos diluyendo la mezcla maestra hasta llegar a los porcentajes de refuerzos requeridos (1, 5 y 10% en peso).

Una vez obtenidos, se pueden distinguir dos procesados diferentes. Por una parte, los pellets fueron inyectados usando una inyectora mezcladora JSW 85 EL II, en probetas de  $78.8 \times 9.9 \times 4 \text{ mm}^3$  para posteriormente ser ensayados a flexión. Por otro lado, se obtuvieron films de  $100 \mu\text{m}$  de espesor en una prensa de platos calientes (LabPro 400, Fontijne Presses) a una temperatura de  $380^\circ\text{C}$ . Posteriormente los films fueron cortados con unas medidas aproximadas de  $25 \times 3 \text{ mm}^2$ .

### 2.2 Análisis de dispersión del nano-refuerzo

Se ha utilizado un FIB-FEGSEM (Helios NanoLab 600i, FEI) para analizar la dispersión del grafeno en la matriz de PEEK después del procesamiento. Para ello han sido analizadas las

superficies de fractura a muy baja temperatura de los pellets con diferentes porcentajes de grafeno.

### 2.3 Análisis dinámico mecánico

Para conocer las propiedades térmico-mecánicas de los materiales compuestos se llevaron a cabo ensayos mecano-dinámicos a tracción en un DMA Q800 de TA-Instruments. Los experimentos fueron llevados a cabo en films rectangulares de aproximadamente  $7 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , con una velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y frecuencias de 2, 5, 10 y  $20 \text{ Hz}$ , entre  $25^\circ\text{C}$  y  $250^\circ\text{C}$ . Se utilizó una deformación de  $20 \mu\text{m}$ .

### 2.4 Ensayo de flexión

Se han caracterizado mediante flexión en tres puntos las propiedades mecánicas, utilizándose un equipo Instron 3384 con una célula de carga de 2 kN a temperatura ambiente ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Los experimentos fueron llevados a cabo siguiendo la norma ASTM D790-02 con una distancia entre apoyos de 60mm y una velocidad de  $1.588 \text{ mm}/\text{min}$ .

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Dispersión del grafeno

Se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido para ver la dispersión del refuerzo en la matriz de PEEK [3]. La Figura 1 nos muestra que existe una buena dispersión del grafeno al no observarse aglomerados en muestras con contenidos bajos de grafeno, así como una buena adhesión entre refuerzo y matriz al observarse láminas del refuerzo fracturadas. Aglomerados de mayor tamaño se observan a porcentajes de carga altos (10%), causa probable del empeoramiento de algunas propiedades mecánicas.

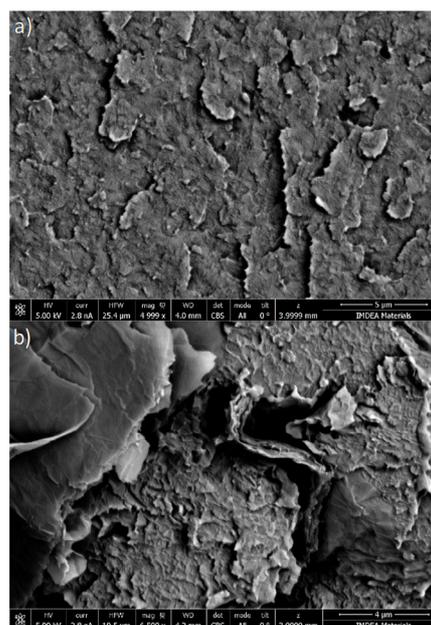
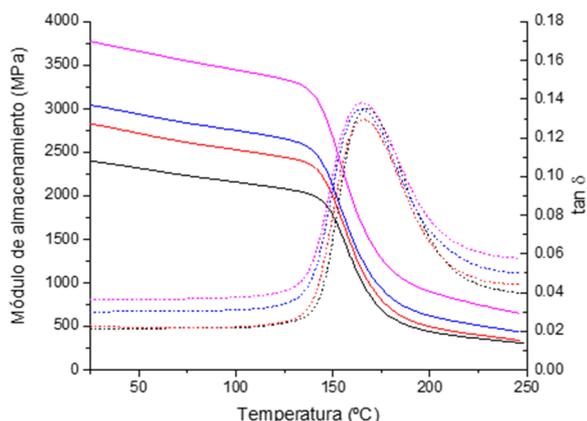


Figura 1. Imágenes de SEM; a) PEEK puro y b) PEEK con un contenido del 1% de grafeno.



### 3.2 Análisis dinámico mecánico

Se ha analizado el comportamiento termo-mecánico de los materiales compuestos para conocer la influencia del grafeno sobre la matriz.



