



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES,
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA



Saltillo, Coahuila a 22 de octubre de 2024

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 KARLA MARÍA AGUILAR SILLER titulado Elaboración de Compuestos Poliméricos a base de PLA/Celulosa-Nitruro de Boro el cual fue presentado el día 18 de octubre de 2024, 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

Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Secretario

Heidi Andrea Fonseca Florida
Vocal

ASESORES

Dr. Ernesto Hernández Hernández

Dra. Zureima García Hernández



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: KARLA MARÍA AGUILAR SILLER FIRMA

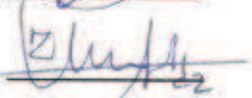


TÍTULO: Elaboración de Compuestos Poliméricos a base de PLA/Celulosa-Nitruro de Boro

ASESORES: Dr. Ernesto Hernández Hernández FIRMA



Dra. Zureima García Hernández 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 18 de Octubre de 2024





Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA

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

TESIS

Elaboración de Compuestos Poliméricos a base de PLA/Celulosa-Nitruro de Boro

Presentada por:

KARLA MARÍA AGUILAR SILLER

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Ernesto Hernández Hernández
Dra. Zureima García Hernández


SINODALES



Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente



Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Secretario



Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido
Vocal

Saltillo, Coahuila. México

Octubre, 2024



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUIMICA APLICADA

MAESTRIA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TÉISIS

**“Elaboración de Compuestos Poliméricos a base de
PLA/Celulosa-Nitruro de Boro”**

Presentado por: Karla María Aguilar Siller

Asesor: Dr. Ernesto Hernández Hernández

Co-asesor: Dra. Zureima García Hernández

18 de octubre de 2024, Saltillo, Coahuila

DEDICATORIA

Para mis queridos padres. Gracias por ser los faros en mi vida, por iluminar el camino hacia el conocimiento y por inculcarme la importancia del trabajo duro y la educación. Valoro mucho las lecciones de vida que me han impartido y el cariño que siempre me han brindado. Los amo inmensamente. En profundo agradecimiento con mis tres increíbles hermanos por enseñarme que la vida es más divertida cuando hay compañía y por ser un gran ejemplo en mi vida influyendo en lo que soy ahora. Este logro también es de ustedes.

A mi compañero de vida, tu amor y apoyo han sido la base de nuestro hogar. Esta tesis es un tributo a la colaboración, paciencia y comprensión que has brindado a lo largo de este viaje académico. Tu presencia en mi vida es un regalo invaluable, y este logro es nuestro, en equipo

AGRADECIMIENTOS

Al CONAHCYT por proporcionar la beca de manutención para poder llevar a cabo el proyecto de tesis y demás compromisos académicos como lo son congresos, cursos, así como actividades de difusión.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme cursar el posgrado, así como brindarme todas las facilidades para la realización de este trabajo.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Ernesto Hernández Hernández por su valioso acompañamiento, orientación y experiencia. A la Dra. Zureima por brindarme su conocimiento y apoyo en la realización de mis análisis de resultados, además de su disponibilidad y ayuda durante la etapa experimental de este proyecto. Agradezco sus comentarios, apoyo y paciencia en todo momento, así como las enriquecedoras charlas de discusión y su genuino interés en mi desarrollo profesional e integral.

Al Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO) proyecto 321156 por brindarme su experiencia, conocimiento y apoyo durante mi estadía en CIQA.

Se agradece a la empresa 3M por proveer el nitruro de boro para realizar el presente trabajo.

A la LCQ. Judith Nazareth Cabello Romero por las caracterizaciones de resonancia magnética nuclear en líquidos.

A la QFB. Bertha Alicia Puente Urbina por brindar acceso y apoyo al equipo DRX.

A la LCQ. Julieta Sánchez por su apoyo y asistencia en las pruebas de caracterización por infrarrojo (FT-IR).

A la M.C. Myrna Salinas Hernández y Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo y asistencia en las pruebas de análisis termogravimétrico (TGA).

Al Dr. Pablo González Morones por su apoyo y capacitación en el uso del equipo de microondas indispensable para llevar a cabo este proyecto, así como las asesorías del análisis de datos.

Al Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez y al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva por brindar acceso, capacitación y orientación en los equipos del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), como SEM, FT-IR, DRX, centrifugadoras y la punta de ultrasonido.

A la Dra. Mónica Aimee Ceniceros Reyes y al Dr. Jesús Ángel Cepeda Garza por su apoyo y asistencia en las imágenes de SEM.

Al Dr. Rafael Aguirre Flores por brindar apoyo y acceso a la cámara térmica.

Al Dr. Roberto Yáñez por brindar apoyo y acceso a equipos como pHmetro y bombas de vacío.

Al Dr. Luciano Da Silva por brindar acceso a bombas de vacío.

Al Dr. Jesús Francisco Lara Sánchez por brindar acceso, capacitación y orientación en los equipos de planta piloto 1 (PP1) como balanzas, bombas y tamizador.

Al Dr. Víctor Javier Cruz Delgado por brindar acceso a las prensas de termocompresión.

Agradezco a los doctores Odilia Pérez, Heidi Fonseca y Gregorio Cadenas por enriquecer mi trabajo con sus valiosas contribuciones, lo que favoreció la conclusión del proyecto.

A mis compañeros y amigos, en especial a Diana Arroyo, David Martínez, Karen Pérez, Daniela Díaz, Arantza Olvera, Kassandra Vega, Nadia Pérez,

Daisy Hernández y Ernesto Charles por su invaluable apoyo y amistad de varios años. A Yeltsin Zárate, Orlando Castro, Edna Rodríguez, José Nucamendi y Brenda Rosales por su gran amistad y compañerismo a lo largo de estos dos años.

RESUMEN

Este trabajo de investigación se centró en el desarrollo y caracterización de películas de nano hojas de nitruro de boro (NHNB)/ nanofibrillas de celulosa carboxilada (NFC) para su posterior incorporación a una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA) a través del moldeo por compresión. Esto con el objetivo de determinar su potencial como materiales termoconductores.

Para realizar estas películas primeramente el nitruro de boro (NB) se exfolió por ultrasonido para obtener NHNB. A la fibra de celulosa se le realizaron cuatro tratamientos por microondas para eliminar la lignina, hemicelulosa y otros compuestos presentes en la fibra nativa; después, se sometió a ultrasonido para disminuir el tamaño y finalmente se funcionalizó con grupos carboxilato en la superficie de la celulosa vía TEMPO para favorecer las interacciones con el NB. Las películas de NHNB/NFC se prepararon a través de un proceso estándar de fabricación de papel de filtración, usando distintas concentraciones de NHNB/NFC (10, 30 y 50 % en peso). Luego se utilizaron estas películas sobre las cuales se le incorporaron otras películas de PLA mediante moldeo por compresión para obtener películas tipo sándwich; esto con el propósito de mantener la distribución alineada de las NHNB que favorezcan una buena conductividad térmica en el biocompuesto polimérico PLA/NB-NFC.

Las propiedades físico-mecánicas, morfológicas y el comportamiento térmico de las películas NB/NFC y del biocompuesto PLA/NB-NFC fueron evaluadas a través de FTIR, DRX, DMA, SEM, TGA y cámara térmica.

Las imágenes de SEM evidenciaron la compatibilidad entre las NHNB y la NFC favorecido por los grupos carboxilato en la superficie de la celulosa; también se observó el acomodo paralelo de las NHNB en capas entre la matriz de celulosa. Este arreglo morfológico promovió la conductividad

térmica de las películas NB/NFC, siendo la película con concentración de 50/50 % en peso la que disipó más el calor. Sin embargo, se encontró evidencia por SEM de incompatibilidad en la interfase PLA/NB-NFC. Esta incompatibilidad afectó negativamente la disipación del calor en los materiales. Esto no permitió medir la distribución del perfil de temperaturas de estos compuestos a través de una cámara térmica.

Los compuestos de NB/NFC obtenidos tienen el potencial de ser utilizados como disipadores de calor; aunque falta desarrollar procesos más eficientes y escalables para sus aplicaciones.

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN	v
ÍNDICE DE CONTENIDO	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS	x
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES.....	3
2.1 RELLENOS TERMOCONDUCTORES.....	3
2.2 COMPUESTOS TIPO SANDWICH.....	6
2.3 RESISTENCIA TÉRMICA INTERFACIAL	8
2.4 TRATAMIENTOS FIBRA DE CELULOSA	11
2.5 FUNCIONALIZACIÓN CELULOSA.....	13
2.5.1 Mecanismo de reacción TEMPO	17
2.6 EXFOLIACIÓN NITRURO DE BORO	18
3 OBJETIVOS.....	21
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4 HIPÓTESIS	21
5 Justificación	22
6 METODOLOGÍA.....	24
6.1 Materiales y Reactivos.....	24
6.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	24
6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	24
6.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	25
6.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	25
6.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
6.2.5 Análisis mecánico dinámico (DMA)	25
6.2.6 Transformada infrarroja de Fourier (FTIR)	26
6.2.7 Cámara Térmica	26

6.3	Obtención de nanofibras de celulosa a partir de fibra de agave.....	26
6.3.1	Limpieza y selección de tamaño de fibra de agave.....	26
6.3.2	Tratamiento por Microondas.....	26
6.3.3	Tratamiento por sonicación	27
6.3.4	Carboxilación fibra de celulosa	27
6.4	Obtención NHNB.....	28
6.4.1	Exfoliación de las nanohojas de nitruro de boro.....	28
6.4.2	Elaboración de la suspensión NB.....	29
6.5	Fabricación de las películas compuestas NB/NFC.....	29
6.6	Elaboración de las películas PLA/NB-NFC	29
7	RESULTADOS.....	30
7.1	FIBRA DE CELULOSA	30
7.1.1	Caracterización por FTIR.....	30
7.1.2	Caracterización por DRX FC, FCT y NFC	32
7.1.3	Caracterización por TGA	34
7.1.4	Caracterización por SEM FCT y NFC.....	37
7.2	Películas NB/NFC.....	40
7.2.1	Micrografías SEM.....	40
7.2.2	Mapeo elemental.....	42
7.2.3	Difracción de rayos X (DRX)	43
7.2.4	Imágenes infrarrojas de la distribución de temperatura de NFC y NB/NFC (10/90 y 50/50).....	45
7.2.5	Análisis de la derivada de pérdida de peso de NFC y NB/NFC	47
7.3	PELÍCULAS PLA/NB-NFC	48
7.3.1	Análisis mecánico dinámico	48
7.3.2	Micrografías SEM	53
7.3.3	Análisis termogravimétrico de las películas PLA/NB-NFC (30/70 y 50/50). 57	
7.3.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	59
8	CONCLUSIONES	62
9	TRABAJO FUTURO.....	62
10	REFERENCIAS.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribución de las causas de falla de los equipos electrónicos. [1]	1
Figura 2.1 Ruta de conducción de calor en red de (A) rellenos simples y (B) rellenos híbridos con diferentes tamaños. [16]	10
Figura 2.2 Oxidación de celulosa vía TEMPO. [43]	16
Figura 2.3 Dibujo esquemático de una cadena de celulosa en la superficie de un cristal de celulosa. [44]	16
Figura 2.4 Oxidación regioselectiva de grupos de alcohol primarios de la celulosa vía TEMPO.	18
Figura 6.1 FTIR de a) FN, b) FCT y c) NFC	32
Figura 6.2 Difractogramas normalizados de a) FC, b) FCT, c) NFC.	34
Figura 6.3 Curvas termogravimétricas de FN, FCT y FNC.....	36
Figura 6.4 Derivada de los termogramas de FN, FCT y NFC.....	37
Figura 6.5 Micrografías SEM de a) FN, b) FCT, c) y d) NFC.	39
Figura 6.6 Micrografías SEM de a) NFC sin sonicar y b) NFC sonicada 60 min.	40
Figura 6.7 Micrografías SEM de la película 50/50 NB/NFC.	41
Figura 6.8 Mapeo elemental SEM- EDX de la película 20/80 NB/NFC a) Imagen de SEM de la zona donde se realizó el mapeo, b) mapeo de carbono, c) mapeo de nitrógeno d) mapeo de boro.....	43
Figura 6.9 Difractogramas de a) NB y de las películas NB/NFC: b) 50/50, c) 40/60, d) 30/70, e) 20/80 y f) 10/90.....	45
Figura 6.10 Imágenes infrarrojas de la distribución de temperatura a 75°C en un intervalo de 5 minutos de las películas de NFC y NB/NFC (10/90 y 50/50).	47
Figura 6.11 Derivada de la pérdida de peso de NFC y películas NB/NFC (30,70 y 50/50).....	48
Figura 6.12 Módulo de almacenamiento de las películas NFC, NB/NFC y PLA/NB-NFC.	51
Figura 6.13 Módulo de pérdida de las películas de NFC, NB/NFC y PLA/NB-NFC... ..	53
Figura 6.14 Micrografías SEM película 30/70 NB/NFC a y b superficie, c y d transversal.	55
Figura 6.15 Micrografías SEM película 50/50 NB/NFC a y b superficie, c y d transversal.	56
Figura 6.16 Micrografías SEM película 30/70 PLA/NB-NFC corte transversal.	57
Figura 6.17 Derivada de la pérdida de peso de PLA y películas PLA/NB-NFC (30/70 y 50/50).....	59
Figura 6.18 Curvas de DSC del PLA y de las películas PLA/NB-NFC.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Conductividades térmicas de diferentes polímeros y su cristalinidad.	4
Tabla 2.2 Conductividades térmicas de algunos compuestos poliméricos/NB o NB modificado.	6
Tabla 2.3 Ventajas y desventajas de las metodologías empleadas en la introducción de grupos carboxilato en la celulosa.	14
Tabla 2.4 Métodos de exfoliación, condiciones y resultados.	20
Tabla 6.1 Tg, Tc, Tf, ΔH_c y ΔH_f del PLA y películas PLA/NB-NFC (30/70 y 50/50).	61

1 INTRODUCCIÓN

Una de las exigencias que se tienen actualmente en el mercado de dispositivos electrónicos es la reducción de las dimensiones y el peso de los componentes, así como el aumento en el desempeño de los dispositivos electrónicos portátiles. Esta reducción del tamaño de los dispositivos electrónicos, así como el número creciente de componentes integrados, como los transistores; implica una mayor concentración del calor en estos, afectando el rendimiento del producto. En la Figura 1, se muestra que una baja gestión térmica causa aproximadamente el 55% de las fallas en los aparatos electrónicos.[1] Para evitar esto se utilizan materiales termoconductores que disipen el calor y que además sean capaces de resistir condiciones cíclicas de alto voltaje, alta temperatura, cortocircuitos, agentes químicos corrosivos, etc.; y así reemplazar los materiales convencionales metálicos por polímeros de ingeniería, y proporcionar la funcionalidad, confiabilidad y rendimiento que requieren los dispositivos electrónicos.[2]

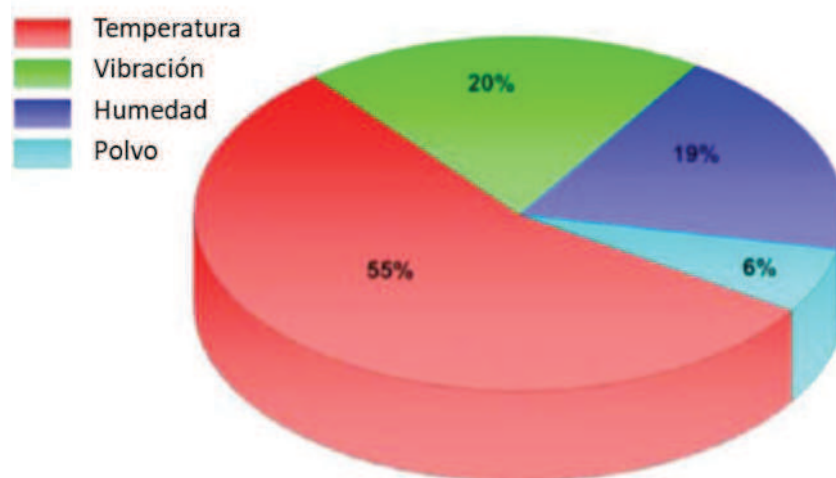


Figura 1.1 Distribución de las causas de falla de los equipos electrónicos. [1]

Los materiales poliméricos tienen gran potencial de aplicación como materiales termoconductores para disipar el calor eficientemente. Estos materiales son de bajo peso, y cuentan con buenas propiedades mecánicas como rigidez, tenacidad, alta resistencia al impacto y flexibilidad. [3] Es sabido que los materiales poliméricos muestran conductividades térmicas muy bajas de $0.1-0.25 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Por ello se les han incorporado termo rellenos en las matrices materiales poliméricas, como metales (Au, Cu), cerámicos (nitruro de boro) y derivados de carbono (grafeno, nanotubos de carbono) para conferirles esta propiedad térmica. [4, 5] Entre estos materiales, los metales y los derivados de carbono son conductores eléctricos y térmicos, lo que significa que no pueden usarse en aplicaciones que requieran conductividades térmicas altas y a la vez sean aislantes eléctricos. El nitruro de boro hexagonal (h-NB) es un excelente aislante eléctrico con un band gap alto (5.2 eV) y alta conductividad térmica ($2000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), esto lo hace un termo relleno ideal para su uso en compuestos termo conductores y aislantes eléctricos. [6, 7] La conductividad térmica de los compuestos poliméricos de h-NB varía en valores entre 0.5 y $7 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, esto se atribuye a la distribución aleatoria del h-NB en los compuestos. [8] No obstante, el h-NB cuenta con conductividad térmica anisotrópica (Conductividad térmica en el plano mucho mayor en comparación con a través del plano). Para poder aprovechar esta propiedad se orienta el h-NB en una sola dirección, lo que puede maximizar el área de contacto obteniendo un mayor solapamiento entre las hojas de nitruro de boro, reducir el umbral de percolación y disminuir la resistencia térmica interfacial logrando una alta conductividad térmica de los compuestos poliméricos. [8, 9]

Una estrategia que se ha utilizado exitosamente para mejorar la conductividad térmica de los compuestos es la combinación del h-NB con otros materiales como los nanotubos de carbono y la nanocelulosa

cristalina. Por ejemplo, Zhu, H y colaboradores desarrollaron películas de h-NB y nanofibra de celulosa que formaron una red tridimensional de láminas orientadas, logrando una conductividad térmica de hasta $145.7 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. [8]

En este contexto, el presente trabajo se centra en la elaboración de películas de nitruro de boro (h-NB) y nanofibra de celulosa carboxilada (NFC) para mejorar la conductividad térmica. Estas películas se emplearon posteriormente en la fabricación de películas compuestas de PLA/NB-NFC mediante el proceso de termocompresión.

2 ANTECEDENTES

2.1 RELLENOS TERMOCONDUCTORES.

La microelectrónica, la cual es pequeña pero poderosa, encontrada en productos militares, automovilísticos y aeroespaciales, genera un calor intenso causando fallas en los dispositivos. Por lo tanto, existe la necesidad de abordar la disipación térmica en los diseños de los dispositivos. Actualmente los materiales utilizados para conducir calor en los dispositivos aeroespaciales son aleaciones de aluminio, que normalmente tienen una conductividad térmica de $130 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, sin embargo, la densidad de las aleaciones de aluminio no los hace favorables para aplicaciones aeroespaciales. [6] Los polímeros han sido considerados en la gestión térmica de tales dispositivos debido a su excepcional procesabilidad, baja densidad, excelentes propiedades dieléctricas y bajo costos. Sin embargo, la baja conductividad térmica de los polímeros (Tabla 2.1) dificulta sus aplicaciones potenciales. La conductividad térmica de los polímeros oscila entre 0.1 y $0.4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ y su valor está relacionado con el porcentaje de su cristalinidad. [1]

Tabla 2.1 Conductividades térmicas de diferentes polímeros y su cristalinidad. [10]

Polímero	Xc (%)	k (W m ⁻¹ K ⁻¹)
ABS	0	0.1768
PLA (amorfo)	0	0.2082
PLA (semicristalino)	48	0.2202
PP	44	0.2456
PA 6	16	0.3271
HDPE	62	0.4657

Reportes recientes han desarrollado nanocompuestos ligeros incorporados con nanomateriales termoconductores, como los nanotubos de carbono (NTC), el grafeno y las nanohojas de nitruro de boro (NB) con conductividades térmicas elevadas debido a la baja dispersión de los fonones y a la alta velocidad de éstos. [8]

A diferencia de los NTC o el grafeno, el h-NB ha atraído una atención considerable debido a su aislamiento eléctrico (constante dieléctrica de 3-4) y excelente conductividad térmica (TC) (200 W m⁻¹K⁻¹ y 1-3 W m⁻¹K⁻¹ en el plano y a través del plano, respectivamente), así como un amplio bandgap (~5.9 eV). [8, 9] Estas características han hecho que el h-NB sea muy utilizado en la gestión térmica en la electrónica de alta potencia; en la cual los NTC y el grafeno no pueden ser usados. [8, 11, 12]

Sin embargo, las conductividades térmicas de los compuestos poliméricos de nitruros de boro reportados están en el intervalo de 0.4 a 7 W m⁻¹K⁻¹, aun en concentraciones de hasta el 60% en peso (Tabla 2.2). La baja conductividad térmica de los compuestos polímero/h-NB se debe a la distribución aleatoria de las NHNB en el compuesto y en la mayoría de los

casos la matriz polimérica utilizada es un aislante térmico por lo que dificulta más el transporte de fonones. [13] Además, la baja eficiencia de exfoliación y la inercia química del h-NB limitan su potencial en los compuestos poliméricos [14]. Esto presenta desafíos y oportunidades significativas en el desarrollo de nanocompuestos de polímero/h-NB, especialmente en lo que respecta a la necesidad de materiales compuestos ligeros [15].

