



Saltillo, Coahuila a 9 de agosto de 2016

#### Coordinación de Posgrado Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por <u>ESPERANZA E. MARTÍNEZ SEGOVIA</u> titulado <u>Influencia de la dispersión de</u> <u>estructuras grafíticas (Grafito y Nanoplacas de Grafito - GNP) sobre la Conductividad Térmica de</u> <u>Compuestos de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) mediante mezclado en fundido</u> el cual fue presentado el día 24 de junio de 2016, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

SINODALES

Atentamente,

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta Presidente

Dr. Florentino Soriano Corral 1er. Vocal

Dr. Roberto Benavides Cantú Secretario

Dra. Martha Castañeda Flores 2do. Vocal

Dr. José Carlos Ortiz Cisneros 3er. Vocal

Vo. Bo. de los ASESORES

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

Am Sánchez Valdés

Blvd. Enrique Reyna No. 140 Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294 Conm. (844) 438-98-30 y 438-94-79 www.ciqa.mx

## **TESIS CON CARACTER ABIERTO**

### **PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

Jughy AUTOR: ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA FIRMA\_

TITULO: Influencia de la concentración y dispersión de estructuras grafíticas (Grafito y nano placas de Grafito) sobre la conductividad térmica de compuestos HDPE empleando mezclado en fundido.

FIRMA Juis ( Canos ASESORES: Dr. Luis Francisco Ramos de Valle FIRMA

Dr. Saúl Sánchez Valdés

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIOA.

Saltillo, Coahuila, a	24	de	Junio	de	2016	
STIGACION EN CUMIN			P	K		
NOW NO REL			ľ	Ľ		
Sello de la Institución		Dr.	Oliverio S	Santi	ago Rodi	ígue

guez Fernández **Director General del CIOA** 

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA Programa De Doctorado En Tecnología De Polímeros

# TESIS

Influencia de la concentración y dispersión de estructuras grafíticas (Grafito y nano placas de Grafito - GNP) sobre la conductividad térmica de compuestos de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) empleando mezclado en fundido.

Presentada por:

# ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA.

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle Dr. Saúl Sánchez Valdés

### CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

#### TESIS

Influencia de la concentración y dispersión de estructuras grafíticas (Grafito y nano placas de Grafito) sobre la conductividad térmica de compuestos HDPE empleando mezclado en fundido

Presentada por:

### ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle Dr. Saúl Sánchez Valdés

SINODALES

Dr. Roberto Benavides Cantú Secretario

Dr. Florentino Soriano Corrat 1er. Vocal

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta

Presidente

Dra. Martha Castañeda Flores 2do. Vocal

Dr. José Carlos Ostiz Cisneros 3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Junio, 2016

# **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de junio de 2016

e Rollingia

### ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA

Nombre y Firma



# CENTRO EN INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

# PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

# **TESIS DOCTORAL**

Influencia de la concentración y dispersión de estructuras grafíticas (Grafito y Nanoplacas de Grafito - GNP) sobre la Conductividad Térmica de Compuestos de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) mediante mezclado en fundido.

# PRESENTA

M.C. Esperanza Elizabeth Martínez Segovia.

### ASESOR

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle.

Co-ASESOR

Dr. Saúl Sánchez Valdés.

Para obtener el grado de: Doctor en Tecnología de Polímeros

Saltillo, Coahuila.

Junio 2016.

# **CONTENIDO**

	Pag.
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	vi
Publicaciones y Ponencias	vii
Resumen	viii
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
2.1 Nanocompuestos poliméricos	3
2.1.1 Propiedades	4
2.1.2 Métodos	5
2.2 Polietileno	6
2.2.1 Estructura Cristalina	8
2.2.2 Polietileno de baja densidad (LDPE)	12
2.2.3 Polietileno de alta densidad (HDPE)	13
2.2.4 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)	13
2.2.5 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	14
2.3 Características estructurales del carbono, hibridaciones y formas alotrópicas (Grafito)	15
2.3.1 Estructura y Propiedades	15
2.3.2 Dispersión en matrices poliméricas	23
2.4 Conductividad Térmica	32
2.4.1 Generalidades	34
2.4.2 Métodos para medir la Conductividad Térmica	41
2.4.3 Conductividad Térmica en polímeros	44
2.4.4 Conductividad Térmica de estructuras grafíticas en polímeros	51
3 Justificación	53
4 Hipótesis	55
5 Objetivos	56

6 Metodología	57
6.1 Materiales	57
6.1.1 Polietileno de alta densidad (HDPE)	57
6.1.2 Partículas de Grafito y Nanoplacas de grafeno (GNP)	57
6.2 Metodología	57
6.2.1 Tratamiento con ultrasonido al polvo de grafito	57
6.2.2 Preparación de nanocompuestos (HDPE/grafito, HDPE/GNP) mediante mezclado en fundido	59
6.2.3 Preparación de muestras para caracterización	59
6.3 Caracterización de grafito tratado con ultrasonido	60
6.3.1 Dispersión de luz (DLS)	60
6.4 Caracterización de Nanocompuestos (HDPE/grafito y HDPE/GNP)	61
6.4.1 Microscopía óptica (MOP)	61
6.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	62
6.5 Estudio Térmico	63
6.5.1 Conductividad Térmica	63
7 Presentación y Discusión de Resultados	65
7.1 Análisis del Tratamiento con Ultrasonido al Polvo de Grafito sobre el Tamaño de Partícula	65
7.1.1 Compuestos HDPE/Grafito empleando grafito tratado con ultrasonido y su efecto sobre la Conductividad Térmica	71
7.2 Compuestos HDPE/Grafito empleando el proceso de mezclado en fundido	83
7.2.1 Análisis comparativo de la dispersión de Grafito empleando dos métodos de mezclado	83
7.3 Dispersión de Grafito y GNP en HDPE y su efecto en la Conductividad Térmica	108
8 Conclusiones	124
9 Trabajo a Futuro	126
10 Agradecimientos	127
11 Anexos	
Anexo I. Consideraciones Experimentales en la Medición de Conductividad Térmica	129
12 Referencias	134

# Índice de Figuras Pag.

<b>Fig. 1.</b> Representación del entrecruzamiento covalente entre las moléculas en; <b>a</b> ) Termoplástico, <b>b</b> ) Elastómero y <b>c</b> ) Resina.	9
<b>Fig. 2.</b> Representación de las tres macro conformaciones que originan la estructura de un polímero semi cristalino	9
<b>Fig. 3.</b> Estructura de esferulitas. Las regiones cristalinas en una esferulita son arreglos radiales, los cuales comienzan desde el centro, con moléculas plegadas que se orientan de forma tangencial, entre las regiones cristalinas existen espacios que son ocupados por material amorfo.	10
<b>Fig. 4.</b> Relación entre las estructuras de: a) lonsdaleíta, b) diamante y c) grafito.	16
Fig. 5. Esquema dimensional de nano estructuras de carbono.	16
Fig. 6. Estados de hibridación de algunas estructuras a base de carbon.	17
<b>Fig. 7.</b> Modelo estructural original de R. E. Franklin para las estructuras de materiales grafíticos.	
<b>Fig. 8.</b> Tipos de vibraciones en la red cristalina del grafito; <b>a</b> ) vibraciones a lo largo de las capas de grafito, <b>b</b> ) vibraciones a través de las capas de grafito.	19 21
<b>Fig. 9.</b> Mecanismos de dispersión de fonon; <i>i</i> ) fonon-fonon, <i>ii</i> ) fonon-impureza, <i>iii</i> ) fonon-electrón y $iv$ ) dispersión de fonones en los límites o bordes de la estructura.	22
<b>Fig. 10.</b> Representación esquemática de las diferentes posiciones que pudieran adoptar las estructuras laminares en un compuesto polimérico.	30
<b>Fig. 11.</b> Esquema del equipo para medición de conductividad térmica de acuerdo a la norma ASTM E1461 <sup>1</sup> .	42
<b>Fig. 12.</b> Dimensiones de las muestras requeridas para realizar las mediciones de conductividad térmica en los compuestos de acuerdo a la norma ASTM E1952-06.	44
<b>Fig. 13.</b> Influencia de la temperatura sobre las cadenas moleculares y fuerzas intermoleculares en los polímeros.	48
<b>Fig. 14.</b> Esquema representativo del comportamiento térmico de Polietileno (PE) al aumentar la temperatura.	50
<b>Fig. 15.</b> Diagrama representativo del tratamiento con ultrasonido al polvo de Grafito.	58

Fig. 16. Diagrama de muestras preparadas para realizar mediciones de conductividad térmica por Calorimetría Diferencial de Barrido en modo Modulado (MDSC) en los compuestos HDPE con estructuras grafíticas. Fig. 17. Diagrama de muestras preparadas para realizar mediciones de conductividad térmica por LFA 447 Nano Flash en los compuestos HDPE con estructuras grafíticas. Fig. 18. Esquema de la dirección del corte de las muestras preparadas para realizar mediciones por microscopía óptica (MOP) en los compuestos; Fig. 18a: muestra con geometría de disco, Fig. 18b: muestra cilíndrica. Fig. 19. Imagen de SEM de las láminas de grafito, como fueron recibidas de GRAFTPOWER GP44-E Tech-International. Mostrando su estado de aglomeración y tamaño inicial de 75µm. Fig. 20. Diagrama de la dispersión de las partículas de grafito y el efecto de aplicar sonicación sobre las partículas. Fig. 21. Gráfico que indica los valores de conductividad térmica para los sistemas HDPE con 3 % wt de grafito tratado con ultrasonido, empleando 4 y 8 g, aplicando tiempos de 30 y 60 min en recipientes de 100 y 250 ml respectivamente. Fig. 23. Esquema de un mecanismo propuesto para explicar los efectos de dispersión de partículas de grafito a diferentes concentraciones en estado fundido usando un mezclador Brabender. Fig. 24. Micrografías ópticas de los compuestos HDPE y grafito (usando mezclador Brabender a 185 °C, 60 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3, 5 y 7 % wt de grafito). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1 µm (A<sub>A</sub>%) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías. Fig. 25. Micrografías por SEM de los compuestos HDPE/Grafito; a) partículas de grafito, b) modelo representativo de un camino conductor formado por las partículas de grafito, c) d) y e) distribución al azar de las partículas de grafito en una matriz de HDPE (3, 5 y 7 % wt de grafito). Fig. 26. Gráfico que indica el comportamiento de la conductividad térmica para los sistemas HDPE con 3, 5 y 7 % wt de grafito obtenidos por

Fig. 27. Esquema de un mecanismo propuesto para explicar los efectos de dispersión de las partículas de grafito a diferentes concentraciones en estado fundido usando un extrusor a escala Xplore.

Calorimetría diferencial de barrido en modo modulado (MDSC).

101

Fig. 22. Micrografías ópticas de los compuestos HDPE y grafito tratado con US a 3 % wt. El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

iv

69

73

66

60

60

61

81

86

91

94

97

iv

**Fig. 28.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE y grafito (usando un extrusor cónico a escala Xplore a 185 °C, 100 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3, 5 y 7 % wt de grafito). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

**Fig. 29.** Gráfico de los valores de la conductividad térmica sobre los sistemas HDPE con 3, 5 y 7 % wt de grafito, obtenidos por el Método de calorimetría diferencia de barrido en modo modulado (MDSC) y difusividad térmica usando láser (LFA 447).

**Fig. 30.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE/Grafito (usando un extrusor cónico a escala Xplore a 185 °C, 100 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3 a 15 % wt de grafito). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

**Fig. 31.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE/GNP (usando un extrusor cónico a escala Xplore a 185 °C, 100 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3 a 15 % wt de GNP). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

**Fig 32.** Micrografías por SEM de compuestos HDPE/GNP; a) distribución de las partículas de GNP en HDPE (7 % wt de GNP), b) modelo propuesto que indica las posibles orientaciones y formación de un camino conductor de GNP en HDPE.

**Fig. 33.** Gráfico del comportamiento de la conductividad térmica de los compuestos HDPE con contenidos de partícula de 7 a 15 % wt en peso de Grafito y Nanoplacas de grafeno, empleando un extrusor a escala (corotatorio) a 100rpm, 185°C por 10 min.

**Fig. 34.** Gráfico que representa los valores de la Conductividad térmica en función de la cristalinidad en compuestos HDPE/Grafito y HDPE/GNP. **123** 

**Fig. 35.** Valores experimentales de conductividad térmica de materiales cristalinos y amorfos. Los materiales presentan valores dentro del dominio espectral de transporte térmico de electrones y fonones en cada una de las estructuras de los materiales.

Fig. 36. Esquema que representa la geometría de muestras para medir el flujo de calor unidireccional y determinar el valor de la conductividad térmica; a)
Flujo de calor en dirección axial, b) Flujo de calor en dirección radial.

112

107

105

115

116

118

130

# Índice de Tablas Pág.

Tabla 1. Diferentes grados de densidad del Polietileno (PE).	7
<b>Tabla 2.</b> Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras de carbono en estado sólido.	15
<b>Tabla 3.</b> Resumen de resultados experimentales recopilados de algunas publicaciones científicas, indicando el efecto de adicionar diversas estructuras térmicamente conductoras en diferentes matrices de polímero y el resultado obtenido sobre la conductividad térmica en el desarrollo de compuestos poliméricos.	25
Tabla 4. Valores de Conductividad Térmica de diferentes materiales	
térmicamente conductores.	36
Tabla 5. Valores de Difusividad Térmica de diferentes materiales.	37
Tabla 6. Valores de Capacidad Calorífica de diferentes materiales.	39
Tabla 7. Valore de Conductividad Térmica de diferentes polímeros.	45
<b>Tabla 8.</b> Condiciones empleadas para el tratamiento con ultrasonido al polvode Grafito.	58
<b>Tabla 9.</b> Condiciones de procesamiento empleadas en la preparación de loscompuestos HDPE con Grafito y GNP a diferentes concentraciones.	59
<b>Tabla 10.</b> Resultados obtenidos por dispersión de luz (DLS) indicando lareducción de tamaño de la partícula después del tratamiento con ultrasonidoal polvo de grafito empleando diferentes condiciones de operación.	67
<b>Tabla 11.</b> Resultados de la Conductividad Térmica empleando el Método dedifusividad térmica empleando láser (LFA 447 Nano Flash) y los valoresobtenidos del análisis estadístico sobre los compuestos HDPE adicionando 3%wt de grafito tratado con ultrasonido.	72
<b>Tabla 12.</b> Comparación de las condiciones de procesamiento empleadas en la preparación de compuestos HDPE/Grafito mediante mezclado en fundido usando un equipo Brabender Plasticorder y un Mini extrusor cónico Xplore (configuración co-rotatorio).	83
<b>Tabla 13.</b> Resumen de los resultados obtenidos del análisis estadístico sobre diversas micrografías ópticas de los compuestos HDPE/Grafito usando concentraciones de 3, 5 y 7 % wt, además de los resultados de Conductividad Térmica.	108

**Tabla 14.** Condiciones de procesamiento empleadas en la obtención de<br/>compuestos HDPE/Grafito y HPE/GNP empleando un Mini extrusor cónico<br/>Xplore (configuración co-rotatorio).109

vii

# **Publicaciones y Ponencias**

- Poster Congreso <u>MACROMEX Dic 2014. 3rd US-Mexico Symposium on</u> <u>Advances in Polymer Science</u>, 3rd Bi-National meeting on major impact topics in polymer science "Graphitic structures on the thermal conductivity of HDPE compounds" Esperanza E. Mtz. S, L.F. Ramos de Valle, S. Sánchez Valdez.
- Presentación Oral Congreso EUPOC (European Polymer Federation) May 2015. "Conducting Polymeric Materials", Gargnano, Lago di Garda, Italy. "Influence of Graphite Nanoplatelets (GNP) dispersión on thermal conductivity of HDPE composites prepared using melt mixing" Esperanza E. Mtz. S, L.F. Ramos de Valle, S. Sánchez Valdez, P. Pötschke, B. Krause, J. Pionteck.
- *Poster Congreso* <u>EPF-IPF</u>, <u>Dresden</u>, <u>Germany</u> (<u>European Polymer Congress and</u> <u>Institut für Polymerforschung</u>) <u>June 2015</u>, Esperanza E. Mtz. S, "Effect of Graphenic structures on the thermal condcutivity of HDPE nanocompounds" L.F. Ramos de Valle, S. Sánchez Valdez, P. Pötschke, B. Krause, J. Pionteck.
- Artículos aceptados

"Effect of Different Nucleating Agents on the Crystallization of Ziegler-Natta isotactic Polypropylene (ZN-iPP)" by Felipe Avalos-Belmontes, L. F. Ramos de Valle, A. B. Espinoza-Martínez, J. G. Martínez-Colunga, E. Ramírez-Vargas, S. Sánchez Valdes, José Carlos Ortiz Cisneros, Esperanza Elizabeth Martínez-Segovia and F. I. Beltrán Ramírez. Hindawui Publishing Corporation. International Journal of Polymer Science., Vol.2016, Article ID 9839201, 9 pages.

• Artículos en proceso

"Influence of Graphite Nanoplatelets (GNP) dispersión on thermal conductivity of HDPE composites prepared using melt mixing" Esperanza E. Mtz. S, L.F. Ramos de Valle, S. Sánchez Valdes, P. Pötschke, B. Krause, J. Pionteck.

"Effect of Graphenic structures on the thermal condcutivity of HDPE nanocompounds" Esperanza E. Mtz. S, L.F. Ramos de Valle, S. Sánchez Valdes, P. Pötschke, B. Krause, J. Pionteck.

# Resumen

La conductividad térmica de los polímeros es una propiedad térmica importante tanto en su procesamiento como en aplicaciones. Los polímeros en general se consideran aislantes térmicos. Para mejorar la calidad de aislamiento térmico se recurre a la adición de partículas conductoras como grafito y nano placas de grafito (GNP) empleando el método de mezclado en fundido, ya que es el método más empleado desde el punto de vista industrial para la obtención de compuestos térmicamente conductores. En este trabajo, se estudia la influencia de la dispersión de partículas conductoras como el grafito y Nano placas de grafito (GNP) en una matriz como polietileno de alta densidad (HDPE) y su efecto sobre la conductividad térmica en los compuestos. Un análisis de dispersión se adoptó como criterio para estudiar el efecto de la formación de una red conductora en la matriz de polietileno de alta densidad (HDPE). Los efectos observados en la dispersión de las partículas en la matriz del polímero están en función del tamaño, forma y contenido de partículas conductoras. Así mismo el grado de cristalinidad del polímero y la orientación de las cadenas del polímero influyen en el mecanismo de transferencia de calor. Esta dependencia es considerada para proponer un posible mecanismo basado en el proceso de mezclado en fundido para explicar el estado de dispersión de las partículas conductoras y su efecto en la formación de un pasaje conductor en la matriz del polímero. Este estudio será de utilidad para que en un futuro se pueda mejor el desarrollo de compuestos poliméricos, considerando que el estado de dispersión, el contacto entre partículas, y una posible modificación química pueden mejorar la propiedad de transporte térmico en los compuestos.

# introducción 1

Los avances tecnológicos en el área de procesamiento y transformación de polímeros en estado fundido, se han enfocado en aplicar nuevos mecanismos para que cada uno de los procesos de extrusión, moldeo, termo-formado, inyección, roto-moldeo, entre otros se conviertan en procesos sustentables. Los recursos que se empleen para el desarrollo de este tipo de sistemas, permitirán ser más eficientes minimizando el uso de recursos para su manufactura. Lo anterior permitirá desarrollar materiales que presenten propiedades; como alta resistencia mecánica, conductividad térmica y eléctrica, entre otras, con la opción de abarcar una amplia gama de aplicaciones.

La información de las propiedades termofísicas de los materiales compuestos y la optimización de la transferencia de calor en los mismos, está adquiriendo una enorme importancia en aplicaciones industriales, particularmente en el procesamiento de materiales poliméricos en donde se requiere de mejorar sus propiedades. En este sentido los avances científicos y tecnológicos, se han enfocado en mejorar las propiedades de los polímeros empleando nanopartículas que permitan transferir sus propiedades a la matriz polimérica, generando compuestos poliméricos para mejorar las propiedades físicas de los polímeros puros que los componen; siendo un tema de interés en la industria del plástico. Se pueden mencionar múltiples ventajas en la fabricación de los compuestos poliméricos; sin embargo, la principal limitante que se presenta en la fabricación y procesamiento de compuestos poliméricos, es la dispersión de nanopartículas en el polímero, además de una baja compatibilidad y/o afinidad entre los componentes (polímero/partícula). Estas limitantes reflejan desventajas sobre las propiedades de los compuestos, puesto que una deficiente dispersión de nanopartículas resulta en obtener materiales heterogéneos formando agregados en el interior del polímero disminuyendo sus propiedades.

Considerando la importancia de desarrollar compuestos con mejores propiedades térmicas, en el presente trabajo de investigación, se planteó como objetivo la obtención de compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) con grafito y nanoplacas de grafeno (GNP-4 a 5 láminas de grafeno) que presenten una mejor conductividad térmica. La selección de Grafito y GNP se debe principalmente a las excelentes propiedades de

conductividad térmica, conductividad eléctrica y propiedad de lubricación; mientras que el HDPE es un material termoplástico ampliamente utilizado debido a que presenta un balance en sus propiedades físicas y mecánicas, además de ser un material fácil de procesar y de bajo costo. En este trabajo se planteó el usar la técnica de mezclado en fundido, la cual presenta la ventaja de generar un mezclado intensivo aplicando altos esfuerzos de corte, lo cual podría ayudar a solucionar los problemas de dispersión de las partículas de carbono en la matriz polimérica. Adicionalmente, se realizó un tratamiento aplicando ondas de ultrasonido al polvo de grafito antes de ser incorporado a la matriz polimérica, con el objetivo de lograr una previa exfoliación y disminución en el tamaño de partícula. Durante la fabricación de los compuestos HDPE/grafito y HDPE/GNP, se realizaron pruebas adicionando bajas y altas concentraciones en peso (% wt) de grafito y GNP, para estudiar el efecto de la dispersión de las partículas de grafito sobre la conductividad térmica del compuesto. Esto último se realizó mediante un análisis estadístico empleando microscopía óptica (MOP) y microscopía electrónica de barrido (SEM), para observar la distribución y dispersión de las partículas en la matriz polimérica. Las mediciones de conductividad térmica, se realizaron para relacionar el estado de la dispersión de grafito y GNP en la matriz de HDPE, con la finalidad de determinar si se mejoró la propiedad de conductividad térmica del compuesto.

ANTECEDENTES 2

Los plásticos, son parte de nuestra vida cotidiana, su uso diario ha acabado por imponer a los plásticos como algo totalmente natural. Incrementando el avance en la tecnología y la estrecha relación con su aplicación en el ámbito industrial, requiere de buscar mejoras en los procesos de obtención de los compuestos poliméricos. El procesamiento de polímeros en fundido es una de las etapas más importantes involucradas en la producción de materiales poliméricos desde la síntesis del polímero hasta la manufactura del producto terminado. El uso de materiales poliméricos en nuevas aplicaciones potencializa el desarrollo, innovación y la mejora en el desarrollo de nuevos compuestos poliméricos, punto clave en donde, la investigación y los recursos de inversión se enfocan hacia la compresión de fenómenos a nanoescala, incorporando partículas en matrices poliméricas, empleando diferentes técnicas y/o procesos que permitan mejorar o modificar las propiedades de los polímeros puros. Paralelamente, los nanomateriales han acaparado gran interés en el ámbito científico en las últimas décadas, debido al descubrimiento de propiedades distintas a las que ofrecen los materiales convencionales, dando origen a nuevas alternativas científicas y de aplicación industrial<sup>2,3</sup>. Actualmente, la adición de estructuras grafíticas en polímeros y la implementación del procesamiento en fundido, representan una alternativa para mejorar las propiedades de transporte térmico en el desarrollo de compuestos térmicamente conductores.

# 2.1 Nanocompuestos poliméricos

Hoy en día el campo de la nanociencia y la nanotecnología ha abierto muchas y nuevas posibilidades de aplicación en diferentes áreas como; la física, la química, la biología, la ingeniería y la tecnología respectivamente aproximándose en escalas infinitesimales. ¿Pero qué es la Nanotecnología?, Nano es un prefijo griego que significa "la millonésima parte", de tal manera que la nanotecnología es un campo de las ciencias dedicado al control y manipulación de la materia a escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales), lo cual se produce entre unos cien nanómetros. El procedimiento más conocido es la miniaturización, donde las estructuras y componentes se reducen a escala nanométrica. Esto se ha implementado en áreas como la electrónica; incrementando la incorporación de materiales poliméricos para la

3

fabricación de dispositivos cada vez más pequeños. Sobre esta misma tendencia se basa la nanotecnología molecular, que prevé la fabricación molecular de cualquier material mediante el montaje de átomos y moléculas controlados con precisión. Tradicionalmente se ha recurrido a la modificación de los polímeros adicionando partículas minerales y/o refuerzos, con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente las mecánicas. En el caso de que las partículas presenten dimensiones de tamaño nanométrico, el compuesto resultante recibe el nombre de "nanocompuesto". Así mismo, las nanopartículas suelen presentar una gran variedad de formas, las cuales pueden ser esféricas (negro de humo, sílices, etc.), laminares (arcillas, grafito y otros silicatos) o fibrosas (nanotubos y nanofibras). Por sus dimensiones, tienen efectos importantes sobre su interacción con las moléculas orgánicas. Otro aspecto a considerar, son sus propiedades físicas y químicas, las cuales dependerán de su naturaleza o composición química (nanopartículas orgánicas e inorgánicas)<sup>4</sup>. En el ámbito de la química, esta escala se asocia con coloides, micelas, moléculas de polímero y estructuras similares. En la física y la ingeniería eléctrica la nanociencia se asocia, con el comportamiento cuántico y el comportamiento de los electrones y fotones en estructuras a nanoescala. Algunas nanopartículas poseen propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas, magnéticas u ópticas; siendo en ocasiones muy superiores a la de otros materiales convencionales. Todo esto ha llegado a impactar actualmente; por ejemplo, en la construcción de bloques para dispositivos de nanotecnología, nanoelectrónica y circuitos<sup>5-8</sup>. Donde la adición de nanopartículas en otros materiales como polímeros, cerámicos, concreto entre otros; es una alternativa atractiva para aprovechar sus propiedades y a la vez mejorar las relaciones de estructura-propiedad de los nuevos materiales obtenidos, conocidos como nanocompuestos<sup>2</sup>. Recientemente, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos ha incluido la adición de otro tipo de aditivos como nanotubos de carbono, nanopartículas de grafito y grafeno debido a las excepcionales propiedades de módulo elástico, resistencia a la flexión, relación aspecto (relación entre la longitud y diámetro), conductividad térmica y eléctrica, estabilidad química y térmica, y capacidad de absorción<sup>4</sup>. Hoy en día el desarrollo de materiales compuestos tiene la ventaja de que pueden ser usados cotidianamente.

### 2.1.1 Propiedades

Los polímeros son macromoléculas formados por la unión de moléculas más pequeñas (monómeros). Estos materiales presentan una amplia gama de propiedades, que los hace

útiles en la fabricación de un gran número de productos a nivel industrial, empleando una gran variedad de procesos físico-químicos. Un factor importante que se presenta al utilizar las nanopartículas, es el grado de dispersión y distribución de estas en la matriz polimérica, así como la compatibilidad entre el polímero y la partícula. Otra ventaja de utilizar partículas con tamaño nanométrico es, la alta eficiencia que presentan a bajas concentraciones (< 10 %wt)<sup>4</sup>.

Dentro de las propiedades térmicas más importantes de los polímeros se pueden mencionar; el calor especifico, el coeficiente de dilatación, la conductividad térmica, la estabilidad térmica y las temperaturas de transición del material, donde cada una de ellas se considera según el polímero empleado. Existen dos conceptos fundamentales a considerar que son: *i*) la resistencia térmica y *ii*) la resistencia al calor.

La primera se refiere, a la temperatura mínima a la cual un polímero sufre una alteración química, la resistencia térmica depende de la temperatura y la atmósfera de prueba, así como de la composición química y de la naturaleza de los enlaces individuales. Mientras que la segunda es la temperatura más alta que puede soportar un material, antes de perder cierto valor de su resistencia mecánica bajo carga<sup>9</sup>.

Los principales cambios térmicos de los polímeros son; *i*) la temperatura de transición vítrea (Tg); que corresponde a aquella temperatura por debajo de la cual el material se encuentra en forma rígida y quebradiza, es decir, el inicio del movimiento molecular coordinado de largo alcance; *ii*) la temperatura de cristalización (Tc); a la cual se forman los cristales a una velocidad máxima y *iii*) la temperatura de fusión (Tm); donde ocurre el desorden en la estructura del polímero principalmente en la fase cristalina (cabe mencionar que solo los materiales cristalinos y semi cristalinos presentan temperatura de fusión). Adicionalmente se pueden considerar otros criterios, como los costos económicos y la disponibilidad comercial de las nanopartículas o del polímero, por lo que la selección de estos criterios dependerá de cada caso de estudio. En resumen se puede mencionar que la temperatura, afecta todas las propiedades físico-mecánicas de los polímeros.

### 2.1.2 Métodos

Los diversos procesos de transformación y de síntesis mediante los cuales se sintetizan o fabrican los nanocompuestos poliméricos, tienen también un efecto importante sobre sus propiedades finales. La transformación de los polímeros requiere de considerar aspectos

como; cambios de temperatura y estado físico, por lo tanto es necesario conocer qué ocurre a nivel molecular para entender el comportamiento del material durante el procesamiento del polímero, además se deben considerar las condiciones de procesamiento para evitar daños o degradación en los nanocompuestos que puedan tener propiedades deficientes. Existen varios métodos para la obtención de nanocompuestos, los más conocidos son; mezclado en fundido, mezclado en solución y polimerización "*in situ*"<sup>3,10,11</sup>.

### 2.2 Polietileno

En nuestra vida cotidiana nos encontramos con diversos tipos de materiales plásticos siendo algunos de ellos imprescindibles. Muchos de los cuales son hechos a base de polietileno (PE), material que ha sido extensamente estudiado, por su simplicidad química y por el incremento en el número de sus aplicaciones. El PE pertenece a los polímeros denominados poliolefinas, las cuales provienen de hidrocarburos simples con dobles enlaces C=C. Por lo general, son moldeados por inyección y extrusión en un artículo deseado, aunque cada vez se busca el uso de lámina termoformada para la producción de bolsas y perfiles.

La historia de las poliolefinas comienza en 1898, cuando Von Pechman, un químico Alemán, obtiene el primer polietileno (PE) a partir de diazometano, posteriormente en 1933, los Ingleses, R. O. Gibson y E. Fawcett., quienes trabajaban para Imperial Chemical Industries (ICI), en un proceso de polimerización del etileno a alta presión (1400 bar) y altas temperaturas (170°C) en presencia de un catalizador, realizaron la síntesis del polietileno (PE) a través de una reacción inducida, lo que permitió su producción a nivel comercial en 1938<sup>12</sup>. Sin embargo, su uso comercial fue hasta después de la segunda guerra Mundial, cuando fue utilizado para la manufactura de láminas y productos moldeados. Siendo un polímero de alta producción, la combinación de sus atractivas propiedades (baja densidad, elevada rigidez, excelente resistencia química, baja permeabilidad al vapor de agua y bajo costo), combinadas con la facilidad de procesamiento a dominado la industria de los polímeros y también la de los materiales procesados por rotomoldeo<sup>13</sup>.

La naturaleza no polar del PE, se puede utilizar como modelo para estudios de posibles interacciones cuando se adicionan partículas como refuerzos, siendo esta otra alternativa que permite mejorar algunas de sus propiedades, además de que el PE fluye fácilmente cuando se encuentra en estado fundido<sup>14,15</sup>. Los polietilenos se clasifican de acuerdo a su ramificación, el PE se subdivide en tres categorías que se presentan en la Tabla 1. Dependiendo de su densidad, los diferentes tipos de PE adquieren propiedades térmicas y mecánicas marcadamente diferentes, donde los cambios fundamentales entre grados de baja y alta densidad del PE ocurren como resultado de sus diferencias estructurales<sup>16</sup>.

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0.915-0.925
Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	0.915-0.930
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.940-0.965

 Tabla 1. Diferentes grados de densidad del Polietileno (PE).

El polietileno presenta una estructura repetida (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>x</sub>, la cual se escribe como PE con referencia al polimetileno (-CH<sub>2</sub>-)<sub>x</sub> debido a que cada mecanismo de reacción produce un tipo diferente de PE. A su vez, el PE tiene una simplicidad engañosa, donde los homopolímeros de PE se forman exclusivamente de átomos de carbono e hidrógeno, de ahí que su estructura varía presentando diferentes grados de densidad. Los diferentes grados de densidad del PE, hacen que sea una elección atractiva para la fabricación de una diversidad de artículos y aplicaciones. Por lo que las propiedades físicas del polietileno están relacionadas con la morfología del material, la cual depende principalmente de su estructura, densidad y peso molecular, además de condiciones de procesamiento como la temperatura, esfuerzos mecánicos, etc., existiendo una dependencia lineal de las propiedades mecánicas y térmicas con la densidad.

Dentro de sus propiedades químicas el PE se protege de la degradación al agregar antioxidantes; por debajo de 60°C, es insoluble en todos los solventes orgánicos, pero se hincha en solventes hidrocarbonados y cloro-hidrocarbonados alifáticos y aromáticos. Presenta una baja permeabilidad al vapor de agua, sin embargo, tiene una alta permeabilidad al oxígeno, dióxido de carbono y muchos vapores orgánicos de bajo peso molecular. La razón de permeabilidad es mayor para el PE de baja densidad y disminuye al aumentar al cristalinidad del polímero<sup>16</sup>.

### 2.2.1 Estructura Cristalina

Hoy en día existe una gran cantidad de polietilenos que varían en la extensión y longitud de las ramificaciones, en la distribución y diferencia de sus pesos moleculares, así como en la cristalinidad. En este apartado se hará referencia a la estructura física del polietileno (PE), enfocándose básicamente en la orientación y cristalinidad que como veremos, dependen en gran medida de la estructura química lo que pudiera influir en el comportamiento del material durante el procesado y su vida útil de servicio. Por morfología entendemos la organización física de las macromoléculas<sup>17</sup>. Las cadenas de moléculas dentro de un polímero consisten de numerosas unidades idénticas. Sin embargo, entre las cadenas moleculares, no hay enlaces químicos, ya que estos dependen fuertemente de factores como la temperatura y enlaces dipolo, puentes de hidrogeno y fuerzas débiles de van der Waals. En principio, las cadenas moleculares en los polímeros pueden llegar a adoptar un arreglo paralelo creando así, una estructura regular, pero debido a su longitud, es altamente improbable que las moléculas adopten un arreglo lineal o regularmente plegable al enfriar un polímero desde el estado líquido o en masa fundida<sup>18</sup>. Todos los materiales sólidos pueden agruparse de acuerdo a su estructura molecular en dos tipos básicos: cristalinos y amorfos. En estructuras cristalinas, las moléculas están dispuestas idealmente de una forma regular y ordenada, mientras que en las estructuras amorfas no existe ningún orden reconocible. Es mucho más probable que en los polímeros la larga longitud de sus cadenas forme enredados o enmarañamientos con otras moléculas, la alta viscosidad del material en estado fundido dificultan el ordenamiento de las cadenas permitiendo solamente una cristalización parcial. Estas reticulaciones o enmarañamientos, son cruciales en la determinación de las propiedades mecánicas y de conductividad térmica del polímero<sup>9</sup>, ya que al quedarse fijas las cadenas una con respecto a otra hace imposible extraer las moléculas de una cadena simple. Lo anterior se ejemplifica en la Fig. 1, en la cual los termoplásticos no presentan entrecruzamiento, elastómeros o hules presentan poco entrecruzamiento y los polímeros termofijos o termoestables presentan mayor grado de entrecruzamiento.



**Fig. 1.** Representación del entrecruzamiento covalente entre las moléculas en; *a*) Termoplástico, *b*) Elastómero y *c*) Termofijo o Termoestable.

La característica propia de los elastómeros es que se pueden alargar cuando se deforman debido a la acción de una fuerza externa, recuperando su forma inicial una vez que la fuerza deja de ser aplicada. Por el contrario, los termoplásticos como el PE pueden ser semi cristalinos, debido a que contienen una mezcla de regiones cristalinas y amorfas. Según Wunderlich<sup>18–20</sup>, existen tres posibles distribuciones o macro conformaciones para las moléculas en un polímero. Dos de estas formaciones están constituidas por cadenas ordenadas, llamados micro cristales, que se originan por el plegamiento de una sola cadena o a la alineación de distintas cadenas. La tercera distribución es amorfa y está constituida por cadenas en completo desorden. Un termoplástico semicristalino como el PE, se compone normalmente de los tres tipos de macro conformaciones. Por esta razón, en los polímeros existen zonas de estructura ordenada, junto a otras partes de las moléculas que se encuentran desordenadas como se muestra en la Fig. 2.



Fig. 2. Representación de las tres macro conformaciones que originan la estructura de un polímero semicristalino<sup>21</sup>.

Sin embargo, la cristalinidad en los polímeros depende considerablemente de las condiciones de cristalización, por ejemplo; la cristalización desde el estado fundido es siempre más imperfecta que la originada mediante una solución diluida del compuesto. A partir de las observaciones realizadas en polímeros semicristalinos, se ha reportado el modelo de plegado de cadenas formando capas que se conocen como lamelas<sup>17</sup>, donde el material presenta simultáneamente fases cristalinas y amorfas.

El espesor de las lamelas (varias docenas de nm), es considerablemente menor que el de las cadenas poliméricas (donde su longitud es de varios cientos de nm) y están orientadas de forma normal a la superficie del sustrato. El plegado de las cadenas se produce durante la cristalización, pudiendo llegar a ser irregular; donde algunos de los segmentos de la cadena quedan fuera de las lamelas, estos segmentos se pueden unir con terminaciones de otras cadenas, formando puentes entre dos o más lamelas incrementando la rigidez del material. Una vez que se inicia el pliegue de las cadenas, las láminas cristalinas crecen ordenadamente en forma radial, en las cuales las cadenas poliméricas están a su vez ordenadas de forma normal al crecimiento del cristal. Donde las zonas cristalinas suelen disponer una forma radial con espacios ocupados por el material amorfo, llegando a formar lo que se conoce como esferulitas<sup>17,19,22</sup>, este proceso se ejemplifica en la Fig. 3.



**Fig. 3.** Estructura de esferulitas. Las regiones cristalinas en una esferulita son arreglos radiales, los cuales comienzan desde el centro, con moléculas plegadas que se orientan de forma tangencial, entre las regiones cristalinas existen espacios que son ocupados por material amorfo<sup>21</sup>.

