



Saltillo, Coahuila a 11 de agosto de 2022

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por DANIELA ALEJANDRA ABREU CACERES Titulado Inteligencia Artificial como Estrategia en la Predicción de la Conductividad Térmica en Compuestos de Polipropileno/Nanotubos de Carbono, el cual fue presentado el día 05 de agosto de 2022, 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.

Atentamente,

Sinodales

Dr. José Manuel Mata Padilla
Presidente

Dr. Jorge Enrique Rivera Salinas
Secretario

Dr. Víctor Javier Cruz Delgado
Vocal

Vo. Bo. de la Asesora

Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DANIELA ALEJANDRA ABREU CACERES FIRMA 

TITULO: Inteligencia Artificial como Estrategia en la Predicción de la Conductividad Térmica en Compuestos de Polipropileno/Nanotubos de Carbono.

ASESOR: Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez FIRMA 

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 CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 05 de Agosto de 2022




Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Inteligencia Artificial como Estrategia en la Predicción de la Conductividad
Térmica en Compuestos de Polipropileno/Nanotubos de Carbono**

Presentada por:

DANIELA ALEJANDRA ABREU CACERES

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez

Saltillo, Coahuila. México.

Agosto, 2022

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Inteligencia Artificial como Estrategia en la Predicción de la Conductividad
Térmica en Compuestos de Polipropileno/Nanotubos de Carbono**

Presentada por:

DANIELA ALEJANDRA ABREU CACERES

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez

SINODALES



Dr. José Manuel Mata Padilla

Presidente



Dr. Jorge Enrique Rivera Salinas

Secretario



Dr. Víctor Javier Cruz Delgado

Vocal

Saltillo, Coahuila, México.

Agosto, 2022

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 05 de agosto de 2022



DANIELA ALEJANDRA ABREU CACERES

Nombre y Firma

ÍNDICE

1.- RESUMEN	11
2- INTRODUCCIÓN.....	12
3.- ANTECEDENTES	14
3.1 Nanocompuestos poliméricos.	14
3.2 Nanocompuestos de polipropileno (PP) con nanotubos de carbono (CNT's).	14
3.3 Polipropileno isotático homopolímero.....	15
3.4 Nanotubos de carbono.	16
3.5 Métodos de fabricación de nanocompuestos PP-MWCNT.	17
3.5.1 Polimerización in situ:	18
3.5.2 Mezcla en estado fundido:	18
3.5.3 Mezcla en solución:	19
3.6 Métodos de dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica.	19
3.6.1 Técnicas para la dispersión de nanopartículas:	19
3.6.2 Ultrasonido.....	20
3.7 Conductividad térmica (k)	21
3.8 Conductividad eléctrica (σ).....	22
3.9 Conductividad térmica (k) y eléctrica (σ) en nanocompuestos.	23
3.10 Punto de Percolación Eléctrica	25
3.11 Modelos analíticos para la predicción de la conductividad térmica de nanocompuestos poliméricos	25
3.12 Modelos analíticos para la predicción de la conductividad eléctrica para nanocompuestos poliméricos.	29
3.13 Modelos computacionales.....	31
3.14 Inteligencia artificial y Machine Learning	32
3.14.1 Generalidades	32
3.14.2 Aprendizaje supervisado y no supervisado en ML.....	33
3.14.3 Redes neuronales artificiales (RNA)	33
3.14.4 Redes neuronales artificiales (RNA) de tipo perceptrón multicapa (MLP)	36
4.- JUSTIFICACIÓN	36
5.- HIPÓTESIS	37

6.- OBJETIVOS	37
6.1 Objetivo general:.....	37
6.2 Objetivos particulares:	37
7.- PARTE EXPERIMENTAL	38
7.1 Materiales.....	38
7.2 Métodos.	38
7.2.1 Obtención de nanocompuestos de PP/MWCNT.	38
7.2.2 Desarrollo de modelo predictivo de conductividad térmica basado en redes neuronales artificiales	39
7.3 Técnica.....	40
7.3.1 Determinación de la conductividad térmica.....	40
7.3.2 Determinación de la conductividad eléctrica.	41
7.3.3 Determinación de la cristalinidad.	41
8.- RESULTADOS OBTENIDOS Y SU DISCUSIÓN	41
8.1. Estudio de la influencia de la concentración de MWCNT, el uso de ultrasonido en la cristalinidad y morfología de los compuestos PP/MWCNT.	42
8.2 Estudio de la conductividad eléctrica volumétrica de los nanocompuestos PP/MWCNT:	44
8.3 Estudio de la conductividad térmica (k) de los nanocompuestos PP/MWCNT:	45
8.4 Estudio de los modelos analíticos	47
8.4.1 Modelos analíticos para conductividad eléctrica.....	47
8.4.2 Modelos analíticos para conductividad térmica	49
8.5 Estudio de los modelos computacionales para predicción de conductividad térmica de nanocompuestos PP/MWCNT.....	51
8.5.1 Comparación del modelo de predicción de la basado en RNA con modelos analíticos.	54
8.5.2 Obtención de las ecuaciones a partir de las RNA.....	56
8.5.3 Morfología de los compuestos mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)	58
9.- CONCLUSIONES	59
10.- TRABAJO A FUTURO	61
11.- REFERENCIAS:	61

INDÍCE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIPROPILENO	15
FIGURA 2. ESQUEMA DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE (SWNT) Y PARED MÚLTIPLE (MWNT) [26]...	16
FIGURA 3. MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS: A) MEZCLADO EN SOLUCIÓN, B) MEZCLADO EN FUNDIDO, C) POLIMERIZACIÓN IN SITU [ADAPTADO DE: SHUKLA, Y COL. 34].	18
FIGURA 4. DIAGRAMA DEL PROCESO DE DESAGLOMERACIÓN DE MWCNTs CON ULTRASONIDO EN FASE GAS [48]....	21
FIGURA 5. ESQUEMA DE LA LEY DE OHM	22
FIGURA 6. ESQUEMA DEL COMPORTAMIENTO DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS COMPUESTOS POLIMÉRICOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS CONDUCTORAS [54].	23
FIGURA 7. MODELOS BÁSICOS DE PREDICCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA: A) PARALELO Y B) SERIE [74].	26
FIGURA 8. CODIFICACIÓN DE UNA RED DE NEURONAS ARTIFICIALES [94].	34
FIGURA 9. MODELO DE UNA NEURONA ARTIFICIAL [96].	35
FIGURA 10. EQUIPOS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS.	39
FIGURA 11. COMPUESTOS DE PP/MWCNT SIN TRATAMIENTO DE ULTRASONIDO.	43
FIGURA 12. COMPUESTOS DE PP/MWCNT CON TRATAMIENTO DE ULTRASONIDO.	43
FIGURA 13. COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y OBTENIDOS MEDIANTE LOS MODELOS ANALÍTICOS, MAXWELL, LEWIS Y NIELSEN Y BRUGGEMAN PARA LA PREDICCIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE MATERIALES COMPUESTOS CON ULTRASONIDO.	48
FIGURA 14. COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y OBTENIDOS MEDIANTE LOS MODELOS ANALÍTICOS, MAXWELL, LEWIS Y NIELSEN Y BRUGGEMAN PARA LA PREDICCIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE MATERIALES COMPUESTOS SIN ULTRASONIDO.	49
FIGURA 15. COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICHOS MEDIANTE LOS MODELOS ANALÍTICOS, EN SERIE, MAXWELL Y LEWIS-NIELSEN PARA LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS CON ULTRASONIDO.	50
FIGURA 16. COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICHOS MEDIANTE LOS MODELOS ANALÍTICOS, EN SERIE, MAXWELL Y LEWIS-NIELSEN PARA LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS SIN ULTRASONIDO.	50
FIGURA 17. CORRELACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SIMULADOS MEDIANTE RNA DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y % DE CRISTALINIDAD DE LOS NANOCOMPUESTOS. SE MUESTRA LA CORRELACIÓN PARA LOS DATOS DE ENTRENAMIENTO, VALIDACIÓN, PRUEBA Y EL TOTAL DE ELLOS. LOS DATOS SE ENCUENTRAN NORMALIZADOS.	53
FIGURA 18. A) GRÁFICO DE DESEMPEÑO Y B) HISTOGRAMA DE ERROR DEL MODELO DE PREDICCIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS NANOCOMPUESTOS.	54
FIGURA 19. COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, LOS DATOS PREDICHOS MEDIANTE LOS MODELOS DE RNA, EN SERIE, MAXWELL Y LEWIS-NIELSEN PARA LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS NANOCOMPUESTOS DE PP/MWCNT CON TRATAMIENTO DE ULTRASONIDO.	55
FIGURA 20. COMPARACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, LOS DATOS PREDICHOS MEDIANTE LOS MODELOS DE RNA, EN SERIE, MAXWELL Y LEWIS-NIELSEN PARA LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS NANOCOMPUESTOS DE PP/MWCNT SIN TRATAMIENTO DE ULTRASONIDO.	55
FIGURA 21. COMPARACIÓN MORFOLÓGICA DE COMPUESTOS DE PP/MWCNT AL 2% DE CONCENTRACIÓN, (DE LADO DERECHO SE PRESENTA 2% SIN ULTRASONIDO Y AL LADO IZQ. 2% CON ULTRASONIDO) MEDIANTE SEM A 7,500 AUMENTOS.	58
FIGURA 22. COMPARACIÓN MORFOLÓGICA DE COMPUESTOS DE PP/MWCNT AL 4% DE CONCENTRACIÓN, (DE LADO DERECHO SE PRESENTA 4% SIN ULTRASONIDO Y AL LADO IZQ. 4% CON ULTRASONIDO) MEDIANTE SEM A 7,500 AUMENTOS.	58

INDÍCE DE TABLAS

TABLA 1. COMPARACIÓN DE NANOTUBOS SWCNT's Y MWCNT's [30].....	17
TABLA 2. VALORES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (K) Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (Σ) DE DIFERENTES SISTEMAS REPORTADOS.....	24
TABLA 3. MODELOS ANALÍTICOS PARA EL CÁLCULO DE LA K EN COMPUESTOS.....	28
TABLA 4. (% Xc) DE LOS COMPUESTOS PP/MWCNT.....	44
TABLA 5. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA VOLUMÉTRICA.....	45
TABLA 6. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS PP/MWCNT.....	46
TABLA 7. VALORES DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (K) Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (Σ) DE DIFERENTES SISTEMAS REPORTADOS.....	47
TABLA 8. ESPECIFICACIONES DE LAS RNA ENTRENADAS Y SELECCIONADAS	52
TABLA 9. ECUACIONES DERIVADAS DE LAS RNA PARA LA PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS DE PP/MWCNT.....	57

DEDICATORIA

Dedicado a todas las mujeres en la ciencia.

En particular a:

Mi madre, sin ella esto no sería posible.

Mi hermana, quién siempre me motiva.

Mi sobrina, quién es mi inspiración.

Y por, sobre todo:

A mí misma. Por creer firmemente en todo lo que puedo lograr.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, por haberme permitido formarme en el posgrado que deseaba y por prepararme rigurosamente para la vida laboral. También agradezco a todas las personas que fueron partícipes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, como lo es la Dra. Adriana B. Espinoza, mi asesora, por instruirme y formarme, así como al Dr. Miguel Carrillo, quien me apoyo en el desarrollo del proyecto, también a mis sinodales, el Dr. Jorge Rivera, Dr. José Mata y el Dr. Víctor Cruz, al igual que los técnicos, Alfonso Mercado, Guadalupe Méndez, Tere Rodríguez, gracias por todo su apoyo, ustedes fueron los responsables de enseñarme y dirigirme en este camino de experiencia y servicio social.

De igual manera agradezco a CONACYT por darme la oportunidad de formar parte del proyecto de ciencia básica AI-S-31735 y haberme otorgado una beca como apoyo financiero. También agradezco a todos los técnicos que me instruyeron en el uso de equipos, muchas gracias por transmitirme su conocimiento.

1.- RESUMEN

La eficiencia de los materiales compuestos complejos es importante a la hora de optimizar y predecir sus propiedades térmicas y eléctricas, con el fin, de ahorrar recursos, gastos y tiempo invertido antes de su fabricación, por ello, se emplean herramientas tradicionales como lo son, el uso de modelos analíticos, estos modelos, resultan fáciles de analizar, sin embargo, presenta una baja predicción a comparación de los datos experimentales. El uso de herramientas más sofisticadas, como lo son, la inteligencia artificial y una de sus ramas, el aprendizaje de máquina, resultan ser más precisos a la hora de optimizar valores. En este trabajo se analizaron las conductividades térmicas y eléctricas de los compuestos presentados en diferentes concentraciones a través de modelos analíticos, los cuales resultaron subestimar los valores de k y sobreestimar los valores de σ , con sus respectivas excepciones. Esto puede sugerir que los modelos analíticos, no aproximan los valores obtenidos experimentalmente en todos los casos. También se desarrollaron redes neuronales artificiales (RNA) como modelos de predicción con el objetivo de aproximar la conductividad térmica del polipropileno (PP) adicionados con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), implementando datos obtenidos experimentalmente. Los compuestos fueron preparados mediante mezclado en fundido, utilizando diferentes tipos de concentraciones (1, 2, 3 y 4%) tanto con el tratamiento, como sin el tratamiento de ultrasonido. Las RNA de tipo perceptrón multicapa (MLP), entrenadas mediante el algoritmo Levenberg-Marquardt y con 1 capa oculta mostraron el mejor desempeño predictivo. Los modelos de RNA mostraron una buena correlación entre los datos experimentales y simulados, lo cual está evidenciado por factores de correlaciones superiores a 0.99 en los datos de prueba. Además, los modelos de predicción de la conductividad térmica basados en RNA se ajustaron en mayor medida a los datos experimentales en comparación con modelos analíticos reportados en la literatura.

2- INTRODUCCIÓN

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de enlaces covalentes de monómeros. Debido a su gran variedad de propiedades con respecto a otros materiales, como lo son, aislamiento eléctrico, baja densidad, menor costo, fácil procesabilidad y buena resistencia a la corrosión [1], presenta muchas ventajas y son aplicados en nuestra vida diaria [2]. Sin embargo, los polímeros exhiben una baja conductividad térmica intrínseca [3], limitando su uso en aplicaciones como empaques electrónicos, intercambiadores de calor, en la industria automotriz y en la industria aeroespacial [4-6]. Debido a esto, se han desarrollado estrategias para mejorar la conductividad térmica de este material, actualmente, la incorporación de partículas conductoras ha sido una de las técnicas más empleadas [7]. Entre estas partículas, destacan las de grafito, negro de humo, nanofibras y nanotubos de carbono, entre otros, ya que exhiben una alta conductividad térmica [8], presentan una baja densidad, buena compatibilidad con los polímeros y una alta resistencia a la corrosión [9, 10]. Así también, resulta muy práctico para la industria que ciertos materiales poliméricos presenten una buena conductividad eléctrica y térmica a la par. La aplicación de este tipo de materiales está dirigida a obtener energía partiendo de calor residual, como es el caso de tubos de escape en los coches, chimeneas de plantas incineradoras o circuitos de refrigeración de diversas centrales eléctricas. En la mayoría de conversiones de energía una gran parte de ella se disipa en forma de calor. Los módulos termoelectricos nos ofrecen la posibilidad de recuperar parte de esa energía para transformarla en electricidad, abriendo de esta forma una nueva forma de conversión de energía que puede ayudar a resolver problemas energéticos y medioambientales existentes. Sin embargo, la eficiencia de este tipo de materiales es muy limitada, por lo que por ahora la termoelectricidad es un campo donde se desarrollará importantes avances [11].

En el desarrollo de compuestos poliméricos con propiedades excepcionales, resulta de gran ventaja el poder predecir sus propiedades antes de su fabricación. Por esta razón, se han desarrollado algunos modelos analíticos que permiten predecir las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de los compuestos [12-15]. Esto permitiría el ahorro de recursos materiales, tiempo de experimentación y mano de obra. Sin embargo, la predicción de las conductividades a través de un

modelo matemático no es una tarea sencilla debido a que el comportamiento que presentan los materiales compuestos son complejos y no lineales [16].

Asimismo, el uso de métodos de optimización sólidos [17] presentan una mejora en estas propiedades. Por lo tanto, es importante el uso de estas herramientas para abordar problemas de este tipo. La inteligencia artificial, ha servido como una herramienta en las investigaciones de diseño de materiales, y predicción de sus propiedades. Como tal, existe un creciente interés en el uso del aprendizaje automático (Machine Learning, ML por sus siglas en inglés) para obtener ahorros sustanciales de tiempo y costos en el desarrollo de nuevos materiales. Sin embargo, la tarea de obtener un modelo matemático simple que permita calcular la conductividad térmica y eléctrica de compuestos poliméricos es ardua, debido a la alta complejidad de estas propiedades (variación no lineal con la concentración de partículas) [18]. Es por ello, que se requiere el uso de técnicas que permitan trabajar con propiedades complejas y así solucionar algunas limitaciones de los modelos analíticos. Del mismo modo, resulta conveniente poder optimizar los parámetros adecuados en el diseño de los compuestos poliméricos para modular su conductividad térmica y eléctrica. Así, esto se convierte en un problema de multi-optimización, en el que a partir de las propiedades deseadas se optimizan parámetros de diseño iniciales [19]. Es por ello que se propone el desarrollo de un modelo híbrido basado en una técnica concerniente a la inteligencia artificial (IA) que permite modelar funciones, tal como las redes neuronales artificiales (RNA). A través de esta metodología se plantea el desarrollo de un modelo computacional que permita la predicción de la conductividad térmica en nanocompuestos de polipropileno con nanotubos de carbono de paredes múltiples, usando como variables independientes la concentración de las partículas, así como la ausencia o presencia de un tratamiento ultrasónico para la dispersión de los MWCNT.