Para enfrentar estos desafíos y aprovechar las propiedades aislantes eléctricas del BN, además de ampliar su campo de aplicación, la comunidad científica ha intensificado sus esfuerzos de investigación como se muestra en la Tabla 2.2. Se ha reportado en la literatura el desarrollo de compuestos de NB/PLA segregados, formando aglomerados de NB en la matriz polimérica llegando a tener una conductividad térmica de $0.38 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$; se realizó una modificación a este sistema añadiendo fibra de celulosa obteniendo una conductividad térmica de $1.09 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, esto se debe a que las fibras de celulosa ayudan a que las láminas del NB se desagloren favoreciendo la distribución aleatoria de estas en la matriz. [25] Por ejemplo, Zhu, H y colaboradores desarrollaron una estrategia que se ha utilizado exitosamente para favorecer la conductividad térmica mediante la combinación del nitruro de boro y la nanocelulosa cristalina. Estos autores elaboraron películas de h-NB y nanofibra de celulosa para promover la formación de una red tridimensional de láminas de NB orientadas en el plano lo que da una conductividad térmica de hasta $145.7 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. [8]

Shahriar Ghaffari et al. desarrollaron compuestos de PLA/NB (1-33% en volumen) mediante mezclado en fundido, obteniendo conductividades térmicas que oscilan entre 0.25 y $2.77 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Los autores concluyeron que la conductividad térmica de estos compuestos no se relaciona únicamente con la cantidad de partículas de BN, sino que también depende de las conexiones y la percolación entre ellas. Por lo tanto, al incorporar partículas de relleno, la conductividad térmica de los compuestos PLA/NB (1-33% en

volumen) se incrementa, siempre que la cantidad de partículas añadidas alcance niveles suficientes para mejorar la conectividad en la red de relleno, lo que a su vez genera una red conductora más eficiente. [26]

Tabla 2.2 Conductividades térmicas de algunos compuestos poliméricos/NB o NB modificado.

Compuesto polimérico/NB	% NB	Conductividad térmica ($W m^{-1}K^{-1}$)	Referencia
Epoxy/NB	40	6	[19]
Epoxy/NB/ Al_2O_3	15	0.57	[21]
SAN/NHNB	59	0.74	[1]
PA6/A-BNNSs	20	2.886	[23]
Poliimida/NB	30	3	[22]
	60	7	
PVA/PDA/ TiO_2 /NB	5	0.78	[5]
Películas de compuestos poliméricos/NB			
NB-Celulosa/PLA	25	1.09	[25]
Epoxi/3D-Aniso-NHNB	4.4	1.56	[1]
PVA-FC-NHNB-	-	6.9	[27]
PVA/fibra de vidrio/NB	60	22.5	[24]
BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA	-	21.7	[20]
Celulosa nanofibrilada/NB	5	26.2	[8]
	50	145.7	

2.2 COMPUESTOS TIPO SANDWICH

En línea con estos esfuerzos de la comunidad científica, se han desarrollado compuestos tipo sándwich utilizando en cada capa diferentes materiales termoconductores y polímeros. De esta manera se obtienen propiedades

mecánicas y térmicas necesarias para los dispositivos electrónicos. La fabricación de los compuestos sándwich es fácil de realizar y tiene potencial para aplicaciones industriales. Para lograr una mayor conductividad térmica en la elaboración del sándwich es importante tomar en cuenta la mejora de la conductividad térmica en cada una de las fases o capas que lo va a conformar, así como las interfaces entre ellas. [28] Por ejemplo, la estructura tipo sándwich consta de tres fases de material: las láminas frontales, el núcleo y las capas adhesivas entre las láminas frontales y el material del núcleo. Por lo tanto, una mala conductividad térmica en cualquiera de estas fases, así como una mala adhesión interfacial entre la lámina frontal y el núcleo, dan como resultado una reducción de la conductividad térmica total a través del espesor de la construcción tipo sándwich. Además, en el caso de los compuestos laminados, existen más fases de interfaz entre las capas de compuesto, lo que dificulta aún más el transporte de fonones. Mientras tanto, para mantener la integridad estructural, el rendimiento mecánico no debe degradarse con la conductividad térmica mejorada. [29]

Wang Z. y colaboradores desarrollaron un compuesto sándwich de AlN/epoxi con varios espesores de capa, que muestran una mejora en los valores de conductividad térmica de los compuestos elaborados. El compuesto sándwich más optimizado, con un espesor de capa exterior de 120 μm y un espesor de capa interior de 60 μm exhibe una alta conductividad térmica a través del plano de $0,754 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (4.1 veces la del epoxi) y una conductividad térmica en el plano de $1.88 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. [30]

Qingsong Song y colaboradores propusieron un diseño tipo sándwich para combinar un nuevo compuesto de nitruro de boro (BN)/poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) con una conductividad térmica y una resistencia a la ruptura mejoradas sinérgicamente. En este caso, se utiliza NB-micro/PVDF como la capa exterior debido a la contribución del NB-micro orientado a la

alta conductividad térmica. Se inserta como capa interior NHNB/PVDF para mejorar la resistencia a la ruptura. El compuesto de estructura intercalada tipo sándwich obtenido exhibe una alta conductividad térmica en el plano de $18.4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Este tipo de películas tienen un gran potencial para la aplicación de la gestión térmica en la electrónica flexible ya que disipa el calor por hasta $16 \text{ }^\circ\text{C}$. [31]

2.3 RESISTENCIA TÉRMICA INTERFACIAL

En general, el calor es una forma de energía generada por el movimiento—traslación, rotación y vibración—de moléculas, átomos y electrones dentro de la materia. Consecuentemente, el mecanismo de conducción térmica implica la interacción y colisión de partículas microscópicas dentro de las sustancias para transmitir energía desde regiones de alta temperatura hacia aquellas de menor temperatura.

En los materiales sólidos, el calor es transportado por diversos agentes, como electrones, fotones y fonones. En materiales con una estructura molecular densa y bien ordenada, y sin la presencia de electrones libres, como el nitruro de boro (NB), la transmisión de calor se produce principalmente a través de vibraciones de la red cristalina, o fonones, que difunden la energía térmica a lo largo de la red cristalina a una frecuencia constante. Esta difusión ocurre debido a que la vibración de cada átomo está interconectada con las demás, formando un sistema cohesivo de vibración dentro de la red cristalina. [32]

Por otro lado, los polímeros poseen estructuras moleculares más desordenadas en comparación con los cristales y carecen de electrones libres. La propagación del calor en los polímeros depende de la dispersión

de fonones como un proceso de difusión lento, en lugar de la propagación en forma de onda observada en los cristales. Esta difusión lenta se debe a que el calor se transfiere desde los átomos superficiales a los átomos adyacentes, causando fluctuaciones y rotaciones desordenadas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. [33]

Cuando los rellenos de NB se integran en una matriz polimérica, la conductividad térmica intrínseca del NB no puede ser aprovechada completamente para el transporte de calor, lo que resulta en una mejora limitada de la conductividad térmica del compuesto. Esto se debe a que, en la interfaz entre el NB y el polímero, los fonones incidentes son reflejados y transmitidos, produciendo una dispersión considerable de fonones y, por lo tanto, una alta resistencia térmica interfacial ($W\ m^{-2}K^{-1}$) entre el NB y el polímero, lo que ralentiza el flujo de calor.

Al incorporar diferentes tipos de rellenos, morfologías y tamaños en compuestos poliméricos se crea resistencia térmica interfacial lo cual restringe los valores de conductividad térmica. [16] La resistencia térmica interfacial se produce cuando los fonones encuentran resistencia cuando intentan trasladarse a través de una discontinuidad de material (Figura 3.1 a). [17] De acuerdo con lo reportado en la literatura, los aspectos más importantes que afectan a la resistencia térmica interfacial son: el tipo de relleno que se utiliza, tamaño y morfología del relleno, una exfoliación o dispersión eficiente del relleno en la matriz polimérica, así como las concentraciones de este. De las estrategias implementadas para disminuir la resistencia interfacial térmica se encuentran los tratamientos superficiales o modificación de los rellenos que favorecen las interacciones entre los rellenos para crear una red más estable, así como las interacciones entre los rellenos y la matriz polimérica. El uso de partículas como las nano hojas de nitruro de boro, favorece la conducción térmica en dirección en el plano

debido a su morfología, ya que cuenta con un espesor mucho menor a comparación del largo de sus láminas. El uso de rellenos híbridos es otra estrategia, en la que se combinan dos diferentes tipos de rellenos de diferentes morfologías para así tener un efecto sinérgico del compuesto y maximizar la conducción térmica. La elaboración de redes tridimensionales de rellenos alineados crea un contacto lineal entre las partículas formando más área de contacto entre los rellenos. Las partículas pequeñas pueden rellenar huecos o brechas que se generan entre el relleno de mayor tamaño, lo cual beneficia creando caminos adicionales entre los rellenos. [5,16]

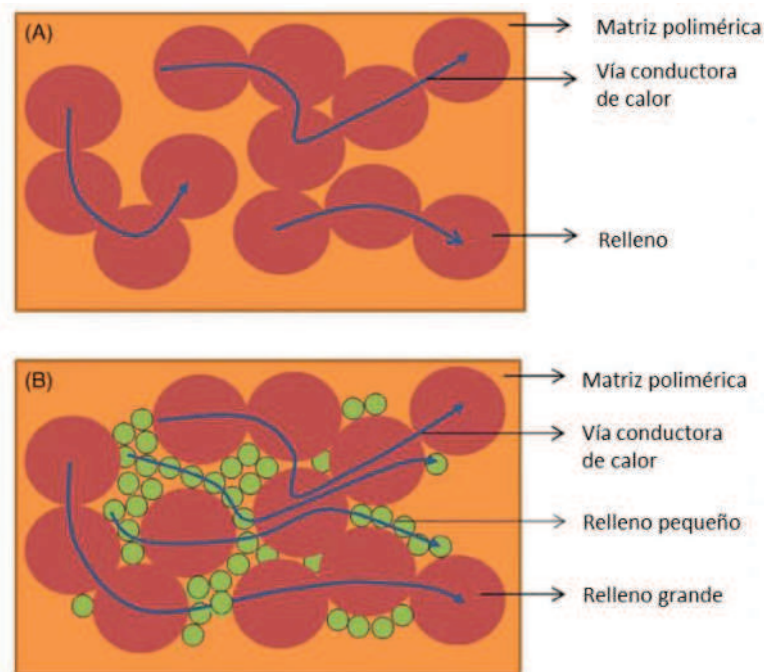


Figura 2.1 Ruta de conducción de calor en red de (A) rellenos simples y (B) rellenos híbridos con diferentes tamaños. [16]

Por otro lado, existen reportes de películas flexibles poliméricas con NB que muestran conductividades térmicas de $1-145 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ y son aislantes eléctricos (Tabla 2.1); por lo que resulta prometedor para aplicaciones dieléctricas en dispositivos microelectrónicos flexibles portátiles para las que

se requiere aumentar la conductividad eléctrica como el papel, vidrio o plástico, que por su naturaleza van de $0.035\text{-}0.23\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. [8]

Hongli Zhu et al diseñaron y desarrollaron películas estructurales compuestas de NB 2D y celulosa nanofibrilada 1D con propiedades mecánicas aumentadas y conductividades térmicas de hasta $145.7\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, que es un orden de magnitud superior a la de los compuestos que contienen NHNB distribuidas aleatoriamente y que es comparable a la de las aleaciones de aluminio. Los autores demostraron que el NB puede aumentar drásticamente la conductividad térmica del nano papel transparente de NFC. La incorporación de un 5% de NB multiplicó la conductividad térmica por 748 veces (de 0.035 a $26.2\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), mientras que un 50% de NB por 4162 veces ($145.7\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Los autores describen que en este compuesto existe conductividad térmica efectiva en comparación con compuestos con rellenos esféricos, esto debido a las NHNB, son menos sensibles a la resistencia térmica interfacial. Este fenómeno se explica de la siguiente manera: cuando la transferencia de calor es en la dirección paralela a las nanoláminas de NB, los efectos de la resistencia de contacto térmico interfacial se pueden maximizar y, por lo tanto, se puede lograr una conductividad térmica muy grande en esta dirección. [8, 33]

2.4 TRATAMIENTOS FIBRA DE CELULOSA

Para preparar este tipo de películas híbridas o películas delgadas se requieren fibras naturales con características específicas para mejorar el rendimiento y las propiedades de los compuestos para poder preparar este tipo de películas delgadas. Se busca una buena estabilidad térmica, alto contenido de concentración de celulosa, elevada cristalinidad y una estructura desfibrada. Para obtener algunas de estas características en las

fibras naturales, existen procesos como la homogeneización a alta presión o microfluidización, molienda, fibrilación asistida con ultrasonido que generalmente se combinan con pretratamientos químicos (oxidación mediada por el radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, la delignificación usando NaClO₂/ácido acético, etc.) o con el proceso fisicoquímico explosión de vapor. [34]

A pesar de que los tratamientos físicos y químicos ayudan a mejorar las propiedades finales en comparación con las fibras naturales nativas, presentan algunas desventajas, por ejemplo, equipos costosos, los tiempos de tratamiento son prolongados (hasta 72 h), generan residuos acuosos, las soluciones químicas pueden afectar la cristalinidad de la celulosa debido al rompimiento de cristales y no se logra una estructura desfibrada deseada lo que limita su compatibilidad con las matrices poliméricas. En nuestro grupo de investigación, recientemente se ha desarrollado un proceso para obtener microfibrillas completamente separadas a partir de fibras naturales y que tienen un alto contenido de celulosa, elevada cristalinidad, y una mayor estabilidad térmica. Estas características se logran mediante un tratamiento por microondas, usando etilenglicol como medio de dispersión, tiempos cortos de reacción (1 a 5 min), una baja potencia (200 W) y una temperatura de 250 °C. [35] Las fibras naturales tratadas con este proceso no necesitan tener un proceso o tratamiento químico previo, como deslignificación con sustancias ácidas o alcalinas, purificación o blanqueamiento. Actualmente no existe algún proceso y/o tecnología con el cual se pueda desfibrar alrededor del 90 % de la fibra, remover el 95 % de materiales no celulósicos (grasas, pectina, hemicelulosa y lignina), lo que causa un efecto en el incremento de la concentración de celulosa, de 45 hasta el 96 %, comparado con las fibras naturales sin tratamiento, así como un aumento global en el índice de cristalinidad, de 53 a 89 %.

2.5 FUNCIONALIZACIÓN CELULOSA

La funcionalización de las nanofibras de celulosa juega un papel importante para la elaboración de películas híbridas o películas ultradelgadas. Por ejemplo, la introducción de grupos carboxilos ionizados en la superficie de las nanofibras de celulosa generan fuerzas de repulsión que estabilizan las fibras de celulosa dispersadas en agua, evitando que se formen aglomerados y favoreciendo su interacción con los grupos OH y amino de las NHNB generados por la hidrólisis. [8] Es posible generar nanofibras de celulosa carboxilada ya sea mediante diversos procesos de hidrólisis oxidativa o mediante una metodología de dos pasos de hidrólisis ácida, seguida de oxidación de biomasa celulósica. Existen diferentes metodologías reportadas en la literatura que han sido empleadas para funcionalizar la celulosa. En la tabla 2.3 se describen las ventajas y desventajas de estas metodologías. L. Chávez-Guerrero y colaboradores emplearon ácido sulfúrico en combinación con peróxido de hidrógeno logrando remover la lignina presente en la fibra de agave. Esto ocurre a través de la oxidación de la lignina, existe un rompimiento de los enlaces C-C/C-O dando resultado a un aromático con grupos carboxilato. La oxidación de la lignina bajo condiciones ácidas promueve su degradación.[40] En comparación la metodología TEMPO ha sido empleada comúnmente para oxidar la celulosa específicamente en el C-6. De acuerdo con la literatura, esta metodología requiere menos de 1 g de reactivos para oxidar 1 g de fibra, las variables de la reacción como pH y concentración son controladas, el tiempo de reacción es entre 2 y 4 h por lo que es un proceso rápido y la concentración de grupos carboxilato oscila entre 1.12 y 1.63 mmol/g siendo este valor más alto reportado entre las diferentes metodologías existentes. Debido a esto la oxidación vía TEMPO es la más conveniente para nuestro proyecto. [39]

Tabla 2.3 Ventajas y desventajas de las metodologías empleadas en la introducción de grupos carboxilato en la celulosa.

Metodología	Ventajas	Desventajas	Referencia
Persulfato de amonio (APS)	<ul style="list-style-type: none"> - Remueve lignina, hemicelulosa, etc. - Uso de un solo reactivo. - Remueve lignina, hemicelulosa. 	<ul style="list-style-type: none"> - Procedimiento de 16 h a temperatura de 60 °C. - Se necesitan 22.8 g de APS por g de fibra. 	[36]
APS + N,N,N', N' tetrametil etilen diamina (TMDA)	<ul style="list-style-type: none"> - Contenido de grupo carboxi 0.85 – 1.45 mmol/g 	<ul style="list-style-type: none"> - 8.5 gr de APS por gr de fibra - Tiempo de reacción 6 h. 	[37]
Peróxido de hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> - Se consume todo el peróxido - La celulosa puede tener un tratamiento previo de remoción de lignina etc. 	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso de 8 h a 115 °C en reflujo. - Contenido de grupos carboxilato 0.12-0.20 mmol/g 	[38]

<p>TEMPO</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Se requiere menos de 1 gr de reactivos para oxidar 1 g de fibra. - Tiempo: 2- 4.5 h - Variables controladas (pH y concentraciones) - Contenido de grupos carboxilato: 1.12 – 1.63 mmol/g 	<ul style="list-style-type: none"> -Regioselectivo hacia los grupos hidroxilo primarios, preservando la integridad de la estructura de la celulosa. -condiciones suaves de reacción, minimiza la degradación del polímero - Funcionalización Controlada ajustando las condiciones de oxidación. 	<p>[39]</p>
<p>Ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Remueve lignina -Se utiliza 1,7% en peso de H₂SO₄ y 0.48% en peso de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Se comprueba que se oxida lignina y no celulosa. 	<p>[40]</p>

La oxidación mediada por TEMPO es uno de los métodos más prometedores para la modificación de la superficie de la celulosa (Figura 2.2) y la preparación de nanofibrillas de celulosa, donde los grupos funcionales carboxilo y aldehído se pueden introducir de manera efectiva en la celulosa sólida en condiciones acuosas. [41] TEMPO es un oxidante altamente selectivo para el grupo hidroximetilo en la posición C6 de la glucosa dentro de la cadena de celulosa (Figura 2.2). [42] Debido a la presencia de cargas superficiales negativas, las fibrillas de celulosa se dispersan bien en agua y producen suspensiones birrefringentes no floculantes. Sin embargo, la

oxidación excesiva de TEMPO provoca una disminución del tamaño del cristal. Sólo los grupos hidroxilo primarios accesibles en la superficie de los nanocristales se oxidan sin afectar el núcleo. Los grupos hidroxilo restantes no se ven afectados por el proceso de oxidación, esto incluye la mitad de los grupos hidroxilos primarios que son inaccesibles en la superficie, los grupos hidroxilo secundarios en la superficie y todos los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa en el cristal central (Figura 2.3). [43]

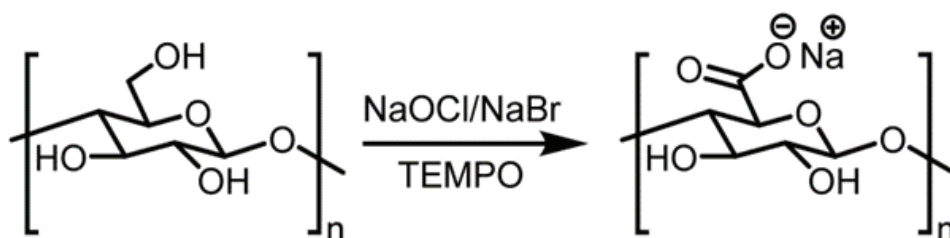


Figura 2.2 Oxidación de celulosa vía TEMPO. [43]