La morfología de un cristal, abarca tanto su forma y tamaño, como su estructura, acomodo o re-arreglos de las moléculas que lo forman. La longitud del plegamiento, es relativamente fácil de determinar y es equivalente al espesor del cristal, por lo tanto, la temperatura a la que comienza a fundir el cristal (T<sub>m</sub>) y composición de los materiales presentes nos puede dar una idea de la morfología y tamaño del cristal así como del proceso de cristalización<sup>19</sup>. En un polímero puro pueden estar presentes o no partículas extrañas, su presencia se puede atribuir a hechos accidentales o por la agregación de algún material inorgánico en el compuesto durante la fusión (impurezas o partículas). Estas partículas extrañas actúan como núcleos para iniciar la cristalización, si existe una gran concentración de núcleos, entonces se desarrollarán estructuras cristalinas finas, obteniendo un material transparente. Por el contrario, si sólo hay presente un pequeño número de núcleos, se desarrollarán estructuras más gruesas y el material será opaco. Este comportamiento es principalmente de carácter térmico, debido a las fluctuaciones producidas por movimientos moleculares aleatorios que provocan el inicio de zonas cristalinas denominadas cristalitos. Cuando el material sobrepasa el punto de fusión estas zonas cristalinas se vuelen inestables. Mientras que al iniciarse el proceso de enfriamiento a partir de la masa fundida, la viscosidad del medio origina una disminución en la flexibilidad molecular. Por estas causas, el efecto de la temperatura es un factor problemático. Para polímeros semicristalinos que se encuentran en estado fundido o en solución, este comportamiento se lleva a cabo mediante la disminución de la temperatura desde su temperatura de fusión (Tm), hasta una temperatura menor a la cual ocurre la cristalización (enfriamiento de la masa fundida)<sup>17,23-26</sup>.

Dentro de los polímeros termoplásticos, el polietileno (PE) es una molécula sencilla no polar semicristalino, donde sus cadenas se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares

débiles de tipo London (dipolo inducido-dipolo inducido). Como consecuencia el PE es un material blando con una temperatura de fusión relativamente baja (120-136°C)<sup>16</sup>. La fase cristalina del PE es principalmente ortorrómbica, los autores reportan que en esta misma fase puede coexistir cierto grado de orden (fase cristalina) y desorden (fase amorfa)<sup>27</sup>. Sin embargo, se ha reportado que también puede llegar a presentar la estructura monoclínica bajo ciertas condiciones, incluyendo la deformación uniaxial inducida<sup>28</sup>. Estudios realizados en las propiedades del módulo elástico y coeficiente de expansión térmico, indican que la conformación que adoptan las cadenas se atribuye a la deformación del ángulo de enlace entre los enlaces covalentes así como a las fuerzas débiles de van der Waals lo cual se ve reflejado en la estructura cristalina. La estructura semicristalina de los polietilenos se componen de cadenas rígidas unidas por enlaces covalentes, pero las fuerzas débiles entre las cadenas provocan que los esfuerzos aplicados influyan en la fase cristalina ortorrómbica<sup>18</sup>.

De acuerdo a investigaciones sobre el comportamiento cristalino de polímeros como el polietileno, se sabe que la forma termodinámicamente más estable es cuando las cadenas se encuentran totalmente extendidas sobre el cristal, sin embargo, lo anterior no es fácil de llevar a cabo, puesto que factores como la temperatura y la presión durante el proceso de obtención del PE y determinan el curso y el grado de cristalización<sup>17,18</sup>. Estudios como el de Junchun Yu y col.<sup>29</sup>, corroboraron mediante estudios sobre diversos polietilenos que el someterlos a un tratamiento de alta temperatura y presión, ocasiona cambios en la fase cristalina lo cual es importante en la propiedad de conductividad térmica.

En la práctica, algunas cadenas largas pre-alineadas inducen la cristalización epitaxial de otras cadenas. Como la estructura Shish-kebab la cual es muy común bajo este tipo de circunstancias<sup>30</sup>, en donde tales cristalitos presentan una estructura heterogénea formando apilamientos de cadenas en forma de láminas dobladas alrededor de una fibra central (cadena polimérica alineada). Este tipo de estructuras se ha observado en el polietileno a partir de la masa fundida sometida a bajo esfuerzos de corte. La cristalización epitaxial es un mecanismo común que se presenta en el polietileno, donde las cadenas de polímero tienden a alinearse de manera paralela a la superficie de un sustrato. Este es un mecanismo importante para acelerar la nucleación del polímero. Sin embargo, la pre alineación uniforme de las cadenas poliméricas, permite la formación de una red cristalización. Puede ocurrir que en el sustrato se lleve a cabo el crecimiento de capas apiladas formando

cristales, donde el sustrato actúa como agente nucleante (impurezas o adición de partículas) y su actividad nucleante determinará el crecimiento cristalino<sup>30–32</sup>.

Los diferentes métodos de polimerización disponibles, durante muchas décadas han hecho posible la obtención de diferentes tipos de polietilenos con diferente morfología, grado de cristalinidad y densidad. El proceso de polimerización desarrollado por primera vez en la década de 1930 produjo un polietileno ramificado con ~50% de cristalinidad<sup>12</sup>. Sin embargo existen otros tipos de PE dependiendo del grado de cristalinidad y su aplicación.

#### 2.2.2 Polietileno de baja densidad (LDPE)

Al PE ramificado se le conoce como polietileno de baja densidad (LDPE), se obtiene a altas presiones (15,000 a 50,000 psi) y a temperaturas de hasta 350°C. Las ramificaciones impiden el empacamiento de las cadenas, lo que origina vacíos y subsecuentemente produce un material con menos densidad (0.915-0.925 g/cm<sup>3</sup>), al mismo tiempo que lo hace amorfo, razón por la cual es traslúcido<sup>12</sup>. En el caso del LDPE, el número de ramificaciones y su baja cristalinidad le otorgan un bajo punto de fusión entre 105- $110^{\circ}C^{16}$  debido a la baja cristalinidad, donde su temperatura de reblandecimiento es de 80- $100^{\circ}C^{16}$  y su temperatura de transición vítrea es de alrededor de  $-25^{\circ}C^{16}$ , y presenta una alta capacidad calorífica pero una conductividad térmica de 0.30W/m·K a  $25^{\circ}C^{33}$ .

Este material es resistente al ataque de sustancias químicas, resiste la mayoría de los ácidos débiles, solventes inorgánicos, bases y sales. Su aplicación se enfoca en la elaboración de películas, recubrimiento de cables eléctricos (LDPE entrecruzado), laminados y envases que requieran cierta flexibilidad.

### 2.2.3 Polietileno de alta densidad (HDPE)

El polietileno de alta densidad (HDPE), es un polímero considerado dentro de los materiales poliméricos básicos ampliamente utilizados. Dentro de sus características destacan, su estructura química regular y baja cantidad de ramificaciones, lo que hace que sus cadenas se empaquen más eficientemente, resultando en un material con mayor cristalinidad. Las buenas propiedades mecánicas, procesabilidad, resistencia química, su uso como auto-lubricante y bajo costo, lo hacen un material adecuado para diferentes aplicaciones<sup>16</sup>. El HDPE presenta cadenas moleculares más lineales, que pueden empacar a una mayor cantidad de material por volumen, lo que le imparte una mayor densidad

 $(0.940-0.965 \text{ g/cm}^3)$ . Presenta mayor resistencia química, dureza, rigidez, resistencia al impacto, propiedades de barrera y un punto de fusión de alrededor de  $130^{\circ}\text{C}^{16}$  presentando una mayor cristalinidad que el LDPE y LLDPE, siendo el método de procesamiento más común el moldeo por soplado, en donde la resina se convierte en botellas (para leche y jugos), utensilios domésticos, juguetes, tanques de gasolina para automóviles, entre otros. También es común procesarlo usando moldeo por inyección en recipientes para empacar alimentos<sup>12,14–16</sup>.

### 2.2.4 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHWPE)

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), se produce por la polimerización de gas etileno en presencia de un catalizador organotitanato. Este tipo de polietileno fue obtenido por Ziegler a principios de los 1950's y comercializado en 1955. El UHMWPE difiere del HDPE en la longitud de las cadenas poliméricas lineales, el Mw (peso molecular en peso) del UHMWPE es de 10 a 100 veces mayor que el HDPE (3.1 X 10<sup>6</sup> g/mol). El UHMWPE se ha utilizado como material de soporte para prótesis como componente de reemplazo de cadera y rodilla, debido a sus características únicas, tales como alta resistencia al impacto, buena biocompatibilidad y bajo coeficiente de fricción. Sin embargo, su uso se ha limitado debido a su bajo módulo de Young, por lo tanto, es importante utilizar algunos aditivos con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas<sup>34</sup>.

### 2.2.5 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Los polietilenos de baja densidad presentan muchas ramificaciones de tal forma que las cadenas no se pueden empaquetar adecuadamente, dejando espacios entre cadenas y produciendo un material con menor densidad. Una mayor separación entre las cadenas del polietileno ocasiona que las fuerzas de atracción débiles entre ellas le impartan una menor rigidez y mayor tenacidad. El desarrollo de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) presenta una estructura inherentemente más fuerte y rígida que el LDPE, la tenacidad y la resistencia a la tensión del LLDPE se debe a las ramificaciones laterales cortas, las cuales mantienen su densidad baja. La temperatura de fusión del LLDPE es de alrededor de122-124°C<sup>16</sup>. La aplicación del LDPE se enfoca en la elaboración de películas, recubrimiento de cables eléctricos (LDPE entrecruzado), laminados, sacos, costales y envases que requieren de cierta flexibilidad. Mientras que el LLDPE se usa en películas de empaque, botellas, cubetas, tapas, cajas, películas para invernadero y vasos, ofreciendo propiedades más homogéneas para su aplicación<sup>12,14–16</sup>.

# 2.3 Características estructurales del carbono, hibridaciones y formas alotrópicas (Grafito)

### 2.3.1 Estructura y Propiedades

El carbono es el elemento más estudiado y forma parte de numerosos materiales de gran importancia, es un elemento químico de número atómico 6 y se representa por el símbolo C, con configuración electrónica [He]  $2s^2 2p^2$ . Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> y sp, que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. En la Tabla 2, se resume la relación entre el tipo de hibridación, estereoquímica (distribución espacial de los átomos) y estructuras del carbono sólido<sup>35,36</sup>.

Tabla 2. Relación er	ntre hibridación,	estereoquímica	y estructuras de	e carbono en	estado sólido.
	,		J		

Tipo de hibridación	Estereoquímica	Estructura
sp <sup>3</sup>	Tetraédrica	Diamante Lonsdaleíta
sp <sup>2</sup>	Trigonal plana	Grafito Hexagonal Grafito Romboédrico
sp	Lineal	Carbinos

En la estructura del diamante, los átomos de carbono forman una estructura cúbica central en las caras, en esta estructura los átomos se encuentran ensamblados entre sí formando una red hexagonal tipo wurtzita, esta estructura es menos frecuente. En la Fig. 4, se muestra una analogía entre las estructuras del diamante, lonsdaleíta y el grafito. Debido a que el átomo de carbono aislado como tal posee una vida media corta, tiende a estabilizarse formando diferentes estructuras de carbono denominadas formas alotrópicas. De aquí que la diferencia en el ordenamiento espacial de los átomos, se relaciona con los tres tipos de hibridaciones posibles.



Fig. 4. Relación entre las estructuras de: a) lonsdaleíta, b) diamante y c) grafito<sup>37</sup>.

El carbono es un elemento único capaz de formar diferentes estructuras y formas alotrópicas a nanoescala. No solo el tamaño sino la forma, la relación entre la longitud y/o diámetro o espesor (número de capas), la rugosidad en la superficie y cambio en volumen influyen en las propiedades de este material. Dentro de todas estas propiedades, la forma influye en la clasificación de los materiales carbonosos a nivel nanométrico. En la Fig. 5, se representa un esquema basado en la dimensión o relación aspecto de materiales carbonosos; en donde los materiales clasificados como 0D presentan un tamaño nanométrico en todas direcciones, mientras que los 1D sólo presentan tamaño nano en dos direcciones pero más grandes en longitud (tamaño micrométrico, como los nanotubos o fibras), los materiales 2D se caracterizan por presentar una forma de hojas delgadas a nivel atómico mientras que los materiales del tipo 3D son materiales nanoestructurados y nanoporosos<sup>4</sup>.



Fig 5. Esquema dimensional de nano estructuras de carbono.

Desde los años 40's el grafito se ha estudiado de una forma exhaustiva como un semimetal, con propiedades anisótropicas, siendo la unidad estructural básica de algunos alotrópos de carbono, incluyendo CNT (nanotubos de carbono) y fullerenos. Se ha reportado que el grafito está compuesto de anillos de benceno<sup>38</sup>, en donde el enrollamiento de las láminas de grafeno a lo largo de su estructura en una dirección dada origina la formación de CNT, de manera similar ocurre con los fullerenos. Las diversas formas de carbono se comparan a menudo en función de su hibridación a partir de su configuración electrónica ([He]  $2s^2 2p^2$ ). Donde la estrecha brecha de energía entre los orbitales 2s y 2p, facilita la promoción de un electrón 2s hacia una vacancia disponible en un nivel energético superior (2p). Esta promoción o movimiento de electrones de carbono permite la hibridación entre las configuraciones sp, sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>, lo que conduce a la formación de diversas estructuras a base de carbono. De tal manera que la hibridación sp da lugar a estructuras de moléculas orgánicas de cadena como el acetileno, los enlaces sp<sup>2</sup> son característicos de estructuras hexagonales planas y simétricas como las del grafito y grafeno, mientras que la unión de enlaces con hibridación sp<sup>3</sup> origina estructuras tetraédricas como el diamante<sup>4,39</sup>. En la Fig. 6, se presentan los estados de hibridación de algunos nanomateriales típicos de carbono.



#### Fig. 6. Estados de hibridación de algunas estructuras a base de carbon<sup>4</sup>.

Desde la década de los 40's se estableció la teoría de que el grafeno es un bloque formado por varias láminas de grafito<sup>40</sup>. A partir de entonces el grafito ha sido objeto de diversos estudios y/o modificaciones, no fue hasta el 2004 que, Geim-Novoselov y col., consiguieron identificar con éxito las capas de grafeno y otros cristales 2D<sup>41,42</sup>, mediante un experimento sencillo en el laboratorio, desde entonces se considera que el grafeno es un material termodinámicamente inestable y que no podía existir bajo condiciones ambientales, sin embargo recientes estudios sobre el grafeno proponen que este material

es capaz de resistir condiciones ambientales extremas y altas temperaturas (de  $150^{\circ}$ C y de hasta  $620^{\circ}$ C en el vacío)<sup>43,44</sup>.

La estructura del grafeno consiste en una sola capa de átomos de carbono densamente empaquetados formando una red cristalina en forma de panal. La longitud del enlace carbono-carbono (sp<sup>2</sup>) es de aproximadamente 0.142 nm<sup>39</sup>. Las láminas de grafeno se unen entre sí a lo largo de su superficie mediante interacciones de van der Waals<sup>45</sup>. Dependiendo del sustrato empleado, el espesor de las láminas de grafeno oscila desde 0.35 hasta 1 nm<sup>46–50</sup>. Existen dos posibles formas de apilamiento de las láminas de grafeno; la hexagonal (estructura más simple y que se considera como hipotética) y la romboédrica que se puede transformar irreversiblemente a la forma hexagonal a T  $\approx$  1400°C, por esta razón no se puede encontrar en grafitos sintetizados por tratamiento térmico. A partir de aquí nos referiremos al grafito hexagonal como grafito lo cual es aceptado por las normas de nomenclatura del comité para la caracterización y terminología del carbono<sup>51</sup> dada la escases del grafito romboédrico<sup>51 35,52</sup>.

Existen diferentes nanoestructuras que presentan átomos de carbono con hibridación sp<sup>2</sup> <sup>39</sup>. Los fullerenos<sup>53</sup>, nanotubos de carbono<sup>54</sup> y grafeno<sup>38</sup> son de los materiales a nivel nanométrico más comunes que presentan este tipo de hibridación sp<sup>2</sup>, sin embargo, también existen otras nanoestructuras como las nanoláminas o nanoplacas de grafeno (GNP) que presentan esta misma clase de estructura de carbono. Este término se emplea solo para distinguir que GNP no se refiere a una sola hoja de grafeno, sino que aún se compone de varias hojas de grafeno con estructura cristalina conocidas como grafito <sup>36</sup> con un espesor de unos cuantos nanómetros, mientras que las otras formas de grafito 2D son de varios cientos de micras. Este tipo de nanoestructuras de grafito se componen de unas cuantas capas de grafeno (generalmente menos de 10 capas). Las GNP presentan un comportamiento semi-metálico, diferente al grafito que se considera un material metálico debido a su estructura (mayor número de capas)<sup>36</sup> y el grafeno, que se considera un semiconductor por presentar un banda gap cero. Los únicos portadores útiles para conducir son los electrones, que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la banda prohibida o gap, la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, de tal manera que la conductividad térmica dependerá en gran medida de la anchura del gap. Las GNP se consideran como nanoestructuras cuasi bidimensionales (similares a los nanotubos de carbono de pared múltiple, que son considerados como nanoestructuras cuasi mono-bidimensionales)<sup>55,56</sup>.

Las GNP pueden ser obtenidas a partir de escamas de grafito natural mediante diferentes métodos<sup>47,49,57,58</sup>: *i*) intercalación/oxidación en la estructura de grafito, *ii*) expansión térmica de la estructura de grafito y *iii*) exfoliación de la estructura del grafito mediante exfoliación mecánica, conocido como "scotch tape o peel-off" y recientemente aplicando energía acústica como ondas de ultrasonido<sup>59</sup>. Sin embargo, el espesor final de las nano-láminas de grafito depende del método empleado y del grado de intercalación, de tal manera que una intercalación profunda genera la obtención de GNP con espesores delgados (10-20 nm) mientras que GNP con espesores más gruesos (80-100nm) resulta de una intercalación suave.

En 1951 R. E. Franklin<sup>60</sup>, propuso dos modelos estructurales (Fig. 7) de los materiales carbonosos sometidos a tratamiento térmico ( $\approx 200^{\circ}$ C), él explicó que la orientación que puede adoptar la estructura de carbono puede ser de manera paralela entre sí o bien de manera aleatoria, pudiendo llegar a formar puentes entre sí por otras estructuras presentes de carbono desordenado.



Fig. 7. Modelo estructural propuesto por R. E. Franklin para las estructuras de materiales grafíticos<sup>60</sup>.

Desde que se descubrió el grafeno<sup>42</sup>, sus notables propiedades han sido utilizadas principalmente en aplicaciones electrónicas y tecnológicas. Las principales propiedades del grafeno se originan a partir de sus estados electrónicos como partículas o electrones de Dirac. Los electrones de Dirac, se comportan como partículas sin masa que pueden ser controladas mediante la aplicación de un campo eléctrico o magnético externo, o bien alterando la estructura, geometría o topología de la muestra<sup>42,61</sup>. L. Esaki y col, en 1975 reportó el movimiento de electrones y huecos cuando se aplica una mínima energía (corriente vs voltaje) a bajas temperaturas, observando que la velocidad de desplazamiento de los portadores de carga alcanzaban la velocidad de partículas mucho

más pequeñas conocidas entonces como fonones<sup>62</sup>. Un efecto similar encontraron en el grafeno Tian Y. y col<sup>59</sup>, demostrando que la capacidad del grafeno para calentar y enfriar lo hace un perfecto transductor termo-acústico; es decir, que cuando la estructura del grafeno se calienta y entra en contacto con el aire se puede expandir. Muchas de las propiedades del grafeno se derivan de sus propiedades electrónicas (estados electrónicos de Dirac), donde las fuertes interacciones electrón-fonón permiten actualmente usar al grafeno como un material eficiente con características foto-térmicas para la conversión de energía<sup>63,64</sup>. De tal manera, que cuando una muestra delgada de grafito (GNP) se expone a baja temperatura con solo aplicar un impulso de corriente, manifiesta la movilidad de sus portadores de carga en dirección del plano basal en su estructura; sin embargo, también se observó que en muestras que presentan defectos ocurre una baja movilidad mediante vibraciones por medio de partículas más pequeñas (fonones)<sup>65</sup>. Este efecto ocurre por la alta movilidad de estos portadores de carga a través de la estructura cristalina conforme se aplica una alta cantidad de energía; pero si se aplica energía en menor cantidad o por períodos cortos de tiempo, dicha energía se acumula y la movilidad en la estructura se transmite por medio de vibraciones a lo largo del plano basal en la estructura del grafito. Esto explica porque que en la estructura del grafito existe una fuerte interacción de los portadores de carga en dirección longitudinal, es decir a lo largo del plano, mientras que en una estructura cristalina con defectos las interacciones pueden ocurrir en dirección transversal, es decir a través de las capas; todo lo anterior indica que las características estructurales del grafito se relacionan con sus propiedades térmicas<sup>66</sup>.

S. Mizushima y col.<sup>67</sup>, explican que la energía y la dirección del movimiento de los electrones cambia por la acumulación de energía y dispersión de los fonones, este comportamiento es probabilístico y depende del número de defectos que existan en la estructura cristalina del grafito <sup>66</sup>. En la Fig. 8, se esquematiza la velocidad con la que se propagan las vibraciones a través y a lo largo de la estructura del grafito, indicando que la velocidad con la que se propagan las capas de grafito; donde la velocidad depende de la cantidad de energía acumulada, así como la dispersión de los fonones y de la cantidad de defectos presentes en la estructura cristalina del grafito <sup>66</sup>.



Vibraciones en el plano

Vibraciones fuera del plano

**Fig 8.** Tipos de vibraciones en la red cristalina del grafito; *a*) vibraciones a lo largo de las capas de grafito, *b*) vibraciones a través de las capas de grafito  $^{67}$ .

Por lo que la diferencia de densidad en el número de defectos que existen en el material de grafito empleado, afecta directamente las mediciones de conductividad térmica y eléctrica<sup>68</sup>.

### • Conductividad Térmica de estructuras grafíticas

En la sección anterior hemos mencionado que la conductividad térmica del grafeno es a base de fonones. Sin embargo, parte de la conductividad térmica presenta un aporte electrónico que representa menos del 1 % de la conductividad térmica total a temperatura ambiente<sup>69</sup>. A. A. Balandin y col.<sup>69,70</sup>, reportan mediciones de conductividad térmica que se realizaron mediante técnicas ópticas en modo no contacto basadas en la técnica de espectroscopía Raman, determinando por separado los coeficiente de temperatura en los picos de fonones del grafeno en la región de espectro de fonones. A partir de estos primeros estudios teóricos, se reportó la conductividad térmica cerca de la temperatura ambiente para una lámina de grafeno en un rango aproximado entre 3000 -5000 W/m·K, valor que depende del número de capas de grafeno<sup>70,71</sup>.

Dentro de los trabajos consultados, los autores reportan que los fonones pueden dispersarse a través de varios mecanismos a medida que viajan a través de la estructura del grafeno. Estos mecanismo de dispersión son; *i*) dispersión fonon-fonon, *ii*) dispersión de fonones por impurezas, *iii*) dispersión electrón-fonon y *iv*) dispersión de fonones en los bordes o límites de la estructura del grafeno. Cada uno de estos mecanismos representados en la Fig. 9, se caracteriza por la velocidad de relajación o movimiento del
fonon en función del tiempo, por lo que la conductividad térmica del fonon depende de su trayectoria a través de la estructura del material.



**Fig. 9.** Mecanismos de dispersión de fonon; i) fonon-fonon, ii) fonon-impureza, iii) fonon-electrón y iv) dispersión de fonones en los límites o bordes de la estructura.

Dentro de los estudios realizados sobre conductividad térmica de fonones, el principal problema que se encontró, es que se debe plantear un mecanismo en el que los fonones se encuentren en equilibrio térmico dentro de la estructura del material conductor, lo cual dificulta la medición de conductividad térmica, debido a que los mecanismos antes mencionados limitan el recorrido medio libre de los fonones lo cual se refleja en la propiedad de transporte térmico.

Debido a que los fonones son partículas imaginarias (cuasi partículas) que se mueven con una velocidad aproximada a la velocidad de la luz. Los estudios de la conductividad térmica del grafeno se basan en las teorías de la física en estado sólido y estudios cuánticos a nivel de estructura atómica, que permiten elucidar las diferencias en el transporte de calor del grafeno comparado con el grafito. Estos estudios indican que los fonones se mueven por medio de vibraciones en la red cristalina, afectando todos los procesos físicos en sólidos<sup>65</sup>. A.A. Balandin y col.<sup>65</sup>, han realizado un estudio amplio enfocado al transporte térmico de fonones y su efecto en la conductividad térmica del grafeno; dentro de sus estudios mencionan que existen dos tipos de fonones; *i*) fonones acústicos; que son los principales portadores de calor en el grafeno o en pocas capas de grafeno a través de espectroscopia Raman. Adicionalmente cada uno de estos tipos de fonones por separado manifiesta vibraciones en dirección longitudinal, transversal y fuera del plano

afectando las propiedades ópticas de materiales cristalinos, de tal manera que los fonones acústicos son los principales portadores de calor en aislantes y semiconductores. Lo anterior es porque la trayectoria de los fonones se manifiesta por medio de longitudes de onda larga lo que da lugar a ondas sonoras<sup>65</sup>.

Stevo. K. Jacimovki. y col.<sup>72</sup>, realizaron mediciones de la conductividad térmica de fonones en grafeno empleando modelos matemáticos y consideraciones teóricas de trabajos previos, los cálculos numéricos se realizaron a temperaturas bajas entre 15 – 400 K (-258 a 127°C) en una muestra pura considerando los mecanismos expresados en la Fig. 9. Los resultados muestran que cuando no hay defectos presentes la dispersión de fonones alcanza valores de conductividad térmica de 3.1 W/m·K disminuyendo a 2.6 W/m·K dependiendo de la cantidad de defectos, la contribución de los fonones en direcciones transversal y longitudinal es mayor en la muestra que no presenta defectos, mientras que la contribución de fonones en dirección fuera del plano, es la misma para muestras con y sin defectos. Al incrementar el número de capas de grafeno la conductividad térmica se incrementa lo cual lo asocian con el número de modos de fonones presentes lo que ocasiona una mayor dispersión de calor por medio de los fonones.

En términos reales la irregularidad en la conductividad térmica se asocia con los mecanismos físicos y químicos que limitan el incremento en la conductividad térmica real de una muestra, incluso el aumento en su tamaño (número y longitud de las capas).

#### 2.3.2 Dispersión en matrices poliméricas

El mecanismo para lograr una mejor interacción entre el polímero y las estructuras grafíticas, depende de la polaridad, hidrofobicidad, grupos reactivos moleculares presentes entre ambos, etc. Básicamente, existen tres métodos utilizados para mejorar la dispersión de este tipo de estructuras en los polímeros; *i*) polimerización *in-situ*, *ii*) polimerización en solución y *iii*) polimerización en fundido<sup>3,10,11</sup>.

La polimerización *in-situ*, es un método eficiente para mejorar la dispersión del grafito en matrices poliméricas. Consiste en polimerizar el monómero (y/u oligómero) en presencia de la partícula y en consecuencia, la técnica de mezclado in-situ confiere interacciones más fuertes entre la partícula y la fase polimérica, donde las especies reactivas del polímero pueden reaccionar con la superficie de las nanopartículas. Por lo tanto los materiales compuestos fabricados exhiben mejores propiedades mecánicas y menor umbral de percolación que los fabricados por solución o en fundido. La desventaja de la técnica es que se necesita una gran cantidad de energía eléctrica para dispersar la partícula en la matriz polimérica durante el procesamiento, por lo que este método no suele ser útil para la producción en masa de materiales compuestos poliméricos.

La intercalación por solución, se basa en un sistema en el que el polímero se disuelve en un disolvente y la partícula se dispersa en la solución resultante. Una vez que se mezclan los componentes, se elimina el disolvente y el material polimérico en masa que contiene las partículas por lo general se moldea dando forma al compuesto final. Esta técnica también se traduce en la obtención de materiales compuestos conductores con bajo umbral de percolación. Sin embargo, el uso de grandes cantidades de disolvente y la contaminación ambiental asociada a la eliminación del disolvente, elimina el uso de esta técnica en una escala masiva para la fabricación de materiales compuestos.

Desde el punto de vista industrial, el mezclado en estado fundido es la técnica preferida para la preparación de materiales compuestos ya que es un proceso de bajo costo, eficaz y amigable con el ambiente, puesto que no implica el uso de disolventes durante la preparación del material compuesto. Donde las propiedades de los diferentes tipos de polímeros son influenciadas en mayor o menor grado por las partículas usadas como reforzantes o relleno. Los equipos tradicionales empleados en la fabricación de compuestos poliméricos son; extrusores doble husillo, mezclador interno y/o molino de dos rodillos, los cuales son fáciles para manipular la masa a partir del estado en fundido, permitiendo que las cadenas poliméricas se intercalen y/o exfolien entre las capas de la estructura grafítica para formar el compuesto final.

Para seleccionar el método de síntesis más adecuado en la fabricación de un nano compuesto, se recomienda determinar que polímero y nano partícula se utilizará, ya que dependiendo de sus características y de la interacción entre ambos componentes será el método que se seleccione. La utilidad y mejora en las propiedades de resinas poliméricas y el desarrollo de cualquier material compuesto, depende de la distribución de las capas del grafito y/o nano placas de grafeno (GNP) en la matriz polimérica. La interacción entre el grafito, GNP y el polímero, dictarán las propiedades finales de conductividad térmica de las partículas como partícula conductora en el compuesto polimérico. A. P. Kumar y

col.<sup>11</sup>, mencionan que en el desarrollo de nano compuestos y en los compuestos convencionales se debe de considerar: *i*) un bajo umbral de percolación (cercano a 0.1-2 %vol  $\approx 1.8$ - 3.5 %wt), *ii*) que la correlación entre partícula-partícula (orientación y posición) se deriva de emplear fracciones bajas en volumen (menor a 0.001 %vol,  $\approx \le 1.8$  %wt), *iii*) tener un número mayor en la densidad de partículas con relación al volumen (10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup> partículas/µm<sup>3</sup>), *iv*) mayor área interfacial por volumen de partículas (10<sup>3</sup> a 10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>/ml), *v*) menor distancia entre partículas (10-50 nm a 1-8 %vol.) y *vi*) emplear escalas comparables de tamaño entre las partículas agregadas.

La Tabla 3 resume algunos resultados experimentales recopilados a partir de publicaciones científicas. En la tabla se indica el método empleado, el tipo de estructura y polímero así como la concentración empleada para cada sistema y el resultado obtenido en la propiedad de conductividad térmica, indicando si se obtuvo una mejora en la propiedad de los compuestos poliméricos con respecto al polímero puro.

Proceso	Partículas y Polímero	Concentración	Propiedad de conductividad Térmica	Referencia
In-situ	WCNT y Alúmina/Resina Epóxica	4.5 y 9 μm con 40 y 65 %vol; 9 y 45 μm a 55 %vol	WCNT: 3000;   Alúmina: 36 W/m·K   0.8, 1.8 y 1.4 W/m·K a 40, 65 y 55 %vol y   1.8 W/m·K agregando WCNT	K.Sanda y col., 2009. <sup>73</sup>
Mezclado en solución	GE/Resina Epóxica	2 – 20 % wt	$0.2 - 5.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$	S.Ganguli y col., 2008. <sup>74</sup>
Compresión	Resina Epóxica/FGC y FCG/Al (matriz de Aluminio)	56 % vol	FC:1260 W/m·K a 2600°C; Resina Epóxica: 0.1 W/m·K Epóxica/FGC: 695 W/m·K (e-X) y 36 W/m·K (e-Y) 1D; 403 W/m·K (e-Y) y 395 W/m·K (e-Y) 2D; FGC/AI: 190 W/m·K	Yu-Mao. Chen y col., 2002 <sup>75</sup> .
Mezclado fundido	Cu/LLDPE y LDPE	0 – 24% vol	LDPE/Cu: 0.51, 0.61 y 0.65 W/m·K a 14, 16 y 18 %vol; LLDPE/Cu: 0.57, 0.59 y 0.68 W/m· K a 14, 16 y 18 %vol)	A.S.Luyt y col., 2006.
Mezclado en solución	GO y WCNT/Resina Epóxica	1 y 5 %wt	<b>Resina Epóxica:</b> 0.15 W/m·K; <b>RE/GO:</b> 0.28 y 0.3 W/m·K a 1 y	Shering Wang y col., 2009. <sup>76</sup>

**Tabla 3.** Resumen de resultados experimentales recopilados de algunas publicaciones científicas, indicando el efecto de adicionar diversas estructuras térmicamente conductoras en diferentes matrices de polímero y el resultado obtenido sobre la conductividad térmica en el desarrollo de compuestos poliméricos.

			5% wt; <b>RE/MWCNT</b> :	
			0.28 W/m·K a 1 % wt	
Mezclado en Fundido	LDPE/Grafito	0 a 60 % wt	0.47 - 11.3 W/m·K	Henju. Wu y col., 2012. <sup>77</sup>
Mezclado en solución	GO/Resina Epóxica	0.1, 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 16 y 20 %wt	0.2 - 0.8 (45wt%) y 4.3 (20% wt) W/m·K	Bryan. Debelak y col., 2007 <sup>78</sup> .
Compresión	GL/PET	Espesores ≈ 9 a 44µm	<b>PET:</b> 0.15 - 0.24 W/m •K y <b>GL/PET</b> : 40 – 90 W/m•K	H. Malekpour y col., 2014. <sup>79</sup>
Mezclado en Fundido	GE/PP	3,10 y 15% vol (espesores de 1 y 15 μm)	0.25 – 1.2 W/m·K	K.Kalaitziduo y col., 2007. <sup>80</sup>
Compresión	Al/HDPE	4 – 40 % vol	Teórico p/Al: 204   W/m·K; AL/HDPE:   0.6 y 1.2 W/m·K a 4 y   10 % vol	Dilek. Kumlutas y col., 2013 <sup>81</sup> .
Modelo Teórico- Matemático	Resina Epóxica/Silica, SCAN y Alúmina	10, 20, 30, 40 y 50 % wt	Resina Epóxica: 0.2   W/m·K Con 10%wt valores   ligeramente > 0.2 W/m K   Sílica: 1.5 W/m·K; 0.3, 0.35, 0.45 y 0.57   W/m·K SCAN: 220 W/m·K;   0.4, 0.6, 1.1 y 1.96 W/m ·K   Alúmina: 36 W/m·K;   0.45, 0.5, 0.7 y 1.2 W/m	C.P.Woong y col., 1998. <sup>82</sup>
Mezclado en solución y fundido	LLDPE/XGNP	7, 15 y 20 % wt	Mejor dispersión en mezclado en fundido usando configuración contra-rotatoria a un 12 % wt	Sumin Kim y col., 2009. <sup>83</sup>
Mezclado Mecánico y Compresión (molino de bolas)	HDPE/GNP HDPE/CB	10 a 60 % wt	HDPE/CB/GNP (40:20 /10:30% wt): 132 S/cm y 11.3 W/m·K en el plano	X. Jiang y col.,2001 <sup>84</sup> .

\*GO: Oxido de grafeno, GNP: nanoplacas de grafeno, GE: grafito expandido, CNT: nanotubos de carbono, GL: grafeno laminado, FC: Fibra Grafíticas de Carbono; Al: Aluminio; CB: negro de carbono; SCAN: Silica recubierta con Nitrato de Aluminio; XGNP: grafito exfoliado.

La fabricación de compuestos poliméricos a base de estructuras grafíticas es un proceso complejo, debido a que los problemas más comunes que se presentan son; la organización espacial, dispersión y/o distribución de tamaño de la partícula, cuando lo que se quiere lograr es la obtención de un sistema homogéneo. El examinar la reorganización espacial y los cambios de tamaño, así como la distribución de las partículas en una matriz polimérica en estado fundido puede llegar a ser bastante difícil. Para simplificar el problema del mezclado en fundido, el sistema en estudio se puede analizar desde dos puntos diferentes; *i*) la disposición espacial de las partículas en la matriz polimérica y *ii*)

los cambios en el tamaño y la distribución del tamaño de las partículas en la matriz del polímero<sup>85–87</sup>.

En un sistema polímero-partícula a partir del mezclado en fundido; la disposición espacial de las partículas en la matriz polimérica se denomina mezclado distributivo, mientras que el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas en el polímero se denomina mezclado dispersivo. Tanto el mezclado distributivo y dispersivo ocurren simultáneamente en la desarrollo de un compuesto a partir del estado en fundid. Sin embargo, esto puede llegar a ser subjetivo en la obtención física final del compuesto. La dispersión de nanopartículas en el polímero tiene un efecto importante sobre las propiedades de nanocompuestos, ya que durante el mezclado existen fuerzas hidrodinámicas que actúan para romper los aglomerados y fuerzas cohesivas que mantienen los aglomerados juntos. Las fuerzas hidrodinámicas dependen generalmente del tipo y la intensidad del flujo. Las fuerzas de cohesión dependen de la naturaleza física y de las interacciones de las partículas en estado sólido así como de la estructura y su embalaje<sup>88–91</sup>.

Existen diferentes métodos para preparar nanocompuestos, sin embargo el mezclado en fundido como ya se menciono es el más empleado desde el punto de vista industrial. Respecto a esto, se puede decir que la extrusión ha surgido como una forma eficaz para preparar nanocompuestos a base de partículas con estructuras en forma de láminas. Se ha reportado que el grado de exfoliación y dispersión se ve afectada por el tipo de mezclado (extrusor mono o doble husillo, que gire conjuntamente o contra-rotación, engranados o no engranados, así como el tipo de rotores en el caso de emplear mezclado mecánico)<sup>83</sup>.El proceso de mezclado en fundido se ha empleado a nivel experimental puesto que a nivel industrial lo que se requiere es minimizar costos. En este sentido Sumi Kim y col.<sup>83</sup>, desarrollaron compuestos de LLDPE con nano placas de grafeno (GNP) empleando procesos de solución y mezclado en fundido usando un mini extrusor; en el estudio compararon diferentes configuraciones (co-rotatorio, co-rotatorio modificando la configuración y contra-rotatorio) observando que el mezclado en solución presenta una mejor dispersión de GNP con respecto al mezclado en fundido; mientras que el uso de tornillos contra-rotatorios genera una mayor fricción empleando un contenido de 12 % wt logrando una mejor dispersión en la masa fundida.

La técnica empleada para lograr una buena dispersión de las partículas en una matriz polimérica es un factor importante a tener en cuenta en el procesamiento de polímeros, ya que afectará la velocidad, la temperatura de fusión y el tiempo de residencia del material durante el proceso. En resumen todos los parámetros de operación afectan e influyen en la dispersión de las nanopartículas con estructuras en capas<sup>77,92</sup>.

Opcionalmente existen procesos que coadyuvan a la mejora en la dispersión de nanopartículas en matrices poliméricas como lo son las ondas de ultrasonido, proceso que puede ser aplicado antes y/o durante el proceso de preparación del nanocompuesto. Las ondas de sonido son vibraciones mecánicas que viajan a través de un medio mediante la inducción de una perturbación en la disposición u orientación en la que se encuentran los átomos del material. Dicha perturbación se propaga en el medio a través del cual viaja la onda (sólido, líquido o gas), mientras que el material en sí no mantiene un desplazamiento resultante.