3.- ANTECEDENTES

3.1 Nanocompuestos poliméricos.

Los materiales nanocompuestos poliméricos son materiales que están formados por una fase continua (matriz) de polímero y una fase dispersa (relleno), y se han estudiado ampliamente en la literatura científica ya que proporcionan mejoras sustanciales en las propiedades, incluso con un bajo contenido de nanopartículas (<1%wt) [20]. Estas nanopartículas pueden clasificarse, en función de las dimensiones de los rellenos a nanoescala dispersos.

Los nanocompuestos poliméricos contienen una matriz polimérica que tiene cargas con al menos una dimensión inferior a 100 nm de sus 3 lados

[21]. Estos compuestos han presentado propiedades excepcionales ya que cuentan con propiedades mecánicas y físicas superiores a las de los polímeros convencionales, esto debido al gran área interfacial entre los polímeros y los nanorellenos. Estos representan una gran alternativa para el desarrollo de nuevas aplicaciones explorando diferentes rutas de síntesis y de modificación a las convencionales permitiendo un alto desempeño en aplicaciones específicas como, por ejemplo; diseño de materiales, remoción de contaminantes, recubrimientos o conversión de energía solar, etc.

3.2 Nanocompuestos de polipropileno (PP) con nanotubos de carbono (CNT's).

Los nanocompuestos con nanotubos de carbono, han atraído un gran interés académico e industrial debido a sus excelentes propiedades y rentabilidad. Un nanotubo de carbono (CNT), es un relleno ideal para los compuestos de polímeros debido a su elevado módulo de Young combinado con una buena conductividad eléctrica y térmica. Su elevada relación de aspecto hace que sea probable que la adición de una pequeña cantidad de CNTs mejore fuertemente las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de la matriz polimérica. Sin embargo, la dispersión de los CNT's en las matrices poliméricas desempeña un papel predominante en las propiedades mecánicas y otras propiedades funcionales, ya que se suelen provocar aglomeraciones que impiden la transferencia

de sus propiedades superiores a la matriz debido a las fuertes interacciones intermoleculares de Van der Waals entre los nanotubos, en combinación con su elevada superficie y su alta relación de aspecto, por lo tanto, se debe tener un eficiente método de dispersión [22].

3.3 Polipropileno isotático homopolímero.

Los homopolímeros son materiales que están constituidos por cadenas de polímeros compuestas de unidades sencillas repetidas. Por otro lado, los materiales isotáticos tienen todas las cadenas laterales del mismo lado de la cadena vinílica principal.

El polipropileno, tiene una unidad estructural química repetitiva, como se muestra en la Fig. 1.

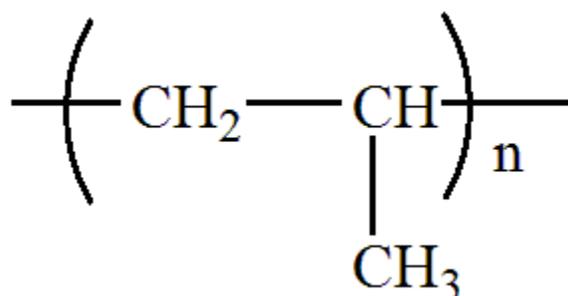


Figura 1. Estructura química del polipropileno

Dependiendo de la posición de los grupos metilo-CH₃ con respecto a la estructura espacial de la cadena del polímero, es como se considera; isotático, sindiotático y atático.

El polipropileno es uno de los polímeros termoplásticos más versátiles que se encuentran en el mercado. Cumple una doble tarea, como plástico y como fibra. Además, debido a su gran volumen de consumo y bajo precio se lo considera entre los polímeros denominados “commodities”. También presenta una amplia gama de propiedades que le hacen muy atractivo para ser utilizado en la fabricación de productos manufacturados. Entre estas propiedades podemos citar: buena resistencia química, resistencia a la humedad, y al calor, baja densidad, buena dureza superficial, estabilidad dimensional y aislante eléctrico con una resistividad 3,5 (en [Ω·cm]). [23]

La estructura estéreo-regular favorece el desarrollo de regiones cristalinas. En las piezas moldeadas se obtiene una cristalinidad del 50 al 70%, dependiendo de las condiciones de procesamiento. Las cadenas moleculares raramente se incorporan en su totalidad a los dominios cristalinos, ya que contienen partes no isotácticas, y, por lo tanto, incapaces de cristalizar. Es por eso que se usa el término "parcialmente" cristalinos [23].

3.4 Nanotubos de carbono.

En 1991 S. Iijima descubrió accidentalmente la aparición de nuevas formas de carbono. Por definición, un nanotubo de carbono o bien conocido por sus siglas en inglés, CNT, es un alótropo de carbono [24]. Su estructura puede considerarse como el cilindro que resulta al enrollarse una lámina de grafeno sobre sí misma. Estos muestran distinto diámetro y geometría interna dependiendo del grado de enrollamiento y su estructura conformacional de la lámina original. Hay muchos otros tipos de nanotubos, desde varios tipos inorgánicos, orgánicos o de proteínas de choque térmico. Sin embargo, los nanotubos de carbono son los que suscitan más interés, ya que prometen una mayor variedad de aplicaciones, y parecen tener, con mucho, el mayor potencial comercial [25]. Existen diferentes tipos de CNT's, pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) por sus siglas en inglés.

Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT), están compuestos por un conjunto de nanotubos de carbono de pared simple concéntricos. Como se observa en la Figura 2.

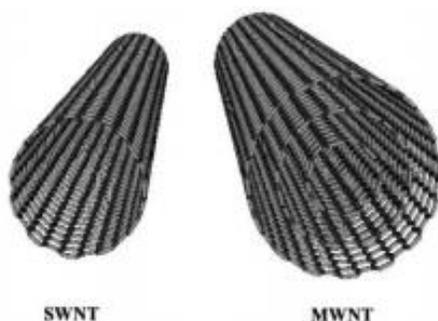


Figura 2. Esquema de Nanotubos de Carbono de pared simple (SWNT) y pared múltiple (MWNT) [26].

Estos nanomateriales presentan buenas propiedades físicas como son su densidad, conductividad térmica y resistencia que resultan propiedades excelentes para la creación de nuevos nanomateriales [27,28]. Entre las aplicaciones descritas para los CNT's están su uso como biosensores, como transportadores de fármacos y agentes con propiedades antibacterianas [29]. A continuación, se presenta en la tabla 1 la comparación de algunas propiedades de los diferentes tipos de nanotubos de CNT's.

Tabla 1. Comparación de nanotubos SWCNT's y MWCNT's [30].

Nanotubo de pared simple (SWCNT)	Nanotubo de pared múltiple (MWCNT)
Pared de 1 capa atómica	Múltiples capas atómicas
Diámetro de 1-5 <i>nm</i>	Diámetro exterior de 2.5-30 <i>nm</i> Diámetro interior de 1.5-15 <i>nm</i>
Buenas propiedades eléctricas y físicas	Excelentes propiedades eléctricas y físicas
Conductividad térmica de 6000 <i>W/(m K)</i>	Conductividad térmica de 3000 <i>W/(m K)</i>

3.5 Métodos de fabricación de nanocompuestos PP-MWCNT.

Gran parte de las propiedades de los nanocompuestos depende del método de mezclado de las partículas en la matriz polimérica, existen 3 principales métodos de mezclado: en solución [31] mezclado en fundido [32] y polimerización in situ [33]. Cada uno de estos métodos se esquematiza en la Figura 3 y se describen a continuación.

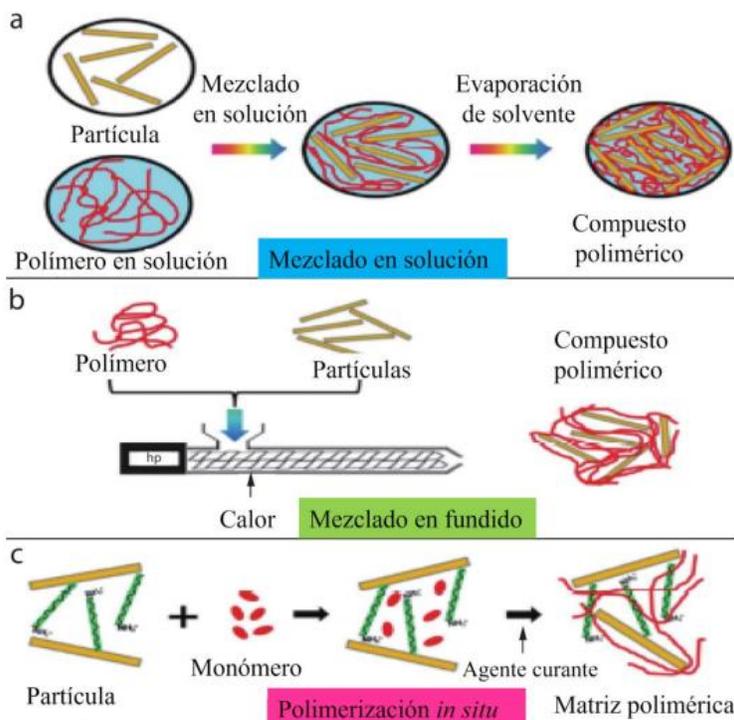


Figura 3. Métodos para la fabricación de compuestos poliméricos: a) mezclado en solución, b) mezclado en fundido, c) polimerización *in situ* [Adaptado de: Shukla, y col. 34].

3.5.1 Polimerización *in situ*:

Implica la dispersión de las nanopartículas dentro de la solución de un monómero, la formación del polímero comienza en la superficie de las nanopartículas por efecto de calor o radiación (iniciador o catalizador adecuado) [35]. La dispersión de CNT mediante esta técnica se encuentra particularmente limitada (< 0.5 wt%), debido al aumento en la viscosidad de la mezcla al aumentar el peso molecular del polímero y la concentración de CNT [36].

3.5.2 Mezcla en estado fundido:

El mezclado en fundido consiste en la mezcla física del polímero, llevándolo a su temperatura de reblandecimiento, posteriormente se le añaden las nanopartículas para que, a través de los esfuerzos de corte, se lleve a cabo la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica [37].

Normalmente se emplean equipos con mezclado a de alta velocidad, como lo son, el extrusor de doble husillo o en un mezclador de rodillos, facilitando la mezcla homogénea de cargas dentro de polímeros fundidos [38].

El mezclado en fundido ha sido uno de los métodos preferidos para la dispersión de nanotubos en matrices poliméricas, tales como polipropileno [39] y policarbonato [40-42].

3.5.3 Mezcla en solución:

Las nanopartículas y las soluciones de baja viscosidad del polímero se mezclan para formar una solución homogénea, luego el polímero finamente disperso, más la mezcla de nanopartículas se coprecipitan, añadiendo otro disolvente no miscible o evaporando el disolvente [43]. Una de las principales limitaciones de este método es la dificultad en la dispersión de las partículas en la mayoría de los solventes, requiriendo la aplicación de fuerzas externas, ya sea de corte o el uso de ultrasonido de alta frecuencia. Por otra parte, estos tratamientos pueden disminuir las propiedades de las partículas, al dañar su estructura. Otra estrategia para aumentar la dispersión de las partículas es a través del uso de surfactantes. No obstante, el surfactante podría permanecer remanente en el nanocompuesto y afectar sus propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas.

En general, el empleo del mezclado en solución genera una mejor dispersión de partículas en matrices poliméricas en comparación con el mezclado en fundido [44].

3.6 Métodos de dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica.

3.6.1 Técnicas para la dispersión de nanopartículas:

A pesar del uso exitoso de estos diferentes métodos para la preparación de nanocompuestos basados en polímeros, hay poca información sobre varios factores, como el uso de un método apropiado para una combinación de refuerzo de matriz específica o la cantidad máxima de

refuerzos para dar combinaciones de propiedades óptimas y reducir el costo de los procesos, etc. Por lo tanto, aún es necesario analizar estos aspectos, incluido el uso de técnicas de simulación y modelado [45].

Los requisitos más importantes para un compuesto a base de polímero reforzado por nanopartículas son la combinación de una tensión superficial óptima (causada por una buena compatibilidad / interacción de la superficie de la partícula con la matriz) con una dispersión máxima de las partículas separadas / exfoliadas.

Los requisitos físicos para lograrlo son:

- similar a la energía superficial igual del polímero y la superficie de la partícula
- baja energía de aglomeración
- baja viscosidad del polímero
- alta eficiencia de mezcla en el proceso.

3.6.2 Ultrasonido

Se han aplicado diferentes métodos de desaglomeración [46,47], dentro de los cuales sobresale el uso del ultrasonido ya que es uno de los métodos más prácticos, económicos y bajo condiciones de tiempos cortos de tratamiento no se degradan o fragmentan los CNTs a comparación de los métodos mecánicos [48].



Figura 4. Diagrama del proceso de desaglomeración de MWCNTs con ultrasonido en fase gas [48].

3.7 Conductividad térmica (k)

La conductividad térmica (k) desempeña un papel muy importante dentro de las propiedades de un material para la determinación de la transferencia de calor en los polímeros y en los compuestos poliméricos. Existen tres mecanismos por los cuales se transfiere el calor en la materia; convección, radiación y conducción. En el caso de los polímeros, la transferencia de calor se da por el fenómeno de conducción de calor, este se realiza mediante el contacto directo de distintos cuerpos, los cuales transmiten el calor entre ellos a través de vibraciones [49].

La ecuación que describe la conductividad térmica se conoce como la ley de Fourier, la velocidad de transferencia de calor a través de un material es directamente proporcional al área transversal y al negativo del gradiente de temperatura en la dirección de transferencia de calor. Esta se representa matemáticamente a través de la ecuación (1).

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde Q es el calor, t es el tiempo, A es el área transversal del material, $\partial T/ \partial x$ es el gradiente de temperatura a través de la dirección de transferencia de calor x y k es la conductividad térmica [50].

3.8 Conductividad eléctrica (σ)

La conductividad eléctrica (σ) es un fenómeno de transporte en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se transporta a través de un material. La σ de los materiales está determinada por su estructura atómica o molecular. Los electrones de un átomo existen en diferentes estados energéticos alrededor del núcleo. La capa externa de los átomos o capa de valencia contiene a los electrones responsables de la unión química. Cuando se unen los átomos, sus electrones se traslapan y los niveles de energía de estos electrones se distribuyen en bandas de valencia y bandas de conducción. En materiales conductores, la banda de valencia no se encuentra llena y los electrones se traslapan a la banda de conducción, en donde están libres para moverse.

La ley que rige este fenómeno, se le conoce como la ley de Ohm, y establece que la diferencia de potencial (V) que se aplica entre los extremos de un conductor determinado es proporcional a la intensidad de la corriente (I) que circula en el conductor. Ohm completó la ley introduciendo la noción de resistencia R ; que es el factor de proporcionalidad que aparece en la relación entre V e I .

$$V = R I$$

La fórmula anterior se conoce como “Fórmula general de la ley de Ohm” [51,52] y, las unidades de esas tres magnitudes en el sistema internacional de unidades son, respectivamente, voltios (V), ohmios (Ω) y amperios (A).

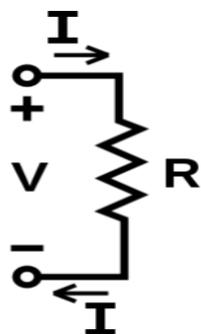


Figura 5. Esquema de la ley de Ohm

Cuando se adicionan partículas conductoras a polímeros aislantes, existe un aumento considerable en la σ a partir de cierta concentración de partículas. A este punto, en donde existe un aumento abrupto en esta propiedad se le conoce como punto de percolación [53]. Este aumento repentino en

la σ de los compuestos implica un cambio brusco en el estado de dispersión de las partículas para formar redes tridimensionales que facilitan el flujo de electrones a través del compuesto. Este fenómeno se representa mediante la Figura 6 [50].

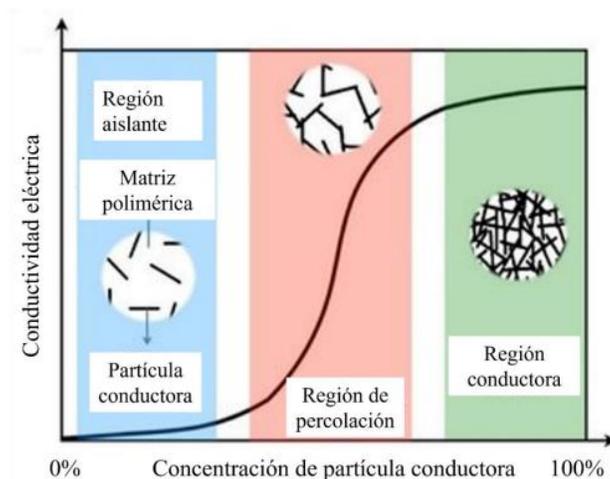


Figura 6. Esquema del comportamiento de la conductividad eléctrica de los compuestos poliméricos en función de la concentración de partículas conductoras [54].

3.9 Conductividad térmica (k) y eléctrica (σ) en nanocompuestos.

Los nanotubos de carbono muestran una conductividad térmica de 2800-6000 $W/m K$ a temperatura ambiente [55] y son muy estables a temperaturas cercanas a los 2800 °C en el aire y en la atmósfera oxidante. Son 10 veces más resistentes que el acero y 6 veces más ligeros que éste. El transporte de energía en los CNT's se asume que ocurre por el mecanismo de conducción de fonones. La conducción debido a los fonones en los nanotubos está influenciada por algunos procesos tales como el número de fonones activos y la energía superficial, el diámetro y la longitud de los tubos, el número de defectos estructurales y la morfología, así como también la presencia de impurezas [56].