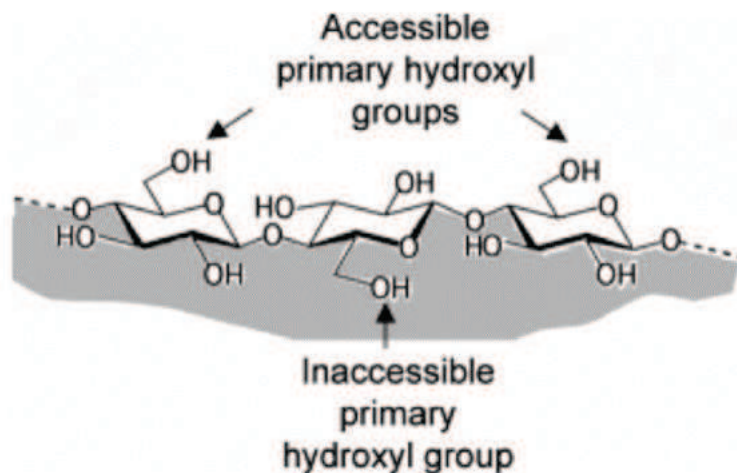


Figura 2.3 Dibujo esquemático de una cadena de celulosa en la superficie de un cristal de celulosa. [44]

2.5.1 Mecanismo de reacción TEMPO

La oxidación regioselectiva de grupos de alcohol primarios de la celulosa vía TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) es un proceso químico que permite la conversión selectiva de los grupos hidroxilo primarios (C6) de la celulosa en grupos carboxilato, sin afectar los hidroxilos secundarios (C2 y C3). El proceso comienza con la activación del TEMPO en presencia de un agente co-oxidante, como hipoclorito de sodio (NaOCl), y un co-catalizador como bromuro de sodio (NaBr). Esto transforma al TEMPO en un radical nitroxilo activo, capaz de iniciar la oxidación de los hidroxilos primarios. [45]

Durante la oxidación, el TEMPO ataca específicamente los grupos hidroxilo en la posición C6 de la unidad de glucosa, transformándolos primero en grupos aldehídos. Esta especificidad se debe a la accesibilidad y menor impedimento estérico de los hidroxilos primarios en comparación con los secundarios. Posteriormente, los aldehídos son oxidados a ácidos carboxílicos por el hipoclorito de sodio, completando la oxidación de la celulosa. Este ciclo de oxidación se mantiene activo gracias a la regeneración continua del TEMPO a su forma radical activa por el agente oxidante. [46]

La reacción ocurre bajo condiciones suaves de pH neutro o ligeramente alcalino, lo que previene la degradación de la estructura de la celulosa y permite un control preciso de la cantidad de grupos carboxilato formados. Este método es ampliamente utilizado para producir nanofibras de celulosa funcionalizadas, hidrogeles y otros materiales avanzados, aprovechando las propiedades mejoradas de la celulosa oxidada para aplicaciones en biomedicina, empaques sostenibles y materiales compuestos.

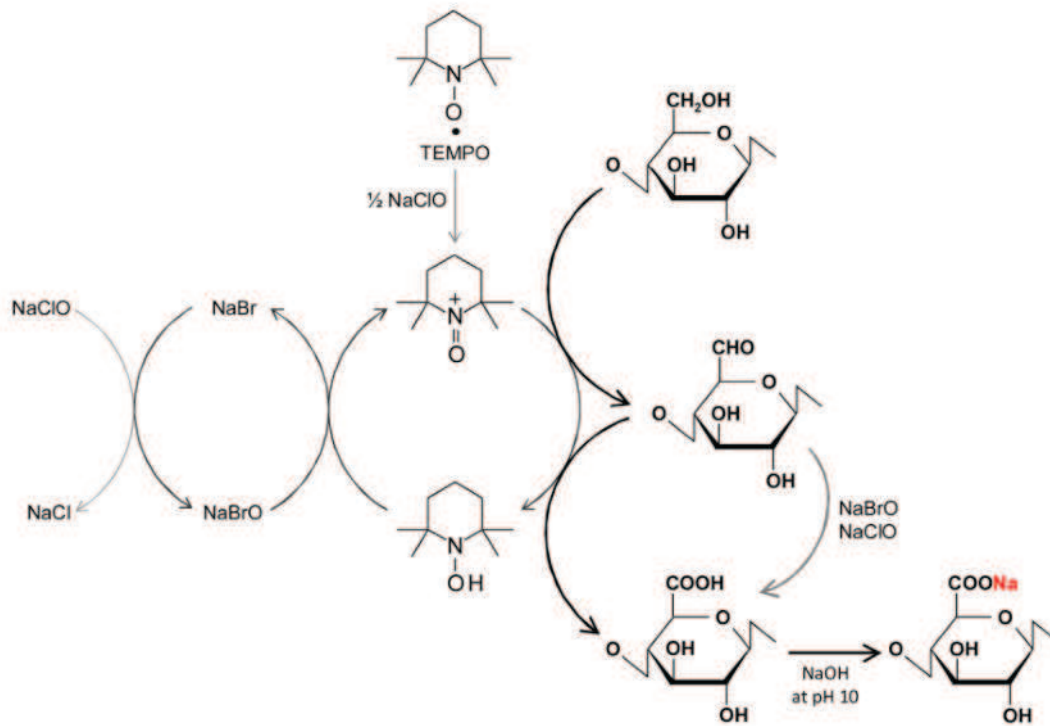


Figura 2.4 Oxidación regioselectiva de grupos de alcohol primarios de la celulosa vía TEMPO. [48]

2.6 EXFOLIACIÓN NITRURO DE BORO

Otro aspecto clave en la preparación de películas híbridas es la exfoliación del nitruro de boro hexagonal ya que puede afectar el proceso de dispersión del relleno en la matriz polimérica, y, por ende, en la obtención de buenas propiedades mecánicas y térmicas de los materiales; por lo que es preferible una exfoliación completa del NB en plateletas de tipo monolámina.

Los métodos más utilizados son la ultrasonificación y las técnicas de exfoliación química. Durante el proceso de ultrasonificación, las fuerzas de cizallamiento y la cavitación actúan sobre el material a granel e inducen la

exfoliación. La exfoliación química requiere de compuestos químicos, que al mezclarse con NB se produce una reacción química entre las capas del NB y los químicos añadidos, logrando aumentar la distancia interlaminar, se trata de un proceso con control de todas sus variables. Uno de los métodos de exfoliación química es el uso del superácido. T. Morishita et al realizaron exfoliación de nano hojas de nitruro de boro con ácido clorosulfónico (CSA) obteniendo un rendimiento arriba del 25 %. Los autores mencionan que el proceso de exfoliación con este tipo de reactivos es sencillo y de bajo costo debido a que este tipo de ácido es barato y con un alto volumen de producción. Por otra parte, el uso de CSA mejoró las interacciones entre las NHNB y la matriz polimérica utilizada debido a que existe una absorción del CSA en la superficie de las NHNB. [49] Sin embargo el uso de ácidos como exfoliantes tienen ciertas desventajas ya que la mayoría de los procesos se requiere un control adecuado de todas sus variables, además son procedimientos más complejos a comparación de la ultrasonicación. La ultrasonicación es una técnica simple y de bajo costo que puede llevarse a cabo a gran escala, además de que se pueden utilizar disolventes orgánicos polares obteniendo un alto rendimiento de NHNB, como el agua, el isopropanol y la etanolamina. Zhang et al. Utilizó una exfoliación líquida altamente eficiente para obtener NHNB utilizando el 30% etanolamina obteniendo un alto rendimiento de 42 % aproximadamente. Debido a esto la técnica de ultrasonicación para exfoliación de NHNB es un método prometedor al ser un proceso sencillo, con uso de solo un solvente siendo amigable. [50]

Tabla 2.4 Métodos de exfoliación, condiciones y resultados. [46]

Solvente	Tratamiento	Rendimiento/Estabilidad
Agua o Dimetilformamida (DMF)	48 h sonicación	< 5%/varios días
Isopropanol (IPA)	48 h sonicación	< 5%/varios días
Isopropanol (IPA)	24 h reflujo y 48 h sonicación a 50 °C	Arriba del 40%/ semanas
Agua-DMF o IPA (1:1)	48 h sonicación	< 5%/varios días
Agua o IPA-urea (5:1)	4 h sonicación	< 5%/poco estable
IPA- PEI (Polímero catiónico hidrofílico)	48 h sonicación	< 5%/poco estable
Agua o IPA-Jeffamine (10:1)	4 h sonicación	<5%/inestable
Solución acuosa de NaOH 5M	72 h reflujo	< 5%/varios días
H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄ con KMnO ₄	24 h reflujo	< 5%/varios días
Amoniaco acuoso-IPA (3:2)	48 h sonicación	Arriba del 20%/semanas
Amoniaco acuoso-IPA (3:2)	3 h a 260°C	>20%/estable
Molienda con urea, después IPA	3 h en molienda y 4 h sonicación.	>50%/varios días
Urea	20 h en molino de bolas y 24 h sonicación.	>30%/semanas

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y caracterizar películas delgadas nanocompuestas de PLA/NFC-NB, evaluando el impacto de la concentración de nitruro de boro (NB) y nanofibrillas de celulosa (NFC) en su estructura, morfología y propiedades térmicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.- Producir las películas de NB/NFC por un proceso estándar de fabricación de papel de filtración, usando distintas concentraciones (10, 30 y 50% en peso) de NB y nanofibrillas de celulosa (90, 70 y 50 % en peso).

2.- Caracterizar morfológica y térmicamente las películas de NB/NFC. (10/90, 30/70 y 50/50 % en peso).

3.- Fabricar las películas de PLA/NB-NFC por un proceso de moldeo por compresión, utilizando distintas concentraciones de PLA (30 y 50 % en peso) y NB-NFC (70 y 50 % en peso).

4.- Determinar las propiedades morfológicas y mecánicas de los compuestos PLA/NB-NFC; para conocer su relación estructura/propiedad.

4 HIPÓTESIS

La combinación de nanohojas de nitruro de boro (NHNB) y nanofibrillas de celulosa carboxilada (NFC), a través de un proceso de moldeo por compresión en una matriz de ácido poliláctico (PLA), permite el desarrollo

de materiales con una estructura multicapa alineada, lo que podría mejorar ciertas propiedades mecánicas y morfológicas del compuesto.

5 Justificación

Actualmente existe una gran demanda de materiales con alta conductividad térmica en el área de los dispositivos electrónicos capaces de disipar el calor y mejorar su desempeño. Los polímeros con NB como termorelleno son candidatos para atender esta demanda, y específicamente los biopolímeros son de mucho interés por que satisfacen la tendencia de disminuir la huella de carbono. De acuerdo con la revisión en la literatura las conductividades térmicas exhibidas en compuestos de PLA/NB realizados por mezclado en fundido y en solución son inferiores a $3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$; mientras que cuando se usa una combinación de NB con fibra de celulosa carboxilada (NFC) se logran conductividades térmicas de hasta $145 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el plano. [8, 25, 26] Por este motivo, se propone en el presente trabajo la incorporación de nanofibrillas de celulosa carboxilada que favorezcan la alineación de las plaquetas de NB generando redes conductoras más eficientes que transfieran el calor a través del compuesto y que al incorporar el PLA por moldeo por compresión se mantenga la alta alineación de las plaquetas de nitruro de boro para formar un compuesto tipo sándwich multicapa.

El uso de PLA en esta investigación está justificado no solo por su origen renovable y bajo impacto ambiental, sino también por sus propiedades mecánicas competitivas, su versatilidad en diversas aplicaciones y su rentabilidad. Aunque tiene algunas limitaciones frente a polímeros basados en petróleo, las ventajas en términos de sostenibilidad y costos lo convierten en un material prometedor para el desarrollo de compuestos como el PLA/NB-NFC propuesto en este estudio. A continuación, se presentan

algunas de las propiedades por las cuales se eligió como matriz en este estudio:

1) El PLA es un biopolímero derivado de recursos completamente renovables como el almidón de maíz o la caña de azúcar. A diferencia de los polímeros basados en petróleo, que presentan problemas importantes de reciclaje y reutilización, el PLA es una opción más ecológica, lo que responde a las necesidades de reducir el impacto ambiental de los materiales plásticos al final de su ciclo de vida.

2) El PLA muestra propiedades mecánicas adecuadas, comparables a los polímeros más utilizados en la industria automotriz, como el tereftalato de polietileno (PET) y el polipropileno (PP). Esto lo hace un material atractivo para aplicaciones industriales que requieren resistencia y durabilidad, a la vez que promueve la sostenibilidad.

3) El PLA ha demostrado ser una alternativa viable para aplicaciones de embalaje de corta duración, lo que refuerza su versatilidad como material.

4) El PLA tiene una densidad relativamente baja (1.24 g/cm^3), lo que lo convierte en un material ligero, una cualidad importante para aplicaciones en la industria automotriz, donde la reducción de peso es clave para mejorar la eficiencia del combustible. Además, su costo de producción es bajo en comparación con otros biopolímeros, lo que lo hace atractivo desde una perspectiva económica.

5) Aunque el PLA presenta limitaciones en cuanto a su temperatura de servicio, como una temperatura de transición vítrea baja ($55\text{--}60^\circ\text{C}$) y sensibilidad a la degradación a temperaturas elevadas, se están desarrollando nuevos grados de PLA con mayor resistencia térmica, lo que amplía sus posibles aplicaciones en entornos de alta temperatura, como el electrónico y automotriz. [47]

6 METODOLOGÍA

6.1 Materiales y Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos: Fibra de agave (Desperdicio industria tequilera), Nitruro de boro grado 012P (3M, densidad aparente: 0.3-0.55 g cm⁻¹ área superficial: <3.5 m²g⁻¹, tamaño de partícula: 60-300 μm), Etilenglicol (Jalmek ≥ 98.0%), Isopropanol (Analytyka ≥ 99.9%), TEMPO (SigmaAldrich, 98%), Acetona (Jalmek ≥99.5%), Bromuro de sodio (Jalmek ≥99), Hipoclorito de sodio (SigmaAldrich 10-15%). Por su parte, los materiales y equipos utilizados para la parte experimental incluyen: vasos de precipitado, planchas de calentamiento, agitador magnético, campana de extracción, sistemas de filtración con embudo Buchner de vidrio sinterizado, bombas de vacío (SIEMENS serie Q2-G15 México), ultrasonido (Qsonica 500W, 20 kHz, mod. Q500, Newtown), ultrasonido (Cole-Parmer 130W, 20 kHz, mod. CPX130PB, Illinois), centrifugadora (ThermoFisher scientific Sorval RC6 plus, Asheville), reactor de microondas (Anton Paar, BTR, Austria), estufa de calentamiento (BINDER Alemania), tamizador (RO-TAP mod. RX-29, Mentor) prensa hidráulica (CARVER mod. 3895.4NE1000, Indiana.).

6.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro (Siemens D5000) operado a 35 kV y una intensidad de corriente de 20 mA, equipado con una línea de radiación Cu Ka ($\lambda = 0.154$ nm). Las muestras se escanearon en un rango angular de 5–90 grados (2θ).

6.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo en un Analizador TG Q500 (TA Instruments). Las muestras se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 600 °C a 10 °C min⁻¹ bajo un flujo de nitrógeno a 50 ml min⁻¹; a 600 °C, el N₂ fue reemplazado por oxígeno también a 50 ml min⁻¹, y el calentamiento continuó hasta 700 °C con la misma rampa de temperatura.

6.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó calorimetría diferencial de barrido (MDSC-2920 TA Instruments) de la siguiente manera: la muestra se calentó primero de 30 a 200 °C a 10 °C min⁻¹, se mantuvo a 200 °C durante 5 minutos y luego se enfrió hasta 30 °C a 10 °C min⁻¹, y se volvió a calentar la muestra de 30 a 200 °C.

6.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las fibras se registraron con un microscopio JEOL JCM6000 operando a 10 y 15 kV, las imágenes de este equipo se obtuvieron con una ampliación de 500 X. Se tomaron imágenes de las películas de NB/NFC y PLA/NB-NFC en un microscopio JEOL modelo JSM-74101F. En este equipo se utilizó el detector SEI y LEI a un voltaje de 4.0 kV y aumentos de 10 000, 30 000 y 100 000 X. Las muestras se fijaron al portaobjetos con cinta de carbono de doble cara y luego se recubrieron con una capa de oro-paladio.

6.2.5 Análisis mecánico dinámico (DMA)

El comportamiento dinámico mecánico de las muestras se evaluó usando un analizador modelo Q800 de la marca TA Instruments, empleando una configuración de tensión en todas las muestras. Las muestras se evaluaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ con un intervalo de 30 hasta 180 °C, una frecuencia de 1 Hz y amplitud de -8.

6.2.6 Transformada infrarroja de Fourier (FTIR)

La transformada de Fourier por reflexión total atenuada en infrarrojo se registró en un Nicolet iS5 (Thermo Scientific) con una resolución de 4 cm^{-1} . Todos los espectros se recopilaron con 100 escaneos utilizando el accesorio de ATR.

6.2.7 Cámara Térmica

Para demostrar el efecto de la conductividad térmica mejorada, las películas de NFC, NB/NFC se calentaron por separado utilizando una parrilla de calentamiento para calentar las películas localmente, y la distribución de la temperatura de la superficie se registró utilizando una cámara termográfica analítica Thermo View Ti30. El intervalo de temperatura registrado por la cámara fue de 55 a 75 °C.

6.3 Obtención de nanofibras de celulosa a partir de fibra de agave.

6.3.1 Limpieza y selección de tamaño de fibra de agave.

Se trituran las fibras nativas en un molino de cuchillas, después se tamiza la fibra triturada con mallas del número 100, 80, 50, 20 y 10. Para el presente trabajo se colectaron y utilizaron fibras separadas en tamaño de la malla 100.

6.3.2 Tratamiento por Microondas

Después de la separación de las fibras, se pesaron 7 g. de fibra de agave en un vaso de teflón y se agregan 150 mL de etilenglicol. La metodología para

el tratamiento de la fibra está reportada en []; este tratamiento se realiza con el propósito de obtener microfibrilla de celulosa con un alto porcentaje de celulosa. En resumen, los tratamientos se llevan a cabo utilizando un reactor de microondas del tipo monomodal (Anton Paar) bajo el modo de potencia constante, con las siguientes condiciones de reacción: 200 W de potencia, 250 °C de temperatura, agitación de 850 rpm y un tiempo de sostenimiento de 20 min. Al finalizar la reacción la fibra de agave se filtra y se lava con metanol y acetona para retirar los residuos de etilenglicol. Este procedimiento se realiza cuatro veces y al terminar los cuatro procedimientos la fibra lavada se seca a 80°C por 12 h.

6.3.3 Tratamiento por sonicación

Se dispersan 7 g de microfibra tratada por microondas al 1% en peso en agua desionizada, a la solución se le aplican ondas ultrasónicas por 60 min. con una punta de ultrasonido (500 Watts, 20 KHz), después se filtra y se lava con agua desionizada, y se seca a 80 °C por 12 h. El objetivo de este tratamiento mediante ultrasonido es la disminución del tamaño de microfibras a nanofibras.

6.3.4 Carboxilación fibra de celulosa

Para injertar iones carboxilato en la superficie de la nanofibra de celulosa se realizó la carboxilación vía TEMPO (radical libre 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxi); esto con la finalidad de promover las interacciones de la celulosa con el NB. Primero, se disuelve 78 mg de TEMPO en 75 mL de agua desionizada durante 10 min para lograr una solución uniforme, después la solución TEMPO se combina con 514 mg de NaBr disueltos en 50 mL de agua

desionizada. La mezcla TEMPO/NaBr se añadió a 5 g de fibra de celulosa previamente tratada en microondas y ultrasonido suspendida en 120 mL de agua desionizada. La oxidación mediada por TEMPO de la suspensión de celulosa se inicia añadiendo 30 mL de una solución acuosa de NaClO al 12 % a temperatura ambiente. El pH se monitorea con un potenciómetro y se controló para que fuera 10.5 ajustándolo con una solución de hidróxido de sodio de 0.5 mol L⁻¹. El pH se controló cada 5 min durante 2 h. Una vez finalizado el tratamiento TEMPO, el producto fibroso oxidado TEMPO se lavó con agua desionizada varias veces hasta obtener un producto blanco y se filtró a vacío, finalmente se secó a 50 °C por 24 h. [48]

6.4 Obtención NHNB

6.4.1 Exfoliación de las nanohojas de nitruro de boro

Se partió de un NB comercial (012P) de la marca 3M. Se realizaron varias pruebas de exfoliación reportadas en un par de artículos y al final se decidió por la reportada por Chen Y. y colaboradores.[50] El polvo de nitruro de boro se dispersó en una solución de isopropanol:agua desionizada (50:50 en peso) con una concentración de 5 mg/mL. La dispersión se sonicó durante 8 h con una punta de ultrasonido (500 Watts, 20 KHz), se centrifugó a 4000 rpm durante 15 min y se decantó inmediatamente. A través de esta metodología se obtuvo un rendimiento promedio de 8.5%. Se recolectan varios lotes de la solución de NB exfoliado y se calienta a 90°C en agitación continúa por 4 h aproximadamente para eliminar el isopropanol presente en la solución. Una vez transcurrido el tiempo la solución se congela con nitrógeno para después liofilizar por 48 h y finalmente se seca en una estufa a 90 °C por 2 h.