La velocidad del sonido a través de ondas vibracionales en el material es diferente para diferentes materiales, por lo que la longitud de la onda de frecuencia determinada varía entre materiales de acuerdo a su estructura<sup>93</sup>. La baja energía de las ondas de ultrasonido se ha empleado para observar el comportamiento y medir las propiedades de los polímeros durante su procesamiento. La propagación de ondas de tensión de alta frecuencia, producidas por ultrasonido en la deformación de sólidos se caracteriza por la atenuación y la velocidad con la que se propaga la onda. Los cambios en la trayectoria de la onda sobre el sólido son muy sensibles y dependen de la propiedad física de la estructura; especialmente en sólidos cristalinos, debido a que los cambios en la frecuencia de la onda ultrasónica están vinculados con las propiedades elásticas de la red cristalina del sólido. Dichas interacciones en la red del sólido cristalino producen pérdidas ocasionando desviaciones en la velocidad y trayectoria de la onda ultrasónica. Se ha reportado que a bajas temperaturas existen interacciones entre las ondas de ultrasonido y las interacciones fono-fono en la red cristalina de un sólido provocada por la energía que genera el ultrasonido<sup>94,95</sup>.

Los transductores ultrasónicos conectados a la matriz de un extrusor o al barril de la extrusora generan impulsos que se transmiten a través del polímero en fundido. Parámetros tales como el tiempo de tránsito (o la velocidad del sonido) que se refleja y transmite por las ondas vibracionales, así como la atenuación de la señal proporcionan

información útil sobre las propiedades finales del compuesto, tales como la distribución de las partículas. Erwin y Dohner<sup>96</sup> usaron ultrasonido para medir la dispersión de aditivos sólidos en polietileno. M.P. Villanueva y col.<sup>97</sup>, evaluaron la influencia de la configuración del tornillo empleando un extrusor doble husillo, así como la intensidad del mezclado y la adición de un compatibilizante además de la naturaleza de dos diferentes tipos de arcilla.

Adicionalmente las mediciones de ultrasonido fueron monitoreados durante la extrusión como una herramienta adicional para analizar cualitativamente el nivel de dispersión de arcillas en compuestos de LDPE. Paralelamente existen estudios en los cuales se ha empleado el uso de ultrasonido en solución como método de dispersión de partículas en matrices poliméricas. Drzal y col., han empleado este método para recubrir poliolefinas con GNP, resultando en una mejor dispersión para posteriormente evaporar el solvente y emplear un método de compresión por moldeo<sup>98</sup>.

El interés generado en el estudio de los efectos del ultrasonido en las últimas décadas, parece proporcionar un significativo crecimiento en diversas innovaciones enfocadas en el mejoramiento de propiedades finales en compuestos poliméricos, y en proporcionar información significativa de los niveles de dispersión o tamaño de agregados, manteniendo una correlación con los estudios macroscópicos y datos estadísticos. Recientemente C. Ávila y col.<sup>99</sup>, han desarrollado una técnica que involucra los procesos de desaglomeración, fragmentación y reducción del tamaño de aglomerados de nanotubos de carbono, mediante la aplicación de ondas de ultrasonido en fase gas sobre un polvo, libre de líquidos y/o solventes. Donde el proceso de sonicación y aplicación de ondas de ultrasonido, se controla mediante un equipo que genera el ultrasonido u ondas vibracionales (sonotrodo) a condiciones ambientales de temperatura y presión.

Estructuras como el grafito y GNP presentan geometría en forma de placas, capas y/o láminas, se caracterizan porque sus capas se encuentran unidas por interacciones de tipo fuerzas de Van de Waals<sup>11</sup>, al ser incorporadas en una matriz de polímero se puede llegar a desarrollar un micro compuesto por la intercalación/exfoliación de las partículas agregadas<sup>2</sup>. Aylsworth. J.W.<sup>100</sup> desarrolló y propuso la adición de grafito exfoliado como refuerzo de polímeros en los años de 1910. Lincoln. V.F y Claude. Z.<sup>101</sup> en 1980 propusieron la adición de grafito intercalado en resinas poliméricas empleando técnicas convencionales de procesamiento de compuestos. Desde entonces, la investigación por

dispersar, exfoliar y/o intercalar el grafito con diferentes dimensiones y geometría en varias matrices de polímeros se ha llevado a acabo.

A pesar de que el mezclado en fundido es una técnica muy socorrida a nivel industrial, sigue presentando el desafío de lograr una buena dispersión del material como refuerzo, en este sentido A. P. Kumar y col.<sup>11</sup>, menciona que existen diferentes posiciones u orientaciones que las estructuras con geometría en forma de placas, capas y/o láminas pueden llegar a adoptar en el compuesto final, estos son; i) compuestos con fases separadas; en donde el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de la partículas, como resultado las propiedades del compuesto final no cambian o bien no se aprecia un cambio significativo, *ii*) nanocompuesto intercalado; el cual se genera cuando una o más cadenas poliméricas se extienden logrando penetrar a través de la estructura laminar produciendo una alternancia entre el polímero y las capas de la partícula, iii) nanocompuestos floculados; este concepto se asigna a los compuestos intercalados pero a diferencia de un compuesto intercalado en este tipo de compuesto algunas de las cadenas del polímero no logran penetran completamente entre la mayoría de las láminas de la partícula sino que solo se quedan en los límites y/o la periferia de las láminas, iv) nanocompuesto exfoliado; el donde la mayoría de las partículas se encuentran completamente dispersas en la matriz del polímero, es decir, las cadenas del polímero penetran de manera más uniforme entre las láminas, en la Fig. 10 se esquematiza la posibles compuestos antes mencionados.



Intercalado

**b**) Intercalado-Floculado

c) Exfoliado

**Fig 10.** Representación esquemática de las diferentes posiciones que pudieran adoptar las estructuras laminares en un compuesto polimérico<sup>11</sup>.

P. Pötschke y col.<sup>89,102–107</sup>, en sus diversos estudios y análisis sobre el efecto de dispersión de estructuras de carbono en materiales termoplásticos, señala que los refuerzos de tamaño micrométrico generan fractura y una falta de compatibilidad con el polímero,

mencionado además que una alta cantidad de partícula conductora genera un aumento en la viscosidad durante el procesado de compuestos, donde la dispersión de la partícula en la matriz polimérica disminuye y como consecuencia las propiedades mecánicas en general son afectadas. B.Fiedler y col.<sup>108</sup>, señala que los refuerzos de tamaño micrométrico generan fractura y falta de compatibilidad con el polímero, ocasionado una reducción en el tamaño de los agregados debido a los esfuerzos mecánicos generados durante el desarrollo del compuesto. Otros trabajos muestran que la interacción entre la partícula y el polímero en la interface pueden ser el resultado de efectos de largo alcance de las cadenas de polímero con las partículas, en estos estudios se considera que el espesor, la geometría, la orientación y distribución de las partículas en la matriz son factores clave para que se origine la formación de una red conductora<sup>109–111</sup>.

Los nano-materiales se caracterizan por presentar diferentes propiedades comparados con materiales de mayor volumen a escala macroscópica, los cuales se originan a partir de los mismos átomos o compuestos. Los métodos de producción, caracterización y la aplicación de materiales a escala nanométrica son diferentes para ambas escalas; estas diferencias permiten entender y describir las propiedades internas y externas así como su comportamiento. Todas estas características pueden afectar las propiedades, de tal manera que la forma en que interactúan química o físicamente suele diferenciar a los materiales que se encuentran en una escala de 1-100 nm y aquellos que se encuentran por debajo de 100 nm.

Por lo que, el tamaño es un punto clave en la dispersión y distribución en el desarrollo de nano-materiales de ahí que en un rango de 1-100nm se pueden clasificar o identificar a materiales que se encuentran agrupados, aglomerados, apilados o que presentan un recubrimiento, y aquellos menores a 1 nm los podemos identificar como moléculas, átomos, partículas elementales, así como partículas con forma de tubo o fibra pero con longitudes superiores a 100 nm. Sin embargo, son pocos los materiales que presentan un tamaño uniforme, por lo que debe tenerse en cuenta la distribución de tamaño. En este sentido un parámetro adicional para definir a los nano-materiales es la superficie específica por unidad de volumen (o relación aspecto), comúnmente expresada en  $m^2/cm^3$ , parámetro que incluye la superficie interna en caso de que así se requiera.<sup>4</sup>

Otro factor importante a considerar en la dispersión de nano-materiales, es que al aumentar el número de átomos en una partícula incluye la perturbación de los niveles de

energía atómica a nivel de estructura de bandas energéticas provocada por la colisión entre los átomos. Esto indica que los efectos de confinamiento cuántico en materiales por debajo de 100 nm tiene un efecto importante en las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas al desarrollar materiales nanocompuestos<sup>112</sup>.

La conducción de calor se produce a través del movimiento de los electrones y fonones. Mientras que las propiedades de cada uno de los materiales determinan el transporte fundamental y la dispersión de estos portadores de calor, las propiedades de las interfaces y la dispersión de la carga conductora son cuestiones clave en el desarrollo del compuesto polimérico. En gases y líquidos, las moléculas son las responsables de transportar la energía, ya sea por el movimiento molecular aleatorio (difusión). En materiales sólidos, los fonones, electrones o fotones son los responsables del transporte de energía. Los fonones, más que una cuasi-partícula es un es estado que puede o no puede existir, es decir necesita de un medio para hacerse presente. Dicho medio es la energía en forma de calor puesto que, con un mínimo de energía estos comienzan a moverse en forma de vibraciones a través de enlaces, principalmente en estructuras que presentan un cierto orden como ocurre en estructuras cristalinas como el grafeno. En polímeros, los fonones son el principal modo de conducción térmica, la unión covalente entre la matriz y la carga puede reducir la dispersión de fonones en la interfaz polímero-partícula, por tanto la conductividad térmica podría variar<sup>74</sup>. Los polímeros termoplásticos como el HDPE la conducción de calor cambia ligeramente al incrementar la temperatura en un intervalo de 50 – 100 °C, sin embargo, una ligera disminución se presenta por medio de las vibraciones térmicas a lo largo de la matriz polimérica donde la transferencia de calor es afectada por la expansión de térmica de las cadenas de polímero<sup>113</sup>. La resistencia térmica de interfase entre la región cristalina y amorfa en polímeros semi cristalinos influye en la conductividad térmica. Una mayor distancia entre los cristales disminuye la dispersión de fonones, mientras que pequeños cristales pero en gran cantidad generan mayor contacto entre si y aumenta la conductividad térmica, pero tamaños grandes de cristales genera una menor distancia entre las regiones cristalinas aumentando también la conductividad térmica. En regiones amorfas la dispersión de fonones se debe al desorden molecular en la estructura en donde a temperaturas bajas se inicia el movimiento por medio de vibraciones a bajas frecuencias<sup>9</sup>. En la siguiente sección, se describen las cuestiones relacionadas con la conductividad térmica; generalidades, como ocurre el transporte

térmico de este tipo de estructuras conductoras en materiales poliméricos para la fabricación de compuestos poliméricos.

### 2.4 Conductividad Térmica

Las propiedades térmicas de los materiales desempeñan un papel importante en muchas tecnologías. Desde materiales refractarios que se utilizan en la producción de metales, los recubrimientos para barreras térmicas y en álabes de turbinas, muchas aplicaciones requieren de materiales que minimicen la transferencia de calor. Existen otras aplicaciones que requieren de materiales con elevada conductividad térmica. También la expansión térmica en los materiales desempeña un papel clave en muchas situaciones; esta expansión térmica conduce al desarrollo de esfuerzos que provocan fallas en el material. Por lo que las propiedades del material pueden cambiar en función de la temperatura. En muchos casos, las propiedades mecánicas y físicas de un material dependen de la temperatura a la cual funciona o a la que será sometido durante su procesamiento.

Los primeros estudios sobre la conducción de calor en materiales dieléctricos, se abordó considerando un cristal atómico perfectamente ordenado. Einstein propuso un modelo en estado sólido sobre el cual desarrolló expresiones para justificar que la capacidad calorífica variaba a bajas temperaturas, de tal manera que cada átomo en una red cristalina presenta un movimiento oscilatorio o vibración armónica, al aplicar una fuerza externa en este caso el calor, provocaba que el átomo ya no se encontrará en equilibrio. Este principio, posteriormente fue adoptado por Debye, quien considero que todos los átomos se movían con la misma frecuencia, además de introducir que la energía de estas vibraciones, es decir, la energía térmica del cristal podía ser cuantificada. Lo cual condujo a considerar el concepto de un quantum de energía vibracional en una red cristalina que ahora se conoce como fonon. De tal manera que la red cristalina se convierte entonces en un medio que contiene fonones móviles o paquetes de energía reticular<sup>114,115</sup>. A partir de estas contribuciones se consideró que la velocidad con la que se mueven los fonones a través de una red cristalina perfecta es semejante a la velocidad del sonido. Las posteriores modificaciones a diferentes modelos matemáticos, concluyen que la conductividad térmica es una propiedad intrínseca de cada material. En materiales metálicos, los electrones transfieren el calor. En materiales cerámicos, la conducción de calor es a través de los fonones<sup>114</sup>.

El calor puede ser transportado por conducción, convección y radiación, siendo los típicos portadores de calor los electrones, fotones, fonones, átomos o moléculas. La conducción y convección se presenta por lo general en sólidos y líquidos. Mientras que la radiación es más relevante para estudios de gases, mezclas de gas-sólido y materiales porosos como recubrimientos de barrera térmica. Las características que se presentan en esta sección están relacionadas con el transporte térmico en sólidos como los polímeros desde el estado fundido, por lo que el estudio del estado del arte se centran principalmente en la conducción térmica<sup>115,116</sup>.

#### 2.4.1 Generalidades

Por "propiedad térmica" se entiende la respuesta de un material a la aplicación de calor. Cuando la temperatura de un sistema no es homogénea, existe flujo de calor desde las zonas más calientes hacia las zonas más frías. En general, las propiedades térmicas en los polímeros incluyen una amplia gama de propiedades y fenómenos, como la temperatura de transición vítrea y el punto de transferencia de calor o fusión y posibles aplicaciones. En esta sección, nos enfocamos en aspectos generales vinculados con la conductividad térmica, además de la difusividad térmica, calor específico y capacidad calorífica considerándose como propiedades termo-físicas de los polímeros. Sin embargo, es importante tener claro que la conductividad térmica y la difusividad térmica son dos términos diferentes; de tal manera que la conductividad térmica mide la propagación del calor mientras que la difusividad térmica mide la propagación de temperatura.

*Conductividad Térmica (k):* es la capacidad de un material para transferir el calor. Es el fenómeno por el cual se propaga el calor de regiones de alta temperatura a regiones de baja temperatura dentro de un mismo material o entre diferentes cuerpos. La Ley de Fourier de la conducción de calor es aplicable a la transferencia de calor en estado estacionario para polímeros<sup>117</sup>. Para flujo de calor unidireccional, la transferencia de calor relaciona el flujo de calor y el gradiente de temperatura, en su forma diferencial donde el signo negativo indica que el flujo de calor va de una temperatura menor a una mayor;

$$q = -k \frac{dT}{dx} \qquad \qquad \text{Ec 1a.}$$

o bien, también se puede representar en la forma integral;

$$q = -k \frac{\Delta T}{\Delta x}$$
 Ec 1b.

Dónde; q es el flujo de calor (W/m<sup>2</sup>) y dT/dx representa el gradiente y el cambio de temperatura por unidad de longitud (K/m), respectivamente. La Ec 1b puede considerarse de acuerdo a la definición de conductividad térmica (denotada como k ó  $\lambda$ ) por la ley de Fourier<sup>117</sup>. De acuerdo al sistema internacional de unidades puede expresarse como W/(m·K), y en el sistema inglés como Btu·in/(ft<sup>2</sup>·h·°F) y en el sistema métrico como cal/(cm·s·°C). Donde el lado derecho de la Ec 1b, por lo regular se expresa como;

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -kA\frac{\Delta T}{\Delta x} \qquad \qquad \text{Ec 2.}$$

Y se analiza el flujo de calor como un todo, asumiendo que el flujo de calor [W], ocurre en un tiempo [t], a través de una un área A [m<sup>2</sup>] a lo largo de una distancia  $\Delta x$  [m], de un material con una conductividad térmica *k* [W/m·K].

En todos los casos el flujo de calor ocurre en dirección uniaxial a través de la muestra, de tal manera que la pérdida de calor ocurre en dirección radial, esto se le conoce como resistencia térmica que representa la capacidad del material a oponerse al flujo de calor <sup>117,118</sup>. En materiales anisotrópicos como el grafeno la conductividad térmica varía con la orientación de la estructura del material. La conductividad térmica en este tipo de estructuras está relacionada con el calor específico indicando la velocidad con la que un grupo de fonones transporta el calor a través de una trayectoria libre a una velocidad promedio similar a la velocidad de la luz. En general la ecuación de conductividad térmica en materiales como el grafeno, se emplea para expresar la difusión de calor en una estructura laminar siendo las dimensiones (espesor y longitud) de la muestra más grandes que la trayectoria libre mediante la cual fluye el calor. De tal forma que el flujo de calor en dirección al plano (eje x) en el grafito es fuertemente limitado por las interacciones van der Waals<sup>119</sup>. Estudios realizados en materiales sólidos como el grafeno indican que el calor es transportado por medio de fonones (mediante vibraciones a través de la red cristalina) y electrones, de tal manera que la conductividad térmica (K) tiene dos contribuciones  $K = K_p + K_e$ ; donde  $K_p$  y  $K_e$  son las contribuciones por fonones y electrones respectivamente<sup>120</sup>. En los metales la K, es dominada por una gran concentración de portadores de carga libre, electrones. La conducción de calor en materiales de carbono es usualmente por fonones, incluso en el grafito a pesar de presentar un comportamiento como el de los metales<sup>38,121</sup>.

La trasferencia de calor en materiales con alta conductividad térmica ocurre a mayor velocidad con respecto a los materiales que presentan una baja conductividad. De aquí que la facilidad con la cual el calor es transmitido a lo largo de un material es una propiedad del mismo. Existen materiales que presentan una alta conductividad en el rango de 10 a 400 [W/m·K] llamados "conductores" como los metales, mientras que aquellos que no conducen calor son llamados aislantes y presentan valores aproximados entre 0.1 a 0.5 [W/m·K] en polímeros, y entre 1 a 200 [W/m·K] para vidrio y cerámicos. En donde las propiedades térmicas en los polímeros son altamente dependientes de la densidad molecular, peso, orientación entre otros factores.

La mayoría de las resinas poliméricas se consideran como aislantes térmicos; presentando valores de conductividad térmica entre 0.1 a 0.5 W/m·K. Dentro de los materiales poliméricos existen polímeros cristalinos que tienden a presentar mayores conductividades térmicas que los polímeros amorfos. Existe una amplia cantidad de materiales con diferentes propiedades de conductividad térmica, algunos valores de conductividad térmica se incluyen en la Tabla 4, estos valores se consideran como representativos pero no necesariamente absolutos<sup>122</sup>.

Material	Conductividad térmica (W/m-K)
Grafeno	4,800-5,300
Nanotubos de carbono de pared múltiple	3,000
Diamante	900-2,320
Nano fibras de carbono	1,000
Grafito	600
Plata	429
Cobre	401
Oro	318
Aluminio	237 (puro), 120-180 (aleaciones)
Hierro	80
Plomo	35.3
BeO (cerámico)	30
ZnO	15
Acero inoxidable	12.11 ~ 45°
Hielo	2
Concreto, piedra	1.7

Tabla 4. Valores de Conductividad Térmica de diferentes materiales térmicamente conductores <sup>122</sup>.

Tierra	1 a 2
Vidrio	0.8 - 1.1
Agua (líquida)	0.66
Poliamida/grafito (40%)	1.7
Epóxido/aluminio (70%)	1.1
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.33 - 0.53
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0.30 - 0.34
Politetrafluroetileno	0.25 - 0.29
Nylon – 6.6	0.22 - 0.33
Poli-metil metacrilato	0.16 - 0.25
Resina Epóxica	0.19
Poli estireno	0.10 - 0.15
Poli propileno	0.11 - 0.17
Poli estireno (espuma)	0.04
Aire	0.026
Poli uretano (espuma)	0.016

*Difusividad Térmica (a):* gran parte de la literatura menciona a la difusividad térmica como un parámetro matemático. La medición de la dependencia de la difusividad térmica, con la temperatura tiene especial importancia práctica, ya que permite hacer cálculos que involucren flujo transitorio de calor, es decir la temperatura. Al igual que la conductividad térmica, los valores de difusividad térmica de los polímeros son bajos. Físicamente, la difusividad térmica indica como fluye el calor en el material, generalmente se estima a partir de mediciones de la conductividad térmica (k), capacidad calorífica aparente (C) y densidad ( $\rho$ ). Cuanto más alta es la difusividad térmica de una sustancia, más alto es el ritmo de propagación del perfil de temperatura. Es decir, la difusividad térmica relaciona el flujo de energía con un gradiente de temperatura. La difusividad ( $\alpha$ ), conductividad térmica (k) y la capacidad calorífica específica (Cp) se encuentran estrechamente relacionados por la siguiente ecuación (Ec 3), donde  $\rho$  es la densidad del material;

$$\propto = \frac{k}{\rho \cdot Cp}$$
 Ec 3.

En la Tabla 5, se muestran algunos valores de difusividad térmica para algunos materiales y polímeros.

Material	Difusividad Térmica (a)
	mm <sup>2</sup> /s
Plata	142
Cobre	107
Aluminio	86
Hierro	18
Titanio	27
Poli oximetileno	0.23
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.23
Policarbonato	0.14
Agua líquida	0.14
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0.14
Poli etilentereftalato	0.14
Poli metil metacrilato	0.13
Polipropileno	0.12
Poli estireno	0.11
Etilen glicol	0.098

Tabla 5. Valores de Difusividad Térmica de diferentes materiales<sup>123</sup>.

*Capacidad Calorífica Aparente(C):* Al calentar un material sólido, este experimenta un aumento de temperatura, indicando con ellos que alguna energía se ha absorbido. La capacidad calorífica es una propiedad que indica la habilidad de un material para absorber calor de su entorno; representa la cantidad de energía o calor necesario para elevar en 1 °C la temperatura de una determinada cantidad de sustancia. En términos matemáticos, la capacidad calorífica *C* se expresa como sigue:

$$C = \frac{dQ}{dT} \qquad \qquad \text{Ec 4.}$$

dónde dQ es la energía necesaria para producir un cambio en la temperatura (dT). Generalmente, la capacidad calorífica se expresa por mol de material, en el sistema internacional (SI) se expresa en J/kg·K, en el sistema inglés en Btu/lb·K y en el sistema métrico como cal/g·°C. Entre mayor sea la capacidad calorífica del material o sustancia, mayor será la cantidad de calor absorbido para elevar su temperatura

*Capacidad Calorífica Específica (c):* también conocido como calor específico, que representa la capacidad calorífica por unidad de masa, se expresa como  $c=m\cdot C$  y tiene diferentes unidades (J/kg·K, cal/g·K, Btu/lb·F). No depende de la materia y es un valor

fijo para cada material o sustancia, debemos entenderlo como la cantidad de calor que pude absorber un material o sustancia sin llegar a calentarse significativamente.

Los valores de capacidad calorífica para algunos polímeros se muestran en la Tabla 6, incluyendo valores de varios materiales metálicos y cerámicos. Los polímeros presentan calores relativamente grandes del orden de 750-2500 J/(kg-K), lo cual podría parecer confuso. Sin embargo, mientras mayor sea el calor especifico, mayor cantidad de calor absorberá el material.

Material	Capacidad Calorífica
	$(J/(Kg-\Lambda))$
Plata	130
Hierro	209
Vidrio, Boro Silicato	450
Oxido de Titanio	902
Cloruro de Poli vinilo (PVC)	946
Magnesio	1000
Oxido de Aluminio	1040
Poli estireno	1126
Poli acrilonitrilo	1190
Poli metil metacrilato	1285
Poli Etilen tereftalato	1400
Nylon 6,10	1425
Polipropileno isotáctico	1675
Polietileno	1790
Polietileno de alta densidad (HDPE)	2075
Polietileno de baja densidad (LDPE)	2300
Polipropileno atáctico	2350

Tabla 6. Valores de Capacidad Calorífica de diferentes materiales<sup>123</sup>.

*Capacidad Calorífica Vibracional*<sup>117,118,123,124</sup>: en la mayoría de los sólidos, la principal forma de absorción de energía térmica es mediante el aumento vibracional de los átomos. Los átomos en los sólidos están vibrando constantemente a frecuencias muy altas y con amplitudes relativamente pequeñas. Las vibraciones de los átomos adyacentes se encuentran acoplados mediante los enlaces químicos. Estas vibraciones se encuentran coordinadas de tal manera que se producen ondas a lo largo de la red mediante ondas elásticas similares a las ondas del sonido (las cuales tienen longitudes de onda corta y

frecuencias altas). Este tipo de ondas pueden propagarse a través de estructuras cristalinas a velocidades similares a la del sonido. La energía térmica vibracional de un material consiste en una especie de movimiento coordinado de estas ondas elásticas con una cierta distribución y frecuencia. Los valores de energía vibracional se transmiten por medio de partículas pequeñas "fonones" siendo estos una especie de partícula imaginaria (cuasi partícula) que requieren de un mínimo de energía para iniciar el movimiento a través de la estructura de un material sólido. Donde la dispersión térmica de los electrones libres durante la conducción térmica, presentes en la estructura del material se debe precisamente a estas ondas vibracionales, y estas ondas vibracionales también participan en el transporte de energía durante la conducción térmica fenómeno que se presenta comúnmente en los polímeros.

En la mayoría de los materiales, existe una contribución electrónica puesto que los electrones absorben energía aumentando su energía cinética. Sin embargo, esto solo es posible para los electrones libres, es decir, aquellos que han sido excitados desde estados ocupados a los estados vacíos por encima del nivel de energía de Fermi (energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero kelvin). En los metales, únicamente los electrones se encuentran muy cercanos a la energía de Fermi, debido a que pueden experimentar este tipo de transiciones, pero representan una fracción muy pequeña del número total de la energía. Una fracción aún menor de electrones experimenta excitaciones en los materiales aislantes como los polímeros o semiconductores. Por ello, esta contribución electrónica es insignificante excepto a temperaturas cercanas a 0K.

En materiales como el grafeno, el calor específico (C) indica la energía dentro de la estructura cristalina y la rapidez con la que dicha estructura se puede enfriar o calentar en un tiempo constante. Siendo esta una medición indirecta a partir del calor específico del grafito en donde el calor específico es el resultado de dos contribuciones energéticas  $C = C_f + C_e (C_f: calor específico de los fonones y C_e: calor específico de los electrones)<sup>119</sup>. E. Pop y col.<sup>119</sup>, mencionan que un valor bajo de calor específico (C) puede dar una idea aproximada de si la dispersión de calor por fonones ocurre de manera lineal (eje X), transversal (eje Y) o si el flujo de calor es dominado por las flexiones de las láminas (eje Z). Lo anterior se atribuye al apilamiento de capas, debido a que los fonones transmiten el calor (C<sub>f</sub>) más rápido de manera lineal que en dirección transversal en donde la contribución de calor específico por parte de los electrones (C<sub>e</sub>) es menor.$ 

En términos generales es importante poner en contexto que la conductividad térmica del grafeno es relevante, sin embargo características propias de este material como lo son; defectos presentes en la estructura, geometría, orientación, rugosidad, concentración, número de capas, la interacción con el polímero y el método para obtener el compuesto son factores que pueden influir en la reducción de la conductividad térmica volumétrica de este material.

#### 2.4.2 Métodos principales para medir la conductividad térmica

Existen varios métodos propuestos en la literatura y que son comúnmente empleados para medir la conductividad térmica en materiales sólidos y en polímeros. Las mediciones de conductividad térmica se pueden dividir en dos grupos<sup>1,125–129</sup>.: *i*) Métodos de estado estado transitorio y *ii*) Métodos de estado transitorio.

#### Métodos de estado estacionario transitorio

Se aplican cuando el sistema alcanza una estabilidad térmica. La condición de estado estable significa que la temperatura varia a través de la muestra pero en general es independiente del tiempo (parte desde pequeñas fluctuaciones aleatorias). La determinación de conductividad térmica por estos métodos se basa en la medición del flujo de calor y un gradiente de temperatura. Los principales métodos de estado estable incluyen: método de placa caliente protegida, método de flujo axial, método de medidor de flujo de calor, método de tubo y calorimetría diferencial de barrido modo modulado (MDSC).

#### Métodos de estado transitorio

Los métodos transitorios se aplican generalmente para medir la difusividad térmica por medio de un historial de temperatura en función del tiempo, después de que un flujo de calor transitorio es suministrado a la muestra en un período de tiempo. La difusividad térmica se calcula por medio de  $K = \alpha \cdot Cp \cdot \rho$ ; donde, *K* es la conductividad térmica,  $\alpha$  es la difusividad térmica, Cp es el calor especifico y  $\rho$  es la densidad. Dentro de los métodos de estado transitorio se encuentra: método de difusividad térmica empleando láser, método del hilo caliente y método de disco caliente.

Los métodos transitorios son mucho más estables que los métodos de estado estacionario, debido a que el tiempo de medición es relativamente corto (minutos) respecto al tiempo de medición usando el método de estado estacionario (hora). A continuación solo se mencionaran los métodos de calorimetría diferencial de barrido modo modulado (MDSC) y la técnica LFA NanoFlash láser, métodos empleados en la parte experimental de este trabajo.

# Medición de Conductividad y Difusividad Térmica usando láser (LFA) (ASTM E1461)<sup>1</sup>.

La técnica NanoFlash usando pulsaciones con luz láser, es una de las técnicas que últimamente se han empleado con mayor frecuencia para determinar la difusividad y conductividad térmica de varios tipos de sólidos, polvos y líquidos. La preparación de una muestra con forma de disco (12.5mm de diámetro y 2.0 mm de espesor), los rápidos tiempos de medición y la alta precisión son algunas ventajas de esta técnica de medición.

El análisis consiste en irradiar energía por pulsos mediante un láser sobre la superficie, provocando que el aumento en la temperatura sobre la superficie de la muestra sea homogéneo, dicha irradiación de energía se aplica durante periodos cortos de tiempo. La señal de medición resultante calcula la difusividad térmica, que no es más que la velocidad con la que se propaga el calor en un gradiente de temperatura. La difusividad térmica está relacionada con la capacidad de calor específico (Cp) y la densidad de la muestra ( $\rho$ ), donde el Cp se relaciona con la cantidad de calor que la muestra absorbe durante la prueba, pudiendo calcular así la conductividad térmica mediante la siguiente ecuación (Ec 5):

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \tag{Ec 5}$$

Donde, *k* es la conductividad térmica (W/m·K),  $\alpha$  la difusividad térmica (m<sup>2</sup>/s), *Cp* la capacidad calorífica específica (J/kg·K) y  $\rho$  la densidad del material (g/cm<sup>3</sup>). Esta método de análisis se encuentra estandarizado de acuerdo a la norma ASTM E1461<sup>1</sup>. En la Fig. 11 se presenta un esquema del equipo empleado en esta técnica.



**Fig. 11.** Esquema del equipo para medición de conductividad térmica de acuerdo a la norma ASTM E1461<sup>1</sup>. *Medición de Conductividad y Difusividad Térmica por Calorimetría diferencial de barrido modo modulado (MDSC) (ASTM E1952-06)*<sup>129</sup>

Este método determina la conductividad térmica de materiales homogéneos y sólidos no porosos (polímeros, vidrio y cerámicos) en un intervalo de  $0.10 \text{ a} 1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , empleando un calorímetro diferencial de barrido modo modulado (MDSC). Durante la prueba el equipo proporciona un programa de temperatura que varía sinusoidalmente además de programar una rampa de temperatura. A partir de este análisis se puede elucidar la capacidad de calor aparente y calor específico de las muestras analizadas, para posteriormente calcular la conductividad térmica. Para la prueba se utilizan dos muestras (Fig. 12) una con geometría cilíndrica ( $6 \pm 0.2$  mm de diámetro y longitud) y otra geometría de placa o disco ( $6 \pm 0.2$  mm de diámetro y  $0.4 \pm 0.1$  mm de espesor), durante la prueba se mide la cantidad de calor que absorbe la muestra al inyectar y retirar calor a una temperatura modulada en un cierto periodo de tiempo hasta alcanzar una temperatura uniforme, midiendo el flujo de calor en dirección axial y radial. Esto permite lograr una temperatura uniforme a lo largo de la muestra analizada y registrar si hay variaciones en flujo de calor durante el análisis. El análisis se realiza bajo la hipótesis de que el calor se propaga linealmente a lo largo de la muestra y no existen perdidas de calor en dirección radial. Lo anterior se verifica al lograr un gradiente de temperatura uniforme en la muestra analizada con respecto a la muestra de referencia. Lo cual se obtiene registrando el flujo de calor en diferentes puntos de la muestra de tal manera que se calcula la difusividad térmica del material, es decir, la rapidez con la que varía la temperatura en la superficie del material cuando se expone a un cambio de temperatura. La referencia (material de Aluminio) debe de cumplir con dos requisitos; que presente propiedades similares a la muestra y que no presente transiciones de temperatura mayores a las de interés. Con los valores de la capacidad calorífica del material se calcula la conductividad térmica de acuerdo a lo que especifica la norma ASTM E1950-06<sup>129</sup>.



**Fig. 12**.Dimensiones de las muestras requeridas para realizar las mediciones de conductividad térmica en los compuestos de acuerdo a la norma ASTM E1952-06<sup>129</sup>.

Los métodos de conductividad térmica se basan en modelos teóricos matemáticos, los cuales suponen la contribución de calor de manera independiente en sistemas que consisten de dos fases como ocurre en los compuestos poliméricos. Sistemas en los cuales para obtener la conductividad térmica del material compuesto como tal, se debe considerar la contribución térmica de la partícula conductora y de la matriz respectivamente. Adicionalmente se debe considerar también que entre la partícula conductora y la matriz pueden llegar a existir factores como, la orientación ya sea de las cadenas del polímero o de las partículas; los huecos que se pudieran presentar en la interfase polímero-partícula, el grado de cristalinidad y la temperatura del polímero, los defectos presentes en la estructura, así como el tamaño y la geometría de la carga y la dispersión de las partículas en la matriz de polímero, se consideran como un factor de resistencia térmica que puede llegar a influir o no, en el valor final de la conductividad térmica<sup>9,33</sup>.

#### 2.4.3 Conductividad Térmica en polímeros

Debido a que las propiedades térmicas en los polímeros son importantes principalmente durante la etapa del proceso y en el producto final. La mayoría de los materiales poliméricos son procesados y fabricados a elevadas temperaturas, por lo regular desde el estado fundido, lo cual exige la transferencia de calor para que el material alcance la temperatura deseada al ser procesado y posteriormente obtener un producto en estado sólido a temperatura ambiente. Debido a que la conductividad térmica en los polímeros en general es bastante baja, este proceso puede ser lento y costoso, especialmente cuando se involucra una gran cantidad de material. Por lo que es necesario revisar la conductividad térmica de polímeros. En la Tabla 7, se presentan los valores de conductividad térmica de diferentes polímeros.

Polímero Termoplástico	Conductividad Térmica a T <sub>amb</sub> (W/m ·K)
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.33 – 0.53
Polietileno de ultra alta densidad (UHMWPE)	0.41 -0.51
Cristales líquidos (LCP)	0.30 - 0.40
Poli oximetileno – Homopolímero (POM)	0.30 - 0.37
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0.30 - 0.34
Polietilen vinil acetato (EVA)	0.35
Polietilen sulfato (PPS)	0.30
Polibutilen tereftalato (PBT)	0.25 -0.29
Politetrafluoretileno (PTFE)	0.27
Poliamida-6,6 (PA66)	0.24 - 0.33
Poliamida-6 (PA6)	0.22 - 0.33
Poli-éter-cetona (PEEK)	0.25
Polisulfona (PSU)	0.22
Polimetilmetacrilato (PMMA)	0.16 - 0.25
Policarbonato (PC)	0.19 -0 0.21
Base de Poli uretano (TPU)	0.19
Poli acrilonitrilo-butadieno-estireno Copolímero (ABS)	0.15 – 0.20
Cloruro de poli vinilo (PVC)	0.13 – 0.29
Difloruro de poli vinilo (PVDF)	0.19
Copolímero butadieno-estireno (SAN)	0.15 - 0.17
Tereftalato de polietileno (PET)	0.15
Poliestireno (PS)	0.10 - 0.15
Poli iso-butadieno (PIB)	0.12 -0 0.20
Polipropileno (PP)	0.11 - 0.17

Tabla 7. Valores de Conductividad Térmica de diferentes polímeros<sup>130,131</sup>.

Estudios de simulación por dinámica molecular apoyados de estudios experimentales han demostrado que una cadena individual de polímero puede tener una alta conductividad térmica<sup>132</sup>. A. Henry y col.<sup>133</sup>, encontraron que una sola cadena de polietileno (PE) con

una conformación extendida con longitud de 40 a 100nm, puede llegar a registrar una conductividad térmica de 100 a 350 W/m·K. Sin embargo, los polímeros por si solos en una escala macromolecular suelen ser aislantes térmicos. Después de ser procesados, la mayoría de los productos poliméricos son enfriados a partir de temperaturas relativamente altas lo cual involucra la contracción y cambio en las dimensiones del producto. Estos cambios de volumen pueden llegar a ser importantes, ya que la expansión térmica de los polímeros es mucho más grande que la de los materiales metálicos y cerámicos. Siendo evidente que este tipo de efectos pueden llegar a ser aún más críticos cuando se emplean productos o materiales que presentan múltiples fases, tales como sistemas poliméricos en los que se emplean cargas, aditivos o compatibilizantes para obtener compuestos poliméricos. Como consecuencia la propiedad térmica en los polímeros es un factor importante para las etapas de procesamiento en métodos como mezclado mecánico, moldeo por inyección, extrusión o incluso rotomoldeo.

Para la mayoría de los polímeros la capacidad calorífica (Cp) se determina principalmente por la unidad repetida del monómero, pues la velocidad con la que se desplazan los fonones es casi la misma en el polímero que en una cadena individual de polímero. En donde la principal diferencia en la conductividad térmica es la trayectoria que recorren los fonones. La trayectoria que recorren los fonones en una cadena polimérica, es mucho mayor a lo largo de la cadena que en una dirección transversal, dicha trayectoria se manifiesta por medio de vibraciones asociadas en mayor medida con los movimientos armónicos a través de los enlaces covalentes que con los movimientos de sus enlaces secundarios<sup>29,134–136</sup>. En los polímeros el estado de orientación de las cadenas es al azar, lo que ocasiona una débil acoplamiento intermolecular, que se manifiesta por las fuerzas van der Waals. Esto hace que la trayectoria de los fonones sea mucho menor que una cadena individual orientada. En la estructura de los polímeros existen defectos inherentes como huecos, extremos de cadena, enmarañamientos de cadena (fase amorfa) o impurezas que reducen aún más la trayectoria de los fonones y la conductividad térmica del polímero<sup>137</sup>.