Los nanocompuestos de polímeros y CNT bien dispersos, son atractivos para la absorción de banda ancha en el rango de frecuencias de GHz porque la alta relación de aspecto de los CNT's permite alcanzar una conductividad suficiente con bajo contenido de relleno y, por lo tanto, la combinación de alta conductividad y baja constante dieléctrica, que es esencial para una

absorción eficaz. La conductividad eléctrica de los nanocompuestos poliméricos siguen reglas diferentes a las de la conductividad térmica. Por encima de una frecuencia crítica, el salto de electrones ya no es el mecanismo dominante, sino que la conductividad resulta del acoplamiento resistivo-capacitivo (RC) entre el relleno y la matriz, que puede describirse mediante circuitos equivalentes. En general, el control de la conductividad (DC) así como la conductividad HF (High frequency por sus siglas en inglés) de los nanocompuestos de CNT-polímero resulta de un complejo equilibrio entre la dispersión de los CNT y la interconexión eléctrica. A baja frecuencia, la resistencia de contacto entre los CNT's permeables es el parámetro crítico, mientras que, a alta frecuencia, los detalles de la morfología controlan el acoplamiento RC. Por el contrario, cuando los CNT se dispersan en una matriz polimérica, la σ a menudo se debe a que su superficie ha sido modificada con un recubrimiento orgánico aislante [57].

Se han llevado a cabo, por diferentes autores, diversos estudios de nanocompuestos PP/MWCNT y los resultados obtenidos muestran un punto de percolación en torno a 0.44 y con conductividades eléctricas de hasta de 2×10^0 S/cm (para 9 %p/p CNT) [58].

En general, la prevención de la aglomeración de nanorrelleno conduce a un "efecto sinérgico" en las propiedades de los compuestos poliméricos, y la reaglomeración durante la polimerización ayuda a lograr un umbral de percolación más bajo en el compuesto. Se ha reportado que el PP/CNT tiene una conductividad térmica de 0.34 (W/m K) [59].

Hay solo unos pocos artículos que consideran estudios simultáneos de la conductividad eléctrica y térmica de los nanocompuestos poliméricos juntos [60-64]. A continuación, en la tabla 2 se expresan algunos valores experimentales de la conductividad térmica y eléctrica en diferentes compuestos de poliolefina/MWCNT/CNT.

Tabla 2. Valores de conductividad térmica (K) y conductividad eléctrica (σ) de diferentes sistemas reportados.

Sistema, autor.	K (W/m K)	Sistema, autor.	σ_0 (S/cm)
PP-MWCNT, Mazov et al. [59]	0.55-0.6	PS-MWCNT, Arjmand et al. [68]	10^{-15}
PP-CO ₂ -CNT, Zhao et al. [65]	0.28	PP-MWCNT Ameli et al. [69]	10^{-15}
PP-BN-CNT Nurul et al. [66]	0.35	PES/MWCNT, Zhen et al. [70]	10^{-10}
PP/GNP/CNT, Krause et al. [67]	0.46	HDPE-BN-PP-CNT, Li Zhang et al. [71]	10^{-11}

*BN: nitruro de Boro *GNP: nanoplaquetas de grafito

3.10 Punto de Percolación Eléctrica

Los compósitos conformados por un relleno conductor eléctrico disperso en un polímero aislante se vuelven conductores cuando el contenido de relleno excede un valor crítico, conocido como punto de percolación. El punto de percolación eléctrica se caracteriza por un aumento drástico en la conductividad, en varios órdenes de magnitud, lo cual se atribuye a la formación de una red conductora tridimensional del material de relleno dentro de la matriz. Los compósitos de nanotubos/polímeros exhiben bajos puntos de percolación eléctrica debido a la alta razón de aspecto y la dimensión nanométrica de los nanotubos. Para compósitos de CNT de pared simple en matriz polimérica, han sido reportado valores del punto de percolación tan bajos como 0.005 %vol, mientras que puntos del orden de 0.002 %vol se han alcanzado en compósitos poliméricos empleando CNT's de pared múltiple alineados y flexibles [58]

3.11 Modelos analíticos para la predicción de la conductividad térmica de nanocompuestos poliméricos

En cuanto al proceso de conducción térmica, este ocurre durante el contacto entre superficies de cuerpos sólidos a diferente temperatura. Un estudio detallado sobre este tema fue propuesto por Einstein en su modelo en estado sólido en el cual obtuvo expresiones que demuestran que la capacidad calorífica varía a bajas temperaturas [45]. Su modelo considera que los átomos de una estructura cristalina dejan de estar en equilibrio cuando son alterados por una fuente externa, esta alteración se manifiesta por movimientos oscilatorios o vibratoriales de los átomos a través de la red cristalina. Debye adopto este mismo principio y considero que los átomos de la red cristalina se mueven a la misma frecuencia y que la energía de estas vibraciones puede ser cuantificada [43]. Esto dio lugar al concepto de quantum de energía vibracional en una red cristalina que ahora se conoce como fonón.

Se han desarrollado varios modelos diferentes para predecir la conductividad térmica de materiales nanocompuestos. Los dos modelos básicos que representan el límite superior y el límite inferior

de la conductividad térmica de los materiales compuestos son el modelo en paralelo y el modelo en serie, respectivamente. En el modelo paralelo, también conocido como la regla de la mezcla, cada fase contribuye independientemente a la conductividad global, proporcionalmente a su fracción de volumen como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$k_c = k_p \cdot \Phi_p + k_m \cdot \Phi_m \quad (\text{Ec. 2})$$

donde k_c , k_p , k_m son la conductividad térmica del compuesto, la partícula y la matriz, respectivamente, y Φ_p , Φ_m son las fracciones en volumen. Por otro lado, existe otro modelo en el cual se considera que no existe contacto entre las partículas, por lo tanto, la contribución de las partículas se comprende en la región donde la partícula está incrustada en la matriz. La conductividad de un compuesto de acuerdo con el modelo en serie es calculada por la ecuación 3:

$$k_c = \frac{1}{\left[\frac{\Phi_m}{k_m} + \frac{\Phi_p}{k_p} \right]} \quad (\text{Ec. 3})$$

La mayoría de los resultados experimentales se sitúan entre los dos modelos [73]. Sin embargo, el modelo de límite inferior suele acercarse más a los datos experimentales en comparación con la regla de la mezcla, la mayor parte de los valores de k publicados en la literatura, se encuentran entre los valores predichos por estos dos modelos [72,77] y están representados a continuación en la Fig. 7.

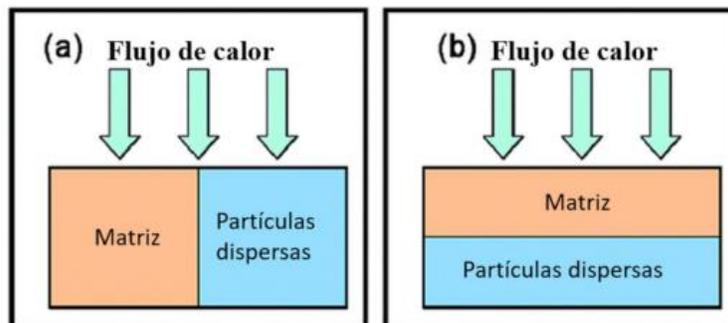


Figura 7. Modelos básicos de predicción de la conductividad térmica: a) paralelo y b) serie [74].

El modelo en serie, ha llevado a una serie de modelos diferentes derivados, introduciendo promedios ponderados más complejos sobre las conductividades térmicas y las fracciones de volumen de las partículas y la matriz. Estos llamados modelos de segundo orden incluyen las ecuaciones de Hashin y Shtrikman Hamilton y Crosser, Hatta y Taya, Agari, Cheng y Vachon, así como por Nielsen [77], parecen ajustarse razonablemente a la mayoría de los datos experimentales para los materiales compuestos basados en partículas isotrópicas, así como, así como fibras cortas y escamas con una relación de aspecto limitada, hasta cargas de aproximadamente el 30% en volumen. Para cargas superiores, el modelo de Nielsen parece ajustarse mejor al rápido aumento de la conductividad térmica por encima del 30% en volumen, gracias a la introducción del factor de empaquetamiento máximo en la ecuación de ajuste, a pesar de que la evaluación del factor de empaquetamiento máximo en los materiales compuestos reales puede presentar dificultades debido a la distribución del tamaño de las partículas y su dispersión en la matriz [75]. Para tener en cuenta las fluctuaciones de la conductividad térmica en los materiales compuestos, se parte del concepto de pasajes de transferencia de calor, para modelar la conducción en regiones donde la distancia entre partículas es baja, aplicando el modelo en serie a un "cinturón empaquetado" de partículas conductoras.

Por otro lado, Maxwell, desarrolló una ecuación para estimar la k de compuestos utilizando conceptos de la teoría potencial, considerando su formación por partículas esféricas, distribuidas al azar, sin interacción entre ellas y dispersas en un medio homogéneo, como se puede apreciar en la ecuación 4:

$$k = k_m \left[\frac{k_f + 2k_m + 2k\phi(k_f - k_m)}{k_f + 2k_m - 2k\phi(k_f - k_m)} \right] \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde las variables tienen el mismo significado que en los modelos anteriores. También, Lewis y Nielsen desarrollaron una ecuación incluyendo el efecto de la geometría de las partículas y el tipo de orientación en el empaquetamiento del sistema de dos fases, a continuación, se expresa en la Ec. 5:

$$k = k_m \left[\frac{1+AB\phi}{1-B\phi\psi} \right] \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde B y ψ está dada por la siguientes ecuación:

$$B = \frac{\frac{K_f}{K_m} - 1}{\frac{K_f}{K_m} + A}$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \phi \right)$$

En donde la constante A depende de la geometría de las partículas y de la forma en la que están orientadas con respecto al flujo de calor, el factor B , toma en cuenta la k relativa de las dos fases del material, el factor ψ se determina a partir de la máxima fracción de empaquetamiento ϕ_m de las partículas dispersas.

En general, estos modelos proporcionan un mejor ajuste con los datos experimentales para los materiales compuestos que los dos modelos básicos de límite inferior o superior.

En la tabla 3 se presentan algunos autores que han reportado y desarrollado modelos para determinar la conductividad térmica:

Tabla 3. Modelos analíticos para el cálculo de la k en compuestos.

Autores	Ecuación	Contribución	Restricciones
Bruggeman (1935) [76].	$1 - \phi = \left[\frac{K_f - K_e}{K_f - K_m} \right] \left(\frac{K_m}{K_e} \right)^{1/3}$	Utilizando suposiciones distintas a las de Maxwell, tanto para la permeabilidad y el campo de fuerzas. Para una suspensión diluida de partículas esféricas en un medio homogéneo	No toma en cuenta la resistencia térmica interfacial entre las partículas y el polímero.

Hasselmann y Johnson (1987) [77].	$K_e = K_m \frac{2(K_f K_m - K_f r_h - 1)\phi + K_f K_m + 2K_f r_h + 2}{[(1 - K_f K_m + K_f r_h)\phi + K_f K_m + 2K_f r_h + 2]}$	Desarrollaron un modelo para la predicción de la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos, tomando en cuenta esta resistencia interfacial. Para compuestos con partículas esféricas	Este modelo no toma en cuenta la interacción entre las partículas, ni la resistencia interfacial, por lo que solo puede ser aplicado a concentraciones diluidas de estas en la matriz.
Halpin y Tsai (1969) [78].	$K_e = \left[\frac{1 + \xi \eta \phi}{1 - \eta \phi} \right]$	Para el caso de filamentos de área transversal constante ordenados en paralelo dentro de la matriz polimérica	No considera la resistencia térmica interfacial ni el efecto de ondulado de las partículas.
Agari y Uno (1986) [79].	$\log K_e = \phi C_2 \log K_f + (1 - \phi)(C_1 K_m)$	Propusieron un modelo para estimar la conductividad térmica de compuestos de dos fases, considerando el efecto de las partículas en la formación de cadenas conductoras, y en la cristalinidad y tamaño de los cristales de la matriz polimérica.	Entre más fácil se asocian las partículas para formar cadenas conductoras, contribuirán en mayor medida al cambio en la conductividad térmica del compuesto

3.12 Modelos analíticos para la predicción de la conductividad eléctrica para nanocompuestos poliméricos.

Como se discutió anteriormente, la conductividad eléctrica (σ) de los polímeros se incrementa al adicionar partículas conductoras a una matriz polimérica. Se han desarrollado diversos modelos teóricos y empíricos para describir la σ de los compuestos [13,14, 80].

El modelo de Maxwell de 1954 [13] se basa en un compuesto infinitamente diluido de partículas esféricas, esta ecuación de Maxwell puede ser modificada para expresar la σ relativa (σ_r), la cual se encuentra dada por la ecuación 6:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\sigma_m} = 1 + 3\left(\frac{-1}{\lambda+2}\right)\phi \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde σ es la conductividad eléctrica del compuesto, σ_m es la conductividad eléctrica de la matriz polimérica, λ es la relación entre la conductividad eléctrica de las partículas y de la matriz polimérica; y ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa.

Lewis y Nielsen en 1970 [81] desarrollaron una ecuación similar para la k , en este caso, la σ de compuestos poliméricos adicionados con partículas conductoras es modelado mediante las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\sigma_m} = \left[\frac{1+AB\phi}{1-B\phi\psi} \right] \quad (\text{Ec. 7})$$

$$B = \frac{\lambda - 1}{\lambda + A}$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \phi \right)$$

Donde las definiciones de las variables son similares a los de las ecuaciones de k , de los mismos autores, λ es la relación entre la conductividad eléctrica de las partículas y de la matriz polimérica, A , ψ y ϕ_m son factores relacionados a la geometría, orientación y máximo empaquetamiento de las partículas.

Pal en el 2007 [14] desarrolló la siguiente ecuación para predecir la σ de compuestos de dos fases utilizando un esquema diferencial y tomando en cuenta la dificultad de empaquetamiento de las partículas.

$$(\sigma_r)^{1/3} = \left(\frac{\lambda - 1}{\lambda - \sigma_r} \right) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-\phi_m}$$

Donde las variables son similares a las de la ecuación de Maxwell (Ec. 6) y ϕ_m es la fracción volumétrica de empaquetamiento máximo de las partículas.

3.13 Modelos computacionales

A pesar de la gran cantidad de modelos analíticos propuestos para la predicción de propiedades de materiales compuestos, gran parte de estos modelos requiere de factores como lo son, de un bajo % de concentración de partículas, geometría esférica y escala micrométrica de la partícula [82-83] siendo el caso de los nanotubos, que se encuentran en escala nanométrica, donde los compuestos se comportan de manera diferente, tanto sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [84,85]. Por su parte, los métodos de machine learning (ML) están adquiriendo popularidad y se han utilizado de manera efectiva para modelar los comportamientos complicados de varias estructuras de ingeniería civil debido a su excelente capacidad predictiva en comparación con los enfoques convencionales [86].

A raíz de las desventajas que presentan los modelos analíticos, en escala nanométrica, se han utilizado otros enfoques, como lo son los métodos computacionales. Entre estos métodos se encuentran el de Montecarlo [87], el método de elemento finito [88] de elemento límite [89], la simulación dinámica molecular [90], entre otros.

Entre estos modelos computacionales, una opción novedosa, es la inteligencia artificial, la cual permite predecir el modelamiento y optimizar materiales con un comportamiento complejo, a través de, el aprendizaje de máquinas o machine learning.

Las nuevas técnicas de ML, como lo son las redes neuronales artificiales (RNA), con sus subtipos: red neuronal bayesiana (BNN), red neuronal de retropropagación (BPNN), red de vecinos más cercanos (KNN), red neuronal de base radial (RBNN), red neuronal de perceptrón multicapa (MLPNN), red neuronal de regresión general (GRNN), los algoritmos evolutivos (EA), el algoritmo genético (GA), la programación de expresiones múltiples (MEP), la programación de expresiones genéticas (GEP), entre muchos más, han apoyado el diseño de modelos con técnicas estadísticas [91]. El aprendizaje de máquina se usa a menudo para evaluar modelos de predicción para crear un marco inteligente [92].

Adicionalmente, estos métodos tienen la ventaja de que no requieren de datos experimentales para generar un modelo. Sin embargo, emplean ecuaciones constitutivas complejas, además de que el tiempo de simulación es elevado [93].

3.14 Inteligencia artificial y Machine Learning

3.14.1 Generalidades

La Inteligencia Artificial (IA) es una de las ramas de las ciencias de la computación que más interés ha despertado en la actualidad, por ser un área multidisciplinaria donde se realizan sistemas para realizar tareas, resolver problemas y facilitar la vida del ser humano [94]. Como tal, existe un creciente interés en el uso del aprendizaje automático (ML) para obtener ahorros sustanciales de tiempo y costos en el desarrollo de nuevos materiales. Los principales desafíos en la informática de polímeros, por ejemplo, surgen de la falta de datos sobre las propiedades poliméricas y de la complejidad estructural de los polímeros.

La solución a la difícil tarea de aprendizaje y predicción de variadas disciplinas procedentes de la inteligencia artificial es el Machine Learning, esta es una herramienta informática que busca mejorar el análisis de datos, en pro de una predicción futura, ya sea por la implementación de nuevos algoritmos o simplemente por el mejoramiento de los ya existentes, mediante el uso de redes neuronales basadas en información antigua o reciente que permita el funcionamiento óptimo del algoritmo a trabajar. La incursión del machine learning puede traer a futuro una gran utilidad, principalmente en el campo de la ciencia de los materiales [95]. La predicción de conductividad térmica o eléctrica se ha visto como una propiedad que tiene como objetivo final un mejor desempeño y costo de los polímeros en las aplicaciones de ingeniería moderna [96]. En las últimas décadas, con los rápidos avances en la computación paralela de alto rendimiento, la ciencia de los materiales y el modelado numérico, ahora se pueden calcular muchas propiedades esenciales de los materiales mediante simulaciones con una precisión razonable.