6.4.2 Elaboración de la suspensión NB.

Previo a la fabricación de las películas compuestas NB/NFC es necesario realizar una solución acuosa de NB. Se pesó el NB obtenido de la liofilización en distintas concentraciones (30 y 50 mg), después se añadió isopropanol y agua desionizada en una relación en peso de 50:50; se sonicó por 60 min para obtener una solución homogénea, por último, la solución se agita mediante agitación magnética para el siguiente paso.

6.5 Fabricación de las películas compuestas NB/NFC.

A una solución de fibra de celulosa carboxilada y agua desionizada al 0.2% en peso en agitación se le adicionó una suspensión de NB (se utilizaron distintas concentraciones; 30/70 y 50/50). La mezcla de NB y NFC se mantiene en agitación durante 10 min y se sonicó con una punta de ultrasonido durante 15 min para formar una suspensión uniforme de NB/NFC. La suspensión de NB/NFC se filtró con un embudo Buchner utilizando una membrana de filtro (tamaño de poro: 0.45 μm , Millipore). La película húmeda obtenida se colocó entre dos papeles filtro y se secó a temperatura ambiente bajo presión mecánica por 24 h.

6.6 Elaboración de las películas PLA/NB-NFC

Se realizaron las películas PLA/NB-NFC mediante moldeo por compresión empleando las prensas de la marca CARVER. Primero se fabricaron películas de PLA para fijar las condiciones óptimas de preparación. Se emplearon dos placas planas de acero y se calentaron en la prensa a 190°C por 5 min. Luego se colocó una película de acetato en una de las placas calientes y sobre la cual se puso la muestra en polvo del PLA (19 - 45 mg). Acto seguido,

se tapó con otro acetato, y después se puso cuidadosamente la otra placa caliente, para posteriormente volverla a poner en las prensas calientes. El tiempo y el tonelaje varió dependiendo de la cantidad de PLA para realizar las películas; la variación en el tonelaje se realizó con la finalidad de mantener la relación de concentración de PLA en las películas al 30/70 y 50/50 % peso; esto considerando que las dimensiones de las películas fueron las mismas (30 mm de diámetro). Se enfría utilizando una prensa CARVER con sistema de enfriamiento con agua. Para realizar las películas de PLA (45 mg) se utilizó una presión en el calentamiento y enfriamiento de 13 ton por 3 min en las prensas de calentamiento y 7 min para el enfriamiento en las prensas frías. Para realizar las películas de PLA (19 mg) se utilizó una presión en el calentamiento y enfriamiento de 22 ton por 3 min en las prensas de calentamiento y 7 min para el enfriamiento en las prensas frías. Para el caso de las películas de PLA/NB-NFC la temperatura de las placas se fijaron en 180°C, esto con la finalidad de proteger la celulosa de calentamiento para evitar su degradación. Para preparar las películas de PLA/NB-NFC se colocó la película de NB/NFC entre dos películas de PLA formando un sándwich, luego este se colocó entre las placas calientes para que se fundieran las dos películas de PLA que contiene en medio la película de NB/NFC.

7 RESULTADOS

7.1 FIBRA DE CELULOSA

7.1.1 Caracterización por FTIR

En la Figura 6.1 se muestran los espectros de FTIR de la fibra de celulosa nativa (FN), la fibra de celulosa tratada por microondas (FCT) y la fibra de

celulosa carboxilada (NFC). En el espectro de la FN se observan dos bandas en 3363 y 2922 cm^{-1} atribuidas al estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH) y -CH, respectivamente que predominan en la celulosa y hemicelulosa. La banda de absorción en 1733 cm^{-1} corresponde al estiramiento del C=O de los grupos acetilos de la hemicelulosa. La señal en 1621 cm^{-1} es un estiramiento conjugado de los grupos CH- y -OH que están asociados con la celulosa y la lignina. Las bandas en 1590, 1513 cm^{-1} corresponden al anillo aromático de la lignina y 1228 cm^{-1} al estiramiento de los enlaces C-C del anillo siringilo de la lignina respectivamente. Además, las bandas en 1457, 1317, 1026 y 893 cm^{-1} corresponden al movimiento tijera de -CH₂, al movimiento asimétrico de C-H, a la flexión de -OH, al esqueleto del anillo de piranosa C-O-C y balanceo de C-H, respectivamente. Todas las señales son características de la FN y coinciden con los datos reportados en la literatura. [50,51,52] En contraste, en el espectro de la FCT la banda de absorción de los -OH es más intensa debido al incremento en la concentración de enlaces de hidrógeno asociados con la celulosa. [51] Las nuevas bandas en 1445 y 1106 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces C-H y -C-OH, característicos del grupo glucosídico de la celulosa. Las bandas de absorción en 1733, 1590, 1513 y 1228 cm^{-1} asignadas a los grupos acetilos de la hemicelulosa, absorción aromática y anillo siringilo de la lignina desaparecen, lo cual indica la remoción de la hemicelulosa y lignina. Además, se observó un incremento en la señal en 896 cm^{-1} asociada con el enlace C-O de las cadenas de celulosa.[54] En el espectro de la NFC, la señal en 1602 cm^{-1} , se atribuye a los grupos carboxilato tal como está reportado por Bawna S. y colaboradores. Lo anterior demuestra que la carboxilación se realizó de manera exitosa.[58] En esta frecuencia de 1602 cm^{-1} , también se atribuye a la presencia de humedad en las muestras; lo cual es esperado dado a la hidrofiliidad que presenta la fibra de celulosa carboxilada.

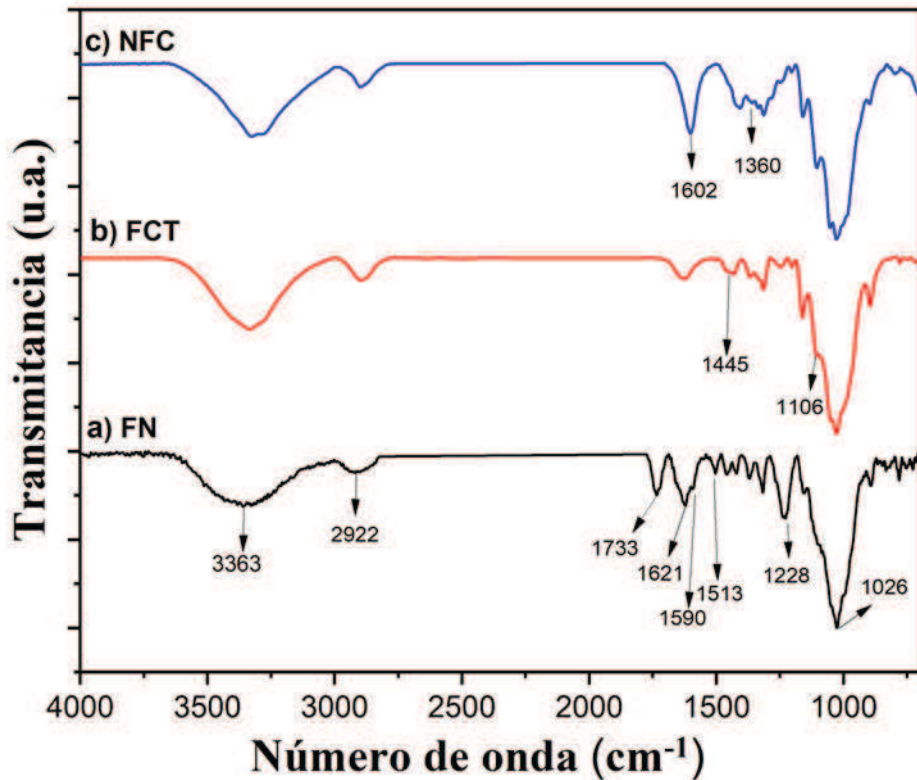


Figura 7.1 FTIR de a) FN, b) FCT y c) NFC

7.1.2 Caracterización por DRX FC, FCT y NFC

La Figura 6.2 muestra los patrones de difracción de rayos X de la FN, FCT y NFC normalizados. Las tres fibras presentan los dos picos característicos de la celulosa, un pico va de 11 a 19° en 2θ correspondiente al plano (1-10) que indica la presencia y contenido de la parte amorfa de la fibra; y que además presenta varias señales que sobresalen significativamente y están relacionadas con la presencia de sales de oxalatos que típicamente están presentes en los materiales lignocelulósicos. El segundo pico que difracta de 19.5 a 25° en 2θ corresponde al plano (200) pertenece a la parte cristalina de la fibra natural, específicamente de la celulosa tipo β . [51]

Se calculó el índice de cristalinidad de acuerdo con el método de Segal descrito en la siguiente ecuación:

$$IC(\%) = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100 \quad (1)$$

En donde la altura mínima del halo amorfo (I_{am}) y la intensidad máxima del pico cristalino de la celulosa (I_c) están vinculados en 2θ en 18° - 19° , respectivamente. [55]. Con esta ecuación se determinó el índice de cristalinidad en FN, FCT y NFC, obteniendo un IC de 74.23%, 88.7% y 90.6%, respectivamente. Estos valores coinciden con lo reportado por Romero y colaboradores, quienes encontraron valores de cristalinidad de 81.4% y 92.5% para FN y FCT, respectivamente. [54] Estos resultados muestran que el tratamiento por microondas y TEMPO aumentan la cristalinidad de la FN. [50] Además, el pico en $2\theta = 22^\circ$ de la FN es más ancho comparado con los picos en la FCT y NFC, indicando la presencia de celulosa con estructura más desordenada y con diferente orientación de cristales. El incremento del índice de cristalinidad se debe a dos procesos: 1) Eliminación de hemicelulosa y 2) Realineación/reacomodo de los cristales de celulosa. [54] Los picos adicionales presentes en las muestras FN y FCT ($2\theta = 15^\circ, 24^\circ, 27.3^\circ, 29^\circ$ y 30°) corresponden a sales insolubles de calcio y a compuestos minerales como CaC_2O_4 , SiO_2 (cuarzo), $Ca_{(1-x)}$ y $Mg_{(x)}CO_3$, los cuales están presentes en la fibra vegetal natural. De acuerdo con el DRX de la NFC, la carboxilación TEMPO remueve la mayoría de las sales y compuestos minerales presentes en la FC ya que solo difracta los dos picos característicos de la celulosa. [48,51]

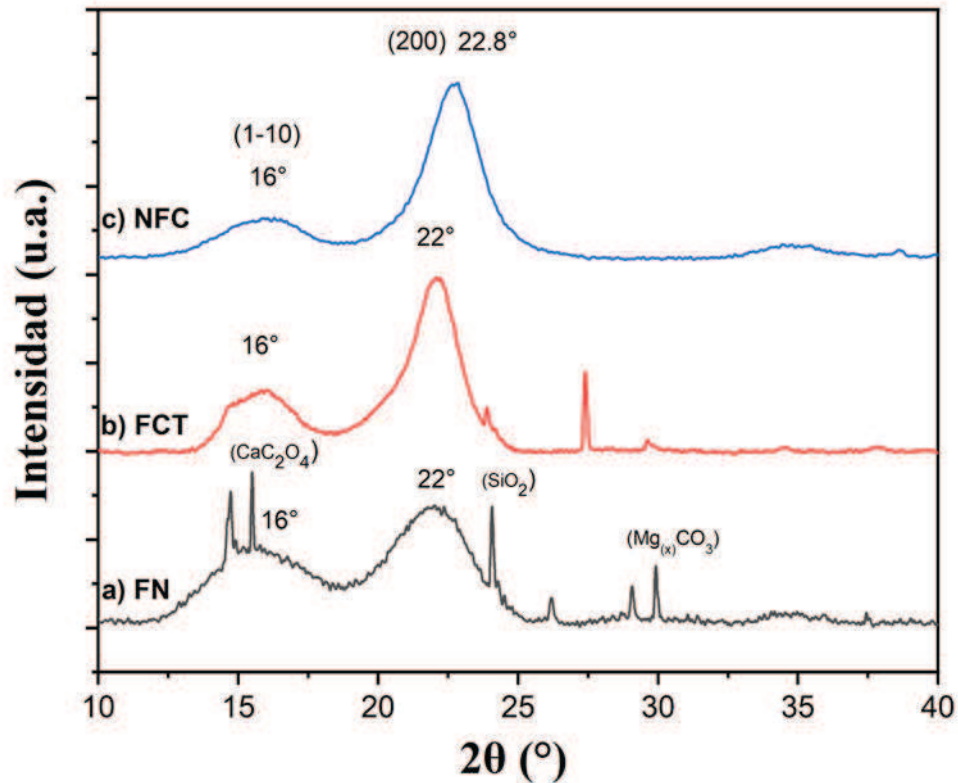


Figura 7.2 Difractogramas normalizados de a) FC, b) FCT, c) NFC.

7.1.3 Caracterización por TGA

En la Figura 6.3 se presenta las gráficas de la pérdida de peso de FN, FCT y NFC, en función de la temperatura. De manera general para FN, presenta una pérdida de humedad del 4 % y se observan tres pérdidas de peso entre 200 y 400 °C; los cuales están asociados a los componentes de la fibra nativa. En el caso de la FCT prácticamente muestra una sola pérdida de peso en aproximadamente 330 °C correspondiente a la celulosa. Para la muestra NFC se observan cuatro pérdidas de peso. Este cambio a la esta estabilidad térmica de NFC con respecto a FCT es debido a la funcionalización de la celulosa con los grupos carboxilato. Resalta el hecho

de que la muestra NFC presenta un residuo de material inorgánico por encima de los 600 °C, estos residuos pueden ser atribuidos a las sales presentes en la muestra generados durante la oxidación TEMPO (NaCl, NaBr).

En la Figura 6.4 se presenta la gráfica de la derivada de TGA de FN, FCT y NFC. La gráfica de la muestra FN presenta cinco señales asociadas a la pérdida de peso de la muestra a diferentes temperaturas. La primera va de 50 a 100°C y corresponde a la humedad que contiene la fibra, la segunda de 150 a 230°C pertenece a las grasas superficiales y pectinas, la tercera de 232 a 317 °C está asociada a la degradación de la hemicelulosa, la cuarta señal que está entre 317 y 395°C es atribuida a la degradación de la celulosa, y la quinta está entre 475 y 500 °C corresponde a la descomposición de la lignina. [41, 54] Cabe señalar que en la FCT no se observan las señales asociadas a las pérdidas de grasas superficiales y pectinas, hemicelulosa y lignina; lo cual indica que el tratamiento por microondas remueve estos componentes de la fibra natural. [48] Para el caso de la NFC se presentan solamente tres señales de degradación relacionadas a las pérdidas de peso; la primera de 159 a 189 °C (3%) relacionada a la volatilización de los grupos carboxilato presentes en la superficie de la celulosa, la segunda de 195 a 270 °C (26.46%) corresponde a los carboxilato presentes en las fibras internas de la celulosa, y la tercera entre 273 y 354 °C (28.42%) se asocia a la celulosa, la cual se degrada a una temperatura menor en comparación con FN y FCT. Esto indica que los grupos carboxilato injertados en la superficie de la celulosa (C-6), promueven la degradación térmica de la celulosa debido a que estos grupos crean defectos estructurales en la muestra durante el calentamiento. Consecuentemente la estabilidad térmica de la celulosa de la muestra NFC es menor con respecto a FCT. Estos resultados coinciden con lo reportado por Chao Du y colaboradores. [59, 60]

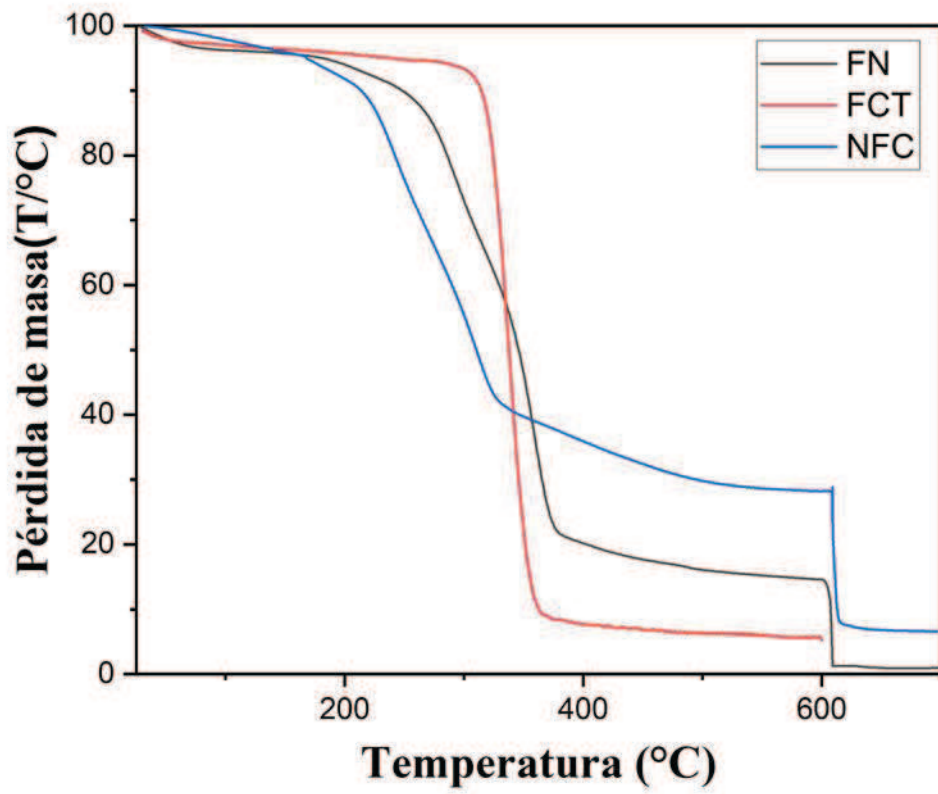


Figura 7.3 Curvas termogravimétricas de FN, FCT y FNC.

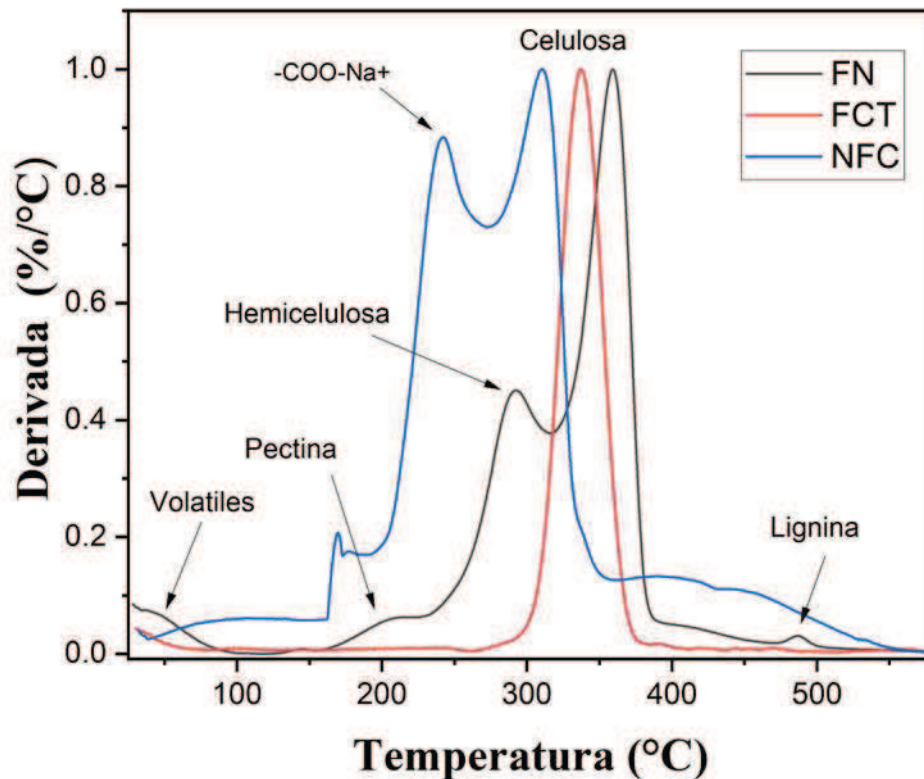


Figura 7.4 Derivada de los termogramas de FN, FCT y NFC.