Otros efectos más sutiles pero no menos importantes son las etapas de calentamiento y el enfriamiento que también pueden llegar a desempeñar un factor importante en el procesamiento de los polímeros. Un ejemplo, es cuando la masa del polímero se enfría desde el estado fundido, donde las regiones internas de la masa fundida tienden a enfriarse más lentamente que las externas debido a que el proceso de transferencia de calor por lo

general es más lento. Esto influye en el grado de cristalinidad generando un material más frágil. La morfología inducida desde el enfriamiento puede ser benéfica o perjudicial, dependiendo del uso del producto y la estructura del polímero sobre todo para la propiedad de conductividad térmica. Por lo tanto, existe una íntima relación entre las propiedades térmicas y de transferencia de energía por un lado y las consideraciones de dimensión y diseño de equipos para el uso de polímeros por otro. La principal forma de absorción de energía térmica en los polímeros es mediante el aumento de energía vibracional de los átomos que comprenden su estructura, puesto que la longitud de las cadenas poliméricas es demasiado grande, la transferencia de energía ocurre mediante vibraciones coordinadas, de tal manera que se producen ondas elásticas que se propagan a través de longitudes de onda corta y frecuencias altas. Los polímeros se consideran aislantes eléctricos, además de que presentan estructuras amorfas, cristalinas y semicristalinas, en general los fonones son los principales portadores del transporte de energía en la conductividad térmica<sup>138</sup>. Por lo que una solución para aumentar la conductividad térmica en polímeros es, mejorar la orientación de las cadenas aumentando las regiones ordenas y orientadas en los polímeros.

En resumen, la optimización en el procesado de polímeros se basa en estas relaciones, donde temperaturas de procesamiento bajas, están correlacionadas con requisitos de energía y contracción bajas, pero viscosidades altas, mientras que usar temperaturas altas requiere de una mayor cantidad de energía, relacionada con cambios en dimensiones y viscosidades bajas. Para uso final en productos poliméricos estos requisitos y/o consideraciones están directamente relacionados con las propiedades térmicas, como lo es la conducción de calor en estado estacionario de un material polimérico durante su vida útil de servicio. Las propiedades fundamentales de los plásticos pueden deducirse de su estructura interna. Los plásticos, son materiales aislantes porque además de los enlaces por pares de electrones no disponen de ningún electrón libre para poder transportar la energía. La densidad de los plásticos es comparativamente más baja a la de otros materiales, debido a que sus cadenas son muy grandes, se enmarañan y no existe un buen empaquetamiento como en el caso de los metales. La estabilidad al calor es limitada porque la descomposición o el reblandecimiento de estos materiales se producen a temperaturas bajas. Los polímeros presentan baja conductividad  $(0.1 - 0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K})^{138} \text{ y}$ esto es motivo de problemas durante su transformación, ya que por ejemplo, el calor de la masa fundida tarda mucho en transmitirse de una zona a otra en su interior a nivel

macromolecular. Esto nos lleva a cuestionarnos sobre la influencia que tiene la temperatura sobre las fuerzas que mantienen unidas las moléculas del polímero.

Por lo tanto el calor influye en el movimiento de las moléculas. En la Fig. 13, se puede ejemplificar la influencia de la temperatura sobre las cadenas moleculares y fuerzas intermoleculares en los polímeros. A bajas temperaturas por debajo de su temperatura de transición vítrea (Tg) existe una gran cantidad de enlaces intermoleculares formados y las cadenas están tan próximas unas de otras que incluso los pequeños átomos de hidrógeno interferirían con las cadenas vecinas al rotar (interacciones de van der Waals). Las cadenas quedan inmovilizadas en posiciones fijas en un estado totalmente desordenado y caótico. Se podría decir que el polímero se encuentra en un estado vítreo. A bajas temperaturas las cadenas se encuentran enmarañadas, con muy limitadas posibilidades de movimiento relativo. Por encima de la transición vítrea (Tg) existe una energía térmica y el suficiente volumen libre (dilatación térmica) para que los segmentos de las cadenas puedan desenmarañarse y rotar con facilidad. Al incrementar la temperatura, llega un momento en el cual se alcanza una temperatura por encima de la cual, el material se hace mucho más elástico, y las cadenas comienzan su movimiento molecular coordinado de largo alcance siendo esta la temperatura de fusión (Tm).



Fig. 13. Influencia de la temperatura sobre las cadenas moleculares y fuerzas intermoleculares en los polímeros.

La conductividad térmica de los plásticos por lo general se genera por estiramiento y orientación de las moléculas, aumenta en el sentido de la orientación y se reduce en sentido perpendicular a la misma<sup>138</sup>.

Sin embargo la conductividad térmica será distinta dependiendo del polímero y de su estructura. Los polímeros cristalinos presentan mayor conductividad térmica que los amorfos, debido a su estructura. En los polímeros amorfos, el recorrido del flujo de calor a través de la conformación de la cadena es aleatorio, lo que reduce su longitud causando una dispersión de los fonones<sup>9,131</sup>. Durante la orientación de las cadenas poliméricas se presenta una baja resistencia térmica entre los enlaces intramoleculares además de mostrar una alta resistencia térmica intermolecular en los enlaces unidos por fuerzas van der Waals.

En el caso de los termoplásticos, sus propiedades se diferencian según su constitución amorfa o semicristalina por lo que sus propiedades se pueden alterar de igual manera con la temperatura. El continuo calentamiento provoca que las moléculas adquieran tal movimiento que las cadenas puedan deslizarse unas sobre otras, transfiriéndose el calor más fácilmente a lo largo de las cadenas que en dirección transversal. Por lo tanto, la conductividad térmica puede ser significativamente más alta en la dirección en la que las cadenas del polímero estén orientadas preferentemente.

Los termoplásticos como el polietileno (PE), poseen un intervalo de temperaturas de uso puesto que presentan una parte amorfa y una cristalina. El Polietileno (PE) presenta un estado vítreo, es decir, un intervalo duro-elástico producto de la fase cristalina (rígida) y la fase amorfa (que requiere de cierta temperatura para reblandecer esta estructura), por lo que al aumentar la temperatura es posible que la forma del polímero cambie al llegar a la temperatura de fusión de la parte cristalina que es donde las moléculas inician su movimiento libre de mediano a largo alcance. Posteriormente se presenta el intervalo termoelástico, en el cual ocurre el reblandecimiento de la parte amorfa y la fusión de la parte cristalina. Inmediatamente después se presenta el estado termoplástico, que se caracteriza por la transparencia que adopta el plástico antes de adquirir una apariencia opaca (enfriamiento). Finalmente a altas temperaturas ocurre la descomposición de la estructura polimérica. Este comportamiento se representa en la Fig. 14.



Fig. 14. Esquema representativo del comportamiento térmico del Polietileno (PE) al aumentar la temperatura.

Entre los termoplásticos, el polietileno (PE) y sobre todo el polietileno de alta densidad (HDPE) es el que presenta el valor más alto de conductividad térmica (ver Tabla 7). La conductividad térmica del HDPE se puede incrementar con un aumento en la cristalinidad y el espesor lamelar delos cristales a través de las condiciones de procesamiento. Además la forma del cristal también afecta la conductividad térmica del termoplástico<sup>29,135</sup>. La mayoría de los materiales sólidos entre ellos los plásticos, se expanden cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados. Por su misma estructura, sufren un cambio en la longitud de sus cadenas con la temperatura, este comportamiento se denomina coeficiente lineal de dilatación térmica; siendo una propiedad que indica el grado de dilatación de un material cuando es calentado. Puesto que los termoplásticos presentan enlaces débiles de van der Waals entre las moléculas, con el incremento de la temperatura las cadenas tienden a moverse y/o orientarse. C. L. Choy y col.<sup>139,140</sup>, realizaron mediciones de conductividad térmica en PE altamente orientado en dirección vertical y transversal a la orientación de la cadena. Observando que la conductividad térmica aumentó en dirección vertical con un valor de 1.4 W/m·K, las variaciones en la conductividad térmica se atribuyen al orden estructural del termoplástico (fase cristalina y fase amorfa) denominándose como conductividad térmica anisotrópica, definida como la relación de la conductividad térmica en dirección vertical con respecto a la conductividad térmica en dirección transversal a la orientación de la cadena del polímero. Desde luego, el calentamiento y el enfriamiento modifican las dimensiones de su estructura con un cambio en su volumen, por lo que al calentar el material a temperaturas sucesivamente más altas, aumenta la energía vibracional a través de su estructura

cristalina. Mientras que durante el enfriamiento ocurre el ordenamiento de las fases que conforman la estructura, llegando a afectar la conductividad térmica en los polímeros semicristalinos.

#### 2.4.4 Conductividad Térmica de estructuras grafíticas en polímeros

Hoy en día los productos electrónicos requieren de un alto rendimiento y menor tamaño, siendo el principal reto la disipación de calor<sup>141</sup>. El problema de la disipación de calor se traduce en que un pequeño aumento de temperatura reduce la vida útil de los dispositivos, este aumento de temperatura puede generar fracturas, delaminación e incluso la degradación del material<sup>8</sup>. Por consiguiente el desarrollo de materiales con interfaz térmica se emplea para conectar los diferentes elementos térmicos garantizando una eficaz transmisión de calor. Los sistemas de gestión térmica convencionales están compuestos de un difusor de calor, un material de interfaz térmica y un disipador de calor<sup>142</sup>. Los materiales de interfaz térmica se basan principalmente en el cambio de fase entre los materiales, incluyendo polímeros, grasas o adhesivos agregando partículas conductoras<sup>7</sup>. El grafeno es un material de dos dimensiones (2D) con una alta anisotropía de flujo de calor entre el plano y en direcciones fuera del plano. Su alta conductividad térmica en el plano se atribuye a la unión covalente entre los átomos de carbono sp<sup>2</sup>, mientras que fuera del plano el flujo de calor está limitado por las débiles interacciones de acoplamiento van der Waals. La adición de grafeno dentro de una matriz polimérica beneficia la alta conductividad térmica en el plano, hasta cierta longitud a lo largo de la estructura en el grafeno<sup>143</sup>. Su uso en el desarrollo de compuestos poliméricos se ha convertido en una buena opción para desarrollar materiales con un alto rendimiento de interfaz térmica, esto podría resolver el problema de incrementar la disipación de calor en dispositivos electrónicos<sup>6</sup> y en procesos como el rotomoldeo<sup>144</sup>. Sin embargo, un acoplamiento débil entre la partícula y el sustrato implica que las interfaces y los puntos de contacto sean una restricción para mantener una significativa disipación o flujo de calor y por consiguiente minimizar la resistencia térmica de contacto.

La medición precisa de la conductividad térmica de grafeno, radica en las desviaciones o errores que existen durante el proceso de medición empleado, principalmente en la medición de la disipación de calor y la influencia de la presencia del polímero en la fabricación de compuestos. El aire presente durante la medición del flujo de calor y la variación de las propiedades en la superficie de la muestra en estudio son otros factores a

considerar en la obtención de un buen valor de conductividad térmica, además del método empleado para la preparación y medición de las muestras.

Los problemas de resistencia térmica interfacial en materiales compuestos, en los que se adicionan partículas conductoras a una matriz polimérica para aplicaciones de disipación de calor son muy comunes. La resistencia térmica de contacto se deriva principalmente de la separación en la interfaz producida por un desajuste de expansión térmica, que se desarrolla cuando dos materiales y/o superficies a diferentes temperaturas no se ajustan exactamente. Por lo que la facilidad con la que los portadores de calor en cada una de las estructuras puede transportar el calor de forma diferente, donde la rugosidad superficial, la presión aplicada que mantiene en contacto las dos superficies y la temperatura son los principales factores que influyen en la resistencia térmica<sup>6</sup>.

Diversos estudios mencionan que, en la interfaz el mecanismo de transmisión de calor y/o la conducción de calor tiene lugar a través de los puntos de contacto entre los componentes. Cuando dos superficies mantienen un contacto térmico perfecto, la diferencia de temperaturas a través de la interfaz es nula, y por consiguiente la resistencia térmica es cero. Mientras que un contacto térmico imperfecto ocurre cuando existe una diferencia de temperaturas en la interfaz en donde la facilidad para dispersar el calor es sustancialmente menor. Otro aspecto a considerar es la rugosidad, puesto que en superficies rugosas se genera una caída de temperatura a través de la interfaz, esto puede llegar a ser importante sino es que dominante durante la medición de flujo de calor<sup>6,7,76,145</sup>.

En resumen el principal problema en desarrollo de compuestos poliméricos es la comprensión de la resistencia térmica de las interfaces (polímero-partícula), siendo esta la cuestión clave para determinar cómo los portadores de calor (electrones y fonones) se encuentran dispersos en las interfaces dentro del compuesto polimérico. Lo anterior no solo depende de la conductividad térmica, sino también del espesor y los puntos de unión y/o contacto entre los componentes del compuesto, además de una buena dispersión de la partícula conductora en la matriz polimérica.

52

JUSTIFICACIÓN 3

Los desafíos que presenta la industria en la producción de materiales poliméricos requieren del desarrollo de nuevos materiales en el área científica como en la tecnológica, obteniendo materiales que suplan las carencias y demandas que presentan los polímeros desde el punto de vista de transporte térmico, debido a que los polímeros son considerados como materiales aislantes, es decir, malos conductores de calor y electricidad. Para mejorar la calidad de aislamiento térmico hoy en día se recurre a la incorporación de partículas conductoras en matrices poliméricas, lo cual se ha convertido en una alternativa para mejorar algunas de sus propiedades finales, como las de conducción térmica. Esto representa un reto importante y es un desafío que sigue latente en desarrollo de compuestos poliméricos, ya que el principal objetivo, es lograr una buena dispersión, además de logar un mayor contacto entre las partículas a través de la matriz del polímero.

Actualmente las partículas a base de carbono han sido objeto de estudio por muchos años y en la actualidad siguen siendo más que una curiosidad científica. Partículas como el grafito presentan propiedades excepcionales de conductividad térmica, además de que su morfología ha cautivado la imaginación de investigadores en las múltiples disciplinas desde sus orígenes. Sin embargo, uno de los mayores problemas que presenta, y que continúa siendo una frontera de investigación en los métodos de preparación de nanocompuestos a base de grafito, es la poca dispersión, adhesión superficial y/o problemas de resistencia térmica interfacial entre las partículas y el polímero, lo que resulta de materiales con bajas propiedades de conducción térmica.

Uno de los métodos más empleados en el desarrollo de compuestos poliméricos es el mezclado en fundido por ser el más utilizado a nivel industrial, y poseer características amigables con el medio ambiente debido a la ausencia de solventes comparado con los métodos de polimerización *in-situ* y mezclado en solución, donde ambos implican el uso de solventes y con ello la contaminación del medio ambiente. El método de mezclado en fundido se proyecta como una alternativa para la producción compuestos poliméricos, los cuales pueden ser desarrollados y transformados en una amplia variedad de artículos industrialmente útiles y funcionales con propiedades de conducción térmica. La adición de partículas como el grafito a una matriz polimérica, tiene la particularidad de transportar

el calor por medio de vibraciones a través de su estructura. Debido a que el interés científico e industrial se centra en el transporte térmico para el desarrollo e innovación de materiales compuestos, enfocados hacia aplicaciones tecnológicas que involucran la disipación de calor en partes pequeñas fabricadas con materiales plásticos. Se espera que al emplear el método de mezclado en fundido, se puedan desarrollar compuestos térmicamente conductores.

La propuesta de este trabajo de investigación se enfoca en la obtención de compuestos con polietileno de alta densidad (HDPE) a base de grafito y nano palcas de grafeno (GNP) (4-5 láminas de grafeno). Siendo el objetivo principal mejorar la conductividad térmica del compuesto empleando el método de mezclado en fundido. Logrando la exfoliación e intercalación de las cadenas del polímero entre las partículas de grafito, en donde el mecanismo de conducción de calor se espera que ocurra a través de un flujo mínimo de energía tal que al aumentar la cantidad de calor, los átomos presentes en la estructura del grafito aumentan su energía transfiriéndola a través de los puntos de contacto entre las partículas de grafito y entre el grafito y el polímero.

Esta propuesta se enfoca en mejorar los problemas de dispersión de partículas conductoras como lo es el grafito en una matriz de HDPE, y analizar factores como la concentración de partícula, tamaño, morfología y condiciones de operación pudieran llegar a afectar sobre la propiedad de conductividad térmica del compuesto final. Los resultados obtenidos se espera que puedan ser de utilidad para mejorar el desarrollo de compuestos para futuras aplicaciones funcionales en las cuales se empleen materiales poliméricos con buenas propiedades de transporte térmico.

# HIPÓTESIS

Si la propiedad de conductividad térmica en el grafito se incrementa al lograr la exfoliación de sus capas; en donde el transporte de energía se presenta por medio de vibraciones periódicas que responden a un estímulo mínimo de temperatura; entonces su incorporación en una matriz de polímero semicristalino como polietileno de alta densidad (HDPE) usando la técnica de mezclado en fundido llevará a que; *i*) los esfuerzos de corte ayuden a la dispersión y separación de las láminas de grafeno que componen el grafito a través de la matriz del polímero y *ii*) que el flujo de calor se transmita por medio de vibraciones a través del contacto entre la partícula y el polímero, resultando en la formación de una trayectoria continúa de la partícula conductora, obteniendo como consecuencia un compuesto térmicamente conductor.

# **OBJETIVOS** 5

Como objetivo general se plantea; el estudio de la conductividad térmica de grafito y nanoplacas de grafeno (GNP) en compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) como función de la concentración de la partícula conductora, así como un análisis de dispersión de la partícula en la matriz de HDPE para aumentar la conductividad térmica del compuesto.

Y como objetivos específicos se abordaran:

- Desarrollar compuestos HDPE/Grafito y HDPE/nanoplacas de grafeno (GNP) vía mezclado en fundido.
- 2. Examinar la conductividad térmica en los materiales compuestos obtenidos.
- Realizar un análisis del efecto del grado de dispersión y de la concentración de Grafito y GNP en la matriz polimérica, así como las condiciones de procesamiento en estado fundido y el efecto de la dispersión sobre la conductividad térmica del compuesto.
- 4. Analizar el efecto de la concentración de la partícula sobre la conductividad térmica del compuesto, y la posibilidad de que la orientación, el tamaño y el número de capas influya en el control de la anisotropía térmica del compuesto de HDPE.

6

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las características de los materiales utilizados para el desarrollo experimental de este trabajo. Así mismo, se describen también los métodos y el procedimiento para determinar algunas propiedades de los compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) con partículas de grafito y nanoplacas de grafeno (GNP).

## **6.1 Materiales**

#### 6.1.1 Polietileno de alta densidad (HDPE)

Se empleó polietileno de alta densidad (HDPE) (PADMEX 65050 sin aditivos, Mw= 143 000 g/mol, M.F.I. 5 g/10 min y  $\rho$ = 0.965 g/cm<sup>3</sup>) como matriz para la obtención de todos los compuestos preparados en este trabajo.

#### 6.1.2 Partículas: Grafito y Nanoplacas de Grafeno (GNP)

Las características de las partículas conductoras fueron extraídas de las hojas técnicas dadas por el proveedor. Estas partículas tienen la característica de que no presentan modificación química previa. Para el estudio se empleó, Grafito (*GRAFTPOWER GP44-B Tech International*) con densidad de  $\rho$ = 2.25 g/cm<sup>3</sup>, con tamaño de partícula de 65 nm; y nano placas de grafeno (GNP) (*Nanoplatelets CheapTubes, Grade 4; con 4-5 láminas de grafeno*) con espesor promedio de 8 nm y tamaño de partícula < 2µm.

El HDPE, Grafito y GNP fueron secados a vacío por 12 horas a 80°C antes de ser procesados. Las partículas de GNP fueron usados tal y como fueron recibidos, es decir, sin ningún tipo de tratamiento previo al procesamiento. Mientras que las partículas de grafito en polvo se les realizó una prueba preliminar, sometiéndolas a un tratamiento previo usando ultrasonido para su posterior incorporación en la matriz polimérica.

### 6.2 Metodología

#### 6.2.1 Tratamiento con Ultrasonido al polvo de Grafito

Previo a la preparación de los compuestos se aplicó un tratamiento con ultrasonido al polvo de grafito, empleando dos recipientes con volúmenes diferentes y dos pesos diferentes de la partícula. El tratamiento previo se realizó empleando un Microprocessor
Controller. Durante la prueba, se empleó un vaso de reacción como recipiente para depositar las partículas, el recipiente con las partículas se colocó en el interior de la cámara en donde se realizó la prueba. Una vez depositadas las partículas en el recipiente se aplicó agitación magnética, la cual generó una nube de polvo en el interior del recipiente para finalmente aplicar sonicación (con un sonotrodo), manteniendo la dispersión de las partículas en el interior de la cámara. Es importante mantener una distancia óptima entre el sonotrodo y el sistema de agitación magnético para evitar que el sonotrodo sea golpeado con el magneto. Las condiciones empleadas para el tratamiento se muestran en la Tabla 8, en la cual se indica el volumen del recipiente donde se depositaron las partículas de grafito, la cantidad en peso de las partículas y el tiempo de sonicación para lograr disminuir el tamaño de las partículas; mientras que un diagrama representativo del pretratamiento con ultrasonido se muestra en la Fig. 15 .Cada uno de los sistemas presentados en la Tabla 8, se identifica mediante una clave, que indica el volumen del recipiente, el tiempo de sonicación aplicado y la cantidad de partícula en gramos sometida a tratamiento (ejemplo; US-100-60-8).

Sistema (Grafito)	Volumen del recipiente (ml)	Cantidad de Grafito (g)	Tiempo de sonicación (min)
US-100-60-8	100	80	60
US-100-30-8	100	0.0	30
US-250-60-4	250	10	60
US-250-30-4		4.0	30

Tabla 8. Condiciones empleadas para el tratamiento con ultrasonido al polvo de Grafito.



Fig. 15. Diagrama representativo del tratamiento con ultrasonido al polvo de Grafito.

## 6.2.2 Preparación de nanocompuestos (HDPE/Grafito y HDPE/GNP) mediante mezclado en fundido

Para la preparación de los materiales compuestos, el HDPE en pellets y las partículas en polvo se mezclaron previamente por agitación y posteriormente fueron añadidas a la cámara de mezclado, utilizando un mezclador MicroCompounder Xplore<sup>®</sup> Netherland, con capacidad de 15 cm<sup>3</sup>, el cual consta de dos tornillos co-rotativos cónicos con un bypass el cual permite que el material circule durante un periodo de tiempo definido. Después de un tiempo de mezclado, las fibras obtenidas de aproximadamente 2 mm de diámetro se cortaron en forma de pellets. Un mismo procedimiento se realizó para la preparación de otros compuestos usando un equipo Brabender Plasticorder K07-176/A, con capacidad 70 cm<sup>3</sup>; dicha cámara cuenta con un control de temperatura a base de resistencias eléctricas y enfriamiento por aire. La reducción de tamaño del compuesto sólido obtenido, se obtuvo mediante el uso de un molino de cuchillas. Las mezclas físicas procesadas empleando las técnicas de mezclado en fundido y las condiciones de operación para su obtención se presentan en la Tabla 9.

Condiciones de operación de acuerdo al método de procesamiento empleado				
Sistema	Concentración (% wt)	Brabender Plasticorder K07-176/A 70cm <sup>3</sup> (Capacidad)	Micro compounder DSN Xplore® Netherland 15 cm <sup>3</sup> (Capacidad)	
HDPE/US-Grafito	3	185°C, 60rpm, 15 min, rotores ROLLER	- 185°C, 100 rpm, 5 y 10 min.	
HDPE/Grafito	3, 5, 7, 10, 12.5, 15			
HDPE/GNP	3, 5, 7			

**Tabla 9.**Condiciones de procesamiento empleadas en la preparación de los compuestos HDPE con Grafito y GNP a diferentes concentraciones.

#### 6.2.3 Preparación de muestras para caracterización

A partir de los compuestos obtenidos se prepararon muestras con geometría de cilindros  $(6 \pm 0.2 \text{ mm} \text{ de diámetro y altura})$  y disco  $(6 \pm 0.2 \text{ mm} \text{ de diámetro y } 0.4 \pm 0.1 \text{ mm} \text{ de espesor})$  de acuerdo a la norma ASTM E1952-06<sup>129</sup> ver Fig. 16, para medir la conductividad térmica por Calorimetría Diferencial de Barrido de modo Modulado (MDSC). Las muestras con geometría de disco se prepararon por compresión en fundido usando una parrilla de calentamiento a 185°C, las muestras con geometría de cilindros se

prepararon usando un reómetro capilar marca Instrom modelo 4467, adaptando su funcionamiento empleando moldes de acero con las dimensiones que especifica la norma<sup>129</sup>.



**Fig. 16.** Diagrama de muestras preparadas para realizar mediciones de conductividad térmica por Calorimetría Diferencial de Barrido en modo Modulado (MDSC) en los compuestos HDPE con estructuras grafíticas.

Otras muestras con geometría de disco (diámetro 12.5 mm y 2.0 mm de espesor) se prepararon por compresión en fundido, usando una prensa caliente a 230°C, 50 kN por 2 min. La conductividad térmica se midió sobre las muestras obtenidas usando LFA 447 NanoFlash (Netzsch, Selb, Germany) de acuerdo a la norma ASTM 1461 y DIN EN 821<sup>1</sup> ver Fig. 17.



**Fig. 17.** Diagrama de muestras preparadas para realizar mediciones de conductividad térmica por LFA 447 Nano Flash en los compuestos HDPE con estructuras grafíticas.

### 6.3 Caracterización de Grafito tratado con ultrasonido

#### 6.3.1 Dispersión de luz (DLS)

La distribución del tamaño de las partículas en polvo de grafito (GP44-B) sometido al tratamiento con ultrasonido, se determinó por dispersión de luz (DLS) usando un equipo Nanotrac Wave de Microtac, con un rango de medición entre 0.8 nm a 6.5  $\mu$  y un error del 2%. Las mediciones se realizaron preparando diluciones previas de las partículas en concentraciones de 1 al 5% en acetona (0.03 a 0.001875 g/ml).

# 6.4 Caracterización de Nanocompuestos (HDPE/Grafito y HDPE/GNP)

#### 6.4.1 Microscopia Óptica (MOP)

Para cuantificar la dispersión de las partículas en la matriz de HDPE se determinó por microscopía óptica (MOP) en base a la norma ASTM D5596-03<sup>146</sup>. Las muestras de los compuestos previamente preparadas (ver Fig. 16 y 17) se les realizó un corte por la mitad. A esta sección cortada posteriormente se le realizó más cortes (5 µm de espesor) en diferentes direcciones (vertical y horizontal) a temperatura ambiente con el fin de observar diferentes secciones al azar, usando un micrótomo LEICA RM 2265 (LEICA, Wetzlar, Germany). Un esquema de los cortes realizados a las muestras previamente preparadas para el análisis de dispersión se presenta en la Fig. 18.



**Fig. 18.** Esquema de la dirección del corte de las muestras preparadas para realizar mediciones por microscopía óptica (MOP) en los compuestos; Fig. 18a: muestra con geometría de disco, Fig. 18b: muestra cilíndrica.

El análisis se desarrolló sobre los cortes obtenidos y las micrografías se obtuvieron empleando un microscopio BH2 equipado con una cámara DP71 (ambos marca Olympus Deutschland GmbH, Germany), usando objetivos con magnificaciones de 10x, 20x y 50x, considerando toda el área de la sección sobre la cual se realizó el corte. Posteriormente las micrografías obtenidas se analizaron en un software ImageJ versión  $1.43^{\circ}$ . El análisis permite medir la relación del área de partículas de grafito con tamaño mayores a 1 µm,  $A_A$  (%), en función del resto de partículas (A) mayores a 1 µm con respecto al área total de la micrografía ( $A_o$ ), el calculó de la cantidad de partículas sin exfoliar presentes sobre la muestra analizada se obtuvo empleando la Ec 7.

$$A_A(\%) = \frac{A}{A_0} \qquad \qquad \text{Ec. 7}$$

Donde A representa el área ocupada por partículas con tamaños mayores a  $1\mu$ m y A<sub>0</sub> es el área total de la micrografía. Para obtener una medida estadística de los valores de A<sub>A</sub>, se analizaron por lo menos 15 micrografías por muestra con una superficie total de 19.6  $\mu$ m<sup>2</sup> por muestra. Debido a los límites de resolución del método por microscopía óptica, partículas menores a 1 $\mu$ m de diámetro no pueden ser observadas por esta técnica.

#### 6.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un análisis por SEM se realizó para observar la delaminación de las partículas de grafito en la matriz del HDPE, en un microscopio de barrido de campo JEOL JMS-7401F (File Emission Scanning Electron Microscope) aplicando un voltaje de 6kV, empleando un detector de electrones secundarios SEI y una distancia de trabajo entre la lente objetivo y la muestra de 6.0 mm. Las muestras de los compuestos se prepararon en una platina de calentamiento, las cuales posteriormente se fracturaron criogénicamente efectuando un análisis a la sección transversal, para observar el gado de exfoliación de las partículas en la matriz de HDPE. Otras muestras fueron previamente cortadas utilizando un ultra micrótomo criogénico marca LEICA con cuchilla de diamante a una temperatura de -120 °C, esto con la finalidad de no deformar la morfología de la fase dispersa (partículas) al momento del corte (los cortes o fracturas se realizaron en nitrógeno líquido). Dichos cortes fueron obtenidos con un espesor aproximado de 100 a 150 nm, esto con el fin de observar la distribución, dispersión y/o el grado de exfoliación de las partículas en la matriz del polímero.

### 6.5 Estudio Térmico

#### 6.5.1 Conductividad Térmica

Para las mediciones de conductividad térmica de los compuestos se emplearon dos métodos; *i*) calorimetría diferencia de barrido en modo modulado (MDSC) y *ii*) un método de difusividad térmica empleando un láser (LFA 447 Nano Flash), técnicas que se describen a continuación

#### Calorimetría diferencial de barrido modo modulado (MDSC) (ASTM E1952-06) <sup>129</sup>

La propiedad de conductividad térmica se puede determinar empleando un Calorímetro diferencial de barrido, TA Instruments 2920 en modo modulado (MDSC) con un sistema de enfriamiento controlado. Para los ensayos de los compuestos, las muestras preparadas para realizar las mediciones usando esta técnica se detallaron en la sección 6.2.3, Fig. 16. Durante la medición se empleó; una temperatura de amplitud modulada de  $\pm$  0.5°C en un periodo de modulación de 40s, la temperatura isotérmica empleada fue de 25°C en un tiempo de 5min, con incrementos de 1°C, usando una velocidad de flujo de Nitrógeno de 500ml/min. El cálculo de la conductividad térmica se realizó utilizando la siguiente ecuación de acuerdo a la norma ASTM E1952-06<sup>129</sup>.

$$\lambda_0 = \frac{8LC^2}{C_p m d^2 p} \tag{Ec 8}$$

donde;  $\lambda_0$  se refiere a la conductividad térmica observada (W/m·K), L indica el espesor y/o altura de la muestra con geometría cilíndrica (mm), C indica la capacidad calorífica aparente de la muestra cilíndrica (J/°C), Cp es la capacidad calorífica específica de la muestra con geometría plana en forma de disco (J/g·°C), m es el peso de la muestra en forma de disco (mg) y p es el periodo de modulación (s) y d es el diámetro de la muestra con geometría cilíndrica. Para el cálculo se toma en cuenta que el período es el mismo para ambas muestras (cilíndrica y disco), el peso y las dimensiones en ambas muestras se tomaron en base a la norma ASTM 1952-E06<sup>129</sup>.

#### • Difusividad Térmica empleando láser (LFA) (ASTM E1461)<sup>1</sup>.

A los mismos compuestos se les realizaron mediciones similares empleando un instrumento de difusividad térmica LFA 447 Nano Flash (Netzsch, Selb, Germany). Las muestras analizadas con geometría de disco (sección 6.2.3 y Fig. 17), se prepararon

conforme a la norma ASTM 1461 y DIN EN 821<sup>1</sup>. La muestra analizada se irradió registrando el aumento en la temperatura mediante una curva de difusividad térmica. Para el cálculo de la conductividad térmica, se obtiene la densidad de la muestra analizada ( $\rho_{HDPE/GNP}$ ) tomando los valores de la densidad de la partícula ( $\rho_{GNP}$ ), densidad del polímero ( $\rho_{HDPE}$ ) y la fracción en peso de la partícula ( $\phi_{GNP}$ ) empleada en cada sistema analizado, empleando la Ec. 9. Una vez obtenida la densidad de la muestra, se obtiene el valor teórico de la conductividad térmica (k) se calcula, a partir de la difusividad térmica ( $\alpha$ ), el calor especifico (Cp) y la densidad del material ( $\rho_{HDPE/GNP}$ ) mediante la Ec. 10.

$$\rho_{HDPE/GNP} = \rho_{HDPE}(1-\varphi) + \rho_{GNP} \cdot \varphi_{GNP}$$
 Ec 9.

$$k = \alpha \cdot \rho_{HDPE/GNP} \cdot C_p \qquad \qquad \text{Ec 10.}$$

#### • Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La caracterización térmica de los compuestos estudiados se llevó a partir de los termogramas del polímero y los compuestos obtenidos. Para la prueba se usó un calorímetro DSC Q1000 (TA Instruments), en un rango de temperatura de -80 a 180°C en atmósfera de nitrógeno. El peso de la masa de la muestra fue entre 4 y 6 mg, y las pruebas se realizaron a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. A partir de los datos obtenidos pudo estimarse la cristalinidad de los compuestos ( $X_c$ ) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{f \Delta H_{100}} \times 100 \qquad \text{Ec 11.}$$

donde;  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_{100\%}$  es la entalpía de fusión del PE la cual representa el calor de fusión del PE 100% cristalino y *f* es la fracción en peso (% wt) del PE empleado en la preparación del compuesto, el calor de fusión del PE 100% cristalino ( $\Delta H_{100\%}$ ) se tomó como 293 J/g<sup>19</sup>. La cristalinidad de los compuestos, fue normalizada empleando la fracción en peso del PE en los compuestos.

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES** 7

En este capítulo, la discusión de los resultados experimentales en torno a la dispersión de las estructuras; Grafito y Nanoplacas de Grafeno (GNP), será abordada en dos secciones: **i**) el efecto del tratamiento con ultrasonido al polvo de grafito sobre la reducción del tamaño de partícula y su posterior incorporación en un matriz de polietileno de alta densidad (HDPE), enfocándose en un análisis sobre el estado de la dispersión mediante un estudio estadístico de micrografías ópticas y su efecto sobre la conductividad térmica del compuesto ii) la formación de una red conductora compuesta por partículas de diferentes tamaños, inducida por efecto térmico de la masa fundida y los esfuerzos de corte aplicados durante el mezclado en fundido y su relación con la conductividad térmica del compuesto incluyendo una discusión general de los métodos y mecanismos propuestos.

# 7.1 Análisis del Tratamiento con Ultrasonido al Polvo de Grafito sobre el Tamaño de Partícula.

Durante el proceso de fundido, la dispersión es uno de los procesos más difíciles de lograr cuando se incorpora grafito a una matriz polimérica, debido a que su estado físico inicial se presenta por la agrupación de varias láminas de grafeno. Los cambios en la disposición espacial de las partículas durante el mezclado en fundido se derivan de las condiciones de procesamiento, la exfoliación, dispersión y de la estructura de la partícula, así como las interacciones entre las partículas y el polímero.

Las fuerzas de cohesión que mantienen unidas las láminas de grafito representan un problema durante el mezclado en fundido. Las interacciones van der Waals presentes a lo largo de la superficie de una lámina de grafeno son las responsables de mantener unidas un gran número de estas láminas, esto permite que se formen agregados los cuales son difíciles de separar cuando se encuentran inmersos en la masa fundida del polímero, la baja adhesión superficial entre el grafito y el HDPE, es una de las causas que afecta la propiedad de conductividad térmica del compuesto final, debido a que algunas partículas de grafito no se exfoliaron y dispersaron de manera eficiente en la matriz polimérica presentando una falta homogeneidad en la propiedad de transporte térmico del compuesto

final. En la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM), se puede observar que las láminas de grafito se presentan en su mayoría unidas, agrupas observándose además que algunas de ellas se encuentran enrolladas y/o apiladas. Antes de realizar el tratamiento previo a las partículas, la imagen de SEM de las partículas de grafito, permite observar el estado de aglomeración inicial de las partículas de grafito como fueron recibidas con un tamaño de partícula de 75 µm, la imagen mostrada en la Fig. 19 demuestra que las láminas que conforman el grafito, se encuentran agrupas y con diferente tamaño y/o relación aspecto (relación entre la longitud y diámetro).



**Fig. 19.** Imagen de SEM de las láminas de grafito, como fueron recibidas de GRAFTPOWER GP44-E Tech-International. Mostrando su estado de aglomeración y tamaño inicial de 75µm.

Con el objetivo de facilitar y mejorar la dispersión del grafito durante el mezclado en fundido, se realizó un tratamiento con ultrasonido al sólido en polvo, esperando tener una previa exfoliación y reducción en el tamaño de partícula antes de ser incorporado a la matriz polimérica.

#### • Análisis por Dispersión de luz (DLS)

Los resultados por dispersión de luz indican que las vibraciones mecánicas emitidas por las ondas de ultrasonido ocasionaron una reducción de tamaño de partícula, lo cual se traduce en un cambio físico en el orden de las capas de grafito. Estos cambios se explicarán en función al volumen del recipiente empleado, la cantidad de grafito durante la prueba y el efecto de aplicar un tratamiento de ultrasonido sobre las partículas.

Los resultados obtenidos por dispersión de luz (DLS) se muestran en la Tabla. 10, indicando la reducción de tamaño de la partícula antes y después del tratamiento con ultrasonido al polvo de grafito. En la tabla cada uno de los sistemas en estudio se identifica

por una clave, que indica el volumen del recipiente, el tiempo de sonicación aplicado y la cantidad de partícula en gramos sometida a tratamiento (ejemplo; US-100-60-8).

Sistema	Volumen del recipiente (ml)	Cantidad de Grafito tratado (g)	Tiempo de sonicación (min)	Tamaño de partícula (nm)
Grafito puro				645
US-100-60-8	100	8.0	60	642
US-100-30-8			30	630
US-250-60-4	250	4.0	60	536
US-250-30-4	230		30	362

**Tabla 10.** Resultados obtenidos por dispersión de luz (DLS) indicando la reducción de tamaño de la partícula después del tratamiento con ultrasonido al polvo de grafito empleando diferentes condiciones de operación.

Las muestras se analizaron comparando el tamaño del grafito como fue recibido, con tamaño inicial de 75 µm, tomado este valor como referencia para analizar si la aplicación de ultrasonido ayudo en la reducción de tamaño de partícula. El polvo de grafito fue analizado por DLS obteniendo un tamaño de partícula de 645nm. A partir de este valor obtenido los valores mostrados en la Tabla. 10, indican en primera instancia que la diferencia entre los tamaños obtenidos para los diferentes sistemas no es significativa entre sí. Los resultados obtenidos por dispersión de luz, indican que las vibraciones mecánicas emitidas por el ultrasonido ocasionaron una reducción en el tamaño de partícula. La energía que generaron las ondas de ultrasonido se transmitió por medio de vibraciones sobre la estructura del grafito, este comportamiento vibracional generó un gradiente de energía ocasionando la separación y disminución en el tamaño de partícula. Dichos cambios o deformaciones en la estructura del grafito, se ocasionaron cuando las partículas de grafito presentes en el medio tienen contacto con la onda de ultrasonido, provocado cambios oscilatorios y colisiones que ejercen presión en el interior del recipiente como consecuencia de estos movimientos se generó fricción entre las partículas el orden y la separación de las capas que componen el grafito. Estas perturbaciones se transmiten a las capas adyacentes del grafito provocando cambios en el tamaño de partícula.