**Figura 2.** Curvas obtenidas mediante DMA para los materiales compuestos con un contenido de grafeno de 1, 5 y 10% en peso y PEEK puro

En la Figura 2 se puede ver como la adición de grafeno incrementa el módulo de almacenamiento. Siendo este incremento mayor cuanto mayor es el porcentaje de refuerzo, y manteniéndose constante a temperaturas superiores e inferiores a la transición vítrea, indicando el efecto rigidizador del grafeno en la matriz de PEEK [4,5].

Por otra parte, en las curvas de  $\tan \delta$  se observa la relajación  $\alpha$ , asociada a la transición vítrea, y como la adición de grafeno provoca un ligero aumento en la  $T_g$ , debido a la restricción de movilidad en las cadenas de PEEK provocada por la adición del refuerzo [6].

### 3.3 Ensayo de flexión

Ha sido estudiada la influencia del grafeno en las propiedades mecánicas del material compuesto a través de un ensayo de flexión en tres puntos.

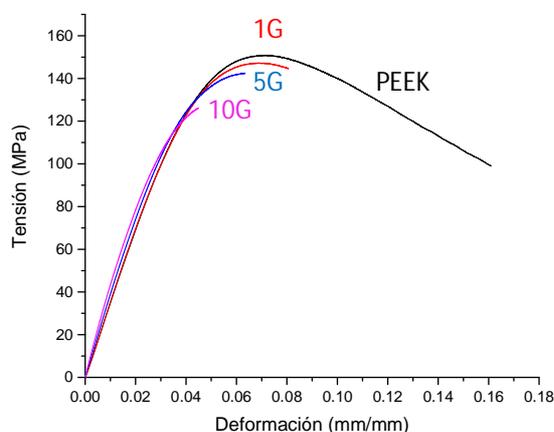
Los resultados obtenidos del ensayo (máxima tensión, máxima deformación y modulo elástico) han sido calculados siguiendo la norma ASTM D790-02 con las siguientes expresiones:

$$\sigma_f = \frac{3LP}{2bd^2} \quad (1)$$

$$\xi = \frac{6Dd}{L^2} \quad (2)$$

$$E = \frac{L^3m}{4bd^3} \quad (3)$$

Donde P es la carga de rotura, b y d el ancho y espesor de la probeta, L la longitud entre soportes y m la tangente de la pendiente en la curva fuerza deformación en la parte elástica de la misma.



**Figura 3.** Curva tensión deformación de los materiales compuestos con un contenido de grafeno de 1, 5 y 10% en peso y PEEK puro.

Como puede verse en la Figura 3, la adición de grafeno modifica el modo de fallo del PEEK al no observarse deformación plástica. La deformación máxima disminuye considerablemente con la adición de grafeno provocando que la matriz sea cada vez más frágil [5].

Por otro lado, la adición de grafeno aumenta la rigidez del PEEK, aumentando el modulo elástico a flexión en un 10% (Figura 3). La resistencia mecánica disminuye ligeramente con la adición de grafeno siendo el material compuesto con un 10% de grafeno el que experimenta una mayor caída en la resistencia mecánica.

## 4 Conclusiones

Ha sido analizado el efecto del grafeno en el comportamiento mecánico y térmico, así como la dispersión del grafeno en la matriz de PEEK. La adición de grafeno provoca un ligero aumento en las temperaturas de transición vítrea de los compuestos, y un aumento del módulo elástico de los materiales. Sin embargo, ha modificado el comportamiento de fractura, ya que la adición de grafeno disminuye la deformación máxima con respecto al PEEK.

Por otra parte, se ha demostrado que es posible emplear métodos de producción escalables a nivel industrial para obtener materiales compuestos de matriz termoplástica de interés aeronáutico, con una buena dispersión y mejora de propiedades.

## Referencias

- [1] A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez-Fatou, High-performance nanocomposites based on



- polyetherketones, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1106–1190. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.003>.
- [2] Resins for the Hot Zone, Part I: Polyimides : *CompositesWorld*, (n.d.). <http://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-i-polyimides> (accessed April 18, 2017).
- [3] X. Yang, Z. Wang, M. Xu, R. Zhao, X. Liu, Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet, *Mater. Des.* 44 (2013) 74–80. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.051>.
- [4] J.-M. Song, J. Shin, J.-Y. Sohn, Y.C. Nho, Ionic aggregation characterization of sulfonated PEEK ionomers using by X-ray and DMA techniques, *Macromol. Res.* 20 (2012) 477–483. doi:[10.1007/s13233-012-0067-5](https://doi.org/10.1007/s13233-012-0067-5).
- [5] Y. Hwang, M. Kim, J. Kim, Improvement of the mechanical properties and thermal conductivity of poly(ether-ether-ketone) with the addition of graphene oxide-carbon nanotube hybrid fillers, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 55 (2013) 195–202. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.08.010>.
- [6] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1350–1375. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>.