3.14.2 Aprendizaje supervisado y no supervisado en ML

La única finalidad es lograr el aprendizaje autónomo de las maquinas o sistemas que nos ayudan hoy en día, dicho aprendizaje puede definirse en tres tipos de algoritmos:

- El aprendizaje supervisado: el cual consiste en etiquetar los conjuntos de datos para que los patrones puedan ser detectados y puedan ser usados para etiquetar nuevos conjuntos de información.
- El aprendizaje no supervisado: se usará cuando algún conjunto de datos no se encuentre etiquetado y por ende la única forma de ser acomodado sea mediante a la revisión de similitudes o diferencias que permitan su diferenciación.
- El aprendizaje de refuerzo: es cuando los datos del sistema no están etiquetados, pero después realizar varias acciones y de cierto periodo, el sistema será retroalimentado mediante actualizaciones.

Con la herramienta de aprendizaje supervisado, se desarrollará un modelo predictivo que nos permitirá conocer la conductividad térmica y eléctrica de materiales nanocompuestos, basados en polipropileno. Se tomará en cuenta variables de diseño tales como: la composición de los CNT, metodología, variables importantes de mezclado, US, condiciones de enfriamiento [56].

3.14.3 Redes neuronales artificiales (RNA)

Una red neuronal es “un nuevo sistema para el tratamiento de la información, cuya unidad básica de procesamiento está inspirada en la célula fundamental del sistema nervioso humano: la neurona”. Las redes neuronales son más que otra forma de emular ciertas características propias de los humanos, como la capacidad de memorizar y de asociar hechos. Lo que básicamente ocurre en una neurona biológica es lo siguiente: la neurona es estimulada a través de sus entradas (inputs) y cuando se alcanza un cierto umbral, la neurona se activa, pasando una señal hacia el axón.

Por lo tanto, las funciones de las redes neuronales son:

- Consisten de unidades de procesamiento que intercambian datos o información.
- Se utilizan para reconocer patrones, incluyendo imágenes, manuscritos y secuencias de tiempo.
- Tienen capacidad de aprender y mejorar su funcionamiento.

También se pueden clasificar, atendiendo a su similitud con la realidad biológica:

1) El modelo de tipo biológico. Este comprende las redes que tratan de simular los sistemas neuronales biológicos, así como las funciones auditivas o algunas funciones básicas de la visión.

2) El modelo dirigido a aplicación. Este modelo no tiene por qué guardar similitud con los sistemas biológicos. Su arquitectura está fuertemente ligada a las necesidades de las aplicaciones para la que es diseñada [96].

Las redes neuronales artificiales pueden manejar problemas complejos gracias a su capacidad para trazar relaciones no lineales entre las variables de entrada y salida, utilizando algunos ejemplos representativos combinados con el algoritmo de entrenamiento adecuado y la selección correcta de la arquitectura. Además, las RNA presentan ventajas como la tolerancia al ruido y a los fallos, la capacidad de generalización y el bajo coste computacional [97, 82]. En la Figura 8, se muestra un ejemplo típico de las RNA.

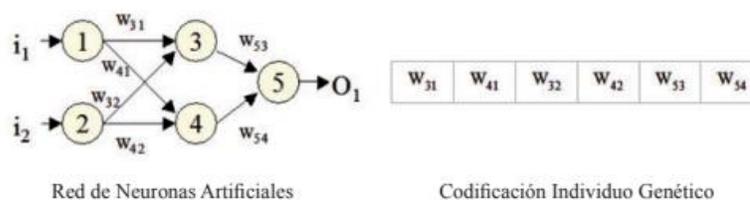


Figura 8. Codificación de una red de neuronas Artificiales [98].

Por ejemplo, las RNA se han utilizado para predecir diversas propiedades de los compuestos poliméricos. Khanam et al. [99] modelaron el k y la resistencia a la tracción de los compósitos de LLDPE-grafeno mediante una RNA, empleando como variables de entrada la concentración de

grafeno y las condiciones de procesado. Sin embargo, hasta donde sabemos, no se han desarrollado modelos de RNA para predecir el k y el σ de los compósitos poliméricos, empleando como variables de entrada la geometría, la concentración, dispersión de los nanotubos de carbono y la cristalinidad del polímero.

Actualmente, la técnica de redes neuronales artificiales (RNA) es, probablemente, la más versátil y con mayor uso dentro del ámbito del machine learning y de la inteligencia artificial. Este método presenta una gran cantidad de aplicaciones en diversos campos debido a sus múltiples ventajas. Se ha utilizado en problemas de clasificación, agrupación, reconocimiento de patrones, predicción de propiedades, control de procesos, procesamiento de lenguaje, procesamiento de imágenes, control automático, etc [98].

El modelo básico de una neurona artificial se presenta en la Figura 9. En general, están formadas por tres elementos básicos: un sumador (Σ) que incorpora las señales que entran en la neurona (x_i), una función de activación (f) que limita la amplitud de la salida de la neurona (y) y un conjunto de conexiones, caracterizadas por un factor de ponderación o peso sináptico (w_i) el cual determina la fuerza de interconexión entre las neuronas [100]. Además, existe una entrada fija a la neurona denominada bias (b), la cual tiene la función de incrementar o disminuir la entrada neta hacia la función de activación, dependiendo de si es positiva o negativa [101].

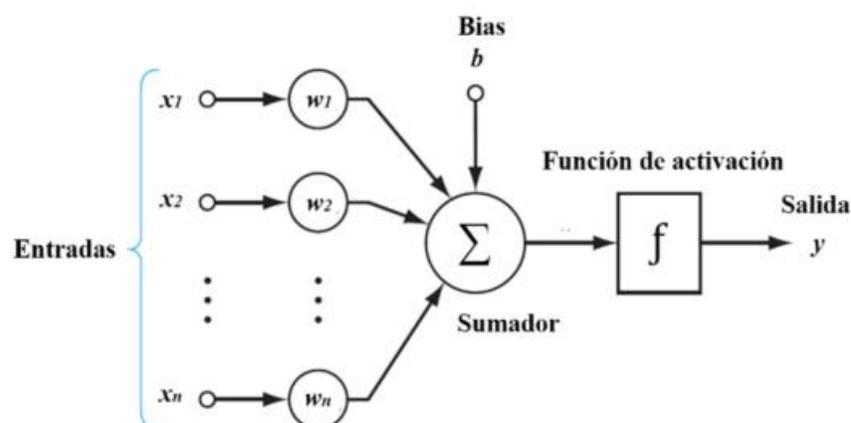


Figura 9. Modelo de una neurona artificial [101].

3.14.4 Redes neuronales artificiales (RNA) de tipo perceptrón multicapa (MLP)

La estructura de estas redes consiste en una capa de entrada, una o más capas ocultas y una capa de salida. Las neuronas de cada capa están conectadas con cada neurona de una capa anterior o posterior a la de la capa a la que pertenecen. En este tipo de redes, no hay conexiones entre neuronas de una misma capa. Cada variable de entrada corresponde a una neurona que pertenece a la capa de entrada y cada variable de salida corresponde a una neurona perteneciente a la capa de salida. De acuerdo con el teorema de aproximación universal [102], una RNA con una sola capa oculta es capaz de aproximar cualquier función continua con cierto grado de precisión, siempre que haya sido entrenada adecuadamente. Así pues, se utilizaron redes MLP con una sola capa oculta. El número de neuronas ocultas se determinó mediante la optimización del modelo usando el método de prueba y error, siguiendo un enfoque de crecimiento [103].

4.- JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, existen numerosas técnicas para el control y optimización de procesos como los métodos estadísticos y sistemas de inteligencia artificial, refiriéndose principalmente a técnicas como la lógica difusa, redes neuronales artificiales y algoritmos evolutivos. Los sistemas de inteligencia artificial son muy recomendables en aquellos problemas complejos (multivariados) donde no existe un modelo matemático simple asociado. Igualmente, en procesos que obedecen a un comportamiento no lineal, la solución de inteligencia artificial plantea grandes ventajas. Diversos autores han enfocado su trabajo en el desarrollo y aplicación de estas técnicas. En relación con la predicción y optimización de propiedades de materiales nanocompuestos, resulta muy conveniente el uso de estos enfoques ya que no se requiere un modelo matemático explícito para iniciar una propuesta matemática descriptiva.

5.- HIPÓTESIS

La precisión del modelo matemático de predicción de la conductividad térmica de nanocompuestos poliméricos, basado en redes neuronales artificiales, dependerá de la concentración y dispersión de los nanotubos de carbono, así como también de la cristalinidad del polímero y de la ausencia o presencia del tratamiento ultrásónico, permitiendo un modelo de alta predicción basado en pocas variables independientes.

6.- OBJETIVOS

6.1 Objetivo general:

Desarrollar un modelo para la predicción de la conductividad térmica de compuestos de Polipropileno (PP) con nanotubos de carbono de paredes múltiples mediante RNA, basados en datos obtenidos experimentalmente, tomando como variables de diseño la concentración de los nanotubos de carbono.

6.2 Objetivos particulares:

- ✓ Obtener nanocompuestos PP/MWCNT mediante mezclado en fundido, con base en los estudios preliminares del grupo de trabajo.

- ✓ Estudiar el efecto de la dispersión de los MWCNT y la morfología cristalina del PP sobre la conductividad térmica y eléctrica de los nanocompuestos.
- ✓ Desarrollar un modelo matemático modelo para la predicción de la conductividad térmica de compuestos de Polipropileno con nanotubos de carbono de paredes múltiples mediante RNA.

7.- PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, métodos y técnicas requeridas en el desarrollo del presente proyecto.

7.1 Materiales.

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizó un polipropileno homopolímero isotáctico de Indelpro con un MFI= 8 g/10 min, así como nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT por sus siglas en inglés) NC7000 de Nanocyl S.A. (área superficial = 300 m²/g, relación de aspecto =1500).

7.2 Métodos.

7.2.1 Obtención de nanocompuestos de PP/MWCNT.

Con la finalidad de promover la desaglomeración de los nanotubos de carbono, se implementó una metodología de dispersión sin el uso de solventes [48]. El proceso de ultrasonificación se realizó

bajo una atmósfera de aire, empleando un sonotrodo a 20 *kHz* de potencia y con una amplitud de 95% durante 30 *min* y manteniendo agitación magnética durante todo el proceso (Ver figura 10a).

Posteriormente, se prepararon los nanocompuestos PP/MWCNT utilizando un extrusor doble husillo contrarrotatorio Brabender PL 330 DSE 35/17 D (Figura 10 b), a una temperatura de 220 °C y a una velocidad de rotación de los husillos de 60 *r.p.m.* Se prepararon dos masterbatches, de los cuales resultaron los compuestos con concentraciones volumétricas de 1, 2, 3 y 4% en vol. de MWCNT. Los materiales obtenidos fueron molidos (Ver figura 10 c) para posteriormente preparar placas y cilindros mediante moldeo por compresión en unas prensas Phi (Figura 10 d) para la determinación de las conductividades que a continuación se explicarán.

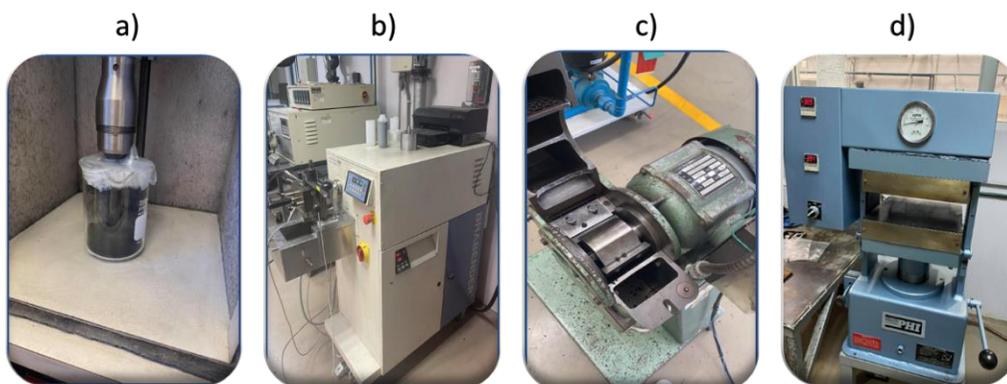


Figura 10. Equipos utilizados para la obtención de nanocompuestos.

7.2.2 Desarrollo de modelo predictivo de conductividad térmica basado en redes neuronales artificiales

Se desarrolló un modelo basado en redes neuronales artificiales (RNA) con el objetivo de predecir la *k* de los nanocompuestos de PP/MWCNT. El modelo fue implementado en el software MATLAB R2019a (MathWorks), y fue creado a partir de los datos experimentales obtenidos.

Como variables de entrada se eligieron parámetros de diseño que corresponden a las características de las partículas conductoras que se adicionaron a la matriz de PP. Estas variables son la concentración volumétrica de partículas (CV) y, finalmente, la presencia o ausencia de un tratamiento ultrasónico (TU) previo a la formación de los compuestos. Debido a que se usaron datos para el entrenamiento del modelo de un trabajo previo, también se tomó en cuenta, el tipo de polímero.

7.3 Técnica

7.3.1 Determinación de la conductividad térmica

La conductividad térmica de los compuestos se determinó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC). Se siguió el protocolo descrito en la norma ASTM E1952-11. Las muestras usadas para las mediciones fueron de diferentes espesores, la medición se llevó a cabo a 25 °C bajo condiciones cuasi-isotérmicas con un período de 40 s y +/- 0.5 °C de amplitud en temperatura. La isoterma se mantuvo durante 5 min con incrementos de 1 °C. El análisis fue realizado bajo un flujo constante de nitrógeno de 50 mL/min.

El cálculo se llevó a cabo, tomando variables como la capacidad calorífica, espesor, la masa y el diámetro de cada cilindro, con la ecuación 8:

$$\lambda = \frac{8LC^2}{C_p M d^2 P} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

Donde k es la conductividad térmica de la muestra (W/mK), C es la capacidad calorífica aparente (mJ/K), obtenida de la muestra gruesa, C_p es la capacidad calorífica específica (J/gK), obtenida de

la muestra delgada, L , M , y d corresponden al espesor (mm), masa (mg) y diámetro (mm), respectivamente, de la muestra gruesa y P es el periodo (s).

7.3.2 Determinación de la conductividad eléctrica.

La resistividad eléctrica volumétrica y superficial se midió de acuerdo al método Cabot (CTM) E043, basado en la norma ASTM D4496-13. En donde se sugiere que el material medido consista en pequeñas placas de 6×6 o 15×15 cm , estas placas se evaluaron en un equipo “E498 Precision LCR Meter” (KEYSIGHT Technologies) donde se arrojaron valores de resistividad y por medio de la ley de Ohm se calculó la conductividad eléctrica superficial y volumétrica de los compuestos.

7.3.3 Determinación de la cristalinidad.

Para determinar los cambios en la estructura cristalina del PP, se obtuvieron los difractogramas de rayos-X en un intervalo de 2θ de 10 a 50 $^{\circ}C$ a una velocidad de barrido de 0.2 $^{\circ}/s$, con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 40 kV . Se utilizaron muestras de forma circular, con un diámetro de 3 cm , estas muestras se introdujeron en el equipo Rayos X (BRUKER, B8AdvanceECO).

8.- RESULTADOS OBTENIDOS Y SU DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la experimentación, relacionados con la morfología, conductividad térmica y eléctrica de los nanocompuestos PP/MWCNT.

También, se presenta un análisis comparativo de la capacidad predictiva de modelos analíticos y de un modelo basados en redes neuronales artificiales, para la aproximación de la k en los nanocompuestos.

8.1. Estudio de la influencia de la concentración de MWCNT, y el uso de ultrasonido en la cristalinidad y morfología de los compuestos PP/MWCNT.

La adición de nanopartículas en la matriz del polipropileno isotáctico (iPP) puede provocar cambios en la velocidad de cristalización del polímero e incluso inducir cambios en su conformación cristalina [104]. Con la finalidad de determinar los cambios en la estructura cristalina del iPP dados por la cantidad añadida de los nanotubos, se realizaron análisis de rayos-X en ángulos amplios (WAXD). En las figuras 11 y 12 se muestran los patrones de WAXD para los compuestos sin y con tratamiento de ultrasónico, cristalizados no-isotérmicamente, incluyendo al iPP puro como referencia. En principio, se sabe que el polipropileno exhibe 3 tipos de celda unidad: Ortorrómbica, monoclinica y hexagonal, siendo un polímero que presenta polimorfismo. En la Fig. 2 se muestran los patrones XRD de los compuestos iPP e iPP/MWCNT sin tratamiento de ultrasonido. Tanto los nanocompuestos con y sin tratamiento ultrasonido muestran picos de difracción característicos en $2\theta = 14^\circ$, de 17° y en 22° correspondientes a los planos (1 1 0), (0 4 0), (1 3 0), (1 1 1) y (1 3 1) de su fase cristalina α [104]. Se puede observar en los difractogramas que al añadir MWCNT al iPP, las señales de difracción se incrementan y no aparecen nuevas señales. Es decir, bajo las condiciones de cristalización y con la adición de MWCNT no se fomenta la formación de cristales β o γ .