7.1.4 Caracterización por SEM FCT y NFC

En la Figura 6.5 se muestran las micrografías de FN, FCT y la NFC, obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a aumentos de 100X y 500X. En la Figura 10a la fibra FN muestra diámetros entre 182 y 231 μm y longitudes del orden de milímetros; algunas zonas tienen una superficie lisa y en otras con surcos y hendiduras características de la fibra natural. [3] Después de los tratamientos por microondas, la muestra FCT está constituida de fibras desfibradas (fibrillas) cuyos diámetros oscilan entre 19 y 31 μm ; y fibra sin desfibrar con diámetros entre 92 y 131 μm (Figura 6.5b). En este trabajo se obtuvieron fibras sin desfibrar debido a que se necesita optimizar

el tiempo de exposición en el microondas para obtener las fibras completamente desfibradas; sin embargo, este resultado no afecta los pasos posteriores, ya que la carboxilación vía TEMPO produce el 100% de fibras desfibradas a escala nanométrica como se muestra en las Figuras 6.5c y 6.5d. También se puede observar una NFC con morfología homogénea en comparación con la FCT. Es importante señalar que la carboxilación promueve la formación de una película continua con una morfología tipo listón. Esta morfología se atribuye al medio de oxidación TEMPO, ya que existe un aumento de hinchamiento de la fibra cuando el medio original es reemplazado con agua desionizada. Durante la carboxilación vía TEMPO se introducen cargas en la superficie a nivel de nanofibrillas individuales, siendo así gobernadas por fuerzas repulsivas debidas al anión carboxilato. En el medio original de la oxidación TEMPO se forman contraiones como subproducto (NaCl); estos contraiones debilitan las fuerzas de repulsión debido a una mayor concentración de sodio cerca de los grupos carboxilato, llegando incluso a reducir el ancho de las fibras. Sin embargo, cuando se reemplaza este medio por agua desionizada las fuerzas repulsivas de los aniones carboxilato se incrementan, separando las paredes celulares, aumentando así su dimensión lateral. [62]

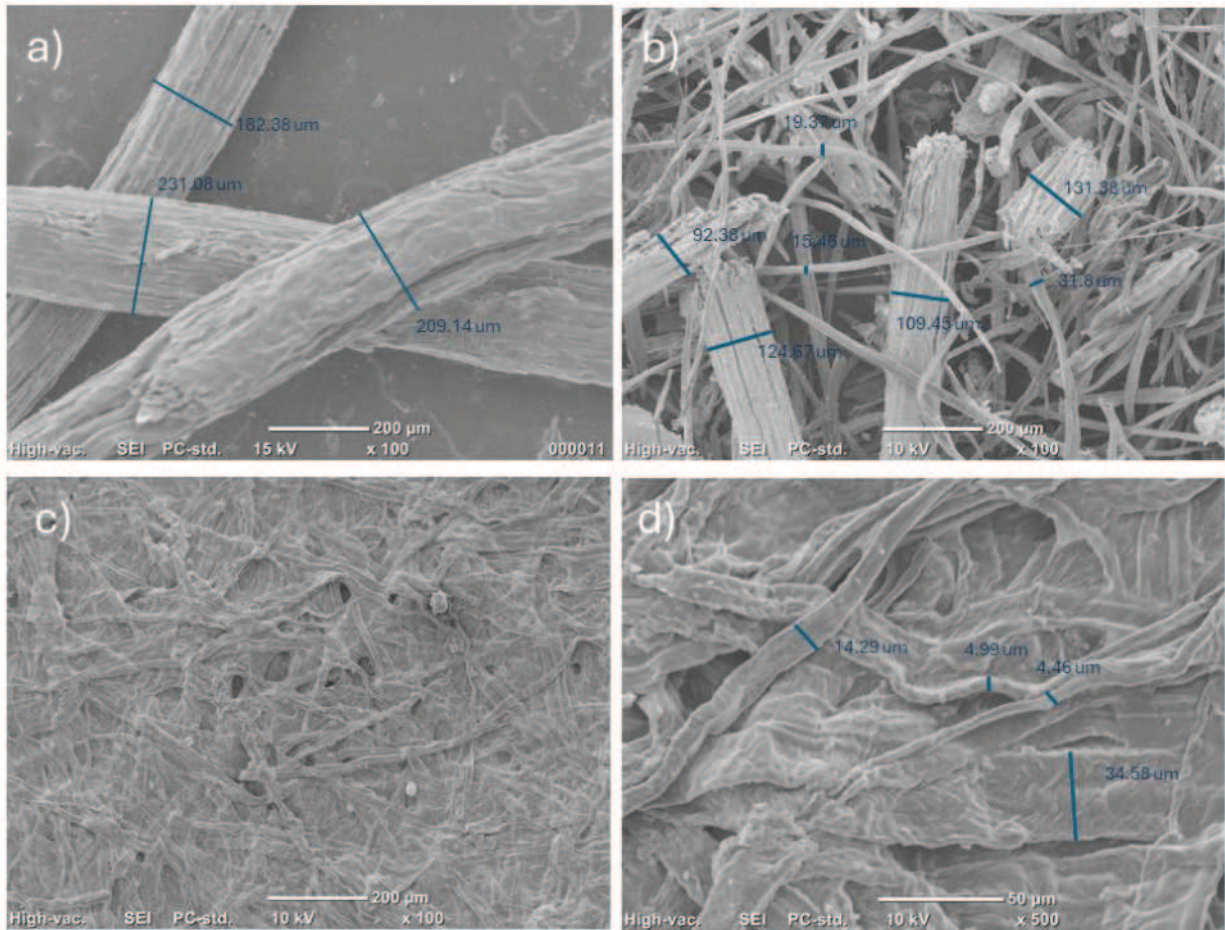


Figura 7.5 Micrografías SEM de a) FN, b) FCT, c) y d) NFC.

En la Figura 6.6b se presenta una imagen de SEM de la muestra NFC después de un tratamiento de ultrasonido por 60 min. A diferencia de la muestra carboxilada sin sonicar (Figura 6.6a) esta presenta fibras del orden de tamaño nanométrico, que van desde los 21 a 25 nm. Estos resultados coinciden con lo reportado por Levaničz y colaboradores, quienes atribuyen a que la fibra de celulosa se reduce a tamaño nanométrico con el tratamiento de sonicación y carboxilación. [60]

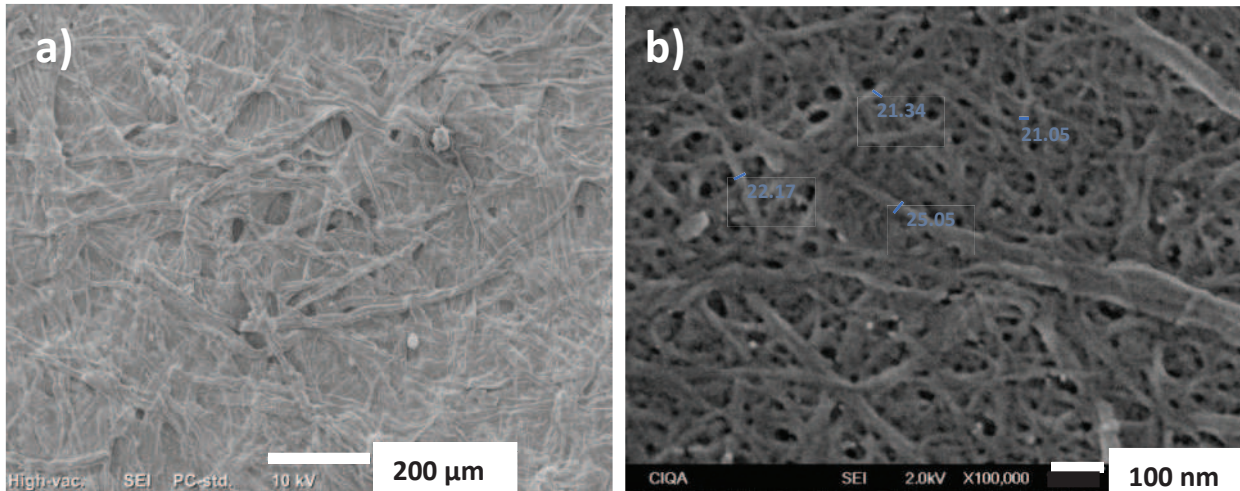


Figura 7.6 Micrografías SEM de a) NFC sin sonicar y b) NFC sonicada 60 min.

7.2 Películas NB/NFC

7.2.1 Micrografías SEM.

La Figura 6.7 muestra las micrografías de las películas NB/NFC a diferentes concentraciones a) 20/80 %peso/%peso, b, c) y d) 50/50 %peso/%peso, obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a aumentos de 10,000X, 30,000X y 100,000x. En las imágenes 12a y 12c se observan hojas de NB de diferentes tamaños con longitudes entre 380 y 940 nm, distribuidas aleatoriamente en la superficie de la película. También se observan láminas de NB embebidas en la matriz, por lo que con la metodología establecida se obtiene una película con hojas de NB mayormente dispersas. En la micrografía 12b se observa una red de hojas de NB que puede favorecer la conductividad térmica del material, ya que existe un contacto directo entre ellas ayudando el movimiento de los fonones y disminución de la RTI. [61] En la figura 12d se observan hojas 2D de NB delaminadas como resultado de la exfoliación por sonicación. De acuerdo con lo observado en las imágenes

de SEM en las que las láminas de NB se encuentran distribuidas homogéneamente en la película del material, se explica porque en los patrones de difracción de DRX hay una disminución en la intensidad del plano (001); asociado a la exfoliación del NB. Con respecto a la compatibilidad entre ambas fases, se puede observar que las interfases se encuentran adheridas, lo cual es una evidencia de que las interacciones interfaciales entre la NFC y NB se favorecen. Esto explica por qué estos materiales poliméricos compuestos forman películas de consistencia firme.

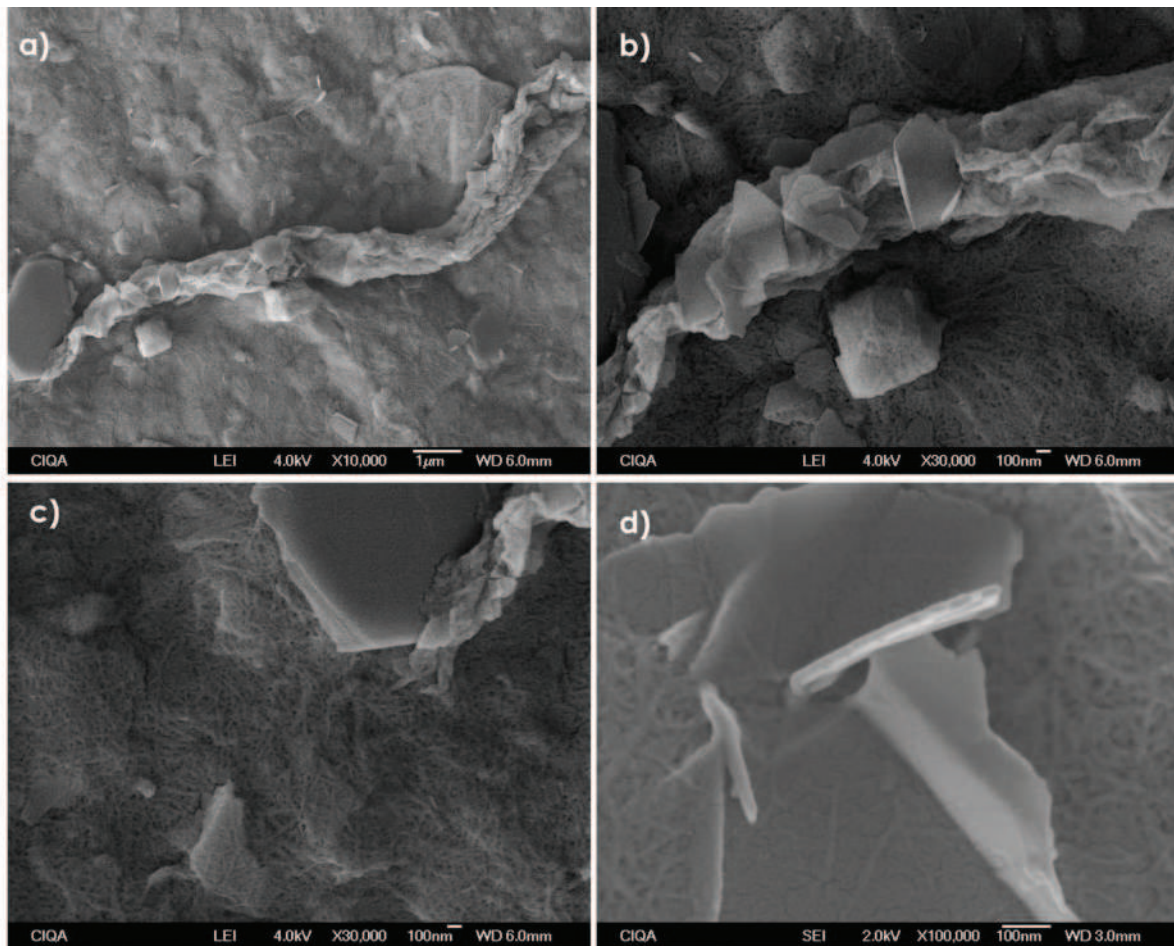


Figura 7.7 Micrografías SEM de la película 50/50 NB/NFC.

7.2.2 Mapeo elemental

En la Figura 6.8 se presenta el mapeo elemental de la película 20/80, seleccionando el carbono (C), nitrógeno (N) y boro (B) para identificar la distribución del NB y la NFC en la película. En la Figura 6.8a se observan algunas hojas de NB de diferentes tamaños; sin embargo, no se observan las nanofibras de celulosa debido a la escala en micras en que se realizó el mapeo. En la Figura 6.8b que muestra el mapeo del C, se observa una distribución homogénea de este elemento que corresponde al C de la NFC. En el mapeo de N (Figura 6.8c) se identifica una distribución homogénea en la superficie de la película, sin embargo, hay algunas zonas con alta densidad de N, atribuido a la presencia de NB apilado (no exfoliado). Esto mismo se observa en la Figura 6.8d correspondiente al mapeo del boro.

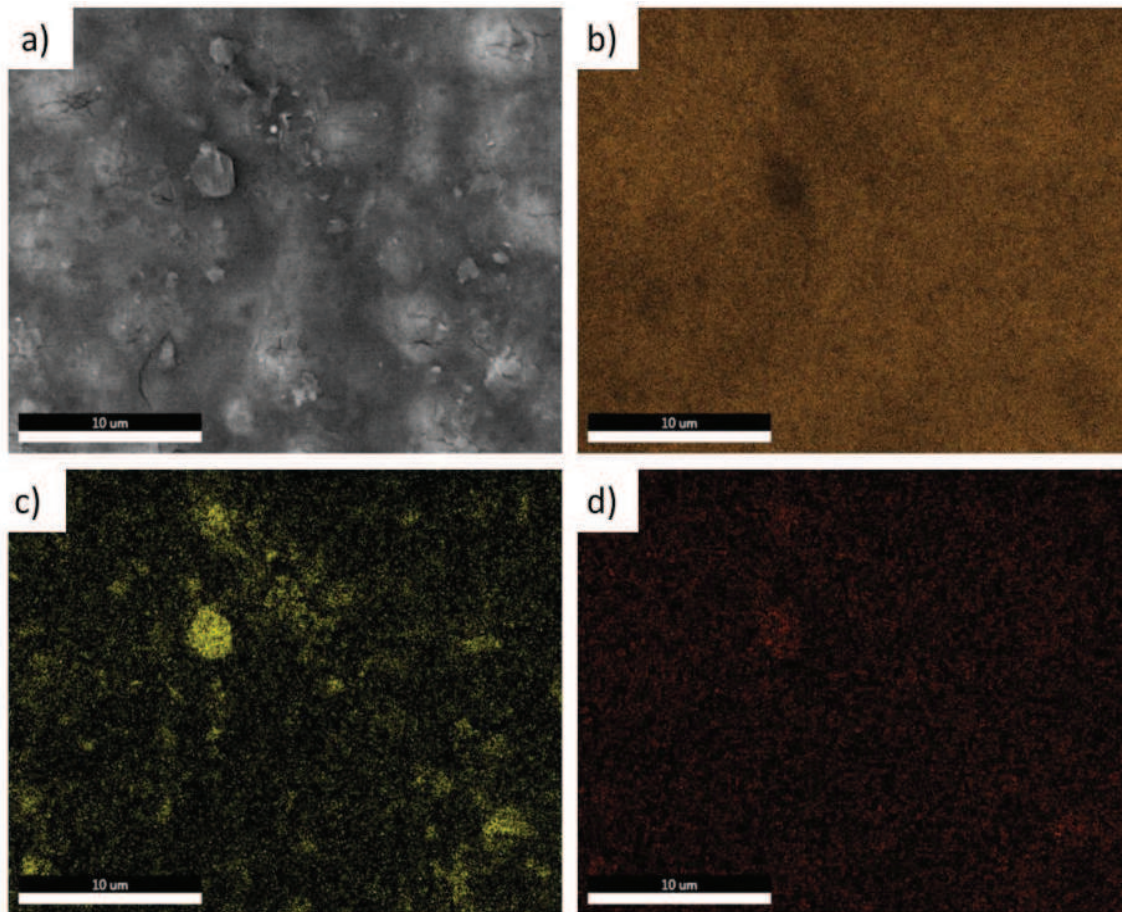


Figura 7.8 Mapeo elemental SEM- EDX de la película 20/80 NB/NFC a) Imagen de SEM de la zona donde se realizó el mapeo, b) mapeo de carbono, c) mapeo de nitrógeno d) mapeo de boro.

7.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 6.9 se presentan los difractogramas del NB y las películas de NB/NFC. El difractograma del NB en polvo se caracteriza por tener una señal muy intensa en 2θ en 26.3° correspondiente al índice de Miller [200], y también se observan otros picos en $2\theta = 41,5^\circ, 43,5^\circ, 55^\circ,$ y 75.6° correspondientes a los índices de Miller de [100], [101], [004] y [110] que coinciden con lo reportado en la literatura. [65] Los difractogramas de las

películas 50/50, 30/70 y 10/90 muestran el pico característico de la NFC alrededor de 22° en 2θ correspondiente a la celulosa tipo I β (ver Figura 6.2) y el pico en $2\theta = 26.3^\circ$ característico del NB. En todas las muestras de los compuestos se aprecia la señal ubicada en $2\theta = 30^\circ$ que corresponde a $Mg_{(x)}CO_3$. Cabe destacar que la intensidad de la señal del NB en $2\theta = 26.3^\circ$ es muy baja para todas las películas comparadas con el NB en polvo debido a que el tratamiento asistido por ultrasonido exfolió una gran parte del NB. Es decir, el tratamiento de sonicación promueve la deslaminación del NB teniendo así una menor cantidad de NB apilado. Cabe mencionar que en el presente trabajo se replicaron algunas metodologías de la tabla 2.4 obteniendo rendimientos de 0.03 a 1 %, razón por la cual se buscaron las condiciones óptimas, encontrando que el sistema de disolventes H_2O/IPA en una relación 50:50 en peso, sonicando 8 h a una potencia de 500 W se obtiene un 8% de rendimiento en peso.