Se ha reportado que el uso de ultrasonido en un medio líquido provocan una rápida separación, ruptura mejorando la dispersión en la estructura del grafito (proceso de cavitación<sup>147</sup>). Sin embargo, la desventaja es que las partículas nuevamente se aglomeran

sino se emplea un solvente adecuado<sup>148</sup>. En procesos como el mezclado en fundido, el problema de aglomeración de nanopartículas se ha intentado resolver con la aplicación de esfuerzos mecánicos ocasionando la fragmentación de las nanopartículas. Se ha reportado que la ruptura, degradación y/o cambios en la superficie de las partículas y de los aglomerados se minimiza con el uso de ultrasonido. En donde las vibraciones mecánicas durante el mezclado en fundido son transmitidas al polímero, generando efectos a nivel molecular observándose un proceso de cavitación pero en un medio viscoso<sup>99,149</sup>.

En el presente estudio, el uso de ultrasonido se empleó como una alternativa para provocar cambios estructurales, como lo es la separación y/o exfoliación de las láminas de grafito. Además de analizar si las condiciones durante el tratamiento con ultrasonido sobre las partículas de grafito pueden ocasionar una previa reducción en el tamaño de partícula antes de ser incorporadas al polímero fundido. Lo anterior se planteó con el objetivo de mejorar su dispersión en la matriz del polímero y en consecuencia aumentar la conductividad térmica del compuesto, siendo este el principal objetivo de este proyecto el obtener un compuesto polimérico con mejor conductividad térmica.

Los valores en el tamaño de partícula presentados en la Tabla 10, indican que ligera diferencia en la reducción de tamaño de partícula son producto de las perturbaciones de las ondas de ultrasonido a través de la estructura del grafito. Es decir, que en las zonas con una alta cantidad de partículas, las ondas de ultrasonido generan menor fricción entre las capas de grafito. Por lo tanto la energía del ultrasonido es mayor en la zona en la cual se tiene una baja cantidad de partículas (parte superior del recipiente) esto indica que la energía que transmite la onda de ultrasonido cuando entra en contacto con la partícula es mayor, lo cual se ejemplifica en la Fig 20. A partir de las observaciones se puede inferir que la geometría del recipiente en el cual se depositaron las partículas durante el tratamiento, fue una limitante para la correcta dispersión de las partículas por consiguiente la reducción en el tamaño de partícula no fue significativa (Tabla 10).



Fig. 20. Diagrama de la dispersión de las partículas de grafito y el efecto de aplicar sonicación sobre las partículas.

La propagación de la onda de ultrasonido en una dirección, depende de cómo se encuentran orientadas las estructuras del grafito en el interior del recipiente, de tal manera que el flujo de energía asociado a las ondas de ultrasonido se transmite por medio del contacto entre láminas. Este flujo de energía genera un gradiente térmico en el interior del recipiente durante la prueba, aunado a esto, las vibraciones periódicas a través de la estructura de las partículas y el aire presente en el medio se traducen en ondas de sonido; dichas ondas generan cierta fricción entre las láminas de grafito que se encuentran en movimiento, resultando en un cambio físico en la estructura y como consecuencia en el tamaño de partícula.

He. Tian y col.<sup>150</sup>, han reportado que el grafito presenta propiedades acústicas, las cuales se manifiestan cuando se le aplica una señal eléctrica, en donde parte de la energía cinética es transmitida mediante interacciones entre los fonones a través de la estructura lo cual genera un gradiente térmico que se manifiesta por ondas acústicas<sup>66,151</sup>. Este comportamiento también se ha reportado por la propagación de ondas de ultrasonido, las cuales provocan una tensión de alta frecuencia, distorsionando la estructura en materiales como el grafito<sup>94,95</sup>. Lo anterior sugiere entonces, que las condiciones empleadas durante el tratamiento con ultrasonido como; el volumen de recipiente y contenido de partícula, afectan en menor o mayor medida el tamaño de partícula. Un efecto similar al obtenido en estos sistemas en cuanto a la modificación en el tamaño de partícula del grafito, fue

observado por Yicaho Tian y col.<sup>152</sup>, quienes observaron un efecto termo-acústico en el grafito, que se manifiesta por la alta interacción entre electrones-fonones a partir de vibracionales y colisiones en los átomos de carbono presentes en la estructura de este material.

Un comportamiento similar se presentó en los sistemas sometidos a tratamiento con ultrasonido en el presente estudio. En donde el efecto termo-acústico se generó por un gradiente de temperatura que solo fue detectado por contacto físico con el recipiente. A partir de esta observación, se deduce que las ondas de ultrasonido generan energía que se manifiesta por una alta interacción entre los fonones presentes en la estructura de grafito, por consiguiente las modificaciones en la estructura del grafito se presentaron en mayor medida en las zonas con una menor densidad de partículas dispersas. Un contraste bastante interesante en los resultados expuestos en la Tabla 10, es en el tiempo de sonicación aplicado durante la prueba. Los resultados indican que el sistema US-250-30-4 sometido a un tiempo de tratamiento menor de 30min presentó una reducción de tamaño de 362 nm con respecto al grafito puro con un tamaño inicial de 645 nm (obtenido por DLS). Esta disminución en tamaño se atribuye a que al tener un bajo contenido de partículas (4g) en un mayor volumen de recipiente (250 ml) durante el tratamiento, permite hasta cierto punto una dispersión homogénea resultando en una reducción en el tamaño de partícula. Un efecto diferente se obtuvo para el sistema US-100-30-8, obteniendo un tamaño de partícula de 630 nm.

Comparando el tamaño de partícula para estos dos sistemas, se puede concluir que para el sistema US-100-30-8, las partículas durante el tratamiento formaron un sistema heterogéneo en el interior del recipiente durante el tratamiento. Esto indica que una mayor cantidad de partículas dispersas (8g) en el medio disminuye la intensidad de energía de la onda de ultrasonido. Lo anterior se atribuye a que las láminas de grafeno que componen el grafito se encuentran más unidas entre sí, por consiguiente el cambio en el tamaño de partícula para este sistema fue menor. Como consecuencia las partículas disminuyen su movimiento en un espacio reducido (100ml) durante el tratamiento lo que limitó su dispersión en el medio. Como resultado de esto, los cambios en el tamaño de partícula para este sistema no fueron relevantes con respecto a la partícula sin tratamiento.

Ahora bien si comparamos los resultados de tamaño de partícula para los sistemas US-250-60-4 y US-250-30-4, se tiene que el espacio en cual se mueven las partículas durante el tratamiento influyó en la dispersión y reducción en el tamaño de partícula. Puesto que una menor cantidad de partículas (4gr) se dispersa de manera más eficiente en el medio, logrando una disminución en el tamaño de partícula de 536 a 362 nm en un menor tiempo de sonicación (30min). Este resultado indica que las partículas se mantuvieron suspendidas homogéneamente en un espacio mayor (250 ml) durante el tratamiento con ultrasonido. Concluyendo que las mejores condiciones empleadas para el tratamiento previo con ultrasonido al grafito en polvo se encontraron para el sistema US-250-60-4. En el cual, una mayor cantidad de partículas se mantuvieron suspendidas y en contacto con las vibraciones provocadas por el ultrasonido en un espacio mayor, reduciendo la cantidad de partículas en el fondo del recipiente. Estos resultados llevan a la conclusión de que el tiempo empleado para la reducción del tamaño de partícula es un factor a considerar en estudios futuros, en cuanto a las condiciones bajo las cuales se realiza el tratamiento previo con ultrasonido en partículas de grafito.

Si consideramos la premisa planteada al inicio, en relación a que el uso de aplicar el método de ultrasonido a una partícula en estado sólido en un sistema cerrado, teniendo como medio para su dispersión el aire presente en el interior del recipiente, podemos concluir que las propiedades termo-acústicas del grafito, las ondas que genera el ultrasonido y las condiciones de operación establecidas disminuyeron el tamaño de partícula de grafito para su posterior incorporación en matrices poliméricas.

# 7.1.1 Compuestos HDPE/Grafito empleando grafito tratado con ultrasonido y su efecto sobre la Conductividad térmica

El interés por la exfoliación de grafito surge desde los años 40's, cuando se empezó a estudiar de forma exhaustiva las propiedades anisótropicas y su estructura densamente empaquetada, formada por el apilamiento de un gran número de láminas unidas entre sí por fuerzas de van der Waals lo que dificulta su separación.

Las energías de cohesión en los sólidos se conocen comúnmente como la energía requerida para mantener los átomos o moléculas unidos, por lo tanto, esto ayuda a entender la magnitud de las interacciones de tipo van der Waals que existen entre las láminas que constituyen el grafito, en consecuencia la energía de cohesión dependerá de la curvatura de las láminas y la anisotropía que presenta el grafito a lo largo de su estructura, lo que dificulta su dispersión y transporte de energía dependiendo en el medio en el que se encuentren presentes<sup>153</sup>. Lo anterior ayudará a discutir el efecto del

tratamiento de ultrasonido sobre grafito y su dispersión en HDPE adicionando una concentración de 3 por ciento en peso de grafito tratado sobre la propiedad de conductividad térmica del compuesto HDPE/Grafito. En la Tabla 11, se resumen los valores del tamaño de partícula de grafito obtenidos por DLS, además de mostrar el contenido de partículas mayores a 1µm presentes en la matriz de HDPE, indicando que las partículas de grafito se encuentran aún sin exfoliar. Estos valores indican el efecto que tuvo el aplicar el tratamiento de ultrasonido, reflejándose en los valores de conductividad térmica para cada uno de los compuestos analizados. Dichos valores de conductividad térmica se obtuvieron mediante un método de difusividad térmica empleando un láser (LFA 447 Nano Flash).

**Tabla 11.** Resultados de la Conductividad Térmica empleando el Método de difusividad térmica empleando láser (LFA 447 Nano Flash) y los valores obtenidos del análisis estadístico sobre los compuestos HDPE adicionando 3 % wt de grafito tratado con ultrasonido.

Sistema HDPE/US-Grafito	Tamaño de partícula por	Conductividad Térmica (W/m·K)	Contenido de partículas sin exfoliar (A <sub>A</sub> %)	
3 %wt	(nm)		Dirección horizontal	Dirección vertical
Grafito puro	645			
HDPE Bco		0.36		
100-60-8	642	0.62	7.6	7.0
100-30-8	630	0.61	6.8	9.4
250-60-4	536	0.56	6.3	11.6
250-30-4	362	0.65	6.5	6.5

Los sistemas en estudio fueron desarrollados empleando un mini extrusor cónico con un sistema de mezclado co-rotatorio (100 rpm, 10 min, 185°C). El gráfico de la Fig. 21, muestra en general para todos los sistemas un incremento en la conductividad térmica con respecto al valor del polímero puro HDPE (k=0.36 W/m·K). Indicando que al adicionar partículas de grafito con tamaño de 362 nm aumentan la propiedad de transporte térmico, obteniendo un valor de k=0.65 W/m·K, el cual corresponde al sistema US-250-30-4. Como consecuencia el valor de conductividad térmica para cada uno de los sistemas esta en función del pasaje conductor que pudieran llegar a formar las partículas de grafito en la matriz de HDPE. La adición de grafito con una previa reducción en el tamaño de partícula en el desarrollo de un compuesto térmicamente conductor, se discutirá a continuación en función de la dispersión de las partículas en la matriz de polímero y su efecto sobre la conductividad térmica del compuesto.



**Fig. 21.** Gráfico que indica los valores de conductividad térmica para los sistemas HDPE con 3 % wt de grafito tratado con ultrasonido, empleando 4 y 8 g de partícula, aplicando tiempos de 30 y 60 min en recipientes de 100 y 250 ml respectivamente.

## • Efecto de la dispersión de grafito tratado con ultrasonido en la matriz de polímero sobre la conductividad térmica del compuesto

El análisis por microscopía óptica sobre la dispersión y distribución de las partículas de grafito en matrices de polímero, no solo resulta de interés para conocer la relación estructura-propiedad, sino también permite entender como ocurren los mecanismos de dispersión de las partículas en la matriz del polímero y al mismo tiempo analizar el efecto de las condiciones del proceso en el comportamiento de la mezcla. P. Pötschke y col.<sup>154</sup>, han realizado análisis relevantes sobre el mecanismo de dispersión de estructuras de carbono usando el método de mezclado en fundido, los cuales han llevado a plantear ecuaciones que se relacionan con la cantidad de partículas aglomeradas en un compuesto, y que pudieran ser útiles para controlar y/o mejorar el grado de dispersión. P. Pötschke y col.<sup>155</sup>, recomiendan emplear como método de caracterización básico la microscopía óptica. Este método de caracterización permite visualizar fácilmente y a primera instancia la existencia de agregados y el nivel de dispersión de las partículas con tamaño microscópico en la matriz del polímero. Esta técnica aplicada en los sistemas en estudio, ayudará a diferenciar si existe un cambio en el tamaño de partículas de grafito y tener una idea del contenido de láminas sin exfoliar presentes en la matriz de HDPE.

Imágenes por microscopía óptica obtenidas de los compuestos en estudio se muestran en la Fig. 22, las micrografías permiten visualizar que las láminas que conforman el grafito forman agregados de diferentes tamaños, producto de la reducción previa con el tratamiento de ultrasonido además de los esfuerzos que se generaron durante el mezclado fundido. La anisotropía intrínseca del grafito influyó para que las partículas se organicen espacialmente adoptando diferentes grados de orientación en la matriz de HDPE. La organización espacial de las partículas se refleja en el estado de dispersión y/o distribución en la matriz del polímero, formando un pasaje conductor, indispensable para aumentar la conductividad térmica del compuesto. Un análisis estadístico se representa pro el grafico de barras presentando en la misma Fig 22, el cual indica la diferencia en el tamaño de partícula que género el ultrasonido sobre las partículas de grafito. Este análisis estadístico se obtuvo a partir de analizar las diferentes micrografías para cada uno de los sistemas en estudio.





**Fig 22.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE y grafito tratado con US a 3 % wt. El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

Aunque el análisis por MOP parece indicar que la dispersión es muy similar en todos los sistemas, la preferencia en cuanto a la orientación que adoptan las láminas es independiente de las condiciones de operación durante la obtención de los compuestos, puesto que las partículas tal y cual fueron recibidas se encuentran fuertemente unidas por la energía de cohesión entre las capas de grafito<sup>153</sup> lo anterior se demuestra mediante la imagen obtenida por SEM (Fig. 19).

Partiendo de un estado de aglomeración y/o apilamiento por parte de las partículas de grafito, durante el procesamiento en estado fundido se tiene una contribución energética entre las láminas de grafito lo que propicia la presencia de diferentes tamaños de partícula presentes en la matriz de HDPE. Como consecuencia los resultados obtenidos en la conductividad térmica son función del camino conductor que forman las láminas de grafito, ya sea por la presencia de aglomerados de diferentes tamaños y, posiblemente la presencia de láminas de grafeno aisladas que no pueden ser medidas y/o apreciadas mediante esta técnica (MOP). Para tener una idea más clara de la reducción en tamaño obtenido, el grafico de barras muestra que para cada sistema se tiene diferente contenido de partículas de grafito con tamaños mayores a 1µm. Esto indica que el estado de la dispersión y distribución de las partículas en la matriz del polímero, determinar el

contenido de partículas de grafito sin exfoliar ( $A_A \%$ ) presentes en la matriz de HDPE, para cada uno de los sistemas con respecto a los cortes realizados durante el análisis sobre las muestras de los compuestos en dos direcciones (dirección vertical y horizontal respectivamente).

Las micrografías y el gráfico de barras para los sistemas HDPE con un 3 % wt de grafito tratado con ultrasonido, indican que existe variación en la cantidad de partículas dispersas y distribuidas en la matriz del polímero donde; *i*) la aplicación de ultrasonido provoco una previa disminución en el tamaño de partícula *ii*) el proceso posterior de mezclado corotatorio ayudo a que las partículas aglomeradas en su estado inicial, mejorarán su distribución en HDPE contribuyendo con un aumento en la conductividad térmica, incremento que puede ser observado en el grafito de la Fig. 21 y *iii*) el contenido de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub>%) presento variaciones dentro de la matriz del polímero, comportamiento que se muestra en el gráfico de barras de la Fig. 22; todo lo anterior se presenta a manera de resume en la Tabla. 11.

Las micrografías de la Fig. 22d representan el sistema US-250-30-4, sistema que muestra la mejor dispersión y distribución de partículas, observando además que en la matriz del polímero se distribuyeron agregados laminares y partículas de menor tamaño. Para este sistema la previa disminución de las partículas (362nm), contribuyo para obtener una distribución más homogénea durante el mezclado en fundido con respecto a los otros sistemas procesados. Sin embargo, para los otros compuestos mostrados en la Fig. 22a, b y c, las micrografías muestran que para estos compuestos no se obtuvo una buena dispersión y distribución de las partículas en la matriz HDPE. El análisis de la imagen presentado en la Fig. 19, permite observar que en su estado inicial las partículas de grafito con forma de láminas se encontraban agrupadas en cierto grado, a este estado se le denomina aglomeración primaria<sup>156</sup>, en donde físicamente las partículas se encuentran unidas y/o apiladas de acuerdo a su estructura laminar, este estado de compactación o agrupación se atribuye a los defectos estructurales que se manifiestan a través de las fuerzas de atracción van der Waals. J.C. Charlier y col.,<sup>153</sup> mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad electrónica, describen que el comportamiento de apilamiento, orden y estabilidad en la estructura del grafeno es influenciado por la energía de cohesión que mantiene unidas las láminas que forman el grafito, es decir, cuando ocurre un cambio en la estructura del enlace C-C, el transporte de electrones en el átomo de carbono se dificulta y se transmite en una disminución la energía de cohesión entre las

láminas de grafito. En el mismo estudio J. C. Charlier y col, demostraron que si los enlaces C-C en la estructura del grafito (apilamiento) no sufren alteraciones, los electrones del átomo de carbono se encontraran en constante movimiento entre las láminas apiladas, esto ocasiona que las fuerzas de van der Waals tengan un efecto de repulsión-atracción a través de las capas que forman el grafito lo cual dificultando su exfoliación. Un comportamiento similar ocurrió en los sistemas presentados, en los cuales el tratamiento con ultrasonido genero cambios en la estructura del grafito, sin embargo las vibraciones mecánicas emitidas durante el tratamiento no fueron suficientes como para disminuir la energía de cohesión que mantiene unidas las láminas que forman el grafito. Los valores obtenidos por DLS confirman que el tratamiento con ultrasonido, si contribuyo con la disminución en el tamaño de partícula obteniendo agregados laminares de diferentes tamaños que pueden ser apreciados a través de las micrografías de la Fig 22, observando que dichos aglomerados se encuentran distribuidos en la matriz de HDPE, lo cual ocurrió durante el mezclado en fundido.

Lo anterior se atribuye a que durante el proceso de mezclado en fundido, ocurrió la infiltración y/o intercalación del polímero en el aglomerado reduciendo la fuerza que mantiene su unión; donde la desintegración y/o fractura genero la formación de aglomerados secundarios de diferentes tamaños como se muestra el grafico de la Fig. 22 para cada uno de estos sistemas. Las diferencias en la distribución no homogénea para estos sistemas, se atribuye a la fuerza externa generada por el flujo viscoso del polímero fundido (fuerzas hidrodinámicas), siendo más grande que la fuerza que mantiene unidos a los aglomerados (fuerzas de cohesión). Esto se confirma con el análisis estadístico representado por el gráfico de barras para cada sistema en los cuales se demuestra que se obtuvo una diferencia en el contenido de partículas de grafito con tamaños mayores a 1µm. Estudios como el de H. Deng y col.<sup>157</sup>, muestran que durante la fusión en el mezclado en fundido, la formación de una red conductora puede ser reconstruida nuevamente debido a la reaglomeración de la carga en la masa fundida, observando además que la organización de las partículas para formar un pasaje conductor, es impedida por una mayor movilidad de las cadenas del polímero alrededor de las partículas.

Al comparar los diferentes sistemas presentados, el análisis de dispersión indica que existe una separación entre las partículas, lo cual se atribuye a que durante el mezclado en fundido las cadenas de polímero recubren las partículas de grafito. Esto da la pauta

77

para pensar que el transporte de energía térmica, a través de los contactos entre partículas disminuye debido a los cambios en la estructura del enlace C-C en el grafito, de acuerdo a las micrografías esto se produce por un aumento en la distancia entre los aglomerados de diferentes tamaños distribuidos a lo a largo de la matriz polimérica. H. Deng y col.<sup>157</sup>, en un estudio con partículas de negro de humo con tamaño de 50nm, muestran la formación de aglomerados primarios del orden de 600 nm usando 15 % wt en una matriz de PP; mientras que con 5.3 % wt de MWCNT se forman aglomerados de 1µm. Un efecto similar se presenta en los sistemas mostrados en la Fig. 22, en donde el estado de distribución de las partículas se atribuye a que los esfuerzos de corte no generan la suficiente fricción para inducir un mecanismo de dispersión homogéneo, debido probablemente a la utilización de una configuración con un bajo esfuerzo de corte<sup>83</sup>. Adicional a esto, el alto grado de las fuerzas de atracción que existe entre las láminas de grafito, es otro factor a considerar para lograr un ideal grado de infiltración de las cadenas entre las láminas de grafito. Esto da la pauta para considerar que pudiera ocurrir la posible reagrupación de las partículas en la masa fundida del polímero, comportamiento que pudiera llevarse a cabo durante la etapa final del procesamiento o etapa de enfriamiento que llamaremos etapa fundida en reposo. S. Pegel y col.<sup>155</sup>, en sus estudios sobre la dispersión de estructuras de carbono empleando sistemas de extrusión a mini escala, reportan que la existencia de aglomerados pequeños e incluso la combinación con aglomerados de tamaño más grande, permite formar un camino conductor mejorando la conductividad eléctrica e incluso, señala que las condiciones empleadas en la preparación de muestras para su posterior caracterización usando métodos de compresión, modifica la dispersión de las partículas afectando con esto la propiedad final del compuesto. Los resultados reportados por S. Pegel y col, confirman que el uso de extrusión a mini escala mejora la distribución y dispersión de partículas, estos resultados sirven de apoyo para confirmar que los sistemas en estudio presentan un comportamiento similar en el mecanismo de conducción térmica. Esto confirma que el grado de distribución y/o dispersión de las partículas en la masa fundida empleando un extrusor a escala, contribuyó en un aumento en la conductividad térmica en los compuestos.

Los resultados de conductividad térmica presentados en el gráfico de la Fig. 21, fueron comparados con otros casos de estudio, los cuales se enfocaron en análisis basados en modelos matemáticos y de simulación sobre diferentes contenidos y geometrías de cargas conductoras de carbono con diferentes geometrías<sup>158</sup>. Al comparar estos resultados

reportados con los resultados obtenidos, se demuestra que en los sistemas presentados en este caso de estudio se obtuvo el mismo efecto de la transferencia de calor por medio de caminos conductores en materiales compuestos con partículas grafito. La comparativa radica en que los sistemas analizados en este trabajo involucran una mayor cantidad de partículas de grafito aglomeradas de diferentes tamaños, lo cual le da un valor agregado al análisis presentado, demostrando que los sistemas consultados en la literatura son útiles en la predicción y evaluación rápida sobre la tendencia y/o comportamiento esperado de la partícula, teniendo la limitante de que en muchos de estos casos solo se considera únicamente el tipo, morfología o geometría que presentan diferentes partículas conductoras, lo que dificulta su dispersión en la matriz del polímero y al mismo tiempo la predicción real de la conductividad térmica del compuesto. Mientras que los estudios presentados involucran el estudio de la dispersión y exfoliación de grafito, esto confirma la dificultad para llegar a formar un camino conductor en la matriz del polímero. Así mismo los resultados de conductividad térmica mostrados en la Fig. 21 no presentan un aumento significativo entre sí, lo cual se atribuye a la orientación que podrían adoptar las partículas en la matriz del polímero y la distancia que existe entre las partículas de grafito que forman aglomerados en la matriz polimérica.

Lo anterior se confirma con las micrografías presentadas en la Fig. 22, en donde se puede observar que distribución de las partículas en el compuesto influyen en la transferencia de calor a partir de la formación de pasajes conductores. Si bien es cierto que en las micrografías no se puede apreciar la orientación de las partículas, se ha reportado que la geometría laminar de este tipo de partículas puede generar una menor o mayor resistencia térmica con respecto a su distribución en otras direcciones en la matriz de polímero<sup>48,81,87,88,159–161</sup>. Otros estudios de conductividad térmica de grafeno disperso en un medio viscoso, reportan que la adición de pequeñas cantidades de grafeno (100 nm de espesor) pueden formar agregados laminares al azar, observando que el transporte térmico a través de los aglomerados ocurre por radiación y conducción, puesto que las agrupaciones formadas por varias láminas de grafeno pueden absorber y disipar calor en diferentes direcciones a diferencia de agregados laminares que pudieran estar orientados en una dirección predeterminada<sup>162</sup>, el estudio implica el uso de concentraciones relativamente bajas de grafito pueden llegar a formar agregados adicionado 0.2 % wt de partícula conductora, en base a teorías matemáticas de transferencia de calor los autores demuestran que las propiedades de un material compuesto aislante se pueden mejorar.

Esta comparativa nos lleva a elucidar particularmente que para los compuestos obtenidos en el presente caso de estudio con un 3 % wt de grafito, la reducción previa en el tamaño de partícula para el sistema US-250-30-4, se traduce en una fragmentación de aglomerados y con ello una idea del contenido de partículas sin exfoliar ( $A_A$ %), mientras que las micrografías demuestran esta diferencia de tamaños distribuidos en el polímero. Si bien es cierto que estos aglomerados se encuentran alejados unos de otros, como se observa en las micrografías la conductividad térmica se mejora para el compuesto con un valor de 0.65 W/m·K con respecto al valor de la matriz polimérica HDPE de 0.36 W/m·K aún sin haber presentado un estado ideal de dispersión. Debido a los límites de resolución del método por microscopía óptica, tamaño de agregados presentes menores a 1µm de diámetro no pudieron ser observados. Se puede llegar a concluir hasta este punto que los resultados de los estudios de la dispersión en estos sistemas empleando la técnica de microscopia óptica, demostraron que la aplicación previa de ultrasonido contribuyó con la previa reducción en el tamaño de partícula, lo cual posteriormente se reflejó en un incremento en la conductividad térmica del compuesto obtenido, lo anterior se confirmó con contenido de partículas sin exfoliar (A<sub>A</sub>%) que se representó por el grafico de barras, en donde el valor de A<sub>A</sub>% es representativo de la zona analizada durante la medición.

Adicional al análisis previo el grafico de barras presentado en la Fig. 22, indica el grado de fragmentación que sufrieron las partículas durante el procesamiento, representado por el contenido de partículas sin exfoliar (A<sub>A</sub>%) presentes en la matriz de polímero, siendo este un indicativo del grado de distribución y/o dispersión de las partículas en la matriz de HDPE. Aunque no necesariamente un menor tamaño de partículas indica que se haya generado una mejor dispersión y exfoliación de las partículas en la matriz, es posible lograr una buena distribución y dispersión de las partículas, aún y cuando estas se encuentren aglomeradas, lo importante es que las partículas formen un pasaje conductor a lo largo de la matriz del polímero, puesto que si no se genera una trayectoria por medio de la cual se transmita el flujo de calor no se obtendrá un aumento en la conductividad térmica del compuesto. El grafico de barras para el sistema US-250-30-4 indica que la cantidad de partículas sin exfoliar ( $A_A$ %), presentes en la matriz del polímero es muy similar en ambas direcciones en las que se realizó el análisis, esto se traduce en que la distribución de grafito en HDPE fue uniforme. Lo anterior se puede observar en las micrografías para este sistema, en donde el estado de dispersión de las partículas de grafito es más uniforme con respecto a los otros sistemas. La diferencia en el estado de

dispersión y el contenido de láminas sin exfoliar para cada uno de los sistemas mostrados en la Fig. 22, da la pauta para entender el por qué las fuerzas de van der Waals mantienen unidas las láminas de grafito. Por lo que la naturaleza cohesiva de las partículas de grafito permite el agrupamiento de las láminas, formando agregados cuando estas aún se encuentran inmersas en la masa fundida. A pesar de que las partículas presentarón una reducción en tamaño con el tratamiento previo de ultrasonido, las cadenas del polímero durante la fusión penetran en la estructura del aglomerado, debido a las fuerzas hidrodinámicas que actúan durante el mezclado, es decir, la intensidad del flujo que se genera por los esfuerzos mecánicos se transfiere de las cadenas de polímero sobre y entre las láminas que conforman la estructura del grafito, predominando las fuerzas de cohesión que mantienen unidas las partículas. De tal manera que las cadenas de polímero que lograron intercalarse entre las láminas apiladas aumentaron los espacios interlaminares en la estructura de grafito, logrando una mejor distribución de las mismas en la matriz polimérica, lo anterior se atribuye a que el polímero rodea y a la vez penetran entre los agregados laminares, impartiendo tensiones hidrodinámicas que están relacionadas con fricción que se genera sobre los aglomerados iniciales por los esfuerzos de corte durante el mezclado.

Lo anterior se ha demostrado en sistemas en los cuales la presencia de un polímero en estado fundido penetra entre las partículas aumentando la cohesividad del aglomerado en general creando un efecto de compresión o compactación sobre las partículas; mientras que en otros casos se ha demostrado que la viscosidad del fluido ayuda a debilitar la cohesividad de un aglomerado que se refleja a través del ordenamiento y distribución de las partículas<sup>88,163</sup>. El análisis realizado por MOP permite confirmar que la diferencia en el contenido de láminas sin exfoliar representado por el grafico de barras para cada uno de los sistemas, se traduce en el efecto sobre el comportamiento de dispersión y distribución de las partículas de grafito en la matriz de HDPE. Así mismo las imágenes para los diferentes sistemas indican que durante el mezclado en fundido el contenido de partículas minimiza el grado de intercalación de las cadenas poliméricas aumentando la energía de cohesión entre las láminas lo cual coincide con lo reportado en otros trabajos de investigación. En este sentido varios investigadores se han centrado en el comportamiento de las fuerzas hidrodinámicas que actúan en un sistema polímeropartículas en estado fundido. H. S. Khare y col.<sup>88</sup>, propuso un mecanismo para medir la cohesividad de aglomerados basándose en las interacciones van der Waals entre las partículas de carbono en polvo y su dispersión en nanocompuestos. B. Fiedler y col.<sup>108</sup>, señalan que el emplear refuerzos de tamaño micrométrico genera fractura y una falta de compatibilidad con el polímero, como consecuencia se produce una reducción en el tamaño de partícula por los esfuerzos mecánicos generados durante el desarrollo de compuestos.

En los sistemas presentados el emplear un mini extrusor con configuración co-rotatorio ayudo a mejorar la dispersión de las partículas de grafito en HDPE, debido a la alta fricción que se genera durante el mezclado en fundido. Estos resultados coinciden con lo observado por, Sumi Kim y col.<sup>83</sup>,-quienes realizaron un estudio comparando diferentes configuraciones (co-rotatorio, co-rotatorio modificando la configuración y contra-rotatorio), empleando un mini extrusor en el desarrollo de compuestos LLDPE/GNP. Sus resultados indican que el uso de tornillos contra-rotatorios genera una mayor fricción empleando un contenido de 12 % wt logrando una mejor dispersión en la masa fundida. Los pocos estudios encontrados en el arte previo de la dispersión de estructuras grafíticas empleando este tipo de sistemas de mezclado en fundido empleando equipos a escala adicionado grafito, aunado a las características de formación de aglomerados y la variación en las condiciones de procesamiento usando tratamiento previo de ultrasonido, dificultan la comparación con los resultados obtenidos en los sistemas desarrollados en el presente caso de estudio.

Sin embargo, cabe mencionar que los sistemas previamente analizados con pretratamiento con ultrasonido, únicamente se desarrollaron como una prueba con el objetivo de mejorar su dispersión en la matriz de HDPE usando mezclado en fundido, para analizar el efecto de la dispersión sobre la conductividad térmica de los compuestos. Algunos puntos relevantes pueden ser extraídos de esta comparación lo cual se muestra en la Tabla 11. De la cual, se destaca que el tratamiento previo con ultrasonido, permite reducir el tamaño de partícula cuando se utilizan contenidos bajos de carga en un recipiente de mayor capacidad aplicando menor tiempo de sonicación (sistema US-250-30-4), considerando que la geometría del recipiente es un punto clave para mejorar aún más la reducción previa del tamaño de partícula (362 nm). No obstante este efecto solo pudo ser observado a nivel experimental, resultados que se consideran como punto de partida para realizar posteriores estudios en la dispersión de grafito sin emplear métodos químicos previos.

Esta comparación, aunada a los resultados estadísticos obtenidos a partir de micrografías sobre cortes realizados a las muestras de los diferentes compuestos (Fig. 22) demuestran que; la anisotropía característica del grafito tiende a formar aglomerados, los cuales fueron reducidos en tamaño. El análisis también nos permite elucidar que la estructura de las partículas fue alterada, en primera instancia por el tratamiento con ultrasonido y posteriormente por los esfuerzos aplicados empleando una configuración de tornillos corotatorio durante el mezclado en fundido, provocaron cambios a nivel estructural contribuyendo con un incremento en la conductividad térmica del compuesto.

Hasta este punto se ha abordado el efecto del ultrasonido sobre la estructura de grafito y el grado de dispersión en un matriz polimérica sobre los resultados de conductividad térmica mostrados en el gráfico de la Tabla 11. Estos resultados muestran que en la mayoría de los sistemas en estudio sobre la conductividad térmica, no solo depende de una reducción en el tamaño de la partícula (espesor y número de láminas de grafeno), sino también de encontrar las condiciones de procesamiento óptimas para mejorar la dispersión y principalmente de la concentración de las partículas conductoras.

Se ha reportado ampliamente que la modificación y/o reducción en el tamaño de partícula produce un cambio en la estructura electrónica de los átomos de carbono de la red del grafito, lo que resulta en una disminución en la excelente capacidad de conducción de fonones y electrones en la red<sup>65</sup>. Sin embargo, uno de los desafíos que presenta esta partícula es lograr su dispersión homogénea en matrices poliméricas sin afectar sus propiedades de conductividad térmica.

Habiendo expuesto los efectos del tratamiento previo del ultrasonido en grafito y su posterior dispersión en una matriz de HDPE en estado fundido, la variación en el contenido de partícula sin tratamiento previo será uno de los puntos a considerar en las siguientes secciones.

## 7.2 Compuestos HDPE/Grafito empleando el proceso de mezclado en fundido

### 7.2.1 Análisis comparativo de la dispersión de Grafito empleando dos métodos de mezclado

La evaluación y optimización en general de los diferentes parámetros de procesamiento en el mezclado, sobre el estado de dispersión de grafito a escala pequeña puede ser un método rápido y eficiente que requiere de cantidades pequeñas de material. Esto es algo importante a nivel experimental puesto que el uso de extrusores a escala es una alternativa que permitirá realizar este tipo de estudios, en donde el mecanismo básico es especialmente la dispersión y distribución de los componentes para tener control sobre las condiciones de dispersión durante el procesamiento en fundido.

El estudio sobre la dispersión y distribución de grafito en matrices de polímero, es de particular importancia para lograr un aumento en la conductividad térmica de los compuestos, como es el objetivo de este trabajo de investigación. En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de los compuestos HDPE/Grafito empleando dos métodos; *i*) empleando un equipo Brabender Plasticorder y *ii*) extrusor cónico a escala Xplore; condiciones que se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Comparación de las condiciones de procesamiento empleadas en la preparación de compuestos HDPE/Grafito mediante mezclado en fundido usando un equipo Brabender Plasticorder y un Mini extrusor cónico Xplore (configuración co-rotatorio).

Condiciones de operación de acuerdo al método de procesamiento empleado			
Sistema	Concentración (% wt)	Brabender Plasticorder K07-176/A 70cm <sup>3</sup> (Capacidad)	Micro compounder DSN Xplore® Netherland 15 cm <sup>3</sup> (Capacidad)
HDPE/Grafito	3, 5, 7	185°C, 60rpm, 15 min, rotores ROLLER	185°C, 100 rpm, 10 min.

Para la medición de la conductividad térmica de los compuestos se emplearon dos métodos; *i*) calorimetría diferencia de barrido modo modulado (MDSC) y *ii*) un método de difusividad térmica empleando el uso de laser (LFA 447 Nano Flash) donde los valores obtenidos a partir de estas técnicas se correlacionaron con el estudio de la dispersión de estructuras grafíticas en el polímero fundido. El análisis de dispersión presentado en la sección anterior, se tomó como base para describir la distribución y/o dispersión de las partículas de grafito en los sistemas obtenidos, resultados que serán discutidos en esta misma sección.

## • Efecto de la dispersión sobre la conductividad térmica en compuestos HDPE/Grafito usando mezclador mecánico Brabender Plasticorder

La adición de partículas en polímeros termoplásticos afecta las propiedades físicomecánicas del polímero ya que durante el procesamiento se genera cierto grado de fricción entre el polímero y la partícula, lo que ayuda a la infiltración de las cadenas de polímero entre las partículas, este tipo de mecanismos se generan por el contacto entre las superficies sólidas siendo comunes en el procesamiento de los compuestos. Stepan .S. Pesetskii y col.<sup>164</sup>, realizaron estudios sobre el tipo de partícula, la velocidad de deslizamiento y la temperatura, factores que afectan los mecanismos de fricción entre el polímero y la partícula, comparando diferentes métodos para mejorar la dispersión de partículas en termoplásticos fundidos, donde la naturaleza del polímero y la concentración de los componentes pueden llegar a modificar los parámetros de operación durante el procesamiento.

Dentro de las propiedades que presenta el grafito se ha demostrado que puede actuar como lubricante cuando se añade al polímero en estado fundido, afectando significativamente las interacciones entre polímero-partícula y entre partícula-partícula, puesto que el contacto que existe entre el polímero y la partícula disminuye el coeficiente de fricción<sup>34,165</sup>. Esta propiedad de lubricante sólido que presenta el grafito pude ser de utilidad en su dispersión en matrices de polímero. El principal problema al adicionar grafito en matrices como HDPE es la intercalación directa de la masa fundida del polímero en las galerías de una estructura como el grafito; donde el factor más importante que limita el nivel de exfoliación del grafito en la matriz polimérica se relaciona con las interacciones no polares entre el polímero y la partícula<sup>166</sup>. Otra característica importante que se ha reportado, es el tamaño del grafito, el emplear láminas de grafito con dimensiones entre 10 a 100 nm de espesor mejora su dispersión y distribución en la matriz del polímero, al adicionar concentraciones entre 1 a 5 % vol (2 – 6 % wt), la combinación de tamaño y concentración de partícula conductora permite mejorar las propiedades de resistencia mecánica en polímeros<sup>164</sup>.