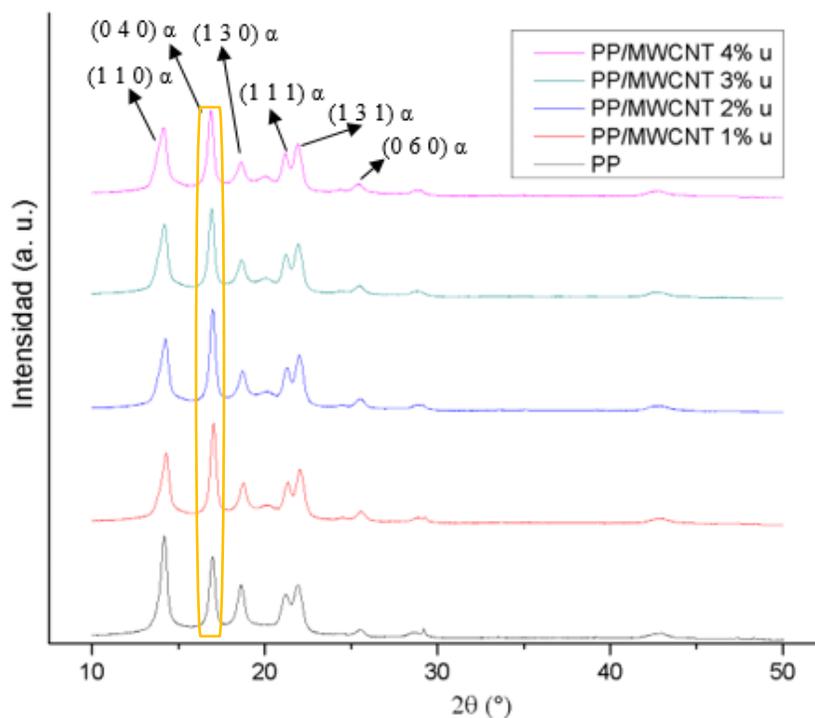


Figura 11. Compuestos de PP/MWCNT sin tratamiento de ultrasonido.

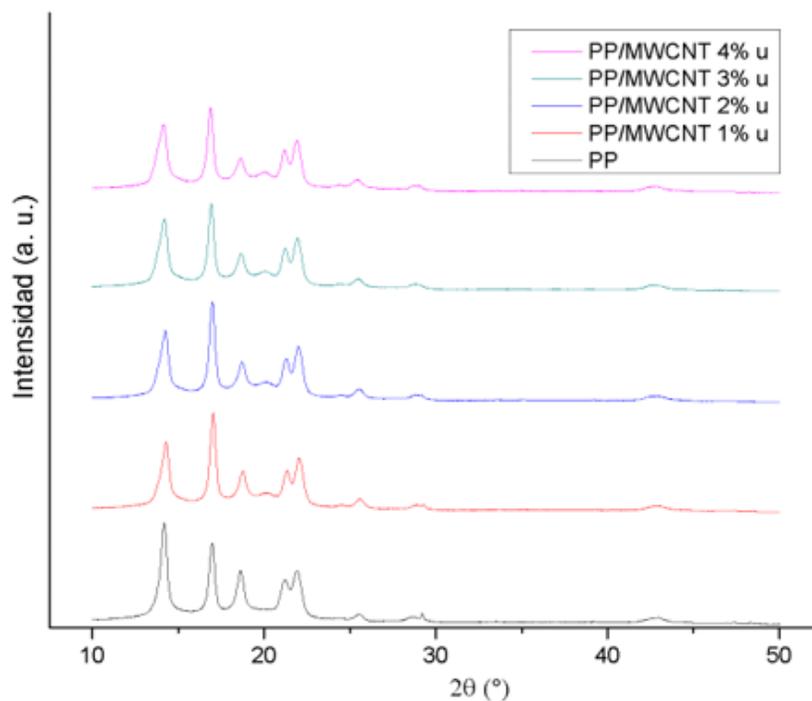


Figura 12. Compuestos de PP/MWCNT con tratamiento de ultrasonido.

En general, se observa, que para todos los nanocompuestos existe poca variación en las intensidades de los picos, así como en la anchura de las bandas correspondientes a las zonas cristalinas y amorfas, infiriendo que con la adición de los nanotubos y el tratamiento de ultrasonido no se indujo un cambio morfológico significativo.

En la tabla 4, se presentan los resultados obtenidos de los cálculos del % de cristalinidad (% X_c) del PP procesado (PP blanco) y de los diferentes nanocompuestos. En el caso del polipropileno isotáctico se ha reportado en la literatura que tiene un % X_c del 50 al 70%, el resultado se encuentra en dicho rango con un 40% [105].

Se puede observar, que, a pesar de la adición de los MWCNT y del tratamiento ultrasónico, la cristalinidad de polipropileno se mantuvo.

Esto sugiere, que la microestructura del polipropileno isotáctico se mantuvo y que la interacción cristalográfica polímero-nanotubo fue mínima.

Tabla 4. (% X_c) de los compuestos PP/MWCNT.

<i>% de MWCNT</i>	<i>Sin ultrasonido</i>	<i>Con ultrasonido</i>
PP blanco	40%	
1%	37%	36%
2%	38%	37%
3%	37%	36%
4%	37%	35%

8.2 Estudio de la conductividad eléctrica volumétrica de los nanocompuestos PP/MWCNT:

Uno de los mayores problemas que se presenta al preparar este tipo de nanomateriales es la ineficiente dispersión y el aprovechamiento del área superficial de los CNTs. Estos problemas son originados principalmente por la aglomeración y poca afinidad que presentan los CNTs con los

sustratos. Para solucionar el problema de aglomeración de los CNTs se han investigado diferentes métodos [106, 46, 47], dentro de los cuales sobresale el uso del ultrasonido, por su gran eficacia, bajo costo y bajo condiciones de tiempos cortos de tratamiento no se degradan o fragmentan los CNTs a comparación de los métodos mecánicos [48].

Se llevaron a cabo las pruebas de medición de conductividad eléctrica volumétrica y superficial, los resultados se encuentran en la tabla 5.

Tabla 5. Conductividad eléctrica volumétrica.

% de MWCNT	Sin US (S/cm)	Con US (S/cm)
0	5.5E-17	
1	1.30E-08	2.32E-04
2	1.73E-07	2.22E-07
3	1.87E-08	2.08E-03
4	1.63E-07	1.99E-05

Está reconocido que los CNTs pueden aumentar la conductividad eléctrica de los polímeros aún a bajas concentraciones (<0.1% *vol.*), sin embargo, el incremento de la conductividad eléctrica es menor a lo predicho por diversos modelos [85]. De manera global, se observa en todos los casos que al añadir MWCNT hay un aumento en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. En los nanocompuestos que contienen nanotubos con tratamiento ultrasónico se puede apreciar una mejoría en la conductividad eléctrica, mientras que para el 1% y 1%U hay un efecto de mejora significativa. Esto podría atribuirse a la facilidad de dispersión de los nanotubos a bajas concentraciones y que pudiera haber caminos de conductividad formada por un menor número de aglomerados.

8.3 Estudio de la conductividad térmica (k) de los nanocompuestos PP/MWCNT:

El estudio de la conductividad térmica de los materiales poliméricos, resulta complicado por los diversos factores que afectan a esta propiedad. Los parámetros moleculares que hacen que los

materiales poliméricos se comporten como aislantes térmicos, son: la cristalinidad, el peso molecular, la presencia de ramificaciones, el entrecruzamiento y la orientación.

A continuación, en la tabla 6, se presentan los valores obtenidos de k para los compuestos preparados. La conductividad térmica del PP presentó un valor de 0.14 W/m K . Este valor se encuentra dentro del rango reportado de $0.1\text{-}0.22$ en la literatura [107].

Tabla 6. Conductividad térmica de los compuestos PP/MWCNT.

NANOCOMP	K (W/ m K)
PP BLANCO	0.14
PP/MWCNT 1%	0.45
PP/MWCNT 1%U	0.14
PP/MWCNT 2%	0.20
PP/MWCNT 2%U	0.30
PP/MWCNT 3%	0.14
PP/MWCNT 3%U	0.15
PP/MWCNT 4%	0.25
PP/MWCNT 4%U	0.28

La conductividad térmica efectiva de los nanocompuestos polímero-CNT depende de las propiedades intrínsecas de estos, como la relación de aspecto, dispersión-distribución y orientación de los CNT en la matriz, de las impurezas presentes y de la interacción polímero-CNT [58]. En general, se obtuvo una conductividad desde $0.14\text{-}0.45 \text{ W/mK}$. Se ha reportado que algunos compuestos de PP/CNT presentan una conductividad térmica de 0.34 (W/m K) [59] siendo valores cercanos a los que se presentan en nuestros sistemas. Con base a los a los resultados de los compuestos 1%U en volumen de nanotubos, se puede notar una disminución drástica de la conductividad térmica de los compuestos con ultrasonido. Por otro lado, el caso de los compuestos con concentración en volumen de 2% ,2%u, 3%, 3%u, 4% y 4%u se puede apreciar una tendencia, donde se ve un aumento de la k en el compuesto con ultrasonido, esto sugiere que la prevención de la aglomeración del nanorrelleno conduce a un "efecto sinérgico" en las propiedades de los compuestos poliméricos, Además, al aumentar la relación de aspecto de los CNT es posible

disminuir el punto de percolación térmica de los nanocompuestos, como en el caso de Kim y col. [108], que obtuvieron un compuesto de PC con alta conductividad térmica con solo 2% de MWCNT con relación de aspecto de 2,000-10,000.

Hay solo unos pocos artículos que consideran estudios simultáneos de la conductividad eléctrica y térmica de nanocompuestos poliméricos [60-64]. A continuación, en la tabla 7, se expresan algunos valores experimentales de la conductividad térmica y eléctrica en diferentes compuestos de poliolefina/MWCNT/CNT.

Tabla 7. Valores de conductividad térmica (K) y conductividad eléctrica (σ) de diferentes sistemas reportados.

Sistema, autor.	K (W/m K)	Sistema, autor.	σ_0 (S/cm)
PP-MWCNT, Mazov et al. [59]	0.55-0.6	PS-MWCNT, Arjmand et al. [68]	10^{-15}
PP-CO ₂ -CNT, Zhao et al. [65]	0.28	PP-MWCNT Ameli et al. [69]	10^{-15}
PP-BN-CNT Nurul et al. [66]	0.35	PES/MWCNT, Zhen et al. [70]	10^{-10}
PP/GNP/CNT, Krause et al. [67]	0.46	HDPE-BN-PP-CNT, Li Zhang et al. [71]	10^{-11}

*BN: nitruro de Boro *GNP: nanoplaquetas de grafito

8.4 Estudio de los modelos analíticos

8.4.1 Modelos analíticos para conductividad eléctrica

Una de las limitaciones de los modelos analíticos para σ es que tienden a sobreestimar su valor. Esto puede atribuirse a que no se toman en cuenta factores geométricos y efectos interfaciales, este fenómeno es debido al factor de la relación de aspecto de las partículas, es decir, se adecuan más a partículas fibrilares. En general, en la figura 13, se observa que, los modelos analíticos subestiman la conductividad eléctrica, en relación con los valores experimentales. Sin embargo, la ecuación de Lewis, sigue la tendencia. Cabe mencionar que el bajo ajuste de los modelos analíticos a los datos experimentales es esperado debido a las suposiciones que se realizan, ya que se asume la

orientación aleatoria de las partículas dentro del polímero y que existe un enlace cercano entre matriz y partícula, sin considerar por igual, efectos interfaciales [109]. Se puede observar, que conforme aumenta la concentración de los MWCNT, la conductividad eléctrica en los compuestos tiende a incrementarse. Cuando se les da un tratamiento a los nanotubos, este fomenta, la desaglomeración y la posible formación de caminos de conducción. También, se observa, que, tanto para los nanocompuestos sin ultrasonido, como aquellos que recibieron un tratamiento, el punto de percolación, se encuentra alrededor del 1% o inferior a este.

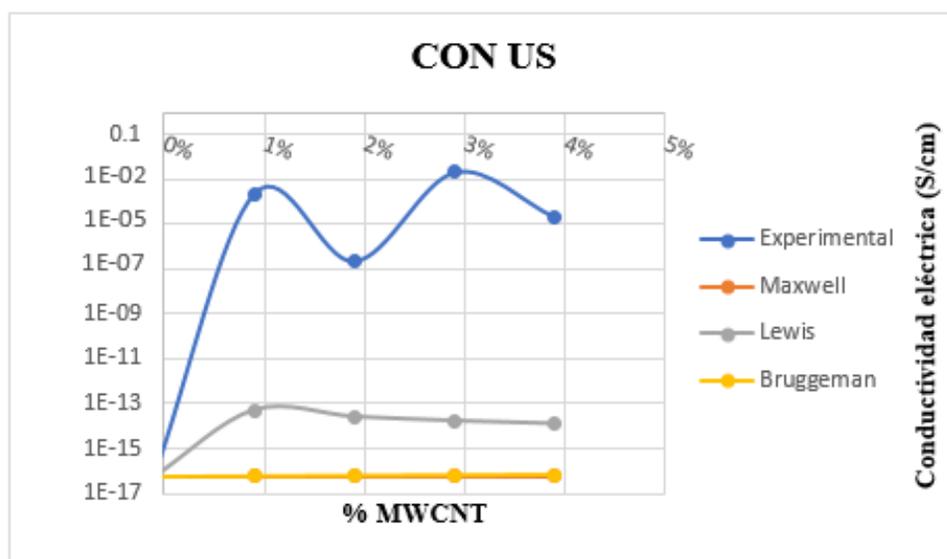


Figura 13. Comparación de los datos experimentales y obtenidos mediante los modelos analíticos, Maxwell, Lewis y Nielsen y Bruggeman para la predicción de conductividad eléctrica de materiales compuestos con ultrasonido.

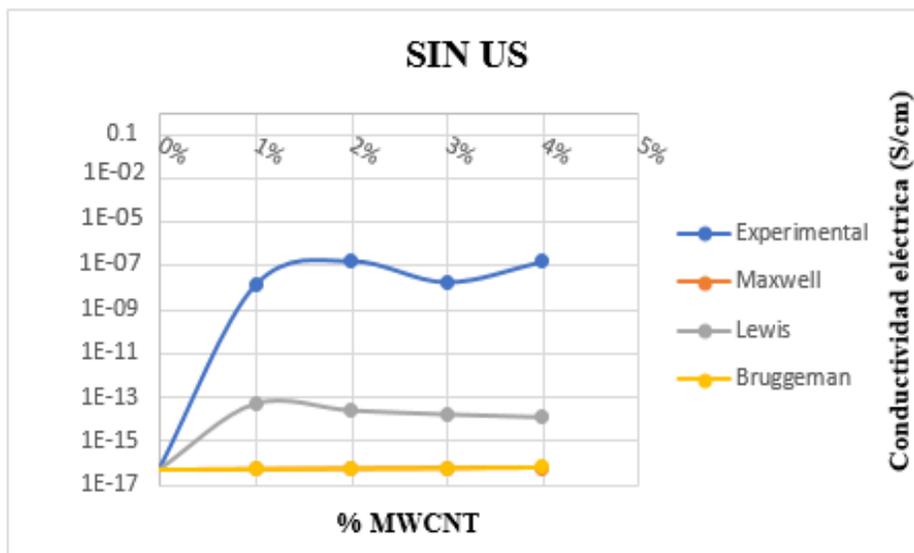


Figura 14. Comparación de los datos experimentales y obtenidos mediante los modelos analíticos, Maxwell, Lewis y Nielsen y Bruggeman para la predicción de conductividad eléctrica de materiales compuestos sin ultrasonido ultrasonido.

8.4.2 Modelos analíticos para conductividad térmica

De igual forma, que los modelos analíticos para predecir la conductividad eléctrica, una de las limitaciones de los modelos analíticos para k es que tienden a subestimar los valores de la conductividad térmica, ya que no toman en cuenta en polímeros compuestos complejos, algunas características, como lo es; distinta geometría, fenómenos interfaciales, entre otras variables.

En las figuras, 15 y 16, se presentan, los datos experimentales, y los calculados con modelos analíticos en serie, Maxwell, Lewis y Nielsen para nanompuestos PP/MWCNT. Se puede observar que los datos experimentales, no muestran una clara tendencia, por lo que, se sugiere, pudiera haber un efecto de error experimental. Sin embargo, se puede observar que los modelos analíticos empleados presentan tendencias lineales, por lo que no se ajustan, a los datos experimentales multivariados. Para compuestos poliméricos complejos, muchos factores afectan la conductividad térmica, lo que significa que es difícil predecir y analizar con precisión la conductividad térmica [50].

Cabe mencionar, qué, algunos modelos, como es el caso del modelo en paralelo y el modelo de Agari se excluyeron de la comparación debido a que los valores predichos resultaron ser altos, teniendo un margen de error en la predicción bastante alto.

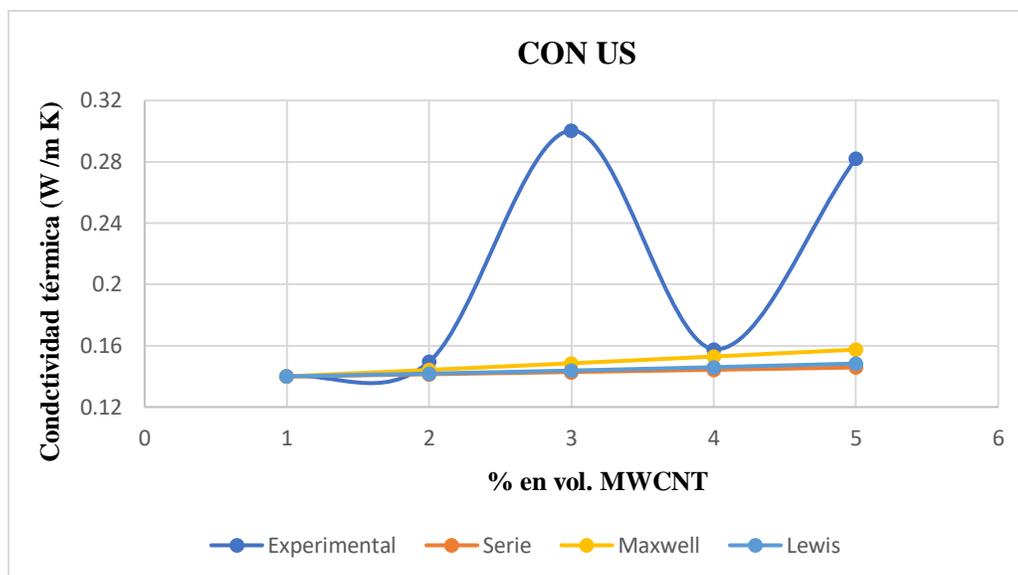


Figura 15. Comparación de los datos experimentales y predichos mediante los modelos analíticos, en serie, Maxwell y Lewis-Nielsen para la conductividad térmica de los compuestos con ultrasonido.