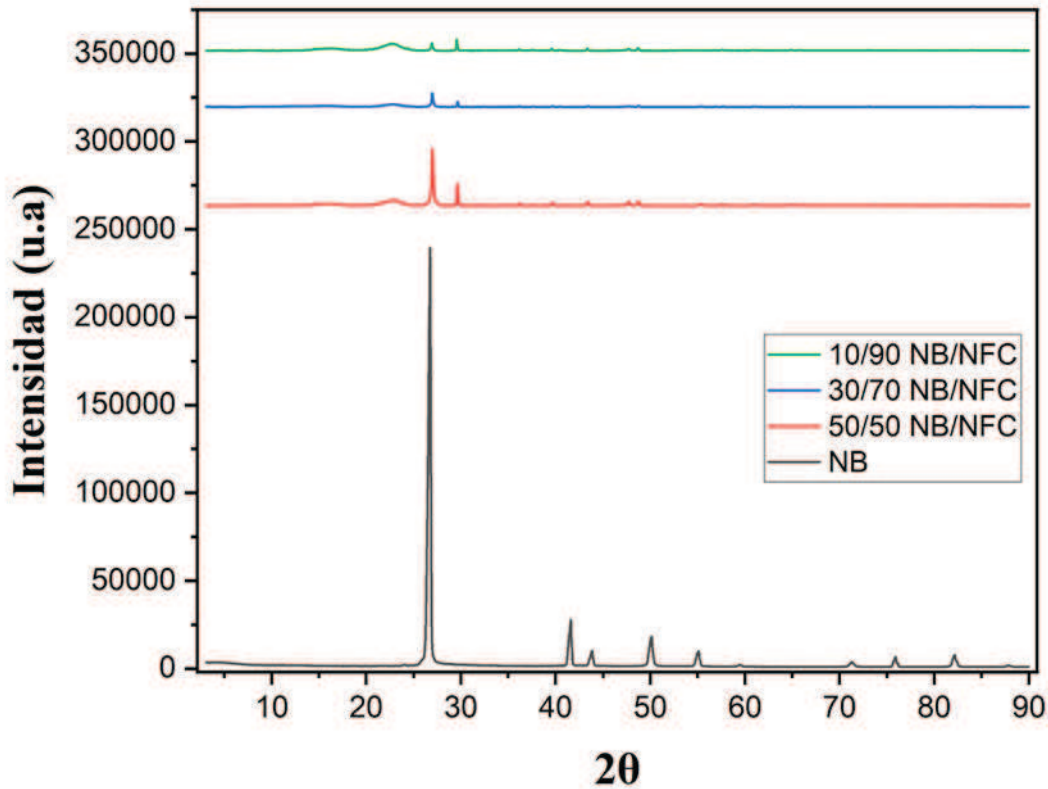


Figura 7.9 Difractogramas de a) NB y de las películas NB/NFC: b) 50/50, c) 40/60, d) 30/70, e) 20/80 y f) 10/90.

7.2.4 Imágenes infrarrojas de la distribución de temperatura de NFC y NB/NFC (10/90 y 50/50).

La Figura 6.10 ilustra el perfil de temperatura de las películas NFC y NB/NFC (10/90 y 50/50) a 75°C. Debido al calentamiento local de la película NFC la superficie alcanzó una temperatura entre 65-69°C un minuto después de ser expuesta a una parrilla a 75°C. Tras 5 minutos, la superficie de la NFC se redujo y su contorno se difuminó alcanzando los 75 °C, lo que sugiere que el calor generado no puede disiparse a través de la muestra debido a la baja conductividad térmica, 0.035 W m⁻¹ K⁻¹. [8] En contraste, el contorno de la

superficie de la película NB/NFC (50/50), después de 1 minuto de exposición a 75°C, alcanzó temperaturas entre 66 y 67 °C. Después de 5 minutos la temperatura registrada fue de 61 °C, lo que representa un 19% menos que la película de NFC, como se muestra en la figura 6.10. Esta diferencia térmica entre las películas NFC y NB/NFC (50/50) se debe a la alta conductividad térmica que el nitruro de boro confiere a la NFC, y a una menor absorción de calor de la película. Se ha reportado que la conductividad térmica en el plano de las plaquetas de h-NB es de aproximadamente $550 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente, lo que es dos órdenes de magnitud mayor que su conductividad térmica fuera del plano ($5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). [64, 65] Por lo tanto, las propiedades mejoradas de conducción de calor de la película NFC/NB (50:50) podría deberse al alineamiento de las láminas de NB a lo largo de la orientación en el plano, creando posteriormente un camino de conducción de calor en la NFC para la disipación del calor como se muestra por SEM (Figuras 6.14-6.16). La conductividad térmica en el plano del NFC/NB (50:50) es de $145 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, según lo reportado por Hongli Zhu y colaboradores. [8] lo cual es aproximadamente 4000 veces mayor que la del NFC ($0.035 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). La alta conductividad térmica en el plano es beneficiosa para disipar rápidamente el calor localizado hacia el área circundante, evitando la formación de puntos calientes en la superficie.

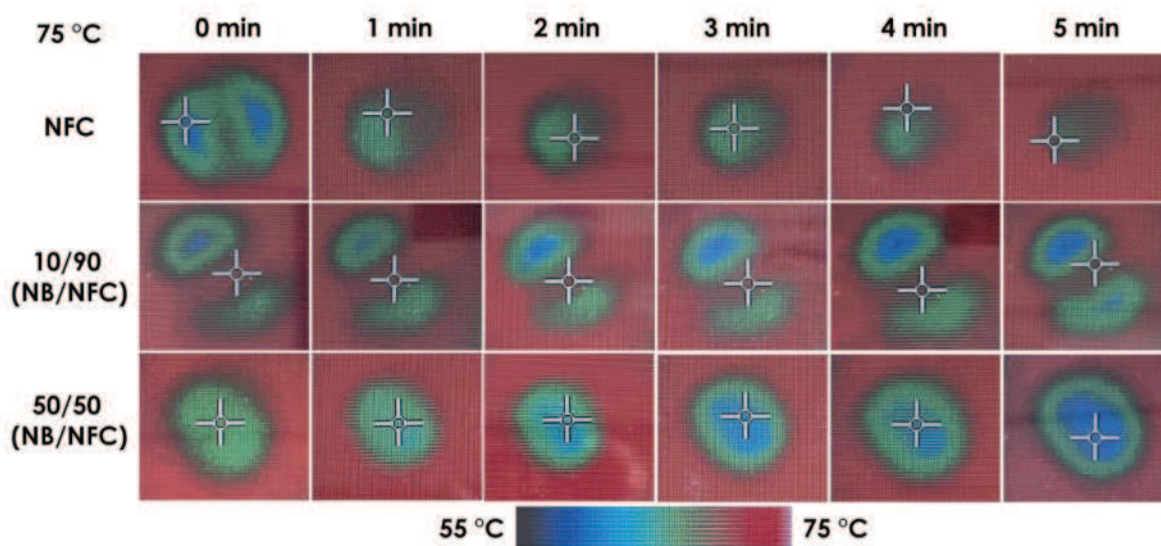


Figura 7.10 Imágenes infrarrojas de la distribución de temperatura a 75°C en un intervalo de 5 minutos de las películas de NFC y NB/NFC (10/90 y 50/50).

7.2.5 Análisis de la derivada de pérdida de peso de NFC y NB/NFC

La Figura 6.11 muestra la gráfica de la derivada de TGA para las películas de NFC y NB/NFC (30/70 y 50/50). La incorporación de nitrato de boro (NB) mejora significativamente la estabilidad térmica de la nanofibra de celulosa (NFC), evidenciado por el desplazamiento de las bandas correspondientes a los iones carboxilato y la celulosa hacia temperaturas más elevadas. Se observa que la película de NB/NFC en una proporción 50/50 presenta una temperatura de degradación ligeramente superior en comparación con la película NB/NFC 30/70, lo cual sugiere que un mayor contenido de NB contribuye a una mejor estabilidad térmica del material.

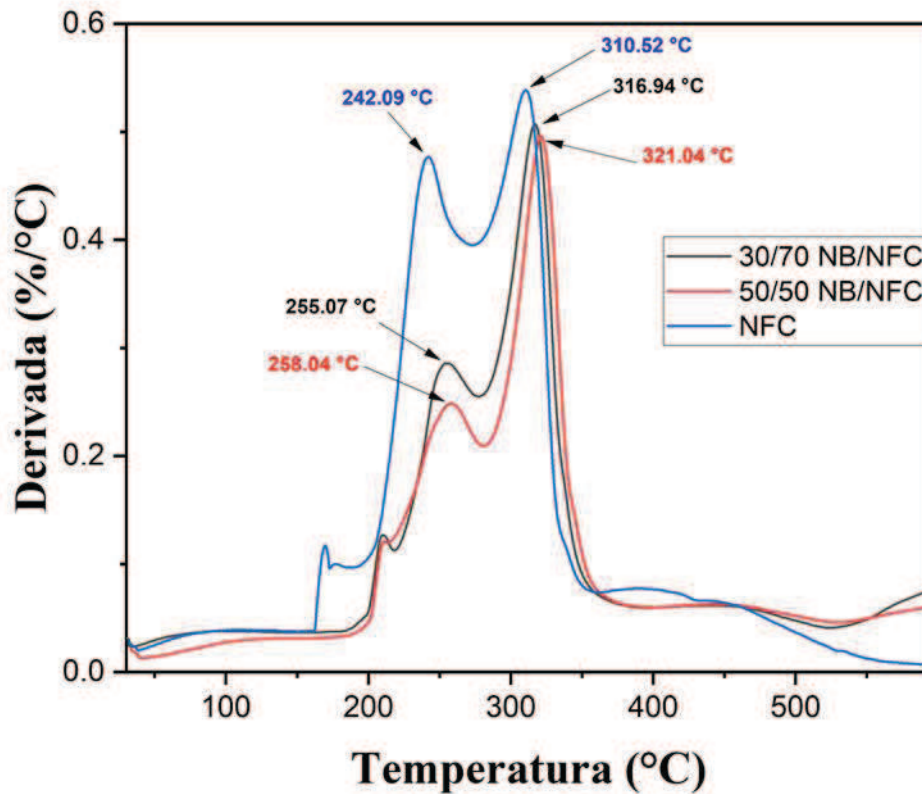


Figura 7.11 Derivada de la pérdida de peso de NFC y películas NB/NFC (30,70 y 50/50).

7.3 PELÍCULAS PLA/NB-NFC

7.3.1 Análisis mecánico dinámico

En la Figura 6.12 se presentan las curvas de DMA de las diversas muestras preparadas. Para el caso de las Nanofibrillas de Celulosa Carboxilada (NFC) en un intervalo de temperatura de 30 a 250 °C. El valor del módulo de almacenamiento (E') a 30 °C es de aproximadamente 2500 MPa; el cual se incrementa ligeramente hasta en 2590 MPa a una temperatura de 100 °C. Este incremento puede ser debido a que la muestra se comienza a

deshidratar y consecuentemente se hace más rígida. Después de los 100 °C, el valor del E' comienza a disminuir gradualmente hasta los 200 °C y posteriormente presenta una caída drástica en el E' , hasta llegar a un valor de aproximadamente 1100 MPa. La reducción gradual del E' en la muestra NFC entre 100 y 200 °C puede ser debido al incremento en la energía cinética del material y de la reducción en las interacciones de los grupos carboxilo en la superficie de nanofibras de celulosa como resultado del calentamiento de la muestra. La caída rápida de esta propiedad se debe a la volatilización de los grupos funcionales carboxilo de las nanofibras generando así la pérdida de la integridad estructural de la película.

Para el caso de la película NB/NFC 30/70 el comportamiento del módulo de almacenamiento es muy diferente con respecto a la muestra NFC. Para esta muestra inmediatamente a medida que se incrementa la temperatura de la muestra el E' va disminuyendo linealmente. El valor del E' a temperatura ambiente duplica al E' de la muestra NFC, lo que indica que la presencia del NB refuerza a la película. Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura, las interacciones entre la NFC y el NB se van debilitando como producto de la falta de interacciones fuertes entre ambos materiales. La disminución constante del E' en estas muestras indica que el NB está actuando como un concentrador de esfuerzos y como una discontinuidad en las películas que hace que el E' disminuya.

Para las películas 50/50 NB/NFC presentan un comportamiento similar a las de 30/70 NB/NFC, pero con menores valores del E' en todo el intervalo de temperaturas. Esto sugiere que la presencia del NB al 50 % en las películas produce menor resistencia elástica en el material, lo cual está asociado a la alta concentración de las partículas de NB que reduce las interacciones interfaciales entre las nanofibras de celulosa. Para esta muestra a una temperatura de 175 °C aproximadamente, presenta una caída rápida de la

resistencia, lo cual está asociado a la pérdida estructural de la película durante el análisis a esta temperatura.

En el caso de las películas de PLA/NB-NFC tienen un comportamiento mecánico muy diferente a las películas de NB/NFC. Primeramente, la presencia del PLA incrementa la rigidez de la película hasta en 10,000 MPa y 8,300 MPa para las muestras 30/70 PLA/NB-NFC y 50/50 PLA/NB-NFC, respectivamente. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el E' del PLA es de aproximadamente 3000 MPa. [66] Estos resultados indican que la presencia de la película de NB-NFC promueve una mayor resistencia del nanocompuesto. En ambos compuestos a aproximadamente 65 °C se aprecia una reducción drástica del E' , lo cual se da debido a que a esta temperatura se encuentra la temperatura de transición vítrea del PLA (60-65 °C); es decir pasa de un estado rígido a un estado huloso el PLA; razón por la cual el material baja el E' . A aproximadamente 100 °C los valores del E' se encuentran dentro de los valores de las películas sin PLA; lo que indica que a esta temperatura el E' es regido principalmente por la presencia del NB-NFC. Otro comportamiento que llama la atención en estas muestras es que a una temperatura de entre 140 °C y 170 °C pareciera que el módulo de almacenamiento se incrementa en ambas muestras. Este fenómeno puede ser debido al proceso de cristalización por el que pasa el PLA antes de su fusión.

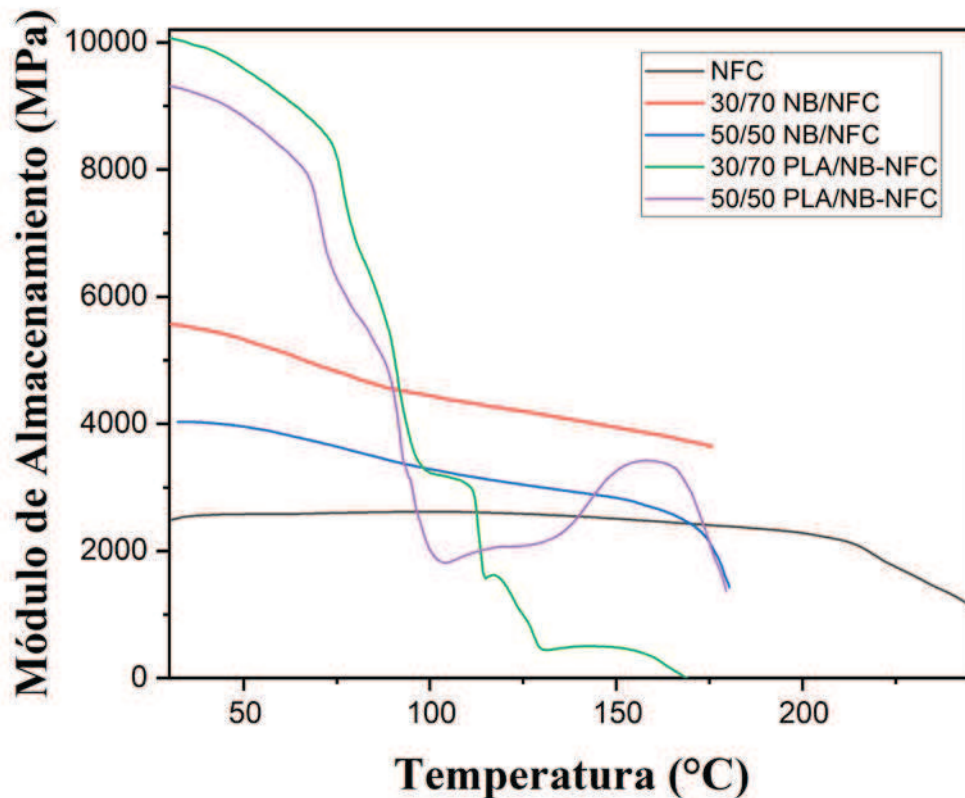


Figura 7.12 Módulo de almacenamiento de las películas NFC, NB/NFC y PLA/NB-NFC.

Por otra parte, el módulo de pérdida (E'') de las películas se presenta en la Figura 6.13. La capacidad de liberar energía de los materiales en forma de calor a temperatura ambiente es mayor para los compuestos de NB/NFC y NFC. En el caso de la NFC se incrementa ligeramente y después de los 75 °C y hasta los 200°C prácticamente se mantiene constante. Con la adición de NB se da un ligero incremento en el E'' en función de la temperatura y el comportamiento es muy similar para los compuestos de NB/NFC al 30/70 y 50/50. En el caso de los compuestos con PLA se observa que el E'' se incrementa rápidamente en función de la temperatura y esto se observa específicamente por encima de la T_g del PLA. Esto indica que la presencia

del PLA en los nanocompuestos disipa una gran cantidad de energía durante y después de su T_g . En las curvas de estos nanocompuestos se pueden apreciar 3 picos máximos los cuales pueden haberse generado por la combinación de los diversos materiales y sus interacciones que en ciertas temperaturas se generan picos de alta disipación térmica. Estos comportamientos de incremento abrupto y luego caída en el E'' no se pueden explicar con claridad en este momento. Dado a que las películas de las muestras con PLA se preparaban por compresión, se esperaba una buena compatibilidad con las películas, pero no fue posible. De hecho, en las imágenes de SEM se logra apreciar la incompatibilidad del PLA con la superficie de las fibras. Esta incompatibilidad y separación de materiales puede contribuir a este comportamiento en el E'' de los nanocompuestos.

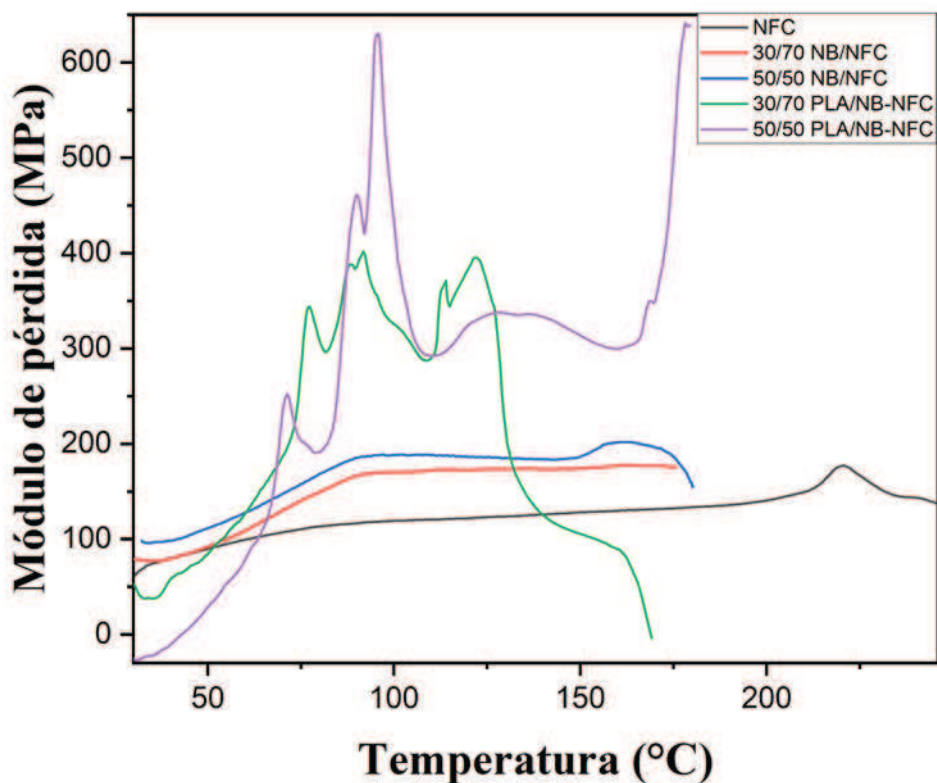


Figura 7.13 Módulo de pérdida de las películas de NFC, NB/NFC y PLA/NB-NFC.

Con base a los resultados descritos previamente, las películas de PLA/NB-NFC tienen el potencial de utilizarse como disipadores térmicos en aplicaciones en donde la temperatura es inferior a 60 °C. Sin embargo, las películas NB/NFC pueden utilizarse en aplicaciones donde la temperatura de trabajo es de hasta 150 °C.

7.3.2 Micrografías SEM

Las micrografías SEM de la sección transversal de las películas compuestas por 30% NB/70% NFC y 50% NB/50% NFC, mostradas en la Figura 6.14 y 6.15, revelan una disposición compacta de los planos 2D de nitruro de boro (BN),

con una estructura en capas que se preserva notablemente en toda la sección transversal. Estas morfologías en forma de capas, formadas durante el proceso de filtración, son cruciales para la eficiente transferencia de fonones entre las nanoláminas, lo que contribuye significativamente a la alta conductividad térmica observada en estos materiales. La mezcla de nano láminas 2D con nanofibras 1D crea una arquitectura efectiva para mantener la red plana sin que los componentes se mezclen en una estructura sólida.

Este comportamiento contrasta con el compounding de polímeros voluminosos y viscosos, como la poliamida y el epoxi, que no permiten la formación de estructuras en capas para las láminas de NB. [67, 68] Por el contrario, las estructuras en capas obtenidas al incorporar fibras como adhesivo para las nanoláminas 2D de NB mejoran dramáticamente la conductividad térmica de los materiales estudiados en este trabajo. En una imagen ampliada de la Figura 6.14b, se observa claramente la presencia de NFC entre las nanoláminas en capas y una muy buena adherencia, mientras que la Figura 6.15c muestra cómo las láminas 2D de BN, unidas por fibras 1D, forman una red robusta y compacta en una estructura en capas. Estas estructuras explican de manera convincente la excelente conductividad térmica de estos materiales densamente empaquetados.