Para obtener un compuesto térmicamente conductor se requiere de generar una red conductora de grafito en la matriz de polímero durante el procesamiento a partir del mezclado en fundido. Donde el mecanismo o la trayectoria que pudieran llegar a formar las partículas conductoras puede llegar a deformase, posiblemente por los diferentes grados de orientación que adquieren las partículas una vez obtenido el compuesto, lo anterior se basa en los resultados expuestos en la sección 7.1.1., en donde se demostró que la dispersión de las partículas en la masa fundida no solo es función de la concentración particularmente en el grafito.

para los compuestos HDPE/Grafito Los resultados obtenidos adicionando concentraciones de 3, 5 y 7 % wt usando un mezclador mecánico Brabender se explican en términos del efecto térmico durante el mezclado en fundido. De acuerdo al análisis expuesto en los sistemas anteriores la conductividad térmica del polímero está en función del contenido de partícula, y de la orientación que estas adopten en el compuesto final. R. Prasher.<sup>166,167</sup>, ha realizado estudios sobre el comportamiento de partículas conductoras en aplicaciones de dispositivos microeléctronicos menciona que los problemas de resistencia térmica de interfase ocurren durante el procesamiento del compuesto, ya que las partículas cuando se encuentran inmersas en la masa fundida del polímero se encuentran separadas por la misma matriz polimérica, que actúa como una barrera térmica donde el flujo de calor puede ser limitado por la interfase de conducción mediante el contacto entre las partículas y las cadenas del polímero. Este problema es muy común a nivel experimental en donde la propuesta de un posible mecanismo que pudiera ayudar a explicar cómo se puede llevar a cabo la dispersión de partículas en la matriz de polímero en estado fundido usando un mezclador mecánico Brabender y su posible efecto sobre la conductividad térmica del compuesto se muestra en la Fig. 23, el cual es descrito como sigue:

Durante la primera etapa del mezclado, el incremento en la temperatura provoca la expansión de volumen en la matriz del polímero, al mismo tiempo los esfuerzos mecánicos pueden incrementar la distancia entre las láminas de grafito generando la intercalación entre las partículas, logrando con esto una buena dispersión y al mismo tiempo un aumento en la conductividad térmica del compuesto. Lo anterior es difícil de probar puesto que, es común que los esfuerzos y la fricción que se produce en el mezclado mecánico reflejen una distribución insuficiente o heterogénea de las partículas en la masa fundida del polímero. Pero también puede darse el caso en las cadenas de polímero rodeen las partículas como resultado de esto se reduciendo la probabilidad de que se forme una red conductora por parte de las partículas y la intercalación del polímero ocasionado que la difusión de transferencia de calor se disipe.

Fig. 23a. Polímero



**Fig. 23.** Esquema de un mecanismo propuesto para explicar los efectos de dispersión de partículas de grafito a diferentes concentraciones en estado fundido usando un mezclador Brabender.

Existe otra posibilidad, en la cual una vez que se obtiene el compuesto durante la etapa final de enfriamiento o etapa de fundido en reposo puede ocurrir una re-agrupación o reorganización de las partículas; en donde las partículas pueden llegar a adoptar una disposición espacial final, y posiblemente diferente a la que forman durante el procesamiento en la matriz del polímero. La dispersión y disposición espacial que pudieran adoptar las partículas en la masa fundida antes de llegar a esta última etapa-se pierde afectando la propiedad de conductividad térmica en el compuesto.

El mecanismo previamente descrito es muy común durante el procesamiento de compuestos en estado fundido. Sin embargo, tomando en cuenta el análisis de dispersión sobre los compuestos HDPE/Grafito expuestos en las secciones previas. El mecanismo propuesto y representado en la Fig 23, ayudará a entender que el mecanismo de dispersión y/o distribución de grafito, especialmente en la última etapa del procesamiento de los compuestos (etapa de enfriamiento) está en función de la geometría y tamaño de las partículas de grafito (láminas), de la conductividad intrínseca de la partícula, el contenido y la propiedad de interfaz térmica entre el polímero y partícula.

En las micrografías de la Fig. 24a y 24b, se puede observar que para los sistemas con una concentración de 3 y 5 % wt se observan partículas de grafito de diferentes tamaños, que en primera instancia pudieran relacionarse con la formación de aglomerados. Mientras que para el sistema con 7 % wt de grafito (Fig. 24c) se aprecia una mayor cantidad de puntos negros en menor tamaño con respecto a los otros dos sistemas antes mencionados. El grafico de barras para cada uno de los sistemas, indica que diferentes tamaños de partícula pueden afectar de manera positiva sobre la conductividad térmica del compuesto. Esto nos da una idea de que la forma de la partícula tiene una influencia significativa sobre los mecanismos y el estado de dispersión de las mismas durante el procesamiento.





24c) 7 % wt







**Fig. 24.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE y grafito (usando mezclador Brabender a 185 °C, 60 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3, 5 y 7 % wt de grafito). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1 $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

Para estos sistemas la red conductora formada por las partículas presenta cambios que pueden ser observados en las micrografías para cada uno de estos sistemas. Los diferentes estados de dispersión de las partículas para cada uno de estos sistemas se atribuyen al contacto entre partículas y la posición final que adoptan en el compuesto final. El análisis estadístico para estos sistemas se asocia con la agrupación de las láminas de grafito representado mediante un gráfico de barras que indica el contenido de partículas sin exfoliar con tamaños mayores a 1µm para cada uno de los sistemas. A nivel molecular no es fácil explicar el transporte de calor, puesto que la forma de la partícula influye sobre la conductividad térmica en los compuestos, especialmente cuando la partícula se distribuye al azar. Esto implica que durante el estado fundido se requiere que una gran cantidad de calor sea transportada a través de las moléculas del polímero, y que a la vez las partículas formen diferentes pasajes inter-conectados en la masa fundida. El flujo de calor para cada uno de estos sistemas es diferente, puesto que la trayectoria que forman las partículas a través de la matriz del polímero se compone por agrupaciones que forman las láminas (aglomerados con diferente tamaño) y/o láminas aisladas de menor tamaño (nano placas de grafeno-GNP), esto se pude apreciar las micrografías para cada sistema. De tal manera que el estado de dispersión en las micrografías de los compuestos obtenidos a diferentes concentraciones de grafito, representa el valor de conductividad térmica obtenido para cada sistema. Presentando una alta conductividad térmica el sistema que

presente una menor resistencia térmica interfacial entre la partícula y el polímero, siendo esto un factor clave en la conductividad térmica del compuesto.

Un efecto similar, fue observado por Changzhi. Sun. y col.<sup>165</sup> sobre el desempeño de conductividad eléctrica del compuesto al adicionar diferentes tamaños de grafito (30, 50, 60 y 80  $\mu$ m) y Dioctil-ftalato (25g) y talco(10g) como aditivos en una matriz de HDPE empleando un mezclador Brabender (200°C por 15 min); el estudio desarrollado muestra que todos los compuestos (con diferentes tamaños de partícula) presentan una alta resistividad eléctrica al incrementar el tamaño de partícula de grafito, y la formación de un pasaje conductor así como la distribución de partícula con tamaños pequeños ocasiona la conglomeración entre partículas y polímero resultando en una menor resistividad al incrementar la temperatura. En el mismo estudio muestran que al adicionar 60g de grafito con tamaños de 50  $\mu$ m disminuyendo la resistividad del compuesto HDPE/grafito mejorando la plasticidad del mismo. Dentro de los estudios relacionados sobre la propiedad de conductividad térmica y eléctrica de este material, no obstante el principio básico en el mecanismo de conducción es similar.

El gráfico de barras presentado en la Fig. 24 indica que se tiene una clara diferencia en el contenido de partículas de grafito con tamaños mayores a 1  $\mu$ m. Específicamente en estos sistemas solo fue posible realizar el análisis cuantitativo en una dirección (dirección vertical) debido a la geometría de las muestras preparadas, a pesar de esto el grafico permite relacionar el tamaño de partículas fraccionadas y el contenido de partículas sin exfoliar (A<sub>A</sub> %) presentes en la matriz polimérica con respecto a las micrografías obtenidas.

Para el sistema con un contenido de 3 % wt de grafito, la Fig. 24a indica, que diferentes tamaños de partículas de grafito se distribuyeron en la matriz de HDPE, esta combinación de tamaños refleja que el flujo de calor se disipa debido a que la distancia que existe entre los agregados laminares. La distancia que existe entre los aglomerados distribuidos en la matriz de HDPE puede repercutir en el valor de conductividad térmica el compuesto. El sistema HDPE con 5 % wt de grafito muestra una mayor cantidad de agregados laminares de mayor tamaño, en la micrografía de la Fig 24b, se puede observar que los agregados laminares de diferentes tamaños se encuentran distribuidos en la matriz de HDPE

contacto entre las partículas de grafito. Para el sistema de HDPE con un contenido de 7% wt de grafito, se observa una mayor cantidad de puntos negros que reflejan una dispersión uniforme de las partículas en la matriz polimérica, como consecuencia estos puntos negros se relacionan con una disminución en el tamaño de partícula de grafito lo cual se observa en la Fig. 24c.

Es importante tener en cuenta que la conductividad térmica no depende únicamente de la forma de la partícula. En la obtención de compuestos poliméricos por mezclado en fundido es deseable mantener una baja viscosidad durante el procesamiento. Sin embargo, a pesar de que el grado de viscosidad puede controlarse estableciendo los parámetros de operación, un aumento en el contenido de partícula provoca un aumento en la viscosidad, lo cual se atribuye principalmente a la fricción interfacial que existe entre las partículas de grafito y el HDPE. En los sistemas presentados la superficie hipotéticamente plana del grafito y su propiedad como lubricante sólido, se esperaría que favoreciera la disminución en la fricción mejorando la procesabilidad del compuesto. Sin embargo, las diferencias de dispersión entre los sistemas muestran lo contrario, esto se atribuye a que las láminas de grafito en su estado inicial se encuentran unidas por la energía de cohesión que presentan., aunado a esto los bajos esfuerzos de corte que genera el mezclado mecánico empleando un equipo Brabender provocan que predomine el mecanismo de ruptura. Se ha reportado que el mecanismo de ruptura durante el mezclado en fundido se manifiesta por el rompimiento de estos aglomerados iniciales en aglomerados con menor tamaño, en donde la distancia entre partículas dentro del aglomerado pudiera ser similar al estado físico inicial de las partículas. Todo lo anterior se traduce en un menor nivel de láminas exfoliadas y dispersas en la matriz de HDPE, lo cual se aprecia mediante las micrografías obtenidas por MOP.

La forma de láminas del grafito es un factor importante en su posible disposición espacial, es decir, su orientación en el polímero fundido. En el estado del arte se mencionó que partículas con forma de placas, láminas o agujas pueden ser orientadas durante el procesamiento. Esto implica que la conductividad térmica del compuesto se incrementaría en la dirección en la cual estuvieran orientadas las partículas en el compuesto, lo cual depende del proceso empleado. Sin embargo en los sistemas presentados, el nivel de esfuerzo que generó el mezclado mecánico, no ayudo a inducir la orientación de las láminas de grafito en una dirección preferencial sino que los bajos

de aglomerado se mantuvo constante para el sistema HDPE con 5 % wt de grafito lo cual se confirma con la micrografía y el gráfico de barras para este sistema presentado en la Fig. 24b. A partir de las micrografías y el análisis de dispersión, se puede elucidar que el mecanismo de ruptura y distribución de aglomerados con tamaño menor se presentó para el sistema HDPE con 3 % wt de grafito, lo anterior se atribuye a que las micrografías obtenidas para este sistema muestran una mayor distancia entre los grupos de aglomerados. Las micrografías obtenidas para el sistema HDPE con 7 % wt de grafito, permiten elucidar que el mecanismo de ruptura se traduce en la distribución de las partículas. Además de que el mecanismo de erosión ocurre a nivel superficial sobre las primeras capas que conforman el grafito, es decir los esfuerzos de corte durante el mezclado en fundido ocasionaron el desprendimiento de láminas superficiales que componen el aglomerado; cabe mencionar que el grado de erosión se representa por el grafico de barras, en donde se indica que aún se tienen laminas sin exfoliar para cada uno de los sistemas. Para este sistema (Fig 24c) se observa una disminución en tamaño de partícula reflejándose en una distribución y dispersión homogénea de las partículas. Es importante mencionar que el mecanismo de dispersión ocurre relativamente lento empleando mezclado mecánico, ya que el mecanismo de erosión se realiza a nivel superficial y en menor medida sobre los aglomerados de menor tamaño.

Esto implica que si las partículas de grafito con geometría plana estuvieran lo suficientemente alineadas u orientadas, la conductividad térmica en el compuesto se incrementaría, pero esto solo ocurriría en mayor medida en dirección al plano horizontal más que en dirección vertical, lo cual ha sido ampliamente reportado debido a las características del grafito<sup>11,34,65,69,72,76,77</sup>. Sin embargo algunos métodos no son apropiados o dificultan inducir la orientación de las partículas de grafito en una cierta dirección, como ocurre en el presente caso de estudio, en donde el uso de mezclado en fundido solo permite describir a manera cuantitativa y cualitativa la cantidad de partículas sin exfoliar, a través de las micrografías ópticas y gráficos respectivamente mostrados en la Fig. 24 el estado de dispersión de las partículas. Estudios como el de Stepan .S. Pesetskii y col.<sup>164</sup>, involucra la adición de partículas de carbono, láminas de arcilla, partículas metálicas y no metálicas, observando que la adsorción de grupos funcionales, variaciones en la cristalinidad del polímero y su morfología. Además de considerar como un punto clave, la disminución en el movimiento de segmentos moleculares en materiales termoplásticos en estado fundido y el uso de aditivos, traen como consecuencia alteraciones que se

reflejan en la agrupación de partículas con geometría laminar provocando cambios en la estructura de las partículas durante la fricción en el desarrollo de compuestos poliméricos.

Considerando los factores expuestos por Stepan .S. Pesetskii y col.<sup>164</sup>, se tiene que; para los sistemas anteriormente discutidos la fuerzas de cohesión entre las partículas, predominan con respecto a la contribución mecánica que generan los esfuerzos de corte producidos por un mezclador Brabender, esto explica de alguna manera que el contacto entre partículas presentes en la matriz polimérica, contribuyen con un aumento en la conductividad térmica para el compuesto HDPE con 7 % wt de grafito. Concluyendo que durante el proceso de mezclado en fundido ocurre la formación de aglomerados compuestos por varias láminas de grafeno, que se disgregan hasta un estado disperso constante correspondiente a la velocidad de corte aplicada, donde el número promedio de partículas sin exfoliar ( $A_A$  %) pudiera estar influenciado por la resistencia térmica interfacial entre la partícula y las cadenas del polímero, el flujo viscoso en el medio y la cantidad de partículas presentes en casa sistema.

El análisis por MOP indica que la fricción aplicada por el mezclado mecánico dio como resultado la reducción de tamaño de partícula. Con el fin de confirmar que se llevó a cabo el mecanismo de fractura sobre las láminas de grafito y la posterior distribución de los aglomerados formados por las láminas de grafito. Se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM). La Fig. 25a, se representa la morfología de las partículas de grafito, en su estado físico antes de ser incorporadas a la masa fundida de HDPE con un tamaño de partícula de 645 µm. Se observa la morfología en polvo que presenta forma de láminas de diferentes tamaños, algunas de ellas enrolladas o plegadas. Las morfologías de los compuestos HDPE/Grafito que contienen 3 y 5 % wt de grafito, se muestran en las micrografías de la Fig. 25c, 25d respectivamente, tomadas a diferentes magnificaciones.


**Fig. 25.** Micrografías por SEM de los compuestos HDPE/Grafito; a) partículas de grafito, b) modelo representativo de un camino conductor formado por las partículas de grafito, c) d) y e) distribución al azar de las partículas de grafito en una matriz de HDPE (3, 5 y 7 % wt de grafito).

Estas micrografías sugieren que las partículas de grafito se encuentran distribuidas en la matriz de HDPE, presentando una mayor distancia entre las partículas en los compuestos con 3 y 5 %wt. Para estos sistemas no se alcanza a distinguir la fase dispersa (grafito) de la fase continua (HDPE). Sin embargo al aumentar la concentración de grafito a un 7 %wt, se pude observar a partir de la Fig 25e, que las partículas se encuentran más cercanas entre sí, y que además se obtuvo un cierto grado de exfoliación y reducción de tamaño durante el procesamiento en fundido para cada uno de los sistemas.

De acuerdo al mecanismo descrito en la Fig. 23 y el esquema representativo de un camino conductor del grafito en la matriz de HDPE representado en la Fig. 25b. El comportamiento de distribución de las partículas en el sistema HDPE con un 3 y 5 % wt de grafito, se diferencia por el grado de compactación de las partículas lo cual pudo haber limitado la intercalación del polímero debido a la resistencia térmica interfacial entre polímero-partícula, es decir la falta de puntos de contacto para que ocurra el flujo de calor, como consecuencia el mezclado dispersivo fue limitado observándose una diferencia en el contenido de partículas sin exfoliar ( $A_A$ %) de mayor tamaño y una mayor distancia entre sí, lo cual se presentó en el análisis por MOP. En las micrografías obtenidas por SEM se pude observar que el grafito sufre una modificación en las capas que componen su estructura, pudiéndose apreciar también que la distribución y/o dispersión de las partículas en la matriz de HDPE es diferente para cada sistema. Las propiedades de lubricación que presenta el grafito son de importancia, ya que la explicación del mecanismo de lubricación que presenta el grafito al ser añadido al HDPE se basa en la suposición siguiente; las láminas de grafeno que forman el grafito se encuentran débilmente unidas (interacciones van der waals)<sup>153</sup>, por lo que se pueden deslizar fácilmente una sobre otra al aplicar una fuerza externa como lo son los esfuerzos de corte trasmitidos desde el polímero hacia las partículas durante el procesamiento de los compuestos. Lo anterior indica que la formación de un camino conductor a través de la matriz del polímero permite que el flujo de calor se transmita por medio de los pasajes conductores y el contacto entre las partículas, presentando una variación en el valor de conductividad térmica del compuesto.

En la micrografía por SEM para el sistema HDPE con 7 % wt de grafito se puede observar que las partículas presentan un mayor grado de exfoliación lo que se traduce en una uniforme dispersión en la matriz de HDPE, lo cual se confirma con la micrografía obtenida por MOP (Fig. 24c). Mientras que en los otros sistemas (3 y 5 % wt de grafito) el transporte de calor se disipo por la distancia entre los grupos de partículas (aglomerados) distribuidos en el polímero. Las micrografías por SEM para esos dos sistemas muestran que la distancia entre las partículas es mayor, al mismo tiempo se puede observar que las partículas se encuentran unidas entre sí lo cual es indicativo de que estos sistemas presentan un mayor contenido de láminas sin exfoliar. La tendencia en el aumento de la conductividad térmica se incrementó con contenido de carga, comportamiento que se observa en el gráfico de la Fig. 26. La suposición anterior es válida desde el punto de vista de la resistencia térmica interfacial<sup>145,168,169</sup> que existe entre polímero-partícula se puede entender como la diferencia en los mecanismos de transferencia de calor que presenta la matriz polimérica y la partícula conductora, es decir, la facilidad con la que los fonones en cada una de las estructuras puedan transportar el calor.



**Fig. 26.** Gráfico que indica el comportamiento de la conductividad térmica para los sistemas HDPE con 3, 5 y 7 % wt de grafito obtenidos por Calorimetría diferencial de barrido en modo modulado (MDSC).

En la mayoría de los polímeros el transporte de calor ocurre únicamente por medio de fonones, en los cuales la facilidad para dispersar el calor es prácticamente menor que una estructura cristalina como el grafito. Lo anterior se atribuye a la fuerte unión que existe entre las láminas que forman el grafito, limitando la intercalación de las cadenas del polímero y en consecuencia se reduce el contacto entre el polímero y las partículas (resistencia térmica). Lo anterior ha sido comprobado a partir de estudios de modelado

de resistencia térmica interfacial, por estudios de simulación de elementos finitos se ha logrado medir la distancia entre partículas indicando que desde el punto de vista térmico, para que pueda ocurrir el flujo de calor la distancia entre partículas como los nano tubos de carbono se ha reportado que se encuentra en un intervalo de 10-20mm<sup>170</sup>. Esto da una idea que al incrementar el contenido de partículas conductoras, la distancia entre sí puede llegar a ser comparable al espesor de resistencia térmica interfacial obtenido teóricamente por S. Shenogin y col.<sup>170</sup>, esto indica que la distancia entre partículas conductoras es un factor para obtener un aumento en la conductividad térmica del compuesto, comportamiento que se muestra en las Fig. 24 y se confirma con los valores de conductividad térmica presentados en la Fig. 26.

# • Efecto de la dispersión sobre la conductividad térmica en compuestos HDPE/Grafito usando un extrusor cónico a escala Xplore (configuración corotatoria)

Hasta este punto se ha mostrado que factores como el contenido, la forma y los puntos de contacto entre la partícula y el polímero influyen en la conductividad térmica del compuesto. Sin embargo, durante el mezclado en fundido un aumento en la concentración de partícula pude influir en la viscosidad del polímero en estado fundido afectando la formación del pasaje conductor lo cual podría influir en el valor de la conductividad térmica del compuesto. En este contexto el incrementar las fuerzas durante el mezclado en fundido puede mejorar la dispersión, distribución y exfoliación de las partículas de grafito en la matriz de polímero. Lo anterior se supone en base a los resultados obtenidos en los sistemas presentados en la sección 7.1.1 en donde se empleó un mini extrusor cónico co-rotario para la obtención de los compuestos.

Algunos cambios descritos sobre las variables de proceso empleando un mini extrusor a escala, han sido extensamente estudiados por P. Pötschke y col.<sup>102,105,155,156,171,172</sup>, quien ha realizado estudios relevantes que involucran el desarrollo de compuestos poliméricos y la dispersión de nano tubos de carbono empleando microscopía óptica como un método de caracterización básico. Dentro de sus múltiples estudios P. Pötschke empleando un mini extrusor doble husillo, encontró que al modificar las condiciones de mezclado se mejoró la dispersión al añadir cantidades entre 0.5 y 15 % wt de MWCNT, mejorando aún más la dispersión con 1 y 2% wt<sup>173</sup>. S. Pegel y col.<sup>155</sup>, mediante microscopía óptica reportan que, la temperatura y la velocidad del mezclado en materiales compuestos influye en el proceso de dispersión y formación de aglomerados. B. Lin y col.<sup>174</sup>,

realizaron estudios sobre la obtención de compuestos PC/MWCNT empleando diferentes equipos de mezclado en fundido y diferentes configuraciones mediante técnicas de microscopía, llegando a la conclusión de que la dispersión de aglomerados se mejora utilizando un equipo MicroCompounder DACA, sin embargo, al comparar con otros mezcladores, observaron que es necesario adicionar un mayor contenido de partículas para mejorar la propiedad de conductividad térmica.

Tomando como referencia los anteriormente reportado y los resultados previamente discutidos en la sección 7.1.1. Se decidió obtener compuestos empleando un mini extrusor a escala MicroCompounder, con la finalidad de observar cambios favorables en la conductividad térmica de los compuestos.

En la Fig. 27, se explica el mecanismo de dispersión de partículas en compuestos HDPE/Grafito, observando un comportamiento similar en los sistemas obtenidos empleando un extrusor cónico a escala Xplore. En donde el principio de mezclado es el mismo que el propuesto en el mecanismo mostrado en la Fig. 23, la diferencia radica en que la dispersión de las partículas se lleva a cabo por la aplicación excesiva de un esfuerzo cortante en un menor tiempo a una velocidad de mezclado mayor (ver Tabla 12).

En el esquema se indica que los esfuerzos generados por las condiciones de flujo, causan una división y erosión superficial más rápida sobre las partículas induciendo una mejor dispersión del aglomerado. Un aumento en la velocidad de mezclado, combinado con una configuración co-rotatoria induce a un mayor esfuerzo de corte; en donde finalmente las láminas superiores que forman el grafito son erosionadas, formando aglomerados con tamaño de partícula más pequeños. Estas partículas con menor tamaño se distribuyen dentro de la masa fundida del polímero, mientras que los aglomerados restantes de mayor tamaño continúan con el proceso de ruptura y erosión mejorando la dispersión de las partículas en el polímero. Lo anterior no quiere decir que no se lleguen a formar aglomerados; en dado caso que así fuese, las condiciones antes expuestas minimizarían su formación ocasionado su disgregación, y como consecuencia las láminas de grafito que los forman se separaran deslizándose entre sí por la inducción de un mayor esfuerzo mecánico.

El mecanismo propuesto en la Fig. 27, supone que un mayor contenido de partículas presentes tiende a incrementar la viscosidad del polímero en fundido, pero al mantener el esfuerzo cortante constante durante el procesamiento, la viscosidad durante el

procesamiento se mantendrá constante. Entonces, el transporte de calor se transmitirá en las cadenas del polímero que se encuentran tensionadas o en libre movimiento por medio de movimientos de vibración a través de los fonones. Sin embargo, el contenido de grafito podría ocasionar que el polímero actue como una fase aislante limitando la formación de un pasaje conductor por parte de las partículas, o bien que la interacción entre partículapartícula o partícula-polímero formen la red que permita el flujo de calor. También se plantea otra posibilidad en la que, el proceso de extrusión no es suficiente como para que las cadenas del polímero y las partículas se orienten en una dirección deseada, por lo tanto la dispersión del flujo de calor por parte de las partículas de grafito podría ser disipado, debido a la resistencia térmica interfacial. Entonces el comportamiento de flujo térmico en el mezclado pudiera estar en función de la estructura semi cristalina del polímero y de la formación de un pasaje conductor por parte de las partículas. Desde este punto de vista se podría considerar una posible reorganización de las partículas en la etapa final de procesamiento del compuesto (etapa de fundido en reposo), considerándose entonces está una etapa como clave, en el desarrollo y formación de la red conductora en la matriz del polímero.

El estado de la dispersión de grafito empleando una configuración con mayor esfuerzo se puede explicar por etapas, es decir, i) al inicio se tiene que las partículas se encuentran distribuidas en forma de aglomerados en la masa fundida; *ii*) al aplicar un mayor esfuerzo los aglomerados iniciales se reducen aumentando la fracción de aglomerados de menor tamaño. Esperando que el incremento en la velocidad del tornillo genere un efecto positivo en la dispersión de las partículas reflejándose en una reducción en el tamaño de partícula. El tiempo para lograr una distribución y dispersión estable de partículas en la masa fundida, se vería afectado al reducir la intensidad en el esfuerzo de corte aplicado, lo cual se podría presentar en la etapa final del procesamiento del compuesto (velocidad de mezclado), etapa en la cual también puede ocurrir la reorganización de las partículas dispersas y distribuidas en la masa fundida, *iii*) durante el proceso de enfriamiento; cuando la masa fundida se enfría a temperatura ambiente se considera que se tiene un polímero semi cristalino, en esta etapa ocurre un cambio de fase a un sólido fundido en donde las cadenas aún presentan movimientos coordinados de largo alcance, movimientos que se van haciendo más lentos conforme se enfría el compuesto ocurriendo la reorganización de las cadenas de polímero y de las partículas, esta posible reorganización de las partículas sería un factor clave en la propiedad de conductividad térmica del compuesto obtenido.

En base al mecanismo propuesto, se esperaría que a un mayor esfuerzo de corte se obtenga una reducción en el tamaño de partículas además de una dispersión uniforme de partículas de grafito en la matriz del polímero. Como consecuencia se reduciría el tiempo de mezclado, sin embargo se considera que el estado de dispersión y el contenido de partículas de grafito sin exfoliar puede ser afectado por la reorganización de las cadenas de polímero en la etapa de enfriamiento (comportamiento que no pudo ser observado), en donde la aglomeración de las partículas y la posible reorganización de las mismas podría ser influenciada por las cadenas de polímero que pudieran ya sea; cubrir, intercalarse y/o compactar las partículas de grafito, en este caso, la velocidad de mezclado no tendría un efecto significativo sobre la dispersión.

Por otro lado, una vez obtenido el compuesto en la etapa final del procesamiento al disminuir la velocidad de mezclado, el esfuerzo de corte se reduciría y la viscosidad del medio incrementaría lo que pudiera ocasionar que las partículas que en un inicio se encontraban dispersas, se reorganicen formando aglomerados distribuidos al azar en la masa fundida. Desde esta perspectiva en un estado de dispersión no ocurriría, la reorganización de partículas, sin embargo no se descarta que, el mecanismo propuesto pudiera llegar a presentarse en los sistemas.



3. Polímero fundido y formación de red conductora que contiene agregados laminares de diferentes tamaños



Una vez expuesto el mecanismo de los posibles comportamientos de dispersión en la adición de grafito empleando un extrusor a escala, es posible analizar los resultados obtenidos a partir de diferentes micrografías obtenidas por microscopía óptica (MOP) y su efecto sobre la conductividad térmica.

Los cambios en la dispersión de grafito en HDPE al emplear un extrusor a escala (corotatorio) se muestran en la Fig. 28. Las micrografías presentadas corresponden a los sistemas HDPE conteniendo 3, 5 y 7 %wt de Grafito. De manera cualitativa, puede observarse una reducción considerable en el tamaño y contenido de partículas sin exfoliar ( $A_A$  %), donde una reducción uniforme en tamaño de partícula se obtuvo en las muestras procesadas con un contenido de 5 % wt de grafito para este sistema en la Fig. 28b, se observa una mayor cantidad de puntos negros finamente dispersos en la matriz de HDPE. Esto indica que se tiene un mayor contacto entre partículas de grafito en donde el contenido de partículas sin exfoliar ( $A_A$ %) fue más uniforme en ambas direcciones en las que se realizó en análisis de dispersión comportamiento que se representa por el grafico de barras para este sistema en la Fig. 28.

La cantidad de partículas sin exfoliar observadas en forma de aglomerados para las muestras procesadas con un 3 y 7 % wt de grafito (Fig. 28a y 28c), mostraron una diferencia significativa con respecto al sistema con un 5 % wt de grafito, comportamiento que se vio reflejado en el valor de conductividad térmica del compuesto. La diferencia en el contenido de partículas sin exfoliar (AA %) se presenta de manera numérica en el gráfico de barras para cada uno de estos sistemas. Esto indica que el estado de dispersión no solo fue afectado por los esfuerzos de corte generados por la configuración co-rotatoria del extrusor, sino que el contenido y la forma de las partículas afecta en la separación y reducción en el tamaño hasta cierto límite, observando a partir de las micrografías que las cadenas del polímero pudieron interaccionar con las partículas llegando a formar un camino conductor. El flujo cortante durante el mezclado en fundido generó la reducción en el tamaño de partículas, sin embargo esto no es suficiente para inducir la orientación de las mismas en un solo sentido y por consiguiente no se puede tener un control sobre la organización, distribución y dispersión de las partículas en la matriz del polímero. Esto conlleva a considerar la posible reorganización de las partículas para formar un pasaje conductor a través de la matriz del polímero, como se propuso en el mecanismo previamente expuesto.

La característica intrínseca del grafito como lubricante ha demostrado que a escala nanométrica el coeficiente de fricción, difiere del número de capas al aplicar una fuerza externa logrando la separación por acción de deslizamiento, es decir, al incrementar el número de capas se requerirá de una mayor fuerza aplicada para lograr su separación, lo que se traduce en un mayor coeficiente de fricción, mientras que una muestra de grafito en donde las láminas se encuentran orientadas se requiere de menor energía mecánica aplicada para deslizar o separar las capas<sup>175</sup>. Esta característica del grafeno como lubricante durante la preparación de los compuestos obtenidos en este proyecto, facilita hasta cierto punto que las láminas de grafito se deslicen una sobre otra mejorando la exfoliación, sin embargo la anisotropía intrínseca del grafito es clave en la disposición espacial que adoptan las partículas durante el mezclado en fundido y en la etapa final del procesamiento, como se expuso el mecanismo propuesto, influyendo en el estado de dispersión del grafito en la matriz de HDPE, y en el transporte de energía de los portadores

de carga (fonones) en la estructura del grafito<sup>176</sup>; afectando significativamente la propiedad de conductividad térmica del compuesto. El principal problema en el transporte de calor se genera en la interfase, es decir en el deslizamiento entre las láminas de grafito, donde los mecanismos de fricción provocados por efecto de los esfuerzos de corte generan también variaciones en la orientación, infiltración y ordenamiento de las cadenas del polímero y de las partículas sobre la conductividad térmica del compuesto<sup>175–177</sup>. Y. Agari y col.<sup>178</sup>, compararon cuatro métodos, mezclado en polvo seguido de compresión, mezclado en solución, mezclado empleando un molino de bolas y mezclado en fundido, para comparar el estado de dispersión de grafito en polietileno. Observando que el mezclado en polvo permite formar una red conductora por parte de las partículas aumentando la conductividad térmica, mientras que el mezclado en fundido genera una dispersión más uniforme presentando una fase que actúa como aislante térmico por parte de la matriz polimérica disminuyendo la conductividad térmica del compuesto.

Los problemas de disipación de energía generados por la fricción en los sistemas en estudio empleando grafito, y los cuales se reflejan en la propiedad de conductividad térmica, se abordan con enfoque en la trayectoria que forman las partículas conductoras en la matriz de HDPE, y mediante la cual los fonones tienen o no la habilidad para transportar el calor a través del apilamiento de las láminas de grafeno que forman aglomerados en la matriz de HDPE, siendo obvio que la conductividad térmica se ve afectada por el estado de dispersión de las partículas de grafito.

Las micrografías que representan el sistema HDPE/Grafito (Fig. 28a) permiten deducir que al adicionar 3 % wt de gafito, la transferencia de flujo de calor puede generarse por conducción a través de los puntos de contacto entre láminas de grafeno que forman los aglomerados, mientras que el transporte de calor por radiación fue menor, es decir, el flujo de calor presente en los grupos de aglomerados fue transferido por medio de los portadores de carga (fonones) hacia otras partículas cercanas, o bien el flujo de calor se perdió por una mayor distancia entre aglomerados.

Lo anterior indica que el tamaño y número de aglomerados presentes en la matriz del polímero generan una resistencia térmica interfacial, que se deriva de la separación entre polímero-partícula que se manifiesta por una falta de puntos de contacto entre los componentes afectando la trayectoria de conducción de calor; por lo que la facilidad con la que los portadores de carga en cada una de las estructuras (HDPE y grafito) pueda

transportar el calor está en función del estado de dispersión. El gráfico de barras representa la cantidad de láminas sin exfoliar, he indica que una mayor cantidad de puntos de contacto térmico entre los componentes aumenta el flujo de calor a través de la interfase polímero-partícula y por consiguiente la resistencia térmica de interfase disminuye. Mientras que un contacto térmico imperfecto ocurre cuando existe una diferencia de temperaturas en la interfase, en donde la facilidad para transportar el calor es sustancialmente menor, es decir, la distancia entre las partículas de grafito y/o el polímero se incrementa. De tal manera que la orientación espacial y la distancia entre capas que forman los aglomerados además de la distancia entre los aglomerados, influye para que el transporte de calor se transmita a través de un pasaje conductor formado por las partículas en la matriz del polímero.

Muchas de las partículas conductoras que no presentan forma esférica, tienden a presentar un transporte de calor anisotrópico como es el caso del grafito. La conductividad térmica anisotrópica se debe a la orientación de las partículas y ocurre usualmente en sentido a la orientación de las mismas durante el procesamiento<sup>166</sup>. Lo anterior se explica en base a la trayectoria que siguen los fonones a través de las láminas de grafito que forman los aglomerados de grafito presentes en la matriz de HDPE, es decir, si el movimiento del fonon ocurre en una misma dirección el flujo de calor se transmitiría de manera lineal, en este caso, las láminas que constituyen el aglomerado se encontrarán orientadas en la misma dirección. En el estado del arte se mencionó que los fonones pueden dispersarse a través de varios mecanismos a medida que viajan a través de la estructura del grafeno, uno de estos mecanismos ocurre en los bordes o límites de los aglomerados puesto que la trayectoria del fonon se ve interrumpida y el flujo de calor se pierde. Los efectos de vibración térmica en la estructura del grafeno ocurre en una dirección definida de los fonones, sin embargo la trayectoria del fonon sería en una sola dirección si las láminas de grafeno o bien los aglomerados se encuentran cercanos entre sí, en este caso la transferencia de calor se transmite debido a que los fonones encuentran un pasaje conductor a lo largo de la matriz del polímero en una dirección y orientación preferencial. Si la distancia que existe entre las láminas y aglomerados es muy grande la energía se dispersa de manera radial, es decir hacia los alrededores por lo tanto los fonones no encuentran un camino para continuar la distribución de calor. Lo anterior se pude comprobar en las micrografías mostradas para cada uno de estos sistemas, en donde el estado de dispersión para cada uno de los sistemas es diferente y la formación de una

trayectoria conductora continua facilita el flujo de calor aumentando la conductividad térmica, que se atribuye al contacto entre las partículas.





**Fig. 28.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE y grafito (usando un extrusor cónico a escala Xplore a 185 °C, 100 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3, 5 y 7 % wt de grafito). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

Los resultados de los sistemas anteriormente discutidos se resumen en la Tabla 12, en donde se comparan los valores de contenido de partículas sin exfoliar ( $A_A$  %) para cada uno de los sistemas empleando dos equipos diferentes de mezclado; los valores del contenido de partículas sin exfoliar para los sistemas empleando un mezclador Brabender

se muestran únicamente sobre el corte realizado en dirección vertical. Mientras que para los sistemas obtenidos empleando un extrusor a mini escala, el análisis de dispersión se realizó sobre los cortes realizados a las muestras en dirección vertical y horizontal, respectivamente. En la misma tabla se muestran los valores de conductividad térmica para los compuestos obtenidos, comparando los dos métodos de medición empleados para observar si el estado de dispersión mejoro la propiedad de conductividad térmica, resultados que se muestran en el gráfico de la Fig. 29

Los valores de conductividad térmica indican que al incrementar el contenido de grafito en la matriz de HDPE, la conductividad térmica del compuesto aumenta. Sin embargo el estado de la dispersión de grafito es diferente para cada sistema, lo cual se pude atribuir una posible reorganización y/o reagrupamiento de las partículas de grafito durante la etapa final en el procesamiento, como se expuso en el mecanismo propuesto (ver Fig. 27). En esta etapa final las cadenas del polímero comienzan a cristalizar adoptando cierto orden, durante este proceso las cadenas del polímero podrían actuar como una fase aislante cubriendo y/o aislando las partículas de grafito y a la vez alterando posiblemente la formación de la red conductora del grafito ya establecida durante el procesamiento, como consecuencia de esto la trayectoria del flujo de calor cambia reflejándose en el valor de conductividad térmica del compuesto

En el gráfico de la Fig.29, se presentan los valores de conductividad térmica para los compuestos HDPE/grafito obtenidos empleando un mezclador Brabender, para estos compuestos los valores de conductividad térmica fueron obtenidos por el método de calorimetría diferencial de barrido en modo modulado(MDSC). En el mismo gráfico se presentan también los compuestos HDPE/grafito obtenidos empleando un extrusor a escala Xplore, para estos sistemas los valores de conductividad térmica fueron medidos mediante el método de difusividad térmica empleando láser. En gráfico se puede observar en primera instancia que por ambos métodos el valor de conductividad térmica aumenta al incrementar la concentración de grafito en HDPE. Sin embargo, se puede apreciar una ligera disminución en el valor de conductividad térmica para el sistema HDPE con un 7 % wt de grafito, valor obtenido por el método de difusividad térmica se atribuye a la dispersión y distribución de las partículas de grafito en la matriz de HDPE. Como se puede apreciar en las micrografías obtenidas por MOP y el análisis de contenido de partículas sin exfoliar para cada uno de estos sistemas una diferencia en el tamaño de partícula. Así mismo las

micrografías obtenidas por SEM para los sistemas obtenidos empleando el mezclador Brabender confirman que las partículas se encuentran distribuidas en la matriz de HDPE observándose además que las láminas que componen el grafito forman agregados de diferentes tamaños los cuales se encuentran separados unos de otros lo cual puede limitar el flujo de calor. El análisis de dispersión obtenido por MOP y SEM confirma que el valor de conductividad térmica mostrado en el gráfico de la Fig. 29, para los sistemas obtenidos está en función del estado de dispersión de las partículas de grafito en la matriz de HDPE. Para los sistemas obtenidos empleando un extrusor a escala, se esperaría una mejor dispersión y/o distribución de las partículas en la matriz polimérica, debido a que este equipo genera mayores esfuerzos de corte lo cual se esperaba que contribuyera con la exfoliación de las láminas de grafito, influyendo a su vez en un aumento en el valor de la conductividad térmica. Sin embargo, para estos sistemas el comportamiento de dispersión es mejor cuando se adiciona 5 % wt de grafito, mientras que a un 3 y 7 % wt de grafito en las micrografías pro MOP (Fig.28) se observan agregados laminares de diferentes tamaños. Este comportamiento indica que para que la transferencia de calor ocurre por el contacto entre las partículas conductoras y que la diferencia en el tamaño de partículas dispersas y/o distribuidas en la matriz de HDPE contribuye a que el flujo de calor no se disipe de tal manera que la trayectoria de los portadores de calor (fonones) en la estructura del grafeno está en función del estado de dispersión, distribución, exfoliación y tamaño de partícula que presentan en la matriz del polímero. Estas variaciones en los resultados de conductividad térmica dan la pauta para pensar que pudiera estar ocurriendo la reorganización de las partículas en la etapa final del procesamiento, es decir durante la etapa de enfriamiento, lo cual se expuso en el mecanismo propuesto en la Fig. 27.