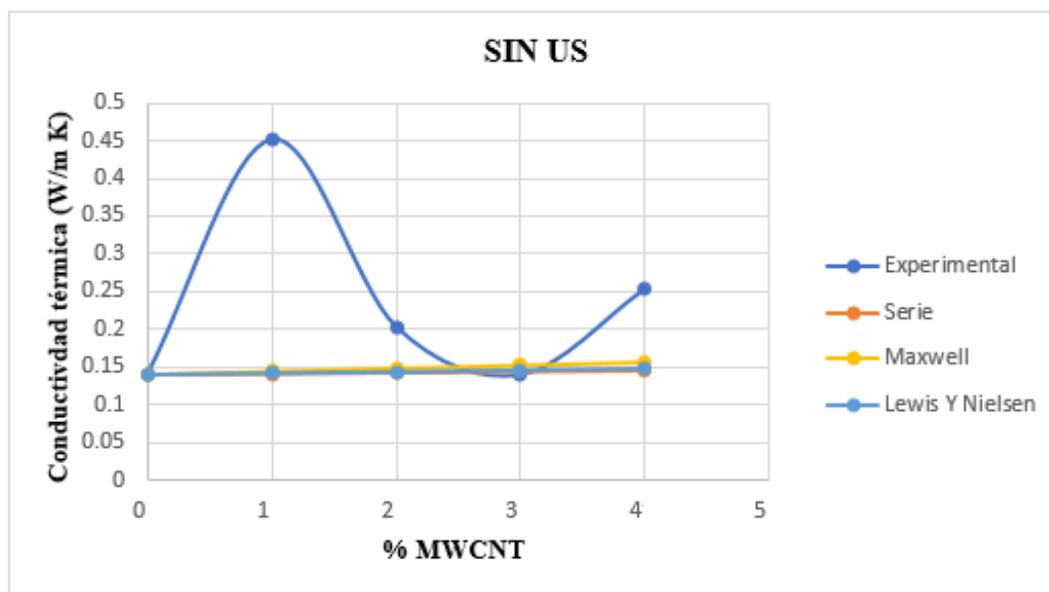


Figura 16. Comparación de los datos experimentales y predichos mediante los modelos analíticos, en serie, Maxwell y Lewis-Nielsen para la conductividad térmica de los compuestos sin ultrasonido.

Los modelos analíticos de Lewis y Nilsen, y en serie, tienden a subestimar la k . Lo cual podría explicarse porque estos modelos no contemplan ciertos factores de los compuestos antes mencionados, siendo poco eficaces en la predicción de la conductividad térmica, generando una baja adaptación al comportamiento real de los compuestos ya que las partículas se encuentran homogéneamente dispersas dentro de la matriz polimérica [110], también supone que existe un buen contacto entre las partículas y la matriz, despreciando así, efectos interfaciales, que en ciertos modelos computacionales, como lo son, elementos finitos, es posible considerar los efectos interfaciales [109,111-112]. Sin embargo, es importante mencionar que los modelos fueron seleccionados en base a su simplicidad y a que han sido empleados tradicionalmente en la literatura [12-13]. Así, es de esperarse que presenten una capacidad de ajuste inferior a la de los modelos de RNA con respecto a los datos obtenidos [50].

8.5 Estudio de los modelos computacionales para predicción de conductividad térmica de nanocompuestos PP/MWCNT.

En la Figura 17 se muestran los datos de regresión entre los datos experimentales y los simulados mediante el modelo de predicción de la k . Los factores de correlación, R , se muestran en la parte superior de los gráficos, con valores de R 0.99, 0.70, .99 y 0.94. Estos valores son bastante cercanos a uno, lo cual sugiere un buen desempeño predictivo de la RNA. El hecho de que las R sean similares descarta la posibilidad de que existan problemas durante el entrenamiento de la red.

De acuerdo con algunos autores, Zhang y Friedrich en el 2003 los valores cercanos a 1, son adecuados para la predicción de propiedades de compuestos poliméricos

Para problemas de regresión, como lo es en este trabajo, se destaca el algoritmo de Levenberg-Marquardt debido a su rapidez y su eficiencia cuando se utilizan redes de tamaño moderado [113-114]. Por este motivo, se eligió este algoritmo como método de entrenamiento de todas las RNA diseñadas.

La selección del tipo de RNA se realizó empleando los datos de k obtenidos experimentalmente en compuestos adicionados con MWCNT. Los resultados obtenidos de este análisis se presentan en la Tabla 8. La capacidad predictiva se evaluó mediante el error cuadrático medio (MSE) y el factor de correlación (R).

Finalmente, el número de neuronas en la capa de entrada y en la capa de salida se encuentra determinado por el número de variables de entrada y de salida, respectivamente. El parámetro que tiene una mayor repercusión en la capacidad predictiva de las RNA es el número de neuronas de la capa oculta, ya que de este depende en gran medida el funcionamiento correcto de la red [113], para el presente trabajo, se evaluó con una sola capa oculta.

Tabla 8. Especificaciones de las RNA entrenadas y seleccionadas

PARÁMETROS DE LA RED	TIPO DE RNA MLP
Propiedad evaluada	k
Número de capas ocultas	1
Neuronas en la capa de entrada	3
Neuronas en la capa oculta	4
Función de activación en la capa de Salida	Lineal
Función de entrenamiento	Tangente sigmoideal
Algoritmo de entrenamiento	Levenberg-Marquardt
MSE	0.0018

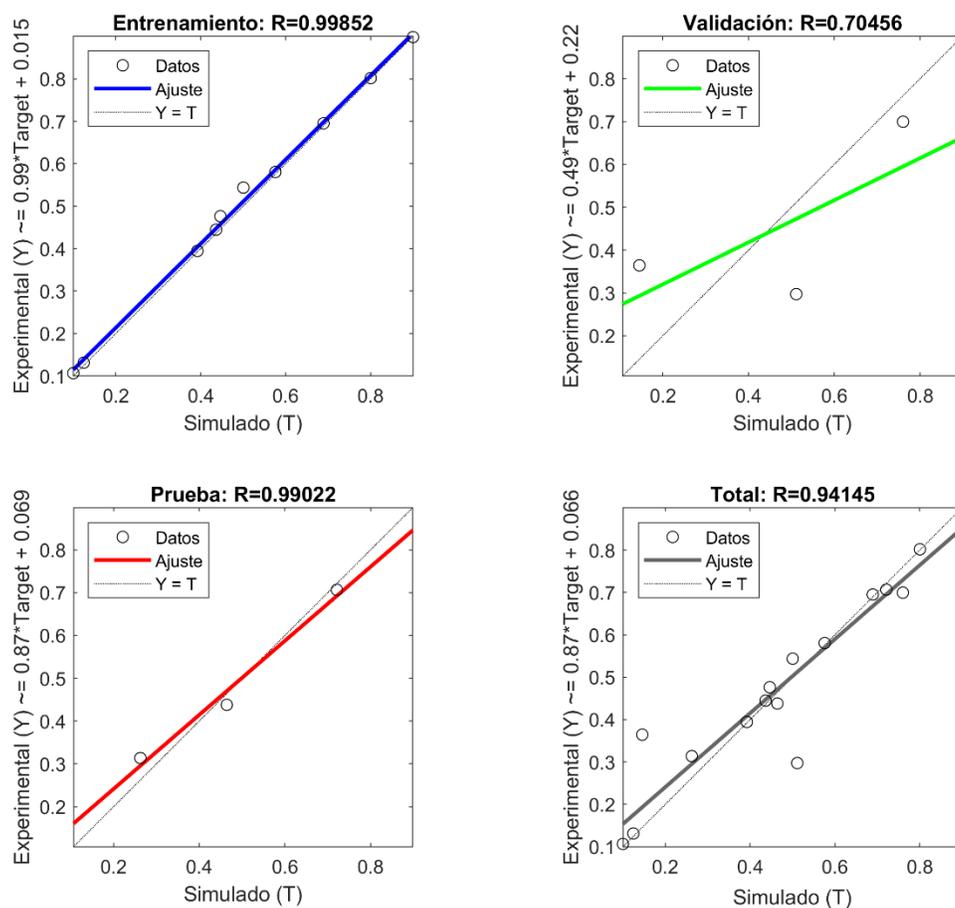


Figura 17. Correlación entre los datos experimentales y simulados mediante RNA de la conductividad térmica, conductividad eléctrica y % de cristalinidad de los nanocompuestos. Se muestra la correlación para los datos de entrenamiento, validación, prueba y el total de ellos. Los datos se encuentran normalizados.

La correlación entre los datos simulados y experimentales exhibe una excelente capacidad de adaptación para todos los tipos de datos (entrenamiento, validación y prueba), indicando una buena estabilidad de la RNA [50]. Se han reportado excelentes resultados de RNA utilizadas para la predicción de otras propiedades de compuestos poliméricos [82], donde los autores demuestran una gran aproximación en sus modelos. Por lo tanto, debido a la gran capacidad de ajuste que tienen estos modelos, pueden ser una herramienta bastante valiosa en el diseño de compuestos poliméricos en aplicaciones de disipación de calor.

Por otro lado, en la Figura 18 a) se presenta la gráfica de desempeño de la red, la cual muestra la variación del error durante su entrenamiento. En este proceso la RNA ajusta, de forma automática, sus pesos sinápticos con el fin de reducir la diferencia entre los datos simulados y los datos de salida experimental.

De igual forma, en la Figura 18, b) se muestra el histograma de error de la RNA. Aquí, se puede observar la distribución de error para los subconjuntos de datos. Si los errores en los datos estuvieran cercanos a cero y los datos de validación o prueba estuvieran más dispersos o alejados del cero, esto sería indicativo de un problema de generalización. No obstante, los errores son bajos y se extienden en un intervalo de -0.208 a 0.2031, lo que evidencia un buen desempeño predictivo del modelo.

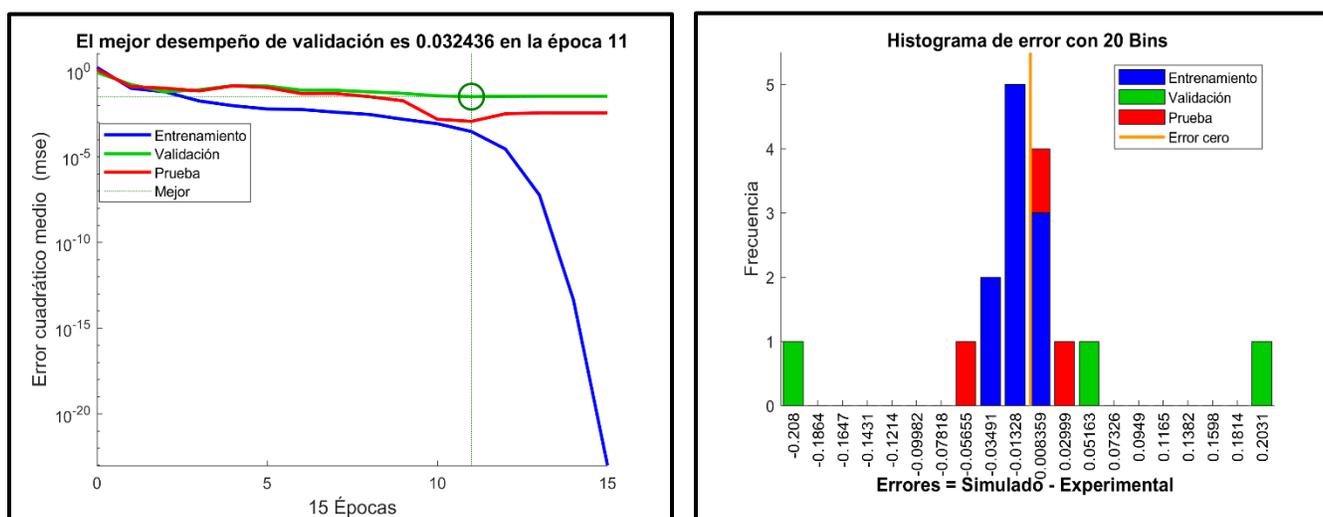


Figura 18. a) Gráfico de desempeño y b) histograma de error del modelo de predicción de la conductividad térmica de los nanocompuestos.

8.5.1 Comparación del modelo de predicción de la basado en RNA con modelos analíticos.

Con el objeto de evaluar la capacidad de predicción de la conductividad térmica mediante RNA, se realizó un análisis comparativo con algunos modelos analíticos que se han utilizado en la literatura para predecir la k de compuestos y se han discutido anteriormente. Los modelos analíticos

seleccionados fueron el modelo en serie, Maxwell y el modelo de Lewis y Nielsen. Algunos modelos, como es el caso del modelo en paralelo, se excluyó de la comparación debido a que los valores predichos sobreestimaron los valores experimentales, siendo su capacidad de predicción bastante baja.

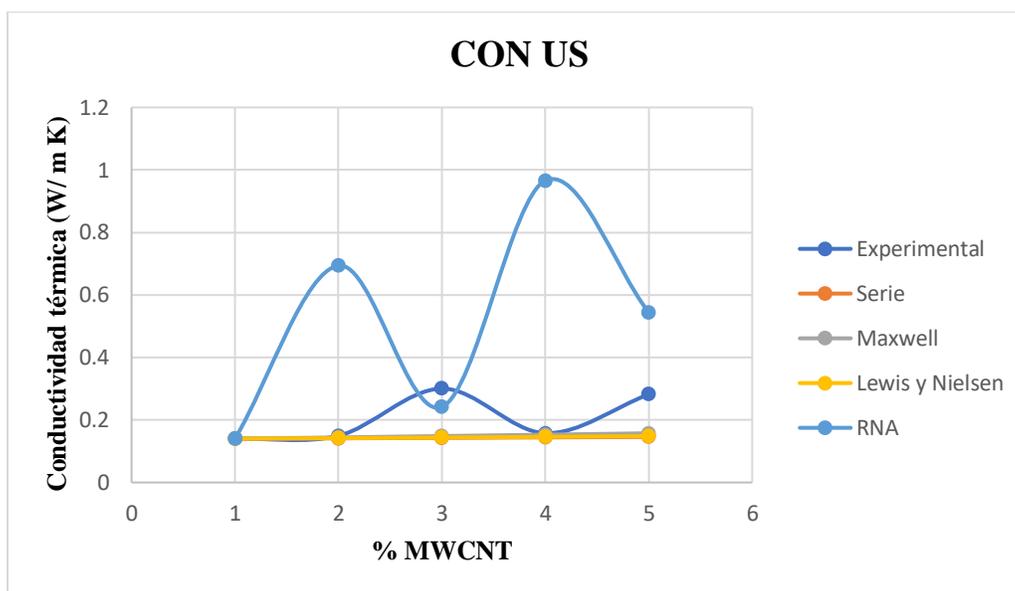


Figura 19. Comparación de los datos experimentales, los datos predichos mediante los modelos de RNA, en serie, Maxwell y Lewis-Nielsen para la conductividad térmica de los nanocompuestos de PP/MWCNT con tratamiento de ultrasonido.

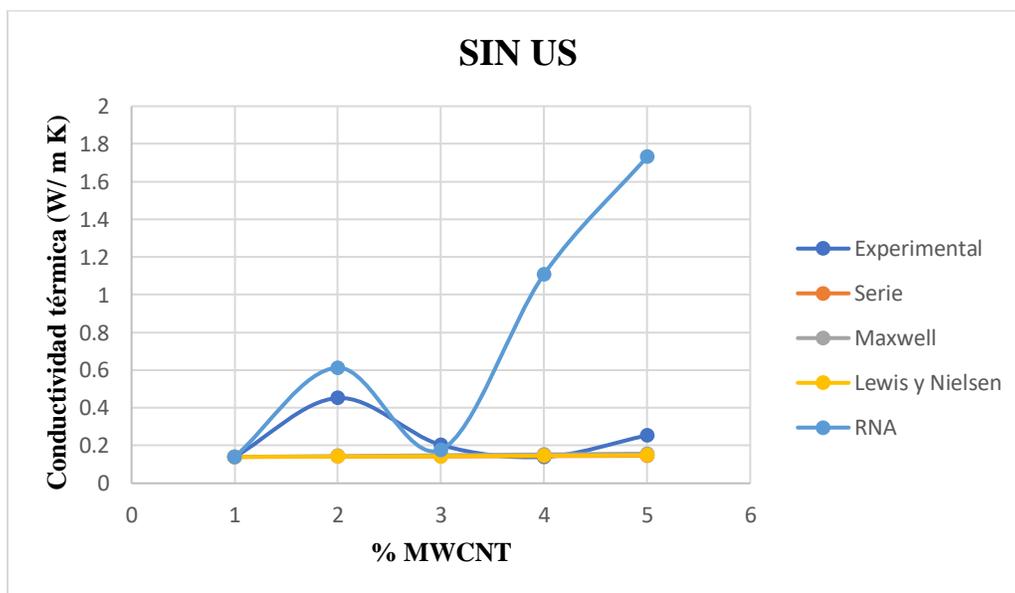


Figura 20. Comparación de los datos experimentales, los datos predichos mediante los modelos de RNA, en serie, Maxwell y Lewis-Nielsen para la conductividad térmica de los nanocompuestos de PP/MWCNT sin tratamiento de ultrasonido.