Sin embargo, en la micrografía de la película 30/70 PLA/NB-NFC (Figura 6.16), se observa que no hay una buena adherencia entre el PLA y la película NB-NFC. Esto se atribuye a la metodología utilizada en su preparación, donde las películas de PLA y NB-NFC comprimidas en caliente afectan la cohesión entre las capas y posiblemente a la falta de compatibilidad entre el PLA y el nitruro de boro. La incompatibilidad observada entre el PLA y el NB se debe a la falta de interacciones por puente de hidrogeno o electroestáticas entre los grupos hidroxilos del PLA y la superficie del NB; debido a que este último no presenta grupos polares. Por lo que en muchos trabajos se recurre a la funcionalización del NB para compatibilizar a ambos materiales. [69]

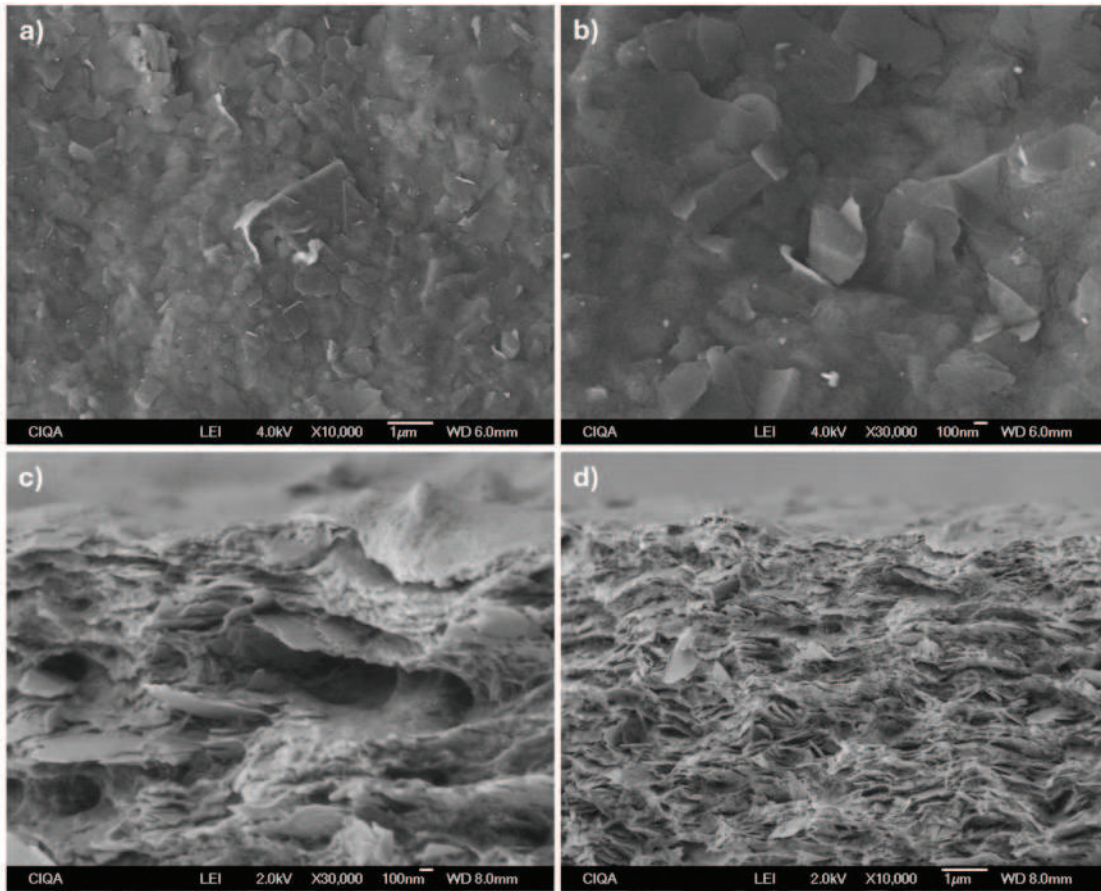


Figura 7.14 Micrografías SEM película 30/70 NB/NFC a y b superficie, c y d transversal.

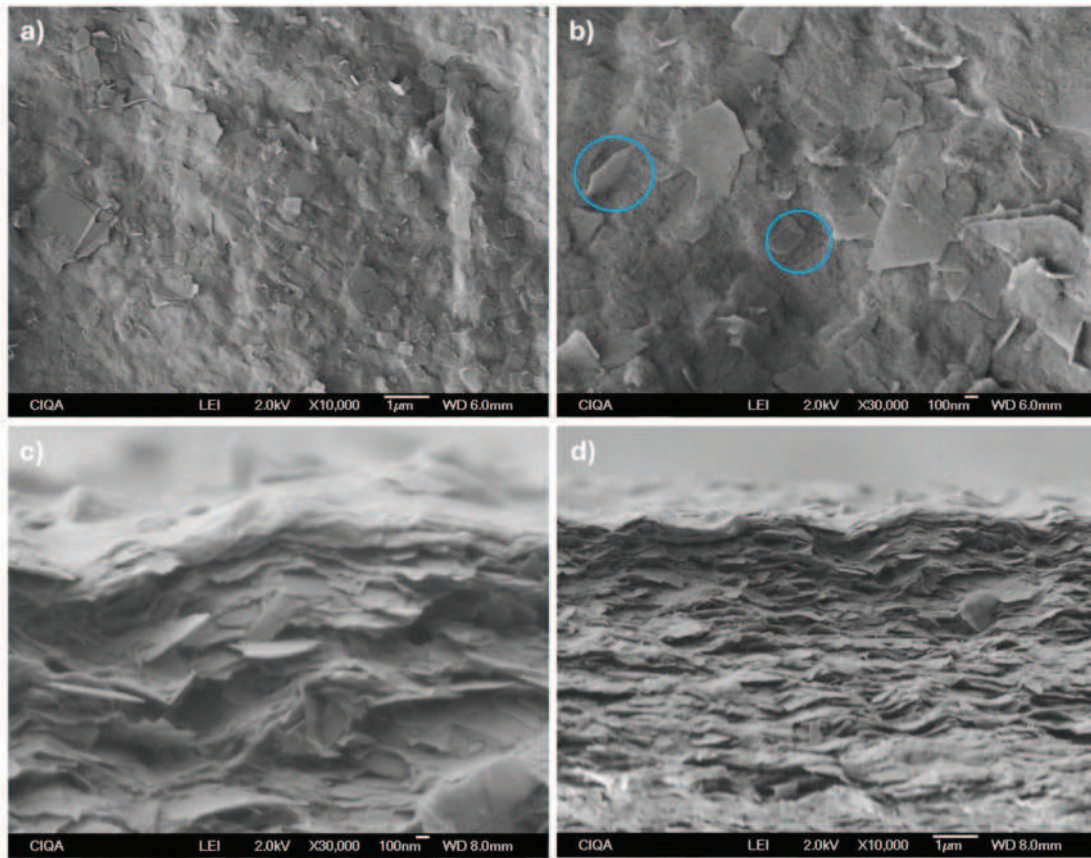


Figura 7.15 Micrografías SEM película 50/50 NB/NFC a y b superficie, c y d transversal.

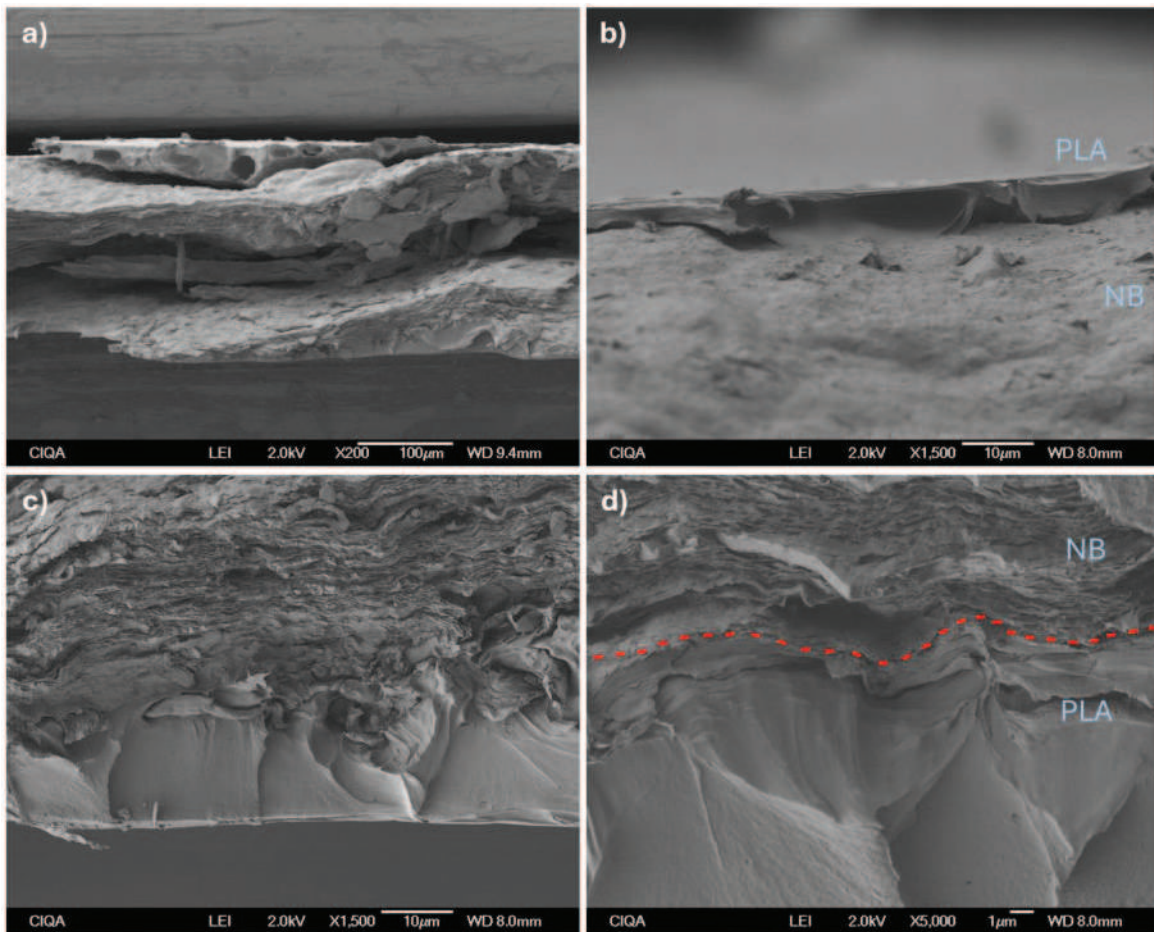


Figura 7.16 Micrografías SEM película 30/70 PLA/NB-NFC corte transversal.

7.3.3 Análisis termogravimétrico de las películas PLA/NB-NFC (30/70 y 50/50).

En la Figura 6.17 se presenta la gráfica de la derivada de TGA del PLA, películas NB/NFC (30/70 y 50/50) y películas PLA/NB-NFC (30,70 y 50/50). La gráfica del PLA presenta dos señales asociadas a la pérdida de peso de la muestra a diferentes temperaturas, la primera a 312°C (36.15%) y la segunda a 341.5 °C (63.85%). Generalmente, el PLA se degrada en un solo paso alrededor de 350 °C. Sin embargo, se ha reportado degradación en dos pasos, a 300 °C y entre 340-360 °C. [70] Kopinke y colaboradores mencionan

que la degradación alrededor de 312 °C está relacionada a la transesterificación intramolecular que conduce a lactida y oligómeros cíclicos, la cis eliminación que conduce a oligómeros de ácido acrílico y la fragmentación que conduce a acetaldehído y CO₂. Además, los metales residuales que se derivan del catalizador de polimerización pueden promover la despolimerización del PLA para formar exclusivamente lactida. La segunda temperatura de degradación está relacionada al resto de la cadena polimérica del PLA. [71] En las muestras de PLA/NB-NFC se observa la primera temperatura de degradación de los grupos carboxilato en alrededor de 263-265 °C ligeramente superior a las temperaturas reportadas en la Figura 6.11 relacionado con un incremento en la estabilidad térmica como compuesto PLA/NB-NFC. La segunda temperatura de degradación 328.13 (30/70 PLA/NBNFC) y 331.56°C (50/50 PLA/NB-NFC) están relacionadas a la degradación tanto de la NFC y del PLA. Las temperaturas de las películas nanocompuestas son ligeramente inferiores a la del PLA (341.5 °C); lo cual se puede atribuir a las especies oxigenadas que se volatilizan al degradarse los grupos carboxilato; los cuales aceleran la degradación del PLA.

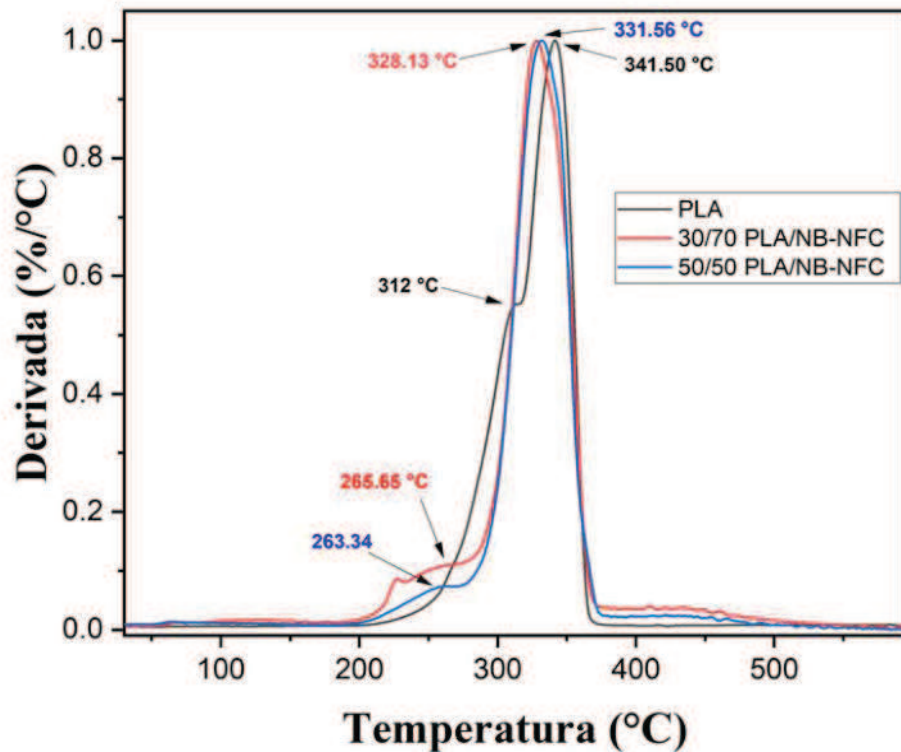


Figura 7.17 Derivada de la pérdida de peso de PLA y películas PLA/NB-NFC (30/70 y 50/50).

7.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 6.18 se presentan los termogramas de las muestras de PLA, PLA/NB-NFC al 30/70 y 50/50, respectivamente. En estas curvas se puede apreciar claramente la presencia de la Tg del PLA y los nanocompuestos en aproximadamente 58.8 °C. El hecho de que esta propiedad inherente al PLA no haya cambiado indica que la presencia del BN y de la NFC no afectaron a la Tg del PLA. Este comportamiento es esperado, ya que la manera en que se preparó el nanocompuesto por termocompresión con las películas de PLA recubriendo a la película de NB-NFC. Lo anterior se puede explicar

debido a que a nivel molecular no se presentan interacciones entre el NB y las moléculas de PLA. También esto es una evidencia de la falta de interacciones entre las películas del PLA con las películas de PLA/NB-NFC en el nanocompuesto; lo cual se verifica en las imágenes de SEM en donde se observa las fases no se encuentran adheridas.

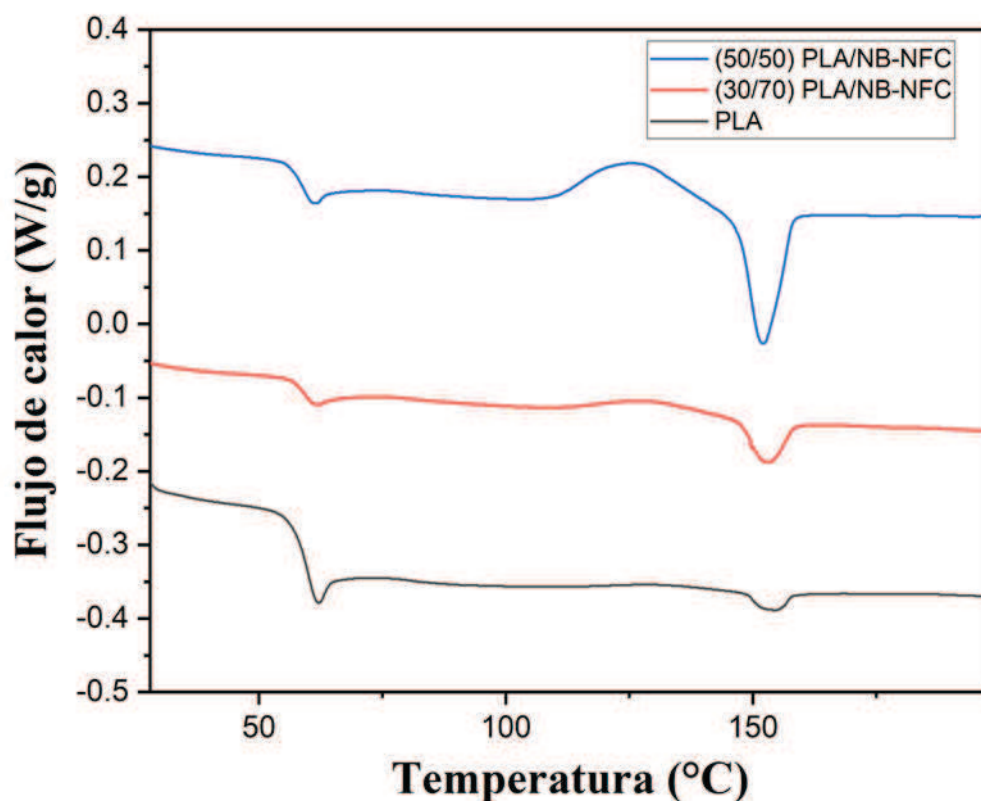


Figura 7.18 Curvas de DSC del PLA y de las películas PLA/NB-NFC.

En lo referente a la temperatura de cristalización del PLA y los nanocompuestos, se observa en aproximadamente 125 °C, y tampoco cambia significativamente por la presencia de NB-NFC. En la intensidad de la señal y su entalpía respectiva, se diferencia claramente debido a la presencia del NB-NFC (Ver Tabla 6.1). Por lo que el NB y la NFC pueden estar

actuando como agente nucleante favoreciendo así la cristalización del PLA y su porcentaje de cristalinidad. La cristalinidad del PLA se incrementa de 1.3 % hasta 16.4 % debido a la presencia del NB-NFC. Para el cálculo de la cristalinidad se consideró que el PLA completamente cristalino presenta un valor de 93.6 J/g. [72] El posible mecanismo de nucleación que genera el NB en el PLA, se debe a que el NB distribuido sobre toda la superficie de la película enfría aceleradamente a moléculas de PLA que tienen contacto con este y a partir de estas se favorece la mayor cristalización del PLA.

Tabla 7.1 T_g , T_c , T_f , ΔH_c y ΔH_f del PLA y películas PLA/NB-NFC (30/70 y 50/50).

Muestra	PLA	30/70 PLA/NB-NFC	50/50 PLA/NB-NFC
T_g (°C)	58.8	58.84	58.44
T_c (°C)	-	128.93	126.33
T_f (°C)	154.37	152.72	152.06
ΔH_c (J/g)	-	1.8499	6.7737
ΔH_f (J/g)	1.2311	2.4690	7.7128
X_c (%)	1.32	8.79	16.48

8 CONCLUSIONES

- Se demostró que el proceso de preparación de las películas de NB/NFC genera una morfología en donde las láminas de nitruro de boro se alinean paralelamente, dando lugar a la formación de capas. Este proceso se favorece por la carboxilación de las NFC que promueve su suspensión y dispersión en agua y por lo tanto su intercalado con las láminas de nitruro de boro.
- Estas películas presentan una mayor capacidad de disipación térmica de acuerdo con la distribución de temperatura en las imágenes obtenidas por la cámara térmica.
- El proceso de moldeo por compresión permitió preparar las películas nanocompuestas de PLA/NB-NFC de manera exitosa. Sin embargo, se encontró evidencia de incompatibilidad en la interfase PLA/NB-NFC.
- La presencia del nanocompuesto NB-NFC promueve el incremento en el módulo de almacenamiento de los materiales del PLA/NB-NFC y además induce un incremento sustancial en la cristalinidad del PLA.
- Se optimizó la metodología para la obtener microfibras de celulosa con alto grado de desfibración y cristalinidad a partir de bagazo de agave; el uso de ultrasonido antes de la carboxilación produjo nanofibras de celulosa con mayor área superficial, este paso favoreció la oxidación de la nanoceulosa en un 56 % de rendimiento en peso con un alto grado de cristalinidad. El sistema H₂O/IPA 50/50 fue el óptimo para obtener NB exfoliado de un 5 a 8% de rendimiento en peso.