**Fig 29.** Gráfico de los valores de la conductividad térmica sobre los sistemas HDPE con 3, 5 y 7 % wt de grafito, obtenidos por el Método de calorimetría diferencia de barrido en modo modulado (MDSC) y difusividad térmica usando láser (LFA 447).

Habiendo discutido los valores obtenidos de conductividad térmica y el efecto de la dispersión del grafito sobre la propiedad en estudio. Solo queda mencionar que las mediciones empleando el método de difusividad térmica usando un láser son más precisas, debido a que se minimizan los problemas durante la preparación de las muestras como son; burbujas en el interior de la muestra o porosidad en la superficie de la muestra, lo que impide que la medición del flujo de calor sea uniforme y constante. Además que la medición de conductividad térmica usando un láser, es mucho más rápida lo que permite que el flujo de calor suministrado a la muestra se realice en un menor tiempo, además de que solo requiere la preparación de una muestra en donde la geometría ayuda a reducir el porcentaje de error provocados por los problemas antes mencionados. Mientras que las mediciones empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido modo modulado (MDSC) requiere de mayor tiempo, puesto que se emplean dos muestras durante la medición esto trae como consecuencia una mayor variación en el valor de conductividad térmica obtenido, limitando la trasferencia de calor a través del plano en la estructura de grafito, comportamiento que también fue observado por K. Kalaitzidou y col<sup>80</sup>. En base al análisis de los valores obtenidos usando la técnica por MDSC muestra que la variación en el flujo de calor es menos constante con respecto al método de difusividad térmica usando un láser. Lo anterior se comprueba en los resultados presentados en la Tabla 13, concluyendo que el método de difusividad térmica usando un láser permite que un alto porcentaje de portadores de carga (fonones) a través de la

estructura del grafito generen una mejor transferencia de flujo de calor a través de la muestra cuando se aplica una mínima cantidad energía térmica. Sin embargo el estado de dispersión de las partículas en la matriz del polímero influye en los valores de conductividad térmica obtenidos para los diferentes compuestos.

**Tabla 13.** Resumen de los resultados obtenidos del análisis estadístico sobre diversas micrografías ópticas de los compuestos HDPE/Grafito usando concentraciones de 3, 5 y 7 % wt, además de los resultados de Conductividad Térmica.

Método de mezclado		Brabender Plasticorder	Micro Compounder		Conductividad Térmica (W/m·K)	
Sistema	Concentración (% wt)	Contenido de partículas mayores a 1 $\mu$ m ( $A_A$ %)				
		Dirección vertical	Dirección vertical	Dirección horizontal	MDSC	LFA 447
HDPE/Grafito	3	5.9	5.3	8.4	0.5	0.6
	5	17.9	21.2	19.8	0.6	0.65
	7	7.9	8.5	12.1	0.7	0.6

#### 7.3 Dispersión de Grafito y GNP en HDPE y su efecto en la Conductividad Térmica

De los resultados discutidos hasta el momento se obtuvo que el uso de un extrusor a mini escala genera mayores esfuerzos durante procesamiento de los compuestos, y que adicionando un contenido de 7 % wt en peso de grafito el valor de conductividad térmica se mejoró con respecto a la matriz polimérica; además de que el método de difusividad térmica usando un láser es el que registra menos variaciones de flujo de calor durante la medición.

La tendencia observada en el gráfico de la Fig. 29 indica que a una concentración de 7 % wt peso las partículas de grafito pueden separarse mediante efecto de deslizamiento provocados por la fricción durante el procesamiento. En base a los trabajos reportados un menor número de capas de grafeno puede mejorar aún más la propiedad de conductividad térmica en compuestos poliméricos y con ello disminuir la formación y cantidad de partículas sin exfoliar. En base a esto se obtuvieron compuestos HDPE usando concentraciones de 7 a 15 % wt de Nano placas de Grafeno (4 - 5 capas de grafeno), compuestos que fueron comparados con la adición de partículas de grafito, las condiciones de procesamiento para estos sistemas se presentan en la Tabla 14.

Sistema	Concentración	Condiciones de operación de acuerdo al método de procesamiento empleado		
	(% wt)	Micro compounder DSN Xplore <sup>®</sup> Netherland 15 cm <sup>3</sup> (Capacidad)		
HDPE/Grafito HDPE/GNP	7, 10, 12.5 y 15	185°C, 100 rpm, 10 min.		

**Tabla 14.** Condiciones de procesamiento empleadas en la obtención de compuestos HDPE/Grafito y HPE/GNP empleando un Mini extrusor cónico Xplore (configuración co-rotatorio).

El problema de introducir cargas conductoras como el grafeno o el apilamiento de capas en la formación de agregados (grafito) en los sistemas en estudio, radica en que no es posible hacer un cálculo matemático porque la dispersión de las cargas en la transferencia de calor no ocurre de manera lineal, sino que el flujo de calor especialmente en este tipo de estructuras ocurre en diferentes direcciones y se encuentra en función del tamaño y la orientación que adoptan las láminas del grafeno en el aglomerado. Considerando además que la conductividad térmica del medio (polímero) es mucho menor que la conductividad térmica del aglomerado.

Los gráficos de barras de las Fig. 30 y 31, representan la cantidad de partículas de Grafito y GNP en HDPE que se obtuvieron a partir de un análisis de imagen de las micrografías obtenidas para estos compuestos, mostrando el estado de la dispersión de partículas de Grafito y GNP en HDPE. En estos sistemas, se pude observar que el número y tamaño de aglomerados iniciales pueden minimizarse mediante la aplicación apropiada de esfuerzos durante la fusión de la mezcla<sup>156</sup>. Al comparar estos dos sistemas se puede demostrar que las condiciones de procesamiento modificaron las características de la red conductora al adicionar grafito y GNP en la matriz de HDPE, lo cual se observa en las micrografías presentadas en la Fig. 30 y 31 para cada uno de los sistemas HDPE/Grafito y HDPE/GNP, respectivamente. Sin embargo, realizar una caracterización de la formación y reorganización de las partículas durante el mezclado en fundido y la etapa de enfriamiento, para observar el estado de dispersión de las partículas y su efecto sobre la conductividad térmica resulta complicado.

Sin embargo, para confirmar que la conductividad térmica en compuestos poliméricos se mejora al adicionar GNP (4 a 5 capas de grafeno) con respecto al grafito. Primeramente se analizará el caso de adicionar grafito al HDPE, sistemas que se muestran en la Fig. 30. Para estos sistemas se tiene que la adición de grafito en concentraciones mayores al 7 %wt forman tamaños de partícula grandes, los cuales están compuestos por el apilamiento de láminas de grafeno. Estas agrupaciones laminares durante el procesamiento no se lograron dispersar, elucidando que el mecanismo de erosión predominó durante el procesamiento, mecanismo que se manifiesta por la separación de las primeras láminas que forman tales aglomerados ocurriendo posteriormente una reducción en tamaño de partícula. Esta reducción en tamaño de partículas se refleja en el contenido de partículas sin exfoliar, representado por el grafico de barras en la Fig. 30. El contenido de partículas sin exfoliar ( $A_A$ %) indica la presencia de aglomerados laminares formados por un proceso de mezclado inapropiado, atribuyéndose a un exceso de partículas presentes en la matriz del polímero. A partir de los sistemas discutidos en la Sección 7.2, se pudo observar a partir de las micrografías obtenidas para los compuestos HDPE/Grafito, que al adicionar una gran cantidad de partículas, resultando en un aumento en la propiedad de conductividad térmica en el compuesto al incrementar el contenido de partículas de grafito.

El gráfico de barras de la Fig. 30 para estos sistemas muestra que la tendencia en la cantidad de partículas sin exfoliar (A<sub>A</sub>%) es muy similar en todos los compuestos. Esto indica que la formación eficiente de caminos térmicamente conductores comienzan a formarse a altos contenidos de partícula, lo cual se debe a las conexiones entre las partículas aumentando la conductividad térmica del compuesto. Esto confirma que la energía de cohesión que mantiene unidas las láminas de grafeno se manifiestan por las fuerzas de van der Waals. Lo cual dificulta que las cadenas del polímero puedan infiltrarse entre las láminas que forman el grafito, como consecuencia la distancia entre las láminas que forman los aglomerados se reduce dificultando la intercalación de las cadenas del polímero durante el procesamiento. Aunado a esto, una gran cantidad de partículas de grafito provoca que las fuerzas hidrodinámicas se minimicen, por lo que la intensidad del flujo en la masa fundida tiende a incrementar la viscosidad del medio, esto confirma que las fuerzas de cohesión prevalecen durante el procesamiento de los compuestos, lo cual se ha confirmado con los compuestos discutidos en las secciones anteriores. La etapa de filtración de las cadenas en la etapa inicial del procesamiento es impedida por el flujo viscoso, limitando la dispersión de las partículas provocando que las láminas que forman el grafito se compacten aún más. Para estos sistemas se tiene que un mayor número de capas de grafeno requiere de mayor energía (fuerzas hidrodinámicas) para ser separadas,

de tal manera que solo las capas superficiales que se encuentran rodeadas por las cadenas del polímero podrán ser separadas en menor grado por el mecanismo de erosión. Como se mencionó anteriormente el grafito presenta la propiedad de un sólido lubricante, pero en los sistemas en los que se tiene una mayor cantidad de partícula conductora, la fricción que generan los esfuerzos de corte no es suficiente para lograr la delaminación, debido a que los enlaces covalentes a lo largo de la superficie del grafito son más fuertes, por lo que un mayor número de capas de grafeno requiere de mayor energía para que se lleve a cabo la exfoliación. Mientras que un menor número de capas facilita la separación y exfoliación como ocurrió en los sistemas HDPE/GNP mostrados en las micrografías de la Fig. 31; sistemas que serán analizados más adelante.

De acuerdo al mecanismo propuesto en la sección 7.2 y en la Fig. 27, las primeras láminas que forman los aglomerados son más fácil de separar por la transferencia de esfuerzos en la interfaz polímero-partícula ocasionando su distribución en la matriz del polímero. Este proceso se erosión se manifiesta hasta que la mayor parte de láminas que componen los aglomerados se distribuyan homogéneamente en la matriz polimérica. Una vez que los aglomerados en menor tamaño se encuentran distribuidos dentro de la matriz de polímero fundido, las cadenas de polímero tenderán a difundirse entre las láminas provocando su dispersión y exfoliación. Pero debido a que los sistemas HDPE/Grafito contienen una mayor cantidad de láminas apiladas, unidas por una mayor fuerza de cohesión entre ellas, el proceso de dispersión no se llevó a cabo lo cual se demuestra en la Fig. 30. En consecuencia las fuerzas aplicadas durante el mezclado solo condujeron a una distribución homogénea de aglomerados de gran tamaño, en donde la conductividad térmica ocurre por el contacto entre las partículas conductoras.





**Fig. 30.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE/Grafito (usando un extrusor cónico a escala Xplore a 185 °C, 100 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3 a 15 % wt de grafito). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

Lo más importante en un compuesto térmicamente conductor es lograr una buena dispersión de la fase conductora. Por lo que la conductividad térmica depende de manera crítica sobre el contenido de carga. Se ha analizado hasta el momento el comportamiento del grafito cuando es adicionado a la matriz de polímero, concluyendo hasta este punto que se requiere de una previa dispersión para posteriormente emplear contenidos bajos de carga, pero lo suficiente para que la distancia entre las partículas permita transmitir el flujo de calor a través de un pasaje conductor en la matriz del polímero usando grafito

como carga conductora. Además de que el número de láminas de grafeno dificulta la dispersión afectando notablemente la propiedad de conductividad térmica.

En base a estas observaciones se analizara el efecto que tiene el adicionar nanoplacas de grafeno (GNP, 4 – 5 capas de grafeno) en la matriz de HDPE sobre la conductividad térmica del compuesto. Observando a partir de las imágenes obtenidas por MOP en la Fig. 31, un cambio significativo con respecto a los sistemas en los que se adiciono grafito (ver Fig. 30) en los cuales solo se logró una distribución de las partículas.

Para los sistemas HDPE/GNP se puede observar en la Fig. 31, una dispersión uniforme y más homogénea de GNP en la matriz de polímero en todos los sistemas. El gráfico de barras indica que el contenido de partículas sin exfoliar es similar en ambas direcciones en las que se realizó el análisis ara el compuesto HDPE/GNP con 10 y 12.5 % wt, mientras que con un 7 y 15 % wt de GNP el contenido de láminas sin exfoliar es diferente en ambas direcciones en donde se realizó el análisis. Esto indica que al incrementar el contenido de partículas con un menor número de capas de grafeno (GNP-4 a 5 capas de grafeno), se requiere de una menor energía para lograr su exfoliación. Como resultado se tiene una combinación de aglomerados fraccionados de diferentes tamaños prevaleciendo los de menor tamaño. A pesar de que se tiene un menor número de láminas (GNP) la presencia de aglomerados se manifiesta por la alta concentración de partículas presentes en la matriz del polímero, esta fina dispersión y distribución de GNP se puede observar en las micrografías de la Fig. 31. A partir de las imágenes obtenidas, podemos decir que las GNP son capaces de construir una conexión entre sí aumentando la conductividad térmica del compuesto, comportamiento que se refleja el valor de conductividad térmica el cual se muestra en el gráfico de la Fig. 32 para cada uno de estos sistemas. Esto permite que el flujo de calor se transmita por la cercanía entre los grupos de aglomerados formando una trayectoria conductora a través de la matriz lo que permite aumentar la conductividad térmica en estos sistemas.

Por otra parte, al aumentar el contenido de GNP en un 15 % wt permite que el número de caminos conductores se forme a lo largo de la matriz del polímero, aumentando la conductividad térmica. Lo cual supone que el adicionar contenidos superiores al 15 % wt de GNP, se llega a un punto en el cual la propiedad de conductividad térmica será menos sensible a posibles cambios con respecto al contenido de partícula conductora. Mientras que el adicionar contenidos por debajo de 7 % wt de GNP, se tendría una mejor

distribución, dispersión y exfoliación de las partículas pudiendo llegar a observar cambios favorables en la conductividad térmica del compuesto.

El aplicar un mayor esfuerzo de corte sobre un menor número de láminas de grafeno se generó una mejor dispersión, distribución y exfoliación de las partículas, contribuyendo con un aumento en la conductividad térmica. Esto sugiere entonces, que el uso de un extrusor a escala contribuye con la dispersión de GNP en la matriz de HDPE. Sin embargo, la fuerza aplicada por la configuración empleada puede mejorar aún más el estado de la dispersión de las partículas en la masa fundida si se adiciona menor contenido de GNP. El estado de dispersión obtenido en los sistemas HDPE/GNP se mejoró con respecto a los sistemas HDPE/grafito, siendo similar al observado por Sumi. Kim y col.<sup>83</sup>, quienes a diferencia de las condiciones empleadas en el presente estudio, mencionan que el uso de una configuración de tornillos contra-rotatorios mejora aún más la fricción entre el polímero y las partículas contribuyendo con una mejor dispersión en la masa fundida. En los sistemas mostrados en la Fig. 30, se confirma que al incrementar el contenido de GNP la conductividad térmica se mejora por las múltiples vías conductoras que se forman por el contacto entre las partículas de GNP en materiales compuestos.





**Fig. 31.** Micrografías ópticas de los compuestos HDPE/GNP (usando un extrusor cónico a escala Xplore a 185 °C, 100 rpm, 15 min, adicionando contenido de 3 a 15 % wt de GNP). El grafico indica la relación de área de partículas mayores a 1  $\mu$ m (A<sub>A</sub> %) presentes en el compuesto. El análisis se realizó sobre los cortes elaborados en dos direcciones (dirección vertical y horizontal) para los compuestos mostrados en las micrografías.

Para confirmar la distribución, dispersión y exfoliación de GNP en la matriz de HDPE obtuvieron imágenes por microscopía óptica de barrido (SEM). En la Fig. 32, se muestra una fase continua de HDPE en la cual se encuentras dispersas las GNP, observándose también la presencia de algunas partículas sin exfoliar que forman agregados de mayor tamaño. Al comparar las imágenes obtenidas por MOP a diferentes concentraciones de GNP (7, 10, 12.5 y 15 % wt) y observando el estado de distribución del sistema HDPE con 7 % wt de GNP. Se pude decir que la acumulación de las partículas de GNP ocurre debido una mayor cantidad o concentración en la matriz de HDPE. Se puede apreciar que los aglomerados grandes muestran una estructura similar a láminas. A partir de estas imágenes se pudo demostrar que se tienen diferentes tamaños de las partículas sin exfoliar, la falta de percolación se refleja en un mayor espaciamiento entre las partículas en la matriz, lo que conduce a que el material compuesto sea frágil generándose fracturas durante el corte, debido a la insuficiente adherencia interfacial entre la partícula y el polímero. Así mismo en la Fig. 32b, se sugiere una relación entre el mecanismo propuesto que describe los efectos de dispersión (Fig. 27) sobre la conductividad térmica de las partículas en la matriz de polímero en los compuestos discutidos en este proyecto. La posible orientación que pudieran adoptar las GNP en la matriz de HDPE es un factor clave en la variación de la conductividad térmica de los compuestos. Como resultado de esto, se tiene una conductividad térmica anisotrópica en donde la trayectoria de los fonones para transmitir el flujo de calor será diferente en dirección vertical y transversal en las GNP, lo cual se atribuye a la posible disposición espacial que adoptan las partículas en el compuesto final.



**Fig 32.** Micrografías por SEM de compuestos HDPE/GNP; a) distribución de las partículas de GNP en HDPE (7 % wt de GNP), b) modelo propuesto que indica las posibles orientaciones y formación de un camino conductor de GNP en HDPE.

El comportamiento en los valores de conductividad térmica obtenidos para los sistemas HDPS/GNP vs HDPE/Grafito se representan en el gráfico de la Fig 33. El gráfico muestra que a partir del análisis de la dispersión por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, la conductividad térmica en los compuestos aumenta al incrementar el contenido de GNP.

A partir de estos resultados se pude decir, que el tener presentes una menor cantidad de láminas de grafeno (GNP) implica que la conductividad térmica se mejoró, el estado de la dispersión de las partículas en la matriz se mejoró manifestándose en una fina dispersión de estas, lo cual se representa por una mayor cantidad de puntos negros en las micrografías obtenidas para los sistemas HDPE/GNP. Sin embargo una ligera disminución en el valor de conductividad se observó a un 12.5 % wt de partículas, obteniendo el mismo valor de conductividad térmica adicionando grafito y GNP. La similitud en el valor de conductividad térmica se atribuye a la posible reorganización de las partículas en la matriz del polímero en la etapa final del procesamiento, como se explicó en las secciones anteriores, comportamiento que no fue analizado en este proyecto de investigación. Concluyendo que la variación en los valores de conductividad térmica obtenidos en los sistemas discutidos es afectada por la anisotropía, morfología, dimensión y orientación que las partículas adoptan durante el procesamiento de los compuestos.

A. P. Wemhoff y col.<sup>168</sup>, estudiaron la influencia tanto de la aglomeración y formación de redes de percolación lineal utilizando la teoría del medio continuo y de percolación en materiales de interfaz térmica, indicando que la resistencia térmica entre las partículas y la matriz de polímero, así como los efectos de aglomeración de las partículas provocan una disminución en la conductividad térmica. Se ha reportado que las propiedades de transporte y la anisotropía del grafeno son factores cruciales debido a que las GNP se pueden llegar a alinear o reorganizar durante la formación del compuesto en estado fundido permitiendo que la conductividad térmica aumente a través del plano en la lámina de grafeno alcanzando conductividades de 5 a 10 W/m·K con 10 % wt de GNP<sup>179</sup>. X. Jiang y col.<sup>84</sup>, encontraron que el tamaño y la relación aspecto de GNP en HDPE influyen en las propiedades mecánicas y de conductividad térmica y eléctrica, observando que tamaños pequeños de GNP aumentan las propiedades mecánicas del compuesto mientras que una relación aspecto grande mejora las propiedades de conductividad térmica. Sin embargo, una combinación de GNP con negro de humo en proporciones de 40:20 y 10:30 % wt (HDPE/GNP/CB) mejora la conductividad térmica y eléctrica a través del plano en la estructura de GNP, obteniendo valores de 11.3 W/m·K y 132 S/cm respectivamente.

Los estudios presentados con respecto a los resultados reportados en el presente proyecto, indican que el valor más alto de conductividad térmica obtenido fue de, 0.9 W/m·K adicionando 15% wt de GNP. Sugiriendo que la propiedad de conductividad térmica en el compuesto se puede mejorar reduciendo la contenido de GNP por debajo del 7 % wt de partícula, lo que conduce a introducir parámetros que sugieran las condiciones en que la dispersión de GNP pueda beneficiar la propiedad de conductividad térmica en desarrollo de compuestos.



**Fig 33.** Gráfico del comportamiento de la conductividad térmica de los compuestos HDPE con contenidos de partícula de 7 a 15 % wt en peso de Grafito y Nano placas de grafito, empleando un extrusor a escala (co-rotatorio) a 100rpm, 185°C por 10 min.

#### • Efecto de la cristalinidad sobre la conductividad térmica

En el arte previo se mencionó que la propiedad de conductividad térmica engloba básicamente tres conceptos; *i*) la dependencia en la temperatura, *ii*) dependencia en la cristalinidad y *iii*) dependencia en el efecto de la orientación de la carga conductora. Lo anterior provoca cambios en polímeros en fundido afectando los procesos de cristalización y su efecto sobre la propiedad de conductividad térmica durante el procesamiento del compuesto. Dentro de los reportes encontrados relacionados con la conductividad térmica de polímeros, la anisotropía y el efecto de la temperatura en polímeros semi cristalinos, C. L. Choy.<sup>9</sup>, reporta que la anisotropía depende del grado de cristalinidad en polímeros semicristalinos ya que al incrementar la temperatura las moléculas tienden a orientarse en mayor proporción en la parte cristalina que en la parte la amorfa. Menciona que la conductividad térmica en polímeros semicristalinos ya fue en polímeros semicristalinos la conductividad térmica de la conductividad térmica en polímeros amorfos ocurre a temperaturas bajas, entre 0.5 a 60 K siendo proporcional al calor especifico, es decir depende de la masa. En sus resultados demostró que en polímeros semicristalinos la conductividad térmica muestra una fuerte dependencia con la cristalinidad y la temperatura a valores bajos cercanos a 10K.

De tal manera, que en los sistemas en estudio tanto el efecto térmico durante el procesamiento como la anisotropía de las partículas ayudarán a entender si existe una relación entre dos factores; i) la conductividad térmica intrínseca en regiones cristalinas

y *ii*) la reducción de la conductividad térmica debido al mecanismo de transporte térmico por medio de la dispersión de fonones que se presenta a temperaturas bajas en la parte amorfa.

Otro factor que considera C. L. Choy<sup>9</sup> en su estudio es la orientación de las cadenas poliméricas las cuales presentan una gran anisotropía específicamente en polímeros semicristalinos, donde a bajas temperaturas aproximadamente 10K indica que se produce una especie de competencia entre la parte cristalina y la parte amorfa por lo que al incrementar la temperatura las cadenas tienden a orientarse en mayor proporción en la fase cristalina que en la fase amorfa. Junchun. Y. y col.<sup>29</sup>, realizaron cálculos de la conductividad térmica sobre diferentes polietilenos (LDPE, HDPE y UWHDPE), sometiéndolos a un tratamiento a alta presión y temperatura. Observando que los PE como HDPE y UWHDPE presenta mayor grado de cristalinidad, y que la conductividad térmica se mejora en las muestras sometidas a un tratamiento de presión y temperatura, al medir la resistencia térmica observaron que la disminución en la conductividad térmica se debe a un aumento en la dispersión de fonones debido al desorden estructural. Por lo que los PE con mayor grado cristalino y un aumento en el espesor lamelar contribuyen con una mejora significativa en la conductividad térmica.

Estudios sobre la interacción entre polímeros semi cristalinos y cargas con geometría laminar induce el crecimiento de esferulitas sobre la superficie de la partícula, donde la partícula actúa como agente nucleante modificando las propiedades del compuesto<sup>25</sup>. En los sistemas presentados no se realizó algún análisis sobre este comportamiento, sin embargo se realizaron cálculos de grado de cristalinidad (% X) sobre algunos de los compuestos anteriormente presentados, para observar si se presentó algún cambio que pudiera llegar afectar la propiedad de conductividad térmica. K.Kalaitziduo y col.<sup>98</sup>, estudiaron el efecto nucleante de GNP sobre la conductividad eléctrica en un polímero semi cristalino encontrando que una mayor cantidad de cristales pequeños de polímero impiden la formación de un camino conductor disminuyendo la conductividad del compuesto. Estudios relacionados con la propiedad de conductividad y el procesamiento de polímeros en estado fundido se basan en que la formación de una red conductora en la matriz de polímero, varía por la movilidad de las cadenas del polímero alrededor de las partículas<sup>180,181</sup>. K. Okada y col.<sup>182</sup>, realizaron estudios de nucleación sobre el polietileno es estado fundido, durante el análisis fundieron el PE a 160°C por 5 min considerando 139.5°C la temperatura a la que funde el PE, observando que el proceso de nucleación y crecimiento de cristales en el PE ocurre por periodos de tiempo, esta observación la atribuyeron a que una pequeña parte de los núcleos a escala nano métrica se encuentran presentes aun y cuando se completa el crecimiento del cristal a nivel macroscópico, los autores mencionan el mecanismo de una nucleación homogénea en donde la presencia de un agente nucleante presente en la matriz del polímero promueve la nucleación heterogénea.

En los sistemas en estudio se empleó un polímero semicristalino como el HDPE, cuya estructura se caracteriza por presentar lamelas cristalinas embebidas en una parte amorfa. Partiendo de esta primicia y de los resultados previamente analizados se sugiere entonces que el aumento en la conductividad térmica será el reflejo de un valor medio de conductividad térmica en las regiones cristalinas en donde la transferencia de energía se presenta en menor proporción que en la parte amorfa, razón por la cual se considera un material aislante lo cual limita aún más el aumento de la conductividad en los compuestos obtenidos.

Puesto que el grafito se considera un sólido cristalino, la conductividad térmica que presenta este material es mucho más grande debido a que el transporte de energía se inicia por vibraciones periódicas a lo largo de su estructura al incrementar la temperatura, donde las vibraciones en dirección transversal se incrementan a baja temperatura, minimizándose las vibraciones en dirección longitudinal.

Esperando que lo anterior ayude a entender si existe relación entre la cristalinidad del compuesto con la propiedad de conductividad térmica. El gráfico presentado en la Fig. 34, muestra el grado de cristalinidad (% X) con respecto a los valores de conductividad térmica para algunos de los compuestos analizados en las secciones anteriores.

Observando que no existen cambios entre los valores de conductividad térmica y cristalinidad obtenidos. Los resultados obtenidos en el análisis de dispersión y distribución para los sistemas presentados explican hasta cierto punto el por qué el grafito no forma una trayectoria conductora continua, lo que se atribuye a la cantidad y concentración de aglomerados presentes en la matriz de HDPE. Por otro lado, se supone que la disminución en la conductividad térmica se atribuye a que un grupo de fonones reducen su velocidad debido a la fuerte dispersión de energía entre fonones posiblemente debido a la cantidad y tamaño de cristales de HDPE que crecen durante la etapa final del procesamiento de los compuestos, atribuyéndose también a la reorganización de las

cadenas de polímero durante la etapa de enfriamiento o etapa de fundido en reposo. Este comportamiento en la conductividad térmica es muy similar al obtenido por Junchun Yu. Y col.<sup>29</sup>, quienes reportan un valor de conductividad térmica para el HDPE con y sin tratamiento bajo alta temperatura y presión de 0.31 a 0.35 W/m·K respectivamente. En tanto los resultados obtenidos para los sistemas presentados el valor inicial de conductividad térmica para el HDPE fue de 0.36 W/m·K, llegando a incrementar el valor de conductividad térmica en el compuesto al adicionar grafito tratado con ultrasonido entre 0.56 y 0.61W/m·K. Esto indica que el tipo de mezclado y el contenido de grafito influye en la dispersión y por consiguiente en la conductividad térmica mejorando la conductividad térmica hasta 0.75 w/m·K. Mientras que un menor número de láminas de grafito (GNP) ayuda a mejorar la conductividad térmica alcanzado un valor de 0.9 W/m·K.

Los resultados del grado de cristalinidad (Fig. 34) que presentan los compuestos nos hacen suponer que las cadenas de polímero cuando cristalizan aíslan las partículas disminuyendo los puntos de contacto entre GNP. Por lo tanto, la formación de la red conductora en la matriz de polímero es influenciada por las interacciones entre la matriz y la carga. En los análisis de dispersión se demostró que los sistemas HDPE con una distribución no homogénea de grafito y/o GNP presentaron regiones que tienen mayor concentración de partículas, en donde las distancias son más pequeñas entre los aglomerados aumentando la conductividad térmica del compuesto. En esos casos se supone entonces que el crecimiento de los cristales de HDPE que crecen alrededor y sobre la superficie de los aglomerados podría verse influenciado principalmente por el contenido de partícula particularmente en la etapa final del procesamiento y durante la etapa de enfriamiento del compuesto.

En general para los sistemas presentados en la Fig. 34, el grado de cristalinidad que presentaron los compuestos no tiene ningún efecto sobre la conductividad térmica de los mismos. Sugiriendo entonces que; en el interior del mezclador en la etapa final del procesamiento cuando el compuesto aún se encuentra en estado fundido, el proceso de enfriamiento por lo general ocurre del exterior al interior; basándonos en esta suposición entonces, la posición y orientación que adopta la carga conductora podría llegar a inmovilizarse dentro de la masa fundida pero al mismo tiempo las cadenas del polímero se estarían reorganizando formando cristales, de tal manera que el tamaño de los cristalitos sería afectado por el contenido de partículas presentes considerando además

que la parte amorfa restringe en cierto grado la movilidad de las partículas. Por lo que la conductividad térmica podría ser diferente una vez que se vuelve a alcanzar la temperatura vítrea del polímero durante el enfriamiento, momento en el cual la estructura del HDPE recristaliza adoptando un arreglo en su fase cristalina y amorfa siendo esta diferente a la estructura de inicio, mientras que la carga conductora adoptaría también una disposición y arreglo espacial diferente al que pudiera presentar al inicio y durante el proceso de mezclado.

Los valores de conductividad térmica y cristalización con respecto al contenido de partícula se presentan en el gráfico de la Fig. 34. En el gráfico se puede observar en la parte superior los valores de cristalinidad obtenidos para algunos de los sistemas en estudio, en el mismo gráfico pero en la parte inferior se presentan los valores de conductividad térmica para los mismos sistemas en estudio. A partir de los valores obtenidos se tiene que el mayor valor de cristalinidad (% X=82) se obtuvo para el sistema HDPE con un 7 % wt de GNP sistema que se obtuvo empleando un extrusor a escala Xplore el cual generó mayores esfuerzos de corte. Mientras que en los sistemas en los cuales se adiciono un 3% wt de grafito tratado con ultrasonido el valor de cristalinidad obtenido fue muy similar aproximadamente %X=80 y %X=80 (sistemas HDPE/grafito US 100-30-8 y US 100-60-4, respectivamente) usando el mismo método de mezclado. En el mismo grafico se puede observar que para los sistemas HDPE/grafito y HDPE/GNP con un contenido de partícula de 7 y 15 % wt el valor de cristalinidad no presento cambios significativos. Concluyendo que la adición de grafito en un material semicristalino como el HDPE no afecto el proceso de cristalización del polímero. Sin embargo, no se descarta que la presencia de grafito en la matriz de HDPE pudiera influir en el proceso de cristalización del compuesto. De tal manera que el grado de cristalización puede afectar la propiedad de conductividad térmica en los compuestos en donde un mayor contenido de carga podría aumentar el número de cristales de PE, especulando que el proceso de crecimiento cristalino depende de la anisotropía y la disposición espacial que adoptan las láminas de grafito en la matriz de HDPE. A partir de esta suposición y los valores de conductividad térmica que se presentan en el gráfico de la Fig. 34, se podría decir que la transición de un material aislante hacia un material conductor está relacionado principalmente con la formación de la trayectoria conductora en la etapa final de procesamiento, es decir durante el enfriamiento del compuesto. Comportamientos similares a los obtenidos en este estudio han sido reportados por P. Pötschke y col.<sup>183</sup>,

para polímeros semicristalinos como PP y polímeros amorfos como PC adicionando 1 y 2 % wt de MWCNT respectivamente.

Estos resultados obtenidos soportan la hipótesis de que los mecanismo de transferencia de esfuerzo y transporte de flujo de calor a través de la red que se forma entre polímeropartículas conductoras son diferentes para sistema obteniendo variaciones en el valor de conductividad térmica. Considerando que la propiedad de conductividad térmica se relaciona con las zonas de contacto entre las partículas de grafito y/o GNP y el contacto entre las partículas y el polímero, se tiene que la conductividad térmica parece estar fuertemente influenciada por la anisotropía de la partícula conductora, además de que el número de láminas de grafito limita el proceso de intercalación de las cadenas de polímero para mejorar la exfoliación de las partículas. Estos resultados demuestran que un análisis de cristalización en estado fundido ayudaría a entender el comportamiento de la dispersión de grafito y/o GNP en el polietileno, y con ello complementar el análisis de la conductividad térmica en compuestos obtenidos en estado fundido.



**Fig 34.** Gráfico que representa los valores de la Conductividad térmica en función de la cristalinidad en compuestos HDPE/Grafito y HDPE/GNP.

#### CONCLUSIONES 8

- La conductividad térmica de los materiales compuestos de polímeros está en función de la conductividad térmica de matriz polimérica y de las partículas. El contenido, tamaño y forma de la partícula tienen una fuerte influencia en la conductividad térmica de materiales compuestos poliméricos.
- La conductividad térmica de los polímeros es especialmente importante a bajos contenidos de partícula (3% wt de grafito pretratado con ultrasonido), donde la matriz de polímero actúa como barrera térmica limitando la velocidad y trayectoria de los fonones para transmitir el flujo de calor a través de los pasajes térmicos en la matriz polimérica.
- El orden en la estructura del polímero (fase cristalina y amorfa) y la posible orientación ya sea de las cadenas poliméricas o de las partículas es un punto clave para lograr una mayor conductividad térmica en la formación de un camino conductor a través de la matriz del polímero.
- Una alta conductividad térmica sólo puede lograrse al adicionar altos contenidos de partícula (15 %wt de Grafito y GNP), logrando así el contacto entre partículas formando una vía de conducción térmica. El tamaño de la partícula, menor a 362 nm en el caso de grafito y 4-5 láminas de grafeno en el caso de GNP también es importante para mejorar la conductividad térmica de los materiales compuestos.
- Materiales compuestos con altos contenidos de partícula presentan una menor interfase entre partícula-polímero, como resultado se tiene una baja resistencia interfacial térmica, y por lo tanto mayor conductividad térmica
- Una combinación en el tamaño partícula entre 200 y 536 nm con espesores de 8nm, ocasiona que la propiedad de conductividad térmica cambie en función del estado de dispersión; teniendo una diferencia en los puntos de contacto entre las partículas y el polímero, como resultado se tiene una variación en la conductividad térmica en el compuesto.

• El estado de dispersión de Grafito y GNP es también expresado contenido de partículas sin exfoliar (A<sub>A</sub>%), expresando que un valor alto de A<sub>A</sub> % sobre la dirección en la que se realizó el análisis indica la presencia de aglomerados con diferentes tamaños, donde la distancia y el contacto entre las partículas y el polímero influyeron en el valor de la conductividad térmica en los compuestos.

### TRABAJO A FUTURO 9

Como se discutió en el estudio previamente presentado, la estructura ordenada de los polímeros puede promover el movimiento de fonones, y por lo tanto puede dar lugar a la obtención de compuestos con mayor conductividad térmica. La adición de partículas conductoras como el grafito ayuda a incrementar la conductividad térmica del compuesto. Sin embargo, un menor número de capas de grafito (4-5 capas de grafeno-GNP) puede mejorar la dispersión de estas en la matriz polimérica y minimizar los problemas de aglomeración de las partículas en la matriz polimérica.

La falta de compatibilidad entre el polietileno y el grafito representan una limitante en mejorar la conductividad térmica del compuesto. Lo anterior se puede realizar mediante la adición de un compatibilizante, que incremente la interacción entre el polietileno y los grupos del óxido de grafito o nanoplacas de grafeno (GNP). Entre los agentes de compatibilización de polietileno se pretende utilizar anhídrido maléico, ya que este puede reaccionar con grupos hidroxilo terminales o con el nitrógeno de amidas formando enlaces covalentes. De tal manera que el anhídrido maléico se injerta en el polietileno, el anhídrido maléico puede reaccionar con los grupos hidroxilo del grafeno. Por otro lado si se tiene un monómero bifuncional con grupos amina como el 4-aminofenil-4'-aminobenzoato, el anhídrido maléico podrá reaccionar con el nitrógeno de la amina. Esta propuesta podría ayudar a formar una red estable que favorezca el flujo de calor y con ello aumentar la conductividad térmica.

Otra opción es utilizar plasma como medio de reacción en donde un monómero de etileno polimeriza que por medio de una descarga eléctrica y se deposita sobre las partículas del grafito previamente exfoliado por ultrasonido y así permitir una mayor interacción del recubrimiento de etileno con el polímero base.

## AGRADECIMIENTOS 10

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los recursos económicos otorgados a través del proyecto CB-80159 para la realización del presente proyecto.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades así como el soporte técnico que brindo al presente trabajo de Tesis.