En las figuras 19 y 20 se puede observar los resultados, donde se exhibe el valor de la k en función de la concentración de MWCNT tratadas y sin tratar ultrasónicamente. Como se puede notar, en la mayoría de los casos, el modelo de RNA se ajusta con mayor precisión a los datos experimentales a comparación de los modelos analíticos.

Una de las desventajas de los modelos analíticos, es que presentan suposiciones. Estas suposiciones corresponden a que las partículas se encuentran homogéneamente dispersas dentro de la matriz polimérica [110]. También, que existe un buen contacto entre las partículas y la matriz, despreciando efectos interfaciales generando una baja adaptación al comportamiento real de los compuestos. Por otro lado, algunos modelos numéricos como el elemento finito si consideran este tipo de efectos interfaciales [111].

Otra de las desventajas de los modelos analíticos es que requieren conocer la k intrínseca de las partículas conductoras, cuya determinación es bastante tediosa y puede variar de acuerdo con los defectos e impurezas de las partículas [115]. Además, los factores geométricos son ignorados en los modelos en serie y de Maxwell, lo que reduce su aplicación en compuestos reforzados con partículas de distintas geometrías. Si bien el modelo de Lewis y Nielsen permite incluir factores geométricos, al tomar en cuenta parámetros de orientación de las partículas, acercándose un poco más a los valores experimentales, este, se limita a si la partícula es esférica, cúbica o de tipo fibrilar con relaciones de aspecto limitadas. Así, la principal ventaja que presenta el modelo basado en RNA en comparación de los modelos analíticos es que puede adaptarse en mayor medida a los factores geométricos que influyen en la k de los compuestos [50].

8.5.2 Obtención de las ecuaciones a partir de las RNA

Finalmente, para su empleo como funciones de ajuste, es necesario derivar las ecuaciones matemáticas de las RNA mediante la extracción de los valores de los pesos sinápticos y de los biases que se configuraron en la época de entrenamiento óptima. Las ecuaciones derivadas para cada una de las propiedades se presentan en la Tabla 9. Las variables a , b , c , ..., etc., representan los valores de salida de cada una de las neuronas de la capa oculta.

Tabla 9. Ecuaciones derivadas de las RNA para la predicción de las propiedades de los compuestos de PP/MWCNT.

Propiedad	Ecuación derivada
k	$k = -1.2461 * \text{tansig}(a) - 1.0615 * \text{tansig}(b) - 0.2340 * \text{tansig}(c) + 1.0421 * \text{tansig}(d) + 1.3258$ $a = -0.7202P - 3.5022\phi - 5.3867U + 5.0271$ $b = -3.0890P - 1.3435\phi + 4.7993U + 0.8940$ $c = 4.7231P + 0.4353\phi - 2.7444U - 0.9358$ $d = -2.7901P - 2.9848\phi - 3.7182U + 3.5750$

Donde k es la conductividad térmica, P es el tipo de polímero (HDPE:0, PP:1), ϕ es la concentración de partícula en porcentaje volumen y U es la ausencia (0) o presencia (1) de un tratamiento ultrasónico.

A estas ecuaciones se les introducen los valores de las variables independientes normalizadas y nos arrojan el valor normalizado de cada una de las propiedades. A través del proceso inverso de normalización obtenemos el valor real de la propiedad que se desea.

8.5.3 Morfología de los compuestos mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)

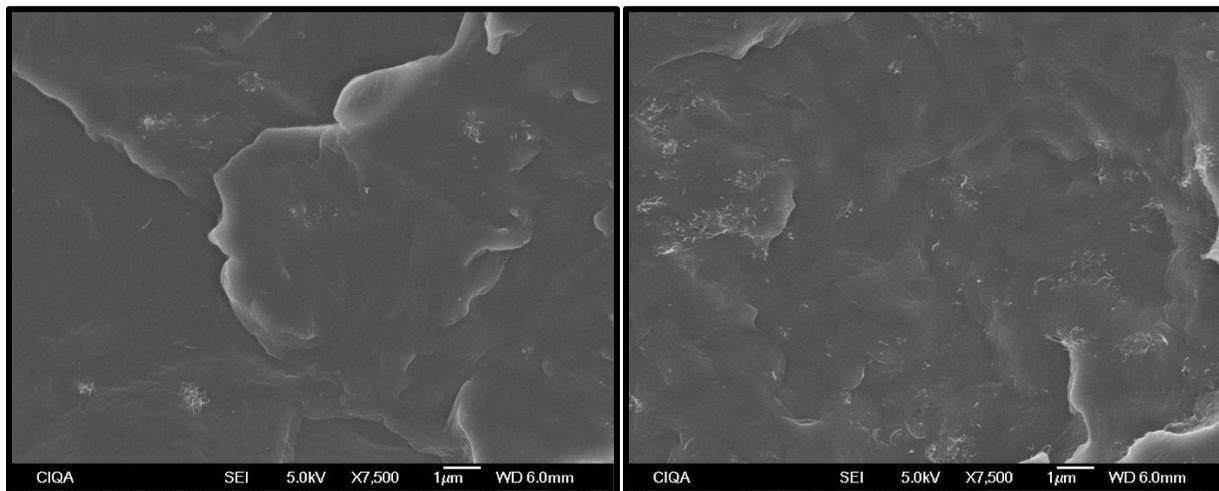


Figura 21. Comparación morfológica de compuestos de PP/MWCNT al 2% de concentración, (de lado derecho se presenta 2% sin ultrasonido y al lado izq. 2% con ultrasonido) mediante SEM a 7,500 aumentos.

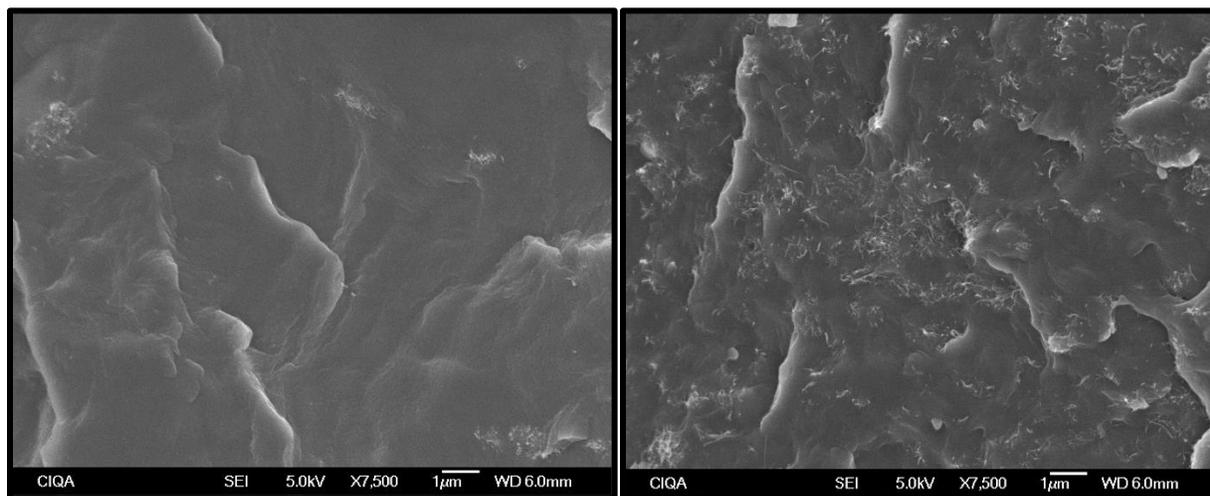


Figura 22. Comparación morfológica de compuestos de PP/MWCNT al 4% de concentración, (de lado derecho se presenta 4% sin ultrasonido y al lado izq. 4% con ultrasonido) mediante SEM a 7,500 aumentos.

En la Figura 19 se presentan las micrografías obtenidas mediante SEM de los compuestos de PP/MWCNT a una concentración de 2 %vol tanto con tratamiento como sin tratamiento de ultrasonido. Por lo general, en los compuestos existe una buena dispersión de las partículas, sin embargo, la adición del tratamiento, provoca un efecto significativo en la dispersión y

aglomeración de estos nanotubos, mientras que para la concentración 2% sin ultrasonido, no se pudo fomentar un buen contacto entre partículas, por lo que no se forman canales de conducción térmica o eléctrica, lo que resulta en una k y σ relativamente bajas. En el caso de los compuestos adicionados con MWCNT con tratamiento ultrasónico, las partículas forman varios aglomerados permitiendo un contacto entre estas partículas fibrilares, favoreciendo el transporte de electrones, lo que explica un aumento en la σ .

De mismo modo, en la figura 20, se presenta los nanocompuestos de PP/MWCNT a una concentración del 4% sin y con tratamiento ultrasónico. En lo que respecta a los compuestos sin ultrasonido, es posible observar que presentan buena adhesión matriz-partícula, sin embargo, estos están aislados y dejan zonas dentro de la matriz en donde no existe un buen transporte de fonones o electrones, dificultando el aumento en la k y la σ de los compuestos. De lado contrario, en los compuestos con tratamiento ultrasónico se logra apreciar el efecto significativo en la distribución o dispersión que genera el tratamiento ultrasónico efectuado.

En general, en los compuestos con ultrasonido existe una muy buena dispersión de las partículas, a pesar de la aglomeración, el ultrasonido ayudo a distribuir más poblaciones de nanotubos en la superficie ocasionando un alto contacto entre partículas, formando canales de conducción eléctrica, lo que resulta en una σ alta, tal como se reporta en este trabajo. Así mismo, estas aglomeraciones impidieron el paso libre de fonones para el caso de k , obteniendo una baja conductividad térmica.

9.- CONCLUSIONES

Este trabajo de tesis consistió en un estudio para el desarrollo de un modelo matemático sencillo basados en redes neuronales artificiales (RNA), con el objeto de predecir la propiedad de conductividad térmica de nanocompuestos poliméricos a base de PP y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Además del análisis de las concentraciones de los MWCNT y el efecto del tratamiento de ultrasonido, la dispersión, y cristalinidad en estos nanocompuestos. La adición de los MWCNT, en general, no tuvo un efecto significativo a la hora de evaluar las propiedades de

k y X_c , esto sugiera que, la falta de dispersión de MWCNT en la matriz polimérica, impidieron el libre paso de los fonones, afectando la conductividad térmica y el porcentaje de cristalinidad. En su efecto, el tratamiento ultrasónico se ha reportado favorable a la hora de dispersar nanotubos en una matriz polimérica, en este trabajo, no se reporta un efecto significativo de este tratamiento en las propiedades antes mencionadas. Esto se corrobora con el análisis de SEM, donde se logra apreciar que el tratamiento de ultrasonido en fase gas no fue capaz de desaglomerar los agregados, pero sí logró dispersar que los MWCNT se dispersaran de manera exitosa dentro los aglomerados, provocando el libre paso de los electrones, explicando el aumento en σ . Promoviendo un aumento hasta de diez órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica de los compuestos PP/MWCNT. En el presente proyecto, también se presenta un análisis de los modelos analíticos para la predicción de k y σ . Estos modelos, presentaron resultados muy poco cercanos a los valores experimentales, es por ello que se promueve el uso de redes neuronales artificiales para la predicción de propiedades, a través de la técnica de RNA se logró obtener un modelo de predicción de la k , utilizando datos experimentales para su entrenamiento, validación y prueba, obteniendo el error más bajo al utilizar la red de tipo perceptrón multicapa entrenadas a través del algoritmo Levenberg-Marquardt, presentando una buena capacidad de aproximación, con un factor de correlación superior a 0.97 en los datos de prueba. Finalmente, en la ecuación del modelo basado en RNA no tomó en cuenta el factor de la dispersión de las nanopartículas, sin embargo, este modelo logró ajustarse n mayor medida a los resultados experimentales en comparación con los métodos analíticos reportados en la literatura, sin embargo, aún es necesario un análisis de trabajo más profundo para que se ajuste de mejor manera a los resultados experimentales.

10.- TRABAJO A FUTURO

Como continuación del presente trabajo y con base en los aspectos que exceden el alcance de esta tesis, por lo que no han sido tratados a profundidad, se proponen los siguientes puntos de trabajo:

Desarrollar una investigación más amplia de las tendencias de las propiedades de los materiales compuestos en sus diferentes % de concentración. Así mismo, se sugiere, realizar otro estudio para sustentar de forma más sólida el comportamiento termoeléctrico que presentan algunos % de concentraciones, al igual que la publicación de un artículo donde se analicé más profundamente estas tendencias interesantes y la comparación con los datos experimentales, modelos analíticos y modelos computacionales. Al igual que desarrollar un modelo de predicción basado en redes neuronales artificiales que permitan predecir la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Así mismo, explorar el uso de técnicas de optimización, como lo es, la técnica de algoritmos genéticos, que permita generar soluciones óptimas que deriven en una mayor diversidad de soluciones.

11.- REFERENCIAS:

- [1] Sanada, K., Tada, Y. (2009). Part A: Appl. Sci. Manuf., Shindo, Y. Compos, pp. 40, 724-730.
- [2] J. W. Nicholson (2006). *The Chemistry of Polymers, 3rd ed.* University of Greenwich. ISBN 0-85404-684-4.
- [3] Choy, C. L. (1977). Polymer, 18:10, 984-1004.
- [4] Hong, J. H., Park, D. W, Shim, S. E. (2010). Carbon Lett., 11:4, 347-356.
- [5] Chen, X., Su, Y., Reay, D., Riffat, S. Renew. (2016). Sust. Energ. Rev., 60, 1367-1386.
- [6] Vadivelu, M. A., Kumar, C. R., Joshi, G.M. (2016). Interface. Compos, 23:9, 847-872.
- [7] Iqbal, A., Frommann, L., Saleem, A., Ishaq, M. (2016). Polym. Compos. 2007, 28:2, 186-197.
- [8] King, J. A., Gaxiola, D. L., Johnson, B. A., Keith, J. M. J. (2010). Compos. Mater, 44:7, 839-855.
- [9] Balandin, A. (2010). Nat. Mater, 10, 569-581.
- [10] Lebedev, S. M., Gefle, O. S. (2015). Appl. Therm. Eng, 91, 875-822.

- [11] Undurraga, A. (2014). Viabilidad de los materiales termoeléctricos. Universidad de Barcelona, España.
- [12] Zhang, Y., Wang, Y., Wang, C. M., Gu, Y. (2016). Thermal conductivity of graphene and its polymer nanocomposites: A review. In: Nuno, S. (ed). *Advanced computational nanomechanics*. John Wiley.
- [13] Maxwell, J. C. (1954). *A treatise on electricity and magnetism*. Dover Inc. New York.
- [14] Pal, R. (2007). On the electrical conductivity of particulate composites. *J. Compos. Mater.* 41, 2499-2511.
- [15] Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., Gun'ko, Y. K. (2006). Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 44, 1624-1652.
- [16] Nadiv, R., Shachar, G., Peretz-Damari, S., Varenik, M., Levy, I., Buzaglo, M., Ruse, E., Regev, O. (2017). Performance of nano-carbon loaded polymer composites: Dimensionality matters. *Carbon*. 126, 410-418.
- [17] Hussain, S. A., Pandurangadu, V., Kumar, K. P. (2014). Optimization of surface roughness in turning of GFRP composites using genetic algorithm. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 6 (1), 49-57.
- [18] Zhai, S.; Zhang, P.; Xian, Y.; Zeng, J.; Shi, B. (2018). *Int. J. Heat Mass Transf.*, 117, 358-374.
- [19] Patra, T. K.; Meenakshisundaram, V.; Hung, J. H.; Simmons, D.S. (2017). *ACS Comb. Sci.*, 19, 96-107.
- [20] Shaoyun Fu, Zheng Sun, Pei Huang, Yuanqing Li, Ning Hu. (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*. College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing, China.
- [21] Müller, Kerstin., Bugnicourt, Elodie., Latorre, Marcos., Jorda, Maria, Echegoyen S, Yolanda., Lagaron, José M., Miesbauer, Oliver., Bianchin, Alvise., Hankin, Steve., et al. (2017). Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields.
- [22] Pashantha, Kalappa., Soulestin, Jeremie., Lacrampe, Maria F. and Claes, Michael. (2016). Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition. DOI:10.3144/expresspolymlett.2008.87.
- [23] Boin, C., Ciancio, F. y López, F. S. (2002). Polipropileno homopolímero isotáctico. Universidad Nacional del Rosario, departamento de mecánica aplicada y estructuras.
- [24] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [25] Holister, Paul., Harper, Tim. E., Román V, Cristina. (2003). NANOTUBES. *CMP Científica*. Las rozas, España.
- [26] Arias T., Óscar H. F. (2010). Propiedades eléctricas de nanocompósitos de polipropileno con nanotubos de carbono y partículas inorgánicas. [Tesis para obtener grado de ingeniería]. UNIVERSIDAD DE CHILE, Santiago, Chile.
- [27] Vast L, Carpentier L, Lallemand F, Colomer JF, Van-Tendeloo G, Fonseca A, Nagy JB, Mekhalif Z, Delhalle J. (2009). Multiwalled carbon nanotubes functionalized with 7-octenyltrichlorosilane and octyltrichlorosilane: dispersión in Sylgard silicone and Young's modulus. *J Mater Sel.*; 44(13) :3476-3482.
- [28] Araújo R, Paiva MC, Proenca MF, Silva CJR. (2007). Functionalization of carbon nanofibres by 1,3-dipolar cycloaddition reactions and its effect on composite properties. *Compos Sci Technol.* 67(5):806-810.
- [29] Andrade M. L., López L. I., Sáenz A. (2012). Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, México.
- [30] Kingston, C. T. and Simard, B. (2003). *C.* 36, pp. 3119.