9 TRABAJO FUTURO

- 1.- Escalar el proceso de fabricación de las películas NB-NFC para preparar películas con dimensiones requeridas para evaluar la conductividad térmica.
- 2.- Escalar el proceso de exfoliación del nitruro de boro.
- 3.- Encontrar otro biopolímero o polímero sintético o funcionalización del nitruro de boro para mejorar la compatibilidad entre los materiales para reducir la resistencia térmica interfacial de los nanocompuestos.
- 4.- Evaluar las propiedades de conductividad térmica de los nanocompuestos.
- 5.- Incorporar rellenos termoconductores al polímero a elegir para favorecer la conductividad térmica en toda la película.
- 6.- Probar la preparación de compuestos con otros polímeros (termoplásticos y termofijos), copolímeros o biopolímeros basados en las necesidades de aplicación (temperatura de trabajo, valor de conductividad térmica, resistencia mecánica, estabilidad dimensional, etc.). Por ejemplo, si se utiliza un polímero con mejores propiedades de barrera o mayor resistencia al calor, se podrían explorar aplicaciones en embalajes avanzados, dispositivos electrónicos o componentes estructurales en la industria automotriz o aeroespacial.

10 REFERENCIAS

- [1] Zhang, Z., Wang, X., & Yan, Y. (2021). A review of the state-of-the-art in electronic cooling. *E-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 1, 100009. <https://doi.org/10.1016/j.prime.2021.100009>
- [2] Aparna, A., Sethulekshmi, A. S., Jayan, J. S., Saritha, A., & Joseph, K. (2021). Recent Advances in Boron Nitride Based Hybrid Polymer Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(11), 1–25. <https://doi.org/10.1002/mame.202100429>
- [3] Shen, W., Wu, W., Liu, C., Wang, Z., & Huang, Z. (2020). Achieving a high thermal conductivity for segregated BN/PLA composites via hydrogen

bonding regulation through cellulose network. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(9), 1911–1920. <https://doi.org/10.1002/pat.4916>

[4] Tian, X., Wu, N., Zhang, B., Wang, Y., Geng, Z., & Li, Y. (2021). Glycine functionalized boron nitride nanosheets with improved dispersibility and enhanced interaction with matrix for thermal composites. *Chemical Engineering Journal*, 408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127360>

[5] Wang, X., Hu, W., & Hu, Y. (2020). Polydopamine-Bridged Synthesis of Ternary h-BN@PDA@TiO₂ as Nanoenhancers for Thermal Conductivity and Flame Retardant of Polyvinyl Alcohol. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.587474>

[6] Zhang, Y., Niu, H., Liyun, W., Wang, N., Xu, T., Zhou, Z., ... Yao, Y. (2021). Fabrication of thermally conductive polymer composites based on hexagonal boron nitride: Recent progresses and prospects. *Nano Express*, 2(4). <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac2f09>

[7] Zhang, X., Zhang, J., Xia, L., Li, C., Wang, J., Xu, F., ... Guo, S. (2017). Simple and Consecutive Melt Extrusion Method to Fabricate Thermally Conductive Composites with Highly Oriented Boron Nitrides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(27), 22977–22984. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05866>

[8] Zhu, H., Li, Y., Fang, Z., Xu, J., Cao, F., Wan, J., Preston, C., Yang, B., & Hu, L. (2014). Highly Thermally Conductive Papers with Percolative Layered Boron Nitride Nanosheets. *ACS Nano*, 8(4), 3606–3613. <https://doi.org/10.1021/nn500134m>

[9] Hu, J., Huang, Y., Yao, Y., Pan, G., Sun, J., Zeng, X., ... Wong, C. P. (2017). Polymer Composite with Improved Thermal Conductivity by Constructing a Hierarchically Ordered Three-Dimensional Interconnected Network of BN. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(15), 13544–13553. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02410>

- [10] Wu, X., Liu, W., Ren, L., & Zhang, C. (2020). Highly thermally conductive boron nitride@UHMWPE composites with segregated structure. *E-Polymers*, 20(1), 510–518. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0053>
- [11] Joy, J., George, E., Haritha, P., Thomas, S., & Anas, S. (2020). An overview of boron nitride based polymer nanocomposites. In *Journal of Polymer Science* (Vol. 58, Issue 22, pp. 3115–3141). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pol.20200507>
- [12] Zhang, Y., Niu, H., Liyun, W., Wang, N., Xu, T., Zhou, Z., ... Yao, Y. (2021). Fabrication of thermally conductive polymer composites based on hexagonal boron nitride: Recent progresses and prospects. *Nano Express*, 2(4), 0–21. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac2f09>
- [13] Wieme, T., Duan, L., Mys, N., Cardon, L., & D'hooge, D. R. (2019). Effect of matrix and graphite filler on thermal conductivity of industrially feasible injection molded thermoplastic composites. *Polymers*, 11(1), 4–6. <https://doi.org/10.3390/polym11010087>
- [14] Cai W, Guo W, Pan Y, et al. Polydopamine-bridged synthesis of ternary h-BN@PDA@SnO₂ as nanoenhancers for flame retardant and smoke suppression of epoxy composites. *Compos A Appl Sci Manuf*. 2018/08/01/2018;111:94-105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.015>
- [15] Song WL, Wang P, Cao L, et al. Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance. *Angew Chem*. 2012;124(26):6604-6607. doi:<https://doi.org/10.1002/ange.201201689>
- [16] Jasmee, S., Omar, G., Othaman, S. S. C., Masripan, N. A., & A. Hamid, H. (2021). Interface thermal resistance and thermal conductivity of polymer composites at different types, shapes, and sizes of fillers: A review. *Polymer Composites*, 42(6), 2629–2652. <https://doi.org/10.1002/pc.26029>

- [17] Harter, J. R., Palmer, T. S., & Greaney, P. A. (2020). Predicting mesoscale spectral thermal conductivity using advanced deterministic phonon transport techniques. *Advances in Heat Transfer*, 52(November), 335–488. <https://doi.org/10.1016/bs.aiht.2020.07.004>
- [18] Jasmee, S., Omar, G., Othaman, S. S. C., Masripan, N. A., & A. Hamid, H. (2021). Interface thermal resistance and thermal conductivity of polymer composites at different types, shapes, and sizes of fillers: A review. *Polymer Composites*, 42(6), 2629–2652. <https://doi.org/10.1002/pc.26029>
- [19] Wang, X. Bin, Weng, Q., Wang, X., Li, X., Zhang, J., Liu, F., ... Bando, Y. (2014). Biomass-directed synthesis of 20 g high-quality boron nitride nanosheets for thermoconductive polymeric composites. *ACS Nano*, 8(9), 9081–9088. <https://doi.org/10.1021/nn502486x>
- [20] Yao, Y., Zeng, X., Sun, R., Xu, J.-B., & Wong, C.-P. (2016). Highly Thermally Conductive Composite Papers Prepared Based on the Thought of Bioinspired Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15645–15653. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04636>
- [21] Permal, A., Devarajan, M., Hung, H. L., Zahner, T., Lacey, D., & Ibrahim, K. (2016). Thermal and mechanical properties of epoxy composite filled with binary particle system of polygonal aluminum oxide and boron nitride platelets. *Journal of Materials Science*, 51(16), 7415–7426. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0016-3>
- [22] S Song, W.-L., Wang, P., Cao, L., Anderson, A., Meziani, M. J., Farr, A. J., & Sun, Y.-P. (2012). Polymer/Boron Nitride Nanocomposite Materials for Superior Thermal Transport Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(26), 6498–6501. <https://doi.org/10.1002/anie.201201689>
- [23] Wang, Z., Li, Q., Chen, Z., Liu, J., Liu, T., Li, H., & Zheng, S. (2018). Enhanced Comprehensive Properties of Nylon-6 Nanocomposites by Aniline-Modified

Boron Nitride Nanosheets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(32), 11005–11013. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02005>

[24] Wang, T., Ou, D., Liu, H., Jiang, S., Huang, W., Fang, X., Chen, X., & Lu, M. (2018). Thermally Conductive Boron Nitride Nanosheet Composite Paper as a Flexible Printed Circuit Board. *ACS Applied Nano Materials*, 1(4), 1705–1712. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00160>

[25] Shen, W., Wu, W., Liu, C., Wang, Z., & Huang, Z. (2020). Achieving a high thermal conductivity for segregated BN/PLA/ composites via hydrogen bonding regulation through cellulose network. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(9), 1911–1920. <https://doi.org/10.1002/pat.4916>

[26] Pla, P. A., Boron, H., Ghaffari, S., Khalid, S., Butler, M., & Naguib, H. E. (2016). Development of High Thermally Conductive and Electrically Insulative Development of High Thermally Conductive and Electrically Insulative Polylactic Acid (PLA) and Hexagonal Boron Nitride (hBN) Composites for Electronic Packaging Applications, (August). <https://doi.org/10.1166/jbmb.2015.1516>

[27] Zeng, X., Ye, L., Yu, S., Li, H., Sun, R., Xu, J., & Wong, C. P. (2015). Artificial nacre-like papers based on noncovalent functionalized boron nitride nanosheets with excellent mechanical and thermally conductive properties. *Nanoscale*, 7(15), 6774–6781. <https://doi.org/10.1039/c5nr00228a>

[28] Wang, Z., Cheng, Y., Wang, H., Yang, M., Shao, Y., Chen, X., & Tanaka, T. (2017). Sandwiched epoxy–alumina composites with synergistically enhanced thermal conductivity and breakdown strength. *Journal of Materials Science*, 52(8), 4299–4308. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0511-6>

[29] Sihn, S., Ganguli, S., Anderson, D. P., & Roy, A. K. (2012). Enhancement of through-thickness thermal conductivity of sandwich construction using

carbon foam. *Composites Science and Technology*, 72(7), 767–773.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.003>

[30] Wang, Z., Cheng, Y., Wang, H., Yang, M., Shao, Y., Chen, X., & Tanaka, T. (2017). Sandwiched epoxy–alumina composites with synergistically enhanced thermal conductivity and breakdown strength. *Journal of Materials Science*, 52(8), 4299–4308. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0511-6>

[31] Song, Q., Zhu, W., Deng, Y., Zhu, M., & Zhang, Q. (2020). Synergetic optimization of thermal conductivity and breakdown strength of boron nitride/poly (vinylidene fluoride) composite film with sandwich intercalated structure for heat management in flexible electronics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 135(May), 105933. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105933>

[32] Zhang Y, Niu H, Liyun W, Wang N, Xu T, Zhou Z, Xie Y, Wang H, He Q, Zhang K. Fabrication of thermally conductive polymer composites based on hexagonal boron nitride: recent progresses and prospects. *Nano Ex.* 2021, 2, 042002. doi: 10.1088/2632-959X/ac2f09

[33] Gao, J. W., Zheng, R. T., Ohtani, H., Zhu, D. S., & Chen, G. (2009). Experimental Investigation of Heat Conduction Mechanisms in Nanofluids . Clue on Clustering. <https://doi.org/10.1021/nl902358m>

[34] Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., & Kango, S. (2014). Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292(1), 5–31. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>

[35] Hernández, E. (2021). Proceso para obtener microfibrillas con un alto contenido de celulosa, cristalinidad y mayor estabilidad térmica (México Patente n° MX/a/2121/011585.) Centro de Investigación en Química Aplicada. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

- [36] Leung, A. C. W., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K. B., Mahmoud, K. A., & Luong, J. H. T. (2011). Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure. *Small*, 7(3), 302–305. <https://doi.org/10.1002/smll.201001715>
- [37] Liu, Y., Liu, L., Wang, K., Zhang, H., Yuan, Y., Wei, H. X., ... Zhang, J. (2020). Modified ammonium persulfate oxidations for efficient preparation of carboxylated cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115572. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115572>
- [38] Lam, E., & Hemraz, U. D. (2021). Preparation and surface functionalization of carboxylated cellulose nanocrystals. *Nanomaterials*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/nano11071641>
- [39] Ono, Y., Takeuchi, M., Zhou, Y., & Isogai, A. (2021). TEMPO/NaBr/NaClO and NaBr/NaClO oxidations of cotton linters and ramie cellulose samples. *Cellulose*, 28(10), 6035–6049. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03944-1>
- [40] Chávez-Guerrero, L., Sepúlveda-Guzmán, S., Silva-Mendoza, J., Aguilar-Flores, C., & Pérez-Camacho, O. (2018). Eco-friendly isolation of cellulose nanoplatelets through oxidation under mild conditions. *Carbohydrate Polymers*, 181(September), 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.100>
- [41] Qian, R., Tang, A., & Chen, G. (2011). TEMPO-mediated oxidation of cellulose and preparation of cellulose nanofibrils. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 5(2), 253–257. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2011.1145>
- [42] Huang, J., Zhu, H., Chen, Y., Preston, C., Rohrbach, K., Cumings, J., & Hu, L. (2013). Highly transparent and flexible nanopaper transistors. *ACS Nano*, 7(3), 2106–2113. <https://doi.org/10.1021/nn304407r>
- [43] Lam, E., & Hemraz, U. D. (2021). Preparation and surface functionalization of carboxylated cellulose nanocrystals. *Nanomaterials*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/nano11071641>

- [44] Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., & Vignon, M. R. (2005). Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation. *Macromolecules*, 38(5), 1665–1671. <https://doi.org/10.1021/ma048396c>
- [45] Yuan, C., Li, J., Lindsay, L., Cherns, D., Pomeroy, J. W., Liu, S., ... Kuball, M. (2019). Modulating the thermal conductivity in hexagonal boron nitride via controlled boron isotope concentration. *Communications Physics*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s42005-019-0145-5>
- [46] Habibi, Y., & Vignon, M. R. (2008). Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. *Cellulose*, 15(1), 177–185. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9179-z>
- [47] Purac Bioplastic polymer, Heat resistance PLA, <http://www.purac.com/EN/Bioplastics/PLA-applications/High-heat-packaging.aspx>
- [48] Isogai, A., Hänninen, T., Fujisawa, S., & Saito, T. (2018). Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions. *Progress in Polymer Science*, 86, 122–148. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007>
- [49] Morishita, T., & Okamoto, H. (2016). Facile Exfoliation and Noncovalent Superacid Functionalization of Boron Nitride Nanosheets and Their Use for Highly Thermally Conductive and Electrically Insulating Polymer Nanocomposites. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(40), 27064–27073. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08404>
- [50] Wang, Z., Meziani, M. J., Patel, A. K., Priego, P., Wirth, K., Wang, P., & Sun, Y. P. (2019). Boron Nitride Nanosheets from Different Preparations and Correlations with Their Material Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(40), 18644–18653. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03930>

[51] Romero-Zúñiga, G. Y., Sánchez-Valdés, S., Sifuentes-Nieves, I., Yáñez-Macías, R., González-Morones, P., & Hernández-Hernández, E. (2023). Study of the microwave-assisted hydrothermal extraction of polysaccharides from agave fiber: production of hollow cellulose fibers. *Cellulose*, 30(9), 5535–5547. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05236-2>

[52] Huang, J., Zhu, H., Chen, Y., Preston, C., Rohrbach, K., Cumings, J., & Hu, L. (2013). Highly transparent and flexible nanopaper transistors. *ACS Nano*, 7(3), 2106–2113. <https://doi.org/10.1021/nn304407r>

[53] Chen, Y., Kang, Q., Jiang, P., & Huang, X. (2021). Rapid, high-efficient and scalable exfoliation of high-quality boron nitride nanosheets and their application in lithium-sulfur batteries. *Nano Research*, 14(7), 2424–2431. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3245-3>

[54] Romero-Zuñiga, G. Y. (2021), Proceso para obtener microfibrillas con un alto contenido de celulosa, cristalinidad, y mayor estabilidad térmica, Patente de México No. RGP-DDAJ-32434, Centro de Investigación en Química Aplicada.

[55] Romero-Zúñiga, G. Y., Sánchez-Valdés, S., Sifuentes-Nieves, I., Yáñez-Macías, R., González-Morones, P., & Hernández-Hernández, E. (2023). Study of the microwave-assisted hydrothermal extraction of polysaccharides from agave fiber: production of hollow cellulose fibers. *Cellulose*, 30(9), 5535–5547. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05236-2>

[56] Nandanwar RA, Chaudhari AR, & Ekhe JD. (2016). Nitrobenzene Oxidation for Isolation of Value Added Products from Industrial Waste Lignin. *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D*, 6(3), 501–513.

[57] Romero-Zúñiga, G. Y., Sánchez-Valdés, S., Ceniceros-Reyes, M. A., Sifuentes-Nieves, I., Gallardo-Vega, C. A., Solís-Rosales, S. G., Hernández-Hernández, E. (2023). A one-step process to produce high-crystallinity

cellulose microfibrils from microwave irradiation of natural fiber waste. *Cellulose*, 30(16), 10067–10082. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05493-1>

[58] Soni, B., Hassan, E. B., & Mahmoud, B. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate Polymers*, 134(July 2020), 581–589. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.031>

[59] Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

[60] Du, C., Li, H., Li, B., Liu, M., & Zhan, H. (2016). Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk. *BioResources*, 11(2), 5276–5284. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.5276-5284>

[61] Masruchin, N., Kurniawan, Y. D., Kusumah, S. S., Amanda, P., Suryanegara, L., & Nuryawan, A. (2019). TEMPO-mediated oxidation cellulose pulp modified with Monosodium Glutamate (MSG). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 374(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/374/1/012010>

[62] Levanič, J., Šenk, V. P., Nadrah, P., Poljanšek, I., Oven, P., & Haapala, A. (2020). Analyzing TEMPO-Oxidized Cellulose Fiber Morphology: New Insights into Optimization of the Oxidation Process and Nanocellulose Dispersion Quality. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(48), 17752–17762. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05989>

[63] Qian, R., Tang, A., & Chen, G. (2011). TEMPO-mediated oxidation of cellulose and preparation of cellulose nanofibrils. *Journal of Biobased*

Materials and Bioenergy, 5(2), 253–257.
<https://doi.org/10.1166/jbmb.2011.1145>

[64] Jasmee, S., Omar, G., Othaman, S. S. C., Masripan, N. A., & A. Hamid, H. (2021). Interface thermal resistance and thermal conductivity of polymer composites at different types, shapes, and sizes of fillers: A review. *Polymer Composites*, 42(6), 2629–2652. <https://doi.org/10.1002/pc.26029>

[65] Türkez, H., Arslan, M. E., Sönmez, E., Açikyildiz, M., Tatar, A., & Geyikoğlu, F. (2019). Synthesis, characterization and cytotoxicity of boron nitride nanoparticles: emphasis on toxicogenomics. *Cytotechnology*, 71(1), 351–361. <https://doi.org/10.1007/s10616-019-00292-8>

[66] Aoyagi, Y., Yamashita, K., & Doi, Y. (2002). Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. *Polymer Degradation and Stability*, 76(1), 53–59. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00265-8)

[67] Yuan, C., Li, J., Lindsay, L., Cherns, D., Pomeroy, J. W., Liu, S., ... Kuball, M. (2019). Modulating the thermal conductivity in hexagonal boron nitride via controlled boron isotope concentration. *Communications Physics*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s42005-019-0145-5>

[68] Sato, K., Horibe, H., Shirai, T., Hotta, Y., Nakano, H., Nagai, H., ... Watari, K. (2010). Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *Journal of Materials Chemistry*, 20(14), 2749–2752. <https://doi.org/10.1039/b924997d>

[69] Rosely, C. V. S., Shaiju, P., & Gowd, E. B. (2019). Poly(l -lactic acid)/Boron Nitride Nanocomposites: Influence of Boron Nitride Functionalization on the Properties of Poly(l -lactic acid). *Journal of Physical Chemistry B*, 123(40), 8599–8609. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b07743>

[70] Al-Htry R., Lamnawar K., Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stab.* 2012;97:1898–1914. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028

[71] Kopinke, F. D., Remmler, M., Mackenzie, K., Möder, M., & Wachsen, O. (1996). Thermal decomposition of biodegradable polyesters - II. Poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 53(3), 329–342. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00102-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00102-4)

[72] Aoyagi, Y., Yamashita, K., & Doi, Y. (2002). Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. *Polymer Degradation and Stability*, 76(1), 53–59. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00265-8)