Al **Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández** director de CIQA, por las facilidades que brindó en la Institución en el desarrollo de este proyecto.

A mis asesores, **Dr. Francisco Ramos de Valle** y al **Dr. Saúl Sanchez Valdez** por el tiempo, apoyo y sobre todo por la confianza depositada en mí y por haberme dado la oportunidad de participar en su equipo de trabajo y formar parte de este proyecto. Gracias por sus valiosas observaciones, comentarios, consejos que fueron de gran valor para mi crecimiento personal y profesional a lo largo de este tiempo para la culminación de este proyecto de investigación.

A mis sinodales **Dr. Carlos Alberto Ávila Orta, Dr. Florentino Soriano Corral** y **Dr. Roberto Benavides Cantú** quienes con sus comentarios y observaciones oportunas además del tiempo empleado en la revisión del documento ayudaron a enriquecer el trabajo de investigación.

A Q.F.B Bertha Puente Urbina, I.Q. Jesús Alfonso Mercado Silva, T.L.Q. Marcelina Sanchez Adame, L.C.Q. Jesús Alejandro Espinosa Muñoz por su colaboración en la parte de síntesis y caracterización en el trabajo de investigación.

A los **Dr. Petra Pötschke, Dr. Jürgen Pionteck y Dr. Beate Krause** por su apoyo para realizar durante la estancia realizada en **Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V Alemania**, como parte de un trabajo en conjunto con **CIQA** en el trabajo de investigación.

Al **Laboratorio Nacional de Grafeno** por la confianza deposita para realizar una parte de experimental y de caracterización en el presente trabajo de investigación.

Al personal de Biblioteca Lic. Juan Uriel Peña Castillo, Quím. José Luis de la Peña Solís por su apoyo en la búsqueda de artículos y

A los **Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez, Ing. Rodrigo Cedillo García, Tec. Fabián Chávez Espinoza,** por su apoyo y facilidad para el uso y elaboración de muestras en las prensas, **Ing. Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez** por su tiempo, paciencia y disponibilidad para realizar la parte del trabajo de investigación en el extrusor (Planta Piloto I). A todos mis compañeros del grupo de trabajo, así como a todos los integrantes del Departamento Proceso de Transformación (Planta Piloto I) y de Materiales Avanzados. Al personal del edifico central (edificio G) del CIQA en especial a Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza, I.C.Q. Myriam Estrada Lozano, por el soporte técnico en las mediciones de microscopía electrónica de barrido, a M.C. Silvia Torres Rincón por su apoyo en la determinación de espectros FTIR, a Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en los análisis de TGA y DMA y a M.C. Blanca Margarita Huerta Martínez por su apoyo en las mediciones de difracción de rayos X, Lic. Josefina Zamora Rodríguez por su apoyo en las mediciones de microscopía óptica.


## Anexo I. Consideraciones Experimentales en la Medición de Conductividad Térmica

Existen varios métodos y pruebas experimentales para determinar las propiedades térmicas de los materiales en general, y particularmente en los polímeros se mide la conductividad y difusividad térmica. Sin embargo, existen ventajas y desventajas durante la medición, por lo que solo se mencionaran a manera general algunos puntos relevantes a considerar durante la medición de conductividad térmica.

## Consideraciones Experimentales:

Se mencionó que los métodos para medir y calcular la conductividad térmica se basan en la Ley de Fourier, la siguiente ecuación se deriva de esta ley y de acuerdo a la norma ASTM E 1952-06 la siguiente ecuación se emplea para el calcular la conductividad térmica de acuerdo a los métodos previamente mencionados.

$$k = \frac{Q}{A} \frac{(x_2 - x_1)}{(T_2 - T_1)}$$
 Ec 11.

Donde; Q es la energía (W) que absorbe la muestra a través de una sección A ( $m^2$ ),  $T_2$  y  $T_1$  se refieren al gradiente de temperaturas en los puntos  $X_2$  y  $X_1$  respectivamente. A partir de la Ec 11 se mide el flujo de calor unidireccional, es decir en dirección X. Esta descripción se considera con fines prácticos para entender cómo se realiza la medición de conducción térmica, sin embargo, el fundamento también es aplicable en muestras en las cuales el flujo de calor es radial (ejemplo: muestras preparadas con geometría cilíndrica, ver Fig.16). De tal manera que se debe considerar;

- Que el calor (Q) suministrado por el equipo es constante donde las pérdidas de calor son despreciables y la medida de (Q) representa el gradiente de temperatura a lo largo de la muestra durante la medición.
- El área de sección transversal (A) es función de la cantidad de energía o calor (Q) que se registra durante la medición.
- 3. La temperatura  $T_2$  y  $T_1$  en los puntos  $X_2$  y  $X_1$  son conocidos, donde la diferencia  $(X_2 X_1)$  se refiere al espesor de la muestra. Registrando durante la medición el gradiente de temperatura ( $\Delta$ T) el cual se espera sea constante a lo largo de sección

transversal (*A*) de la muestra. Sin embargo, existe una resistencia térmica de contacto significativa, lo que resulta de un porcentaje de error experimental durante la medición (lo cual se atribuye a la diferencia en las dimensiones de la muestras o generación de burbujas durante su preparación y/o a las pocas interacciones entre partícula-polímero) reflejándose en un discrepancia en los valores de conductividad térmica obtenidos.

- 4. Durante la medición se considera que la transferencia de calor se realiza en un régimen de estado estacionario, es decir, durante el análisis se mide la cantidad de calor absorbido y disipado por la muestra a una cierta temperatura, en un periodo de tiempo establecido lo cual permite que la temperatura sea uniforme en toda la muestra. Lo anterior se establece dependiendo del método empleado.
- 5. Se puede decir que, la consideración del flujo de calor unidireccional ocurre a través de la sección transversal de la muestra. Desafortunadamente, factores como burbujas en el interior de la muestra o porosidad en la superficie de la muestra impiden que la medición del flujo de calor sea uniforme y constante. Siendo estos factores parte del error experimental durante el análisis.

Solo para tener una idea de la diferencia en los valores de conductividad térmica entre materiales que presentan estructura cristalina y amorfa con respecto al grafito en la Fig. 35, se muestran algunos valores de estos materiales, donde los valores de conductividad térmica experimental se registran entre 1 a 1000 K (-272-727°C). A bajas temperaturas, la conductividad térmica es del orden de 10 000 W/m·K en algunos metales (Sn, Cu y Ag) y dieléctricos (Alúmina). A temperatura ambiente, los valores para sólidos más densos se encuentra en el rango de  $\approx 1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  (para materiales amorfos) a 2300 W/m·K (para materiales cristalinos como el diamante). Este rango de valores es mucho menor que los obtenidos para conductividad eléctrica. Tomando en cuenta que la anisotropía térmica es aproximadamente menor en 2 órdenes de magnitud con respecto a la anisotropía eléctrica, esta diferencia no es mucha si se considera que los valores de conductividades eléctricas abarcan una gama de 30 órdenes de magnitud (Cu=6 x 105 S/m y Teflón=10-26 S/m). Mientras que la diferencia es solo de 5 órdenes de magnitud entre los mejores conductores térmicos como el grafito= 2000 W/m·K y el Cu=400 W/m·K o aislante como el Teflón= 0.25 W/m·K. Esta diferencia en valores nos da una idea de que no es tan fácil llegar a obtener valores tan altos como los de grafito, más aún cuando se pretende incorporar Grafito y/o GNP en una matriz de polímero.



**Fig 35** Valores experimentales de conductividad térmica de materiales critalinos y amorfos. Los materiales presentan valores dentro del dominio espectral de transporte térmico de electrones y fonones en cada una de las estructuras de los materiales <sup>184</sup>.

Por lo que para obtener un valor más preciso se recomienda realizar varias mediciones para disminuir errores experimentales relacionados con el flujo de calor unidireccional y el gradiente de temperatura constante.

En base a esto la geometría de la muestra determinará el flujo de calor, de tal manera que para la medición de los compuestos obtenidos se emplearán dos geometrías mediante las cuales la dirección en la cual se medirá el flujo de calor será en dirección axial y radial como se muestra en la Fig. 36<sup>1,125,129</sup>.



**Fig 36** Esquema que representa la geometría de muestras para medir el flujo de calor unidireccional y determinar el valor de la conductividad térmica; a) Flujo de calor en dirección axial, b) Flujo de calor en dirección radial.

Experimentalmente este tipo de geometrías se usan en la medición de conductividad térmica en polímeros. Debido a que la conductividad térmica en los polímeros es baja, por lo general en la muestra con geometría de disco las pérdidas de calor en dirección perpendicular al plano (Fig 36-a) serán mínimas y la caída de temperatura no será significativa. Por lo tanto el uso de una geometría en forma de cilindro (Fig 36-b), las pérdidas de calor laterales son de interés lo que permite medir el flujo de calor en dirección radial, siendo esta geometría menos empleada en algunos métodos de medición. En base a estas consideraciones, es cierto que un espesor más pequeño (Fig 36-a) es preferible para determinar un gradiente de temperatura constante. Sin embargo, el uso de una muestra con mayor longitud radial (Fig 36-b) implica tener una mayor pérdida de calor (resistencia térmica de contacto), donde el descenso de temperatura medido a través de la muestra se compensará debido a que se consideran factores como imperfecciones en la superficie o espacios de aire en el interior de la muestra lo que puede provocar una caída o variaciones en la medición del flujo de calor para mantener un gradiente de temperatura constante. En consecuencia, el valor de conductividad térmica medido en muestras con geometría cilíndrica (Fig 36-b) presentará una caída de temperatura mayor reflejándose en un valor de conductividad térmica menor. Los métodos más comunes sugieren el uso de grasa entre la superficie de la muestra y él porta muestras para reducir la resistencia de contacto, de esta manera se mejora el contacto y la transferencia de calor, cabe señalar que esto no influye en el resultado de la conductividad térmica sino que es parte del método de medición<sup>129</sup>.

REFERENCIAS 12

- 1. E1461-01, Astm S. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method 1. *Response*. 05.
- 2. Yu.Zhong-Zhen. Y-WM. *Polymer Nanocomposites*. (Yiu-Wing, Mai., Zhong-Zhen Y, ed.). Woodhead Publishing Limited; 2006.
- 3. Chrissafis K, Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim Acta*. 2011;523(1-2):1-24.
- 4. R.Vajtai. *Springer Handbook Nanomaterials*. Springer BErlin Heidelberg; 2013. doi:10.1007/978-3-642-20595-8.
- 5. Goodson, Kenneth E, Ju YS. Heat Conduction in novel Electronics Films. *AnnuRevMaterSci.* 1999;29:261-293.
- 6. Prasher R. Thermal Interface Materials: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *Proc IEEE*. 2006;94(8):1571-1586.
- 7. Schelling PK, Shi L, Goodson, Kenneth E. Managing heat for electronics. *Mater Today*. 2005;8(6):30-35.
- 8. Samson E, Machiroutu S. Interface Material Selection and a Thermal Management Technique in Second-Generation Platforms Built on Intel® Centrino<sup>TM</sup> Mobile Technology. *Intel Technol.* 2005;09(01):75-87.
- 9. Choy CL. Thermal conductivity of polymers. *Polymer (Guildf)*. 1977;18(April 1976):984-1004.
- Chrissafis K, Paraskevopoulos KM, Tsiaoussis I, Bikiaris D. Comparative Study of the Effect of Different Nanoparticles on the Mechanical Properties, Permeability, and Thermal Degradation Mechanism of HDPE. J Appl Polym Sci. 2009;114:1606-1618.
- 11. Kumar AP, Depan D, Singh Tomer N, Singh RP. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. *Prog Polym Sci.* 2009;34(6):479-515.
- 12. M.Pascu CV. *Practical Guide to Polyethylene*. (Technology. Shawbury. Inglaterra., ed.).; 2005.
- 13. Crawford.R. J., Kearns. M.P. *Practical Guide to Rotational Moulding*. (Rapra. Technology. Limited., ed.).; 2003.
- 14. Haenle HH. *Guía de Materiales Plásticos, Propiedades, Ensayos Y Párametros.* (Hanser. E, ed.).; 1989.
- 15. Harper, M., P, C A. Manual de Plásticos. In: Mac Graw Hill, ed. Vol. I. ; 2000.

- 16. Andrew.J.Peacock, Dekker M, Distribution EH. Handbook of Polyethylene.; 2000.
- 17. A.Keller. Morphology of polymers. *Pure ApplChem*. 1992;64(2):193-204.
- 18. Gedde UW, Mattozzi A. Long Term Properties of Polyolefins: Polyethylene Morphology. Vol 169.; 2004.
- 19. Wunderlich B. Bernhard Wunderlich Thermal Analysis of Polymeric Materials.; 2005.
- 20. Bartczak Z, Lezak E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression. *Polymer (Guildf)*. 2005;46(16):6050-6063.
- 21. M.Bäker., J.Rösler., H.Harders. Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers and Composites. In: Springer, ed. ; 2000.
- 22. Magill JH. Spherulites : A personal perspective. J Mater Sci. 2001;36(6):3143-3164.
- 23. Jiang X, Drzal LT. Multifunctional High Density Polyethylene Nanocomposites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets 1 : Morphology and Mechanical Properties. *Polym Compos.* 2010;31(6):1-8.
- 24. Jiang X, Drzal LT. Multifunctional High-Density Polyethylene Nanocomposites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphene Nanoplatelets 2: Crystallization, Thermal and Electrical Properties. *Polym Compos.* 2012;33(4):636-642.
- 25. Ning N, Fu S, Zhang W, et al. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. *Prog Polym Sci.* 2012;37(10):1425-1455.
- 26. Jiang ZY, Tang YJ, Men YF. Morphological and structural evolution of tensile deformed high density polyethylene during melting: in situ synchrotron small-angle X-ray scattering study. *Plast Rubber Compos.* 2010;39(9):392-399.
- 27. C.W.Bunn. TCA. The texture of Polyethylene. *Trans Faraday Soc*. 1945;4:317-345.
- 28. Lagaron JM, Dixon NM, Reed W, Pastor JM, Kip BJ. Morphological characterisation of the crystalline structure of cold- drawn HDPE used as a model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon. *Polymer* (*Guildf*). 1999;40(10):2569-2586.
- 29. Yu J, Sundqvist B, Tonpheng B, Andersson O. Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene. *Polym (United Kingdom)*. 2014;55(1):195-200.
- 30. H.Wenbing., D.Frenkel. VBFM. simulation of Shish-Kebab Crystallite Induced by a single prealigned Macromolecule. *Macromolecules*. 2002;35:7172-7174.
- 31. J.K.Hobbs., M.J.Miles. Direct Observation of Polyethylene Shish-Kebab Crystallization using in-situ atomic force microscopy. *Macromolecules*. 2001;34:353-355.

- 32. Liang S, Wang K, Tang C, Zhang Q, Du R, Fu Q. Unexpected molecular weight dependence of shish-kebab structure in the oriented linear low density polyethylene/high density polyethylene blends. *J Chem Phys.* 2008;128(17):174902.
- 33. Ebadi-Dehaghani H, Nazempour M. Thermal conductivity of nanoparticles filled polymers. *Smart Nanoparticles Technol*. 2012:519-534.
- 34. Tai Z, Chen Y, An Y, Yan X, Xue Q. Tribological Behavior of UHMWPE Reinforced with Graphene Oxide Nanosheets. *Tribol Lett.* 2012;46(1):55-63.
- 35. Heimann RB, Evsvukov SE, Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon N Y*. 1997;35(10-11):1654-1658.
- 36. D.D.L.Chung. Review Graphite. J Mater Sci. 2002;37(8):1475-1489.
- 37. R.B.Heimann, J.Kleiman NMS. Structural aspects and combination of linear carbon polytypes. *Carbon N Y*. 1984;22(2):147-156.
- 38. Geim, A. K, Novoselov KS. The rise of graphene. Nat Mater. 2007;6(3):183-191.
- 39. Suarez-Martinez I, Grobert N, Ewels CP. Nomenclature of sp 2 carbon nanoforms. *Carbon N Y*. 2012;50(3):741-747.
- 40. R., Wallace P. The Band Theory of Graphite. Phys Rev Lett. 1947;71(9):622-634.
- 41. Bu. H, Wang. A, Wang. X. First-principles prediction of the transition from graphdyne to a superlattice of carbon nanotubes and graphene nanoribbons. *Carbon N Y*. 2013;65:341-348.
- 42. Novoselov, K. S, Geim, A. K, Morozov, S. V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-669.
- 43. Tiwari A. Innovative Graphene Technologies: Developments and Characterisation Volume 1 Innovative Graphene Technologies: Developments and Characterisation. Vol 1. Smithers RAPRA; 2013.
- 44. Tiwari A, Balandin AA. Innovative Graphene Technologies : Evaluation and Applications Volume 2. Vol 2. Smithers RAPRA; 2013.
- 45. V, Parsegian A. Van Der Waals Forces: A Handbook for Biologist, Chemists, Engineers and Physics.; 2006.
- 46. Huang X, Yin Z, Wu S, Qi X, He Q, Zhang Q. Graphene-Based Materials: Synthesis , Characterization , Properties , and Applications. *Small*. 2011;7(14):1876-1902.
- 47. Geng Y, Wang SJ, Kim J. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J Colloid Interface Sci.* 2009;336(2):592-598.
- 48. Lin C, Chung DDL. Graphite nanoplatelet pastes vs . carbon black pastes as thermal interface materials. *Carbon N Y*. 2008;47(1):295-305.
- 49. Afanasov IM, Shornikova ON, Kirilenko D a., et al. Graphite structural

transformations during intercalation by HNO3 and exfoliation. *Carbon N Y*. 2010;48(6):1862-1865.

- 50. Xu Y, Ming C, Ning X, Lin Z. Can graphynes turn into graphene at room temperature. *Carbon N Y*. 2014;73:283-290.
- 51. F.Rodríguez-Reinoso. Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbon. *Carbon N Y*. 1989;27(2):305-312.
- 52. Thrower P. Carbyne-A linear charin line carbon allotrope. In: Y.P.Kundryavstsev, S.Evsyukov, M.Guseva, V.Babaev VK, ed. *Chemestry and Physics of Carbon.*; 1997:141-153.
- 53. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Carls RES. C60 Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318:162-163.
- 54. Lijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56-58.
- 55. Tagmatarchis N. *Advances in Carbon Nanomaterials. Science and Applications*. 2012th ed. Talor and Francis Group; 2012.
- 56. Shearer CJ, Cherevan A, Eder D. Carbon Nanotubes and Graphene.; 2014.
- 57. Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials. *Fuel*. 1998;77(6):479-485.
- 58. Jang, B. Z, Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *J Mater Sci.* 2008;43(15):5092-5101.
- 59. Tian Y, Tian H, Wu YL, et al. Coherent Generation of Photo-Thermo-Acoustic Wave from Graphene Sheets. *Sci Rep.* 2015;5:10582.
- 60. R.E.Franklin. Crystalline growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *P Roy Soc London A-Maht Phys.* 1951;209:196-218.
- 61. Elias, D. C, Gorbachev, R. V, Mayorov, A. S, Morozov, S. V, Zhukov, A. A, Blake P. Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene. *Nat Phys.* 2011;7(September):7001-7704.
- 62. Mizushima, S., Yoshiko., F. Esaki Kink effect in graphite. *J Phys Soc Japan*. 1975;38(4):1027-1031.
- 63. Meng, Z. Y, Lang, T. C, Wessel S, Assaad, F. F, Muramatsu A. Quantum spin liquid emerging in two-dimensional correlated Dirac fermions. *Nature*. 2010;464(7290):847-851.
- 64. Du X, Skachko I, Barker A, Andrei, Eva Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat Nanotechnol*. 2008;3(8):491-495.
- 65. Balandin A a, Nika DL. Phononics in low-dimensional materials Phonons quanta of crystal lattice vibrations –. *Mater Today*. 2012;15(6):266-275.
- 66. Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V. Structural defects in graphene. *ACS Nano*. 2011;5(1):26-41.

- 67. Mizushima S. Various aspects of interaction between electrons and phonons in graphite. *Carbon N Y*. 1979;17:187-193.
- 68. Tsangs DZ. The c-axis electrical conductivity in Kish graphite. *Carbon N Y*. 1976;14(4):43-46.
- 69. Balandin AA, Nika DL, Ghosh S, Pokatilov EP. Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite. *Appl Phys Lett.* 2009;94(20):1-4. doi:10.1063/1.3136860.
- 70. Balandin, A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of singlelayer graphene. *Nano Lett.* 2008;8(3):902-907.
- Balandin a. a., Ghosh S, Nika DL, Pokatilov EP. Thermal Conduction in Suspended Graphene Layers. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures*. 2010;18(4-6):474-486. doi:10.1080/1536383X.2010.487785.
- 72. Jacimovski, Stevo K. Phonon thermal conductivity of graphene. *Superlattices and Microestructures*. 2015;88:330-337.
- 73. Sanada K, Tada Y, Shindo Y. Composites : Part A Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2009;40:724-730.
- 74. Sabyasachi Ganguli, Ajit K. Roy DPA. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated grpahite/epoxy composites. *Carbon N Y*. 2008;46(5):806-817.
- 75. Chen Y, Ting J-M. Ultra high thermal conductivity polymer composites. *Carbon N Y*. 2002;40:359-362.
- 76. Wang S, Tambraparni M, Qiu J, Tipton J, Dean D. Thermal Expansion of Graphene Composites. *Macromolecules*. 2009;42(14):5251-5255.
- 77. Wu H, Lu C, Zhang X. Preparation of Low-Density Polyethylene / Low-Temperature Expandable Graphite Composites with High Thermal Conductivity by an in-Situ Expansion Melt Blending Process. Elsevier Ltd; 2013.
- 78. Debelak B, Lafdi K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon N Y*. 2007;45(9):1727-1734.
- 79. Malekpour H, Chang K-H, Chen J-C, et al. Thermal Conductivity of Graphene Laminate. *Nano Lett.* 2014.
- 80. Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon N Y*. 2007;45(7):1446-1452.
- 81. Kumlutas, D, Tavman, I, H, Coban, M, T. Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials. *Compos Sci Technol*. 2003;63:113-117.
- 82. Wong, C P, Bollampally, R S. Thermal Conductivity, Elastic Modulus, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with. *J Polym Sci.* 1999;74:3396-3403.

- 83. Kim S, Do I, Drzal LT. Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems. *Macromol Mater Eng.* 2009;294(3):196-205.
- 84. Jiang X, Drzal LT. Synthesis of bipolar plates for fuel cells based on exfoliated graphene nanoplatelets filled polymeric nanocomposites. *Soc Plast Eng 11th-Annual Automot Compos Conf Exhib ACCE 2011*. 2011:1-12.
- 85. Strumpler, R. Glatz, Reichenbach J. Conducting Polymer Composites. J *Electroceramics*. 1999.
- 86. Peng-Cheng.Ma, Naveed,A.Siddiqui,G.Marom J-KK. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2010;41(10):1345-1367.
- 87. Krishnamoorti R. Strategies for Dispersing Nanoparticles in Polymers. *MRS Bull*. 2007;32(April):341-347.
- 88. Khare HS, Burris DL. A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion. *Polymer (Guildf)*. 2010;51(3):719-729.
- 89. Pötschke P, Krause B, Buschhorn, S T, et al. Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures. *Compos Sci Technol.* 2013;74:78-84.
- Karasek L, Sumita M. Characterization of dispersion state of filler and polymerfiller interactions in rubber-carbon black composites. *J Mater Sci.* 1996;31:281-289.
- 91. Li J, Ma PC, Chow WS, To CK, Tang BZ, Kim JK. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. *Adv Funct Mater*. 2007;17(16):3207-3215.
- 92. Wakabayashi K, Pierre C, Dikin, Dmitriy A, et al. Polymer Graphite Nanocomposites : Effective Dispersion and Major Property Enhancement via share pulverization. *Macromoleculescromolecules*. 2008;41(6):1905-1908.
- 93. Cravotto, G,. Cintas P. The Combined Use of Microwaves and Ultrasound: Improved Tools in. *Chemestry A-European Journal*. 2007;13(7):1902-1909.
- 94. Rohn Truell CE and BBC. Ultrasonic Methods in Solid State Physics. Chapter 1: Propagation in stress waves solids. In: ; 1969:1-52.
- 95. Rohn Truell JAP. Ultraonic Methods and Radiation Effects in Solids. *J Appl Phys.* 1959;30:1275.
- 96. Erwin, Lewi., Dohner J. Measurement of mixing in polymer melts by focused ultrasound. *Polym Eng Sci.* 1984;24(16):1277.
- 97. Villanueva, M P, Cabedo L, Giménez E, Lagarón, J M, Coates, P D, Kelly, A L. Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and inprocess ultrasonic monitoring. *Polym Test*. 2009;28:277-287.
- 98. Kalaitzidou K, Fukushima H, Askeland P, Drzal LT. The nucleating effect of

exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites. *J Mater Sci.* 2007;43(8):2895-2907.

- 99. C.Ávila Orta, Colunga., J.G.Martínez, López., C.E.Raudry, Delgado., V.J.Cruz, Morones. PG, Graza., J.A. Váldez., Juárez., M.E.Esparza., Gonzalez., C.J.Espeinoza, González. JAR. Continuos method assited by ultrasound with a variable amplitude and frecuency for the preparation of nanocomposite based on polymers and nanoparticles. 2010. doi:WO2010117253 A2.
- 100. Aylsworth, Jonas W. Expanded graphite. 1916:383.
- 101. Lincoln VF.; Claude Z. Organic matrix composites reinforced with intercalated graphite. 1983:142.
- 102. G.Kasaliwal, A.Göldel PP. Influence of Processing Conditions in Small-Scale Melt Mixing and Compression Molding on the Resistivity and Morphology of Polycarbonate – MWNT Composites. *JApplPolymSci*. 2009;112(6):3494-3509.
- Li J, Kim JK. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. *Compos Sci Technol*. 2007;67(10):2114-2120.
- 104. Müller MT, Dreyße J, Häußler L, Krause B, Pötschke P. Influence of talc with different particle sizes in melt-mixed LLDPE/MWCNT composites. J Polym Sci Part B Polym Phys. 2013;51:1680-1691.
- 105. Müller MT, Krause B, Pötschke P. A successful approach to disperse MWCNTs in polyethylene by melt mixing using polyethylene glycol as additive. *Polym* (*United Kingdom*). 2012;53(15):3079-3083.
- 106. Voit B, Thomas M, Petra P. Dispersion of carbon nanotubes into polyethylene by an additive assisted one-step melt mixing approach. *Polymer (Guildf)*. 2015;66:210-221.
- 107. Socher R, Krause B, Müller MT, Boldt R, Pötschke P. The in fl uence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. 2012;53(2):495-504.
- Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MHG, Nolte MCM, Schulte K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Compos Sci Technol*. 2006;66(16):3115-3125.
- Cotterell B, Chia JYH, Hbaieb K. Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites. *Eng Fract Mech.* 2007;74(7):1054-1078.
- 110. Reynaud E, Jouen T, Gauthier C, Vigier G, Varlet J. Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced PA6. *Polymer (Guildf)*. 2001;42(21):8759-8768.
- 111. Dasari A, Yu Z, Mai Y. Fundamental aspects and recent progress on wear / scratch damage in polymer nanocomposites. *Mater Sci Eng R-Reports*. 2009;63(2):31-80.

- 112. Ebadi-Dehaghani H, Nazempour M. Thermal conductivity of nanoparticles filled polymers. In: *Smart Nanoparticles Technology*. ; 2012:519-534.
- 113. Y.Agari TU. Thermal Conductivity of Polymer Filled with Carbon Materials: Effect of Conductive Particle Chains on Thermal Conductivity. *JApplPolymSci*. 1985;9(1980):225-2235.
- 114. C.Kittel. Quantum Theory of Solids. 2dn Editio. (C.Kittel, ed.).; 1987.
- 115. Kittel. Introduction to Solid State Physics.; 2007.
- 116. Kittel C. Quantum Theory of Solids. 2nd Editio. (Kittel C, ed.).; 1987.
- 117. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. Transport Phenomena.; 2007.
- 118. Donald.Q.Kern. *Procesos de Transferencia deCalor*. Trigesima . (Donald.Q.Kern, ed.).; 1999.
- 119. Pop E, Varshney V, Roy A. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *Mrs Bull*. 2012;1273:1-28.
- 120. Balandin A a. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater*. 2011;10(July):569-581.
- 121. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2005;102(30):10451-10453.
- 122. Xiaoguang, Qi. Booggs S. Thermal and Mechanical propierties of EPR and XLPE cable compounds. *Electr Insul Mag IEEE*. 2006;22(3):19-24.
- 123. H.F.Mark. Thermal Properties. In: *Encyclopedia of Polymer Science Technology*. ; 2014:vol14.
- 124. Tour W, Sites OO. Thermally conductive plastics continue their charge. *Mag Today*. 2010;04:14-16.
- 125. E1225 A. ASTM E1225 Thermal Conductivity of Solids by Means of the Guarded-Comparative-Longitudinal Heat Flow Technique. 2004;i.
- 126. ASTM C518 E. ASTM C518 Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate. 2010;552:1-23.
- 127. Society A. ASTM C177: Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded Hot-Plate Apparatus. 552.
- 128. ASTM-C1113. Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum REsistance Thermometer Technique). 2013:1-20.
- 129. ASTM 1952-06 Method, Standard Test Conductivity, Thermal Differential, Temperature Calorimetry, Scanning. ASTM, Method, Stand Test Conduct Therm Differ Temp Calorimetry, Scanning.
- 130. Han Z, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer

nanocomposites: A review. Prog Polym Sci. 2011;36(7):914-944.

- 131. Yang Y. Thermal Conductivity. In: *Physical Properties of Polymers Handbook SE* 10.; 2007:155-163.
- 132. Wang Z, Carter J a, Lagutchev A, et al. Ultrafast flash thermal conductance of molecular chains. *Science*. 2007;317(5839):787-790.
- 133. Henry A, Chen G. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations. *Phys Rev Lett.* 2008;101(23):1-4.
- 134. Yamanaka A, Fujishiro H, Kashima T, et al. Thermal conductivity of high strength polyethylene fiber in low temperature. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2005;43(12):1495-1503.
- 135. D.Hansen GAB. Thermal Conductiity of Polyethylene: The Effects of Crystal Siza, Density and Orientation on the Thermal Conductivity. *Polym Eng Sci*. 1972;13(3):204-208.
- 136. Greig D, Sahota M. Thermal conductivity of extruded polyethylene. *Polymer* (*Guildf*). 1978;19(5):503-505.
- 137. Chae HG, Kumar S. Making Strong Fibers. *Mater Sci.* 2008;319(5865):908-909.
- 138. Kline DE, Hansen D. Thermal Conductivity of Polymers. DKline, DHansen. 1970.
- 139. Choy CL, Luk WH, Chen FC. Thermal conductivity of highly oriented polyethylene. *Polymer (Guildf)*. 1978;19(2):155-162.
- 140. Choy CL, Young K. Thermal conductivity of semicrystalline polymers a model. *Polymer (Guildf)*. 1977;18(8):769-776.
- 141. Raj.Yavatkar MT. Platform wide innovations to overcome thermal challenges. *Microelectronics J.* 2008;39(7):930-941.
- 142. Xu Y, Li Z, Duan W. Thermal and thermoelectric properties of graphene. *Small*. 2014;10(11):2182-2199.
- 143. Balandin A a. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater*. 2011;10(8):569-581.
- 144. Kulikov O, Hornung K, Wagner M. Control of Nano-Scale Structuring and Reinforcement in Rotational Molding of Polyethylene. *Macromol Symp.* 2010;296(1):324-335.
- 145. Prasher RS, Shipley J, Prstic S, Koning P, Wang J. Thermal Resistance of Particle Laden Polymeric Thermal Interface Materials. *J Heat Transfer*. 2003;125(6):1170.
- 146. Geosynthetics P. ASTM 5596-03 Microscopic Evaluation of the Dispersion of Carbon Black. *ASTM*. 2008:23-25.
- 147. Thomas CR, Farny CH, Coussios CC, Roy R a., Holt RG. Dynamics and control of cavitation during high-intensity focused ultrasound application. *Acoust Res Lett Online*. 2005;6(3):182.

- 148. Esmaeili A, Entezari MH. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *J Colloid Interface Sci.* 2014;432:19-25.
- 149. Smith GD, Brown EC, Barnwell D, Martin K, Coates PD. Used of ultrasound to determine variation of carbon dispersion in carbon black filled HDPE melts. *Plast Rubber Compos.* 2003;32(4):167-172.
- 150. He.Tian TLR. Graphene-on-Paper Sound Source Devices. *J Am Chem Soc Nano*. 2011;5(6):4878-4885.
- 151. Ma J, Alfè D, Michaelides A, Wang E. Stone-Wales defects in graphene and other planar sp2-bonded materials. *Phys Rev B*. 2009;80(3):033407.
- 152. Tian Y, Tian H, Wu YL, et al. Coherent Generation of Photo- Thermo-Acoustic Wave from Graphene Sheets. *Nat Sci Reports*. 2015;5(10582):1-8.
- 153. J, C, Charlier., X, Gonze., J, P M. Graphite interplanar bonding: Electronic Delocalization and Van der Waals interactions. *Europhys Lett.* 1994;28(6):403.
- 154. Alig I, Lellinger D, Engel M, Skipa T, Pötschke P. Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(7):1902-1909.
- 155. Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(4):974-984.
- 156. Alig I, Pötschke P, Lellinger D, et al. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer (Guildf)*. 2012;53(1):4-28. doi:10.1016/j.polymer.2011.10.063.
- 157. Deng H, Skipa T, Zhang R, et al. Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites. *Polymer (Guildf)*. 2009;50(15):3747-3754.
- 158. Zhou H, Zhang S, Yang M. The effect of heat-transfer passages on the effective thermal conductivity of high filler loading composite materials. *Compos Sci Technol.* 2007;67(6):1035-1040.
- 159. Balandin A a., Nika DL. Phononics in low-dimensional materials. *Mater Today*. 2012;15(6):266-275.
- 160. R. Devesh Kumar Misra, Dilip Depan HN. Nanoscale Robust Architecture of Organic–Inorganic Hybrid Materials Comprising Different Forms of Nanostructured Carbon. *Macromol Chem Phys.* 2012;213(13):1321–1329.
- 161. Wu H, Lu C, Zhang W, Zhang X. Preparation of low-density polyethylene/lowtemperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process. *Mater Des.* 2013;52:621-629.
- 162. Kompan, M E, Kompan, F M, Gladkikh, P V, Terukov, E I, Rupyshev, V G, Chetaev, Yu V. Thermal conductivity of a composite medium with a disperse graphene filler. *Tech Phys.* 2011;56(8):1074-1078.

- 163. Bose S, Khare R a., Moldenaers P. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. *Polymer (Guildf)*. 2010;51(5):975-993.
- 164. Pesetskii SS, Bogdanovich SP, Myshkin NK. Tribology of Polymer Nanocomposites: Chapter 5;Tribological Behavior of Polymer Nanocomposites Produced by Dispersion of Nanofillers in Molten Thermoplastics. Second Edi. (Schlarb KF and AK, ed.).; 2013.
- 165. Sun C, Zhao W, Chen S. Studies on the Comprehensive Performance of Graphite and Additives Filled High Density Polyethylene Composites. *Intersci WILEY*. 2008;107:4000-4004.
- 166. Hongyu, Chen, V, V, Ginzburg, J, Yang, Y, Yang, W, Liu, Y, HuangL, Du, B, Chen, Hongyu, Chen, V, V, Ginzburg, J, Yang, Y, Yang, W, Liu, Y, HuangL, Du, B C. Thermal conductivity of polymer-based composites:Fundamentals and applications. *Prog Polym Sci.* 2016;progress i(progress in press):1-45.
- Prasher RS, Shipley J, Prstic S, Koning P, Wang J-L. Thermal resistance of particle laden polymeric thermal interface materials. *J Heat Transfer*. 2003;125(6):1170-1177. doi:10.1115/1.1621893.
- 168. Wemhoff AP, Webb AJ. Investigation of nanoparticle agglomeration on the effective thermal conductivity of a composite material. *Int J Heat Mass Transf.* 2016;97:432-438.
- 169. Prasher RS, Koning P, Shipley J, Devpura A. Dependence of Thermal Conductivity and Mechanical Rigidity of Particle-Laden Polymeric Thermal Interface Material on Particle Volume Fraction. J Electron Packag. 2003;125(3):386.
- 170. S, Shenogin. L, Xue. R, Ozisik. P, Keblesnki. D, G C. Role of thermal boundary resisitence on he heat flow in carbon-nanotube composites. *J Appl Phys.* 2004;95(12):8196-8144.
- 171. Pegel S, Ha L, Kretzschmar B, Villmow T, Po P. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly (lactic acid) matrix. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(16):3500-3509.
- 172. Krause B, Pötschke P, Häußler L. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. *Compos Sci Technol.* 2009;69:1505-1515.
- 173. P.Pötschke, T.D.Fornes DRP. Rheological behaviour of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer (Guildf)*. 2002;43(11):3247-3255.
- 174. B.Lin, U.Sundararaj PP. Melt Mixing of Policarbonate with Multi-Walled Carbon Nanotubes in Miniature Mixers. *Macromol Mater Eng.* 2006;291(3):227-238.
- 175. Marchetto D, Held C, Hausen F, Wählisch F, Dienwiebel M, Bennewitz R. Friction and wear on single-layer epitaxial graphene in multi-asperity contacts. *Tribol Lett*. 2012;48(1):77-82.

- 176. Prasher R. Phonon Transport in Anisotropic Scattering Particulate Media. *J Heat Transfer*. 2003;125(6):1156.
- 177. Filleter T, McChesney JL, Bostwick A, et al. Friction and dissipation in epitaxial graphene films. *Phys Rev Lett.* 2009;102(8):1-4.
- 178. Y.Agari, A.Ueda SN. Thermal conductivities of Composites in Several Types of Dispersion Systems. *JApplPolymSci*. 1991;42(6):1665-1669.
- 179. Tian X, Itkis ME, Bekyarova EB, Haddon RC. Anisotropic Thermal and Electrical Properties of Thin Thermal Interface Layers of Graphite Nanoplatelet-Based Composites. *Sci Rep.* 2013;3:1-6.
- 180. Zhang Q, Rastogi S, Chen D, Lippits D, Lemstra PJ. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. *Carbon N Y*. 2006;44(4):778-785. doi:10.1016/j.carbon.2005.09.039.
- 181. Wu G, Lin J, Zheng Q, Zhang M. Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene. *Polymer (Guildf)*. 2006;47(7):2442-2447.
- 182. Okada K, Watanabe K, Wataoka I, et al. Size distribution and shape of nanonucleus of polyethylene simultaneously determined by SAXS. *Polymer (Guildf)*. 2007;48(1):382-392.
- 183. Alig, Ingo, Pötschke, P, Pegel, S, Dudkin, S, Lellinger, D. Electrical conductivity of an amorphous and semi-crystalline polymer-MWCNT composites during heating-annealing-cooling cycles. *Ruber Fiber Plast*. 2008;3(2):92-95.
- 184. Touloukian Y. Thermophysical Propierties of Matter. *Plenum Press New York*, 1970;2 and 3.