- [31] Lau, K. T., Lu, M., Lam, C. K., Cheung, H. Y., Sheng, F. L., Li, H. L. (2005). Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundlereinforced epoxy nanocomposites: the role of, solvent for nanotube dispersion. *Compos. Sci. Technol.* 65 (5), 719-725.
- [32] Matsuda, J., Torkelson, J. M. (2008). Dispersion and major property enhancements in polymer/multiwall carbon nanotube nanocomposites via solid-state shear pulverization followed by melt mixing. *Macromolecules.* 41, 5974-5977.
- [33] Park, C., Ountaies, Z., Watson, K. A., Crooks, R. E., Smith, J., Lowther, S. E., Connell, J. W., Siochi, E. J., Harrison, J. S., St Clair, T. L. (2002). Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chem. Phys. Lett.* 364 (3-4), 303-308.
- [34] Shukla, P., Saxena, P. (2021). Polymer nanocomposites in sensor applications: A review on present trends and future scope. *Chin. J. Polym. Sci.* 39, 665-691.
- [35] Moniruzzaman, M., Winey, K. I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules.* 39, 5194-5205.
- [36] Espinoza-González, C. J., Espinoza-Martínez, A. B., Ávila-Orta, C. A., MartínezColunga, G. (2011). Dispersión de nanotubos de carbono en polímeros. *Limitaciones y retos. Ide@s CONCYTEG.* 6 (72), 760-771.
- [37] Rosales, C.P. (2008). EFECTO DE LA DISPERSION DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN UNA MATRIZ POLIMERICA SOBRE SUS CARACTERISTICAS FISICOMECHANICAS Y ANTIMICROBIANAS. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila.
- [38] B.J. Ash, L.S. Schadler, R.W. Siegel. (2002). Glass transition behavior of alumina/ polymethylmethacrylate nanocomposites, *Mater. Lett.* 55, 83-87.
- [39] Bhattacharyya, A. R., Sreekumar, T. V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L. M., Hauge, R. H., Smalley, R. E. (2003). Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer.* 44, 2373-2377.
- [40] Kasaliwal, G. R., Pegel, S., Gödel, A., Pötschke, P., Heinrich, G. (2010). Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. *Polymer.* 51, 2708-2720.
- [41] Khizhnyak, P. E., Chechetkin, A. V., Glybin, A. P. (1979). Thermal conductivity of carbon black. *J. Eng. Phys.* 37 (3), 1073-1075.
- [42] Dai, K., Xu, X. B., Li, Z. M. (2007). Conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly (ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. *Polymer.* 48, 849-859.
- [43] R.W. Siegel, S.K. Chang, B.J. Ash, J. Stone, P.M. Ajayan, R.W. Doremus, L.S. Schadler. (2001). Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites, *Scripta Mater.* 44, 2061-2064.
- [44] Kim, H., Abdala, A. A., Macosko, C. W. (2010). Graphene/Polymer nanocomposites. *Macromolecules.* 43, 6515-6530.
- [45] M. Alexandre, P. (2000). Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R* 28, 1-63.
- [46] To, D., R. Dave, X. Yin y S. Sundaresan (2009), "Deagglomeration of Nanoparticle Aggregates via Rapid Expansion of Supercritical or High-Pressure Suspensions" *AIChE Journal*, 55: 2807-2826.
- [47] Kwabena A. Narh, Ahmed-Tijani Agwedicham, Laila Jallo. (2008). "Dry coating polymer powder particles with deagglomerated carbon nanotubes to improve their dispersion in nanocomposites." *Powder technology*, 186, pp. 206-212
- [48] González-Morones P., R. Yáñez-García, D. Navarro-Rodríguez, C. A. Ávila-Orta y M. L. López-Quintanilla (2011), "Estudio de la reducción del tamaño de los aglomerados de MWCNTs por ultrasonido en fase gas y su efecto sobre la modificación superficial por plasma", *Ide@s CONCYTEG*, 6 (72), pp. 727-738.

- [49] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (2013). Fenómenos de transporte. Limusa Wiley. México
- [50] García, E. M. (2022). Modelado y optimización de la conductividad térmica, conductividad eléctrica y propiedades de tensión de compuestos de HDPE-partículas de carbono mediante herramientas de inteligencia artificial. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila. [Para obtener el grado de doctorado].
- [51] Tipler, P. A., & Mosca, G. (2020). Física para la ciencia y la tecnología, Vol. 1A: Mecánica. Reverte. p. 845.
- [52] Skilling, J., & Gull, S. F. (1985). Algorithms and applications. *Maximum-entropy and Bayesian methods in inverse problems*, p. 23
- [53] Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E., Aida, H., Sumita, M., Ishikawa, K. (1982). Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J. Mater. Sci.* 17, 1610-1616.
- [54] Athukorala, S., Tran, T. S., Balu, R., Truong, V. K., Chapman, J., Dutta, N., Choudhury, N. R. (2021). 3D printable electrically conductive hydrogel scaffolds for biomedical applications: A review. *Polymers*. 13 (3).
- [55] Guthy C., Du F., Brand S., Winey K. L., Fischer J. E. (2007). Thermal conductivity of single-walled carbon nanotube/PMMA nanocomposites, *J Heat Transfer*.
- [56] Li M. Q., Kinloch I. A., Windle A. H. (2006). Thermal and electrical conductivity of single and multiwalled carbon nanotube-epoxy composites. *Compos Sci Technol*.
- [57] Emplit, Aline, Fang, Tao, Lipnik, Pascale, Heunen, Guido, Bailly, Christian y Huynen, Isabelle. (2017). Polypropylene carbon nanotube nanocomposites: Combined Influence of Block Copolymer Compatibilizer and Melt Annealing on Electrical properties. Universite Catholique de Louvain, Bélgica.
- [58] W. Bauhofer, J. Kovacs. “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites”. *Composites Science and Technology* 2009, N° 69, pp.1486–1498.
- [59] Mazov IN, Ilinykh IA, Kuznetsov VL, Stepashkin AA, Ergin KS, Muratov DS, Tcherdyntsev VV, Kuznetsov DV, Issi JP. (2014). *J. Alloys Comp.*, 586(Suppl 1), S440–S442.
- [60] Bouchard, J., Cayla, A., Devaux, E., Campagne, C. (2013). Conductividades eléctricas y térmicas de nanocompuestos poliméricos de alto rendimiento reforzados con nanotubos de carbono de paredes múltiples. *Compos.Sci. Technol.*, 86, 177–184.
- [61] Jouni, M.; Boudenne, A.; Boiteux, G.; Massardier, V.; Garnier, B. (2014). Mejora significativa de la conductividad eléctrica y térmica de compuestos de nanotubos de carbono de polietileno mediante la adición de una pequeña cantidad de nanopartículas de plata. *Polym. Adv. Technol*, 25, 1054–1059.
- [62] Krause, B.; Cohnen, A.; Pötschke, P.; Hickmann, T.; Koppler, D.; Proksch, B.; Kersting, T.; Hopmann, C. (2017). Influencia de la adición de grafito y SEBS sobre la conductividad térmica y eléctrica y las propiedades mecánicas de los compuestos de polipropileno.
- [63] Naji, A.; Krause, B.; Pötschke, P.; Ameli, A. (2019). Compuestos de policarbonato / relleno conductor híbrido con conductividades eléctricas y térmicas mejoradas para aplicaciones de placas bipolares. *Polym. Compos.*
- [64] Krause, B.; Pötschke, P.; Hickmann, T. (2019). Mejora de la resistividad eléctrica de placas bipolares basadas en compuestos de grafito / PP altamente rellenas para celdas de combustible mediante la adición de negro de humo. *Conf. AIP Proc.*
- [65] Zhao, J., Guilong Wang, Chongda Wang, and Chul B.Park. (2020). Ultra-lightweight, super thermal-insulation and strong PP/CNT microcellular foams. *Composites Science and Technology* Volume 191, 3.

- [66] Nurul, MS; Mariatti, M. (2013). Efecto de los nanorrellenos híbridos sobre las propiedades térmicas, mecánicas y físicas de los compuestos de polipropileno. *Polym. Toro.*, 70, 871–884.
- [67] Krause, B., Rzeczkwski, y Potschke. (2019). Conductividad térmica y resistividad eléctrica de compuestos de polipropileno mezclados en fusión que contienen mezclas de rellenos a base de carbono. *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden. Polímeros* 2019, 11 (6), 1073. Dresden, Alemania. <https://doi.org/10.3390/polym11061073>.
- [68] M. Arjmand., T. Apperley , M. Okoniewski , U. Sundararaj. (2012). Estudio comparativo de las propiedades de protección contra interferencias electromagnéticas de compuestos de nanotubos de carbono / poliestireno de múltiples paredes moldeados por inyección versus moldeados por compresión. *Carbono*, 50 (14), págs. 5126 – 5134.
- [69] A. Ameli, M. Nofar , CB Park , P. Pötschke , G. Rizvi. (2014). Estructuras nano / microcelulares de polipropileno / nanotubos de carbono con alta permitividad dieléctrica, baja pérdida dieléctrica y bajo umbral de percolación. *Carbono*, 71, págs.206 – 217.
- [70] Zhen-Hua Tang, Yuan-Qing Li, Pei Huang, Ya-Qin Fu, Ning Hu, Shao-Yun Fu. (2021). A new analytical model for predicting the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites. *Composites Communications*. Volume 23. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100577>.
- [71] Li Zhang, Xingyu Li, Hua Deng, Yao Jing, and Qiang Fu. (2018). Enhanced thermal conductivity and electrical insulation properties of polymer composites via constructing Pglass/CNTs confined hybrid fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 115, Pages 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.009>.
- [72] Liang, J. Z., Qiu, Y. L. (2015). Thermal conductivity of graphite-filled LDPE composites. *Polym. Bull.* 26, 113-121.
- [73] Tekce, H. S., Kumlutas, D., Tavman, I. H. (2007). Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 26 (1), 113-121.
- [74] Lin, C., He, G., Liu, J., Pan, L., Liu, S. (2015). Construction and thermal properties of carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites films. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 98514-98521.
- [75] C. Oriakhi. (1998). Nano sandwiches, *Chem. Br.* 34, 59–62.
- [76] D. Bruggerman, “Dielectric Constant and Conductivity of Mixtures of Isotope Materials,” *Ann. Phys.*, 24, 636 (1935)
- [77] Hasselman D, Johnson L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance. *J Comp Mater* 1987;21(6):508-515.
- [78] J. Ashton, J. Halpin, and P. Petit, “Primer of Composite Materials; Analysis,” Technomic Pub. Co., Stamford, Conn. (1969).
- [79] Agari, Y., Uno, T. (1986). Estimation on thermal conductivities of filled polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 32 (7), 5705-5712.
- [80] Meredith, R. E., Tobias, C. W. (1960). Resistance to potential flow through a cubical array of spheres. *J. Appl. Phys.* 31, 1270-1273.
- [81] Lewis, T. B., Nielsen, L. E. (1970). Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites.
- [82] Kumlutas, D., Tavman, I. H., Coban, M. T. (2003). Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials. *Compos. Sci. Technol.* 63, 113-117.
- [83] Matos, M. A. S., Pinho, S. T., Tagarielli, V. L. (2019). Predictions of the electrical conductivity of composites of polymers and carbon nanotubes by an artificial neural network. *Scr. Mater.* 166, 117-121.

- [84] Devpura, A., Phelan, P. E., Prasher, R. S. (2001). Size effects on the thermal conductivity of polymers laden with highly conductive filler particles. *Nanosc. Microsc. Therm. Eng.* 5, 177-189.
- [85] Nan, C. W., Shi, Z., Lin, Y. (2003). A simple model for thermal conductivity of nanotube-based composites. *Chem. Phys. Lett.* 375, 666-669.
- [86] Zhang, Q., Deng, D., Dai, W., Li, J., Jin, X. (2020). Optimization of culture conditions for differentiation of melon based on artificial neural network and genetic algorithm. *Sci. Rep.* 10, 3524
- [87] Chui, C., Boyce, M. C. (1999). Monte Carlo modeling of amorphous polymer deformation stress with strain. *Macromolecules.* 32 (11), 3795-3808.
- [88] Krupa, I., Novák, I., Chodák, I. (2004). Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties. *Synth. Met.* 145, 245-252.
- [89] Liu, Y., Nishimura, N., Otani, Y. (2005). Large-scale modeling of carbon-nanotube composites by the boundary element method based on a rigid-inclusion model. *Comp. Mater. Sci.* 34 (2), 173-187.
- [90] Shenogin, S., Xue, L., Ozisik, R., Keblinski, P., Chahill, D. G. (2004). Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites. *J. Appl. Phys.* 95, 8136-8144.
- [91] Mohsin Ali, K. Fahid Aslam, Muhammad Faisal J., Hisham Alabduljabbar, Ahmed Farouk D. (2022). New prediction models for the compressive strength and dry-thermal conductivity of bio-composites using novel machine learning algorithms. *Journal of Cleaner Production.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131364>.
- [92] Das, S. K. (2013). 10 Artificial neural networks in geotechnical engineering: modeling and application issues. *Metaheuristics in Water Geotech Transp Eng*, 45, 231-267.
- [93] Valavala, P. K., Odegard, G. M. (2005). Modeling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 9, 34-44.
- [94] Hinestroza, D. (2018). EL MACHINE LEARNING A TRAVÉS DE LOS TIEMPOS, Y LOS APORTES A LA HUMANIDAD. Universidad Libre Seccional Pereira, Colombia.
- [95] Chen, Chun-Teh., and X. Gu, Grace. (2019). Machine learning for composite materials. *Nature*. Cambridge University Press.
- [96] Matich, J. D. (2001). *Redes Neuronales: Conceptos Básicos y Aplicaciones*. Grupo de Investigación Aplicada a la Ingeniería Química (GIAIQ). Rosario, Colombia.
- [97] Z. Zhang, K. Friedrich. I (2003). Artificial Neural Networks Applied to Polymer Composites: A Review, *Compos. Sci. Technol.* 63 (14), 2029-2044. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00106-4).
- [98] Abiodun, O. I., Jantan, A., Omolara, A. E., Dada, K. V., Mohamed, N. A., Arshad, H. (2018). State-of-the-art in artificial neural network applications: A survey. *Helion.* 4, 1-41.
- [99] P.N. Khanam, M.A. AlMaadeed, S. AlMaadeed, S. Kunhoth, M. Ouederni, D. Sun, A. Hamilton, E.H. Jones, B. (2016). Mayoral, Optimization and prediction of mechanical and thermal properties of graphene/LLDPE nanocomposites by using artificial neural networks, *Int. J. Polym. Sci.* 2016 1-15. <https://doi.org/10.1155/2016/5340252>.
- [100] Rojas, R. (1996). *Neural networks – A systematic introduction*. Springer-Verlag.
- [101] Haykin, S. (2009). *Neural networks and learning machines*. Pearson.
- [102] Kolmogorov, A. N. (1957). On the representations of continuous functions of many variables by superpositions of continuous functions of one variable and addition. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 114 (5), 953-956.
- [103] Karsoliya, S. (2012). Approximating number of hidden layer neurons in multiple hidden layer BPNN architecture. *Int. J. Eng. Trends Technol.* 3 (6), 714-717.

- [104] D. Bikiaris, A. Vassiliou, K. Chrissafis, KM Paraskevopoulos, A. Jannakoudakis, A. Docoslis. Efecto de los nanotubos de carbono de paredes múltiples tratados con ácido sobre las propiedades mecánicas, de permeabilidad, térmicas y la estabilidad termooxidativa del polipropileno isotáctico. *Polym Degrad Stabil*, 93 (2008), págs. 952 – 967.
- [105] Solís, F. J. (2006). "DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS ESTÁTICAS Y DINÁMICAS DE POLIPROPILENO Y POLIETILÉN TERFTALATO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL Y ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN SECUNDARIA". [Tesis para obtener el grado de maestría]. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
- [106] Sauter, C. y H. P. Schuchmann (2007), "High Pressure for Dispersing and Deagglomerating Nanoparticles in Aqueous Solutions." *Chem. Eng. Technol.* 30, pp. 1401-1405.
- [107] Nuclear Power (2022). Polipropileno, densidad, resistencia, punto de fusión y conductividad térmica. [Blog], Recuperado en: <https://material-properties.org/es/polipropileno-densidad-resistencia-punto-de-fusion-conductividad-termica/>.
- [108] Kim, H.S., Jiang, J., Yu, J. y Kim, S.Y. (2015). Thermal conductivity of polymer composites based on length of multi-walled carbon nanotubes. *Composites Part B*. 79,505- 512.
- [109] Kanagaraj, S., Varanda, F. R., Zhiltsova, T. V., Oliveira, M. S. A., Simões, J. A. O. (2007). Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.* 67, 3071, 3077.
- [110] Progelhof, R. C. (1976). *Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems: A Review*. New Jersey Institute of Technology Newark, New Jersey.
- [111] Ramani, K., & Vaidyanathan, A. (1995). Finite element analysis of effective thermal conductivity of filled polymeric composites. *Journal of Composite Materials*, 29(13), 1725-1740.
- [112] Avcı, H., Kumlutaş, D., Özer, Ö., & Özşen, M. (2016). Optimisation of the design parameters of a domestic refrigerator using CFD and artificial neural networks. *International Journal of Refrigeration*, 67, 227-238.
- [113] Jiang, Z., Zhang, Z., Friedrich, K. (2007). Prediction on wear properties of polymer composites with artificial neural networks. *Compos. Sci. Technol.* 67, 168-176.
- [114] Zakaula, M., Parveen, F., Amreen, Harish, Ahmad, N. (2020). Artificial neural network based prediction on tribological properties of polycarbonate composites reinforced with graphene and boron carbide particles. *Mater. Today*. 26 (2), 296-304.
- [115] Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Mater.* 10, 569-581.