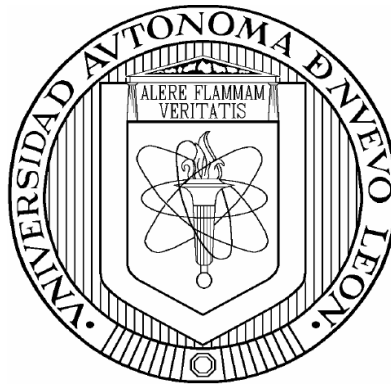


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**USO DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO EN LA  
FABRICACIÓN DE CORAZONES DE ARENA PARA LA  
FUNDICIÓN DE ALUMINIO**

**POR**

**ISMAEL AGUIRRE ROJO**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

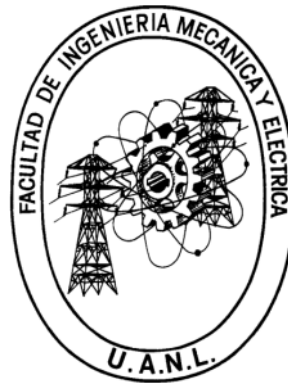
**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**JULIO DE 2013**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**USO DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO EN LA  
FABRICACIÓN DE CORAZONES DE ARENA PARA LA  
FUNDICIÓN DE ALUMINIO**

**POR**

**ISMAEL AGUIRRE ROJO**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**JULIO DE 2013**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**

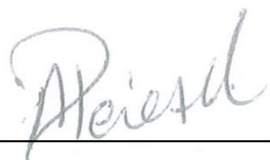
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Uso de nanopartículas de carbono en la fabricación de corazones de arena para la fundición de aluminio”** realizada por el M. C. Ismael Aguirre Rojo sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis



Asesor

Dr. Rafael Colás Ortiz



Coasesor

Dr. Alberto Pérez Unzueta



Coasesor

Dr. Abraham Velasco Téllez



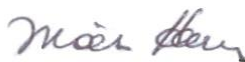
Coasesor

Dr. José Talamantes Silva



Revisor

Dra. Tania Ernestina Lara Cenicerros



Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa

San Nicolás de Los Garza, N. L., Julio de 2013

## DEDICATORIA

### **A mis padres:**

*María Teresa Rojo Pacheco*  
*José Ramón Aguirre Reyes*

Por darme la oportunidad de estudiar y superarme,  
mostrándome en todo momento su confianza y  
dándome apoyo incondicional.

Por quererme tanto y porque nunca podré pagar  
todo lo que han hecho por mí.

### **A mis hermanos:**

Por todo su cariño y sus alegrías.



## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología ya que a través del programa de becas de posgrado pudo ser posible que realizara mi trabajo de investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por darme la oportunidad de crecer y desarrollarme académicamente.

Agradezco el apoyo brindado por mi asesor el Dr. Rafael Colás Ortiz y su valiosa contribución para el desarrollo de este trabajo.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. José Talamantes Silva por abrirme las puertas de la empresa NEMAK y por facilitarme el equipo de laboratorio así como los materiales necesarios.

Mi gratitud para mis sinodales, Dr. Alberto Pérez Unzueta, Dr. Abraham Velasco Téllez y Dra. Tania Ernestina Lara Cenicerros, por compartir sus experiencias y conocimientos con la finalidad de enriquecer y mejorar el presente trabajo.

Agradezco a todo el personal del departamento de Investigación y Desarrollo de NEMAK: Efrén Carrera, Marcos Cardoso, Fernando Morales, Andrés Rodríguez, Alejandro González, José Maldonado, Lázaro Vázquez y mis compañeros practicantes. Por último un agradecimiento al equipo de arenas: Miguel Ramírez, Juan pablo Velázquez, Aldo Sáenz y en especial a Gilberto García por su amistad y participación de manera directa en esta investigación.

A mi amigo del alma Esaú Núñez por su amistad y apoyo.

A todas aquellas personas que de alguna manera me brindaron su ayuda o colaboración en el desarrollo de este trabajo mi más sincero agradecimiento.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....	3
CAPÍTULO 2 ARENAS DE FUNDICIÓN .....	5
2.1. Introducción .....	5
2.2. La arena en la fundición y su definición .....	5
2.3. Origen de la arena .....	6
2.3.1. Arenas de banco .....	6
2.3.2. Arenas de lago .....	6
2.4. Tipos de arena .....	6
2.4.1. Arena sílica.....	7
2.4.2. Arena de zirconio .....	8
2.4.3. Arena de cromita .....	8
2.4.4. Arena olivina.....	8
2.4.5. Mulita.....	9
2.4.6. Arenas sintéticas .....	9
2.5. Formas alotrópicas de la arena sílica .....	9
2.6. Composición química.....	10
2.7. Características físicas de la arena .....	12
2.7.1. Granulometría .....	12
2.7.2. Forma del grano .....	12
2.7.3. Densidad .....	13
2.7.4. pH de la arena .....	14
2.7.5. Valor de la demanda ácida (ADV) .....	14
2.7.6. Porcentaje de finos.....	15

2.7.7. Pérdidas por ignición (LOI).....	15
2.8. Sistema de aglutinantes.....	15
2.8.1. Sistemas de aglutinación química .....	16
2.9. Definición del proceso de caja fría .....	19
2.9.1. Generalidades del proceso de caja fría .....	19
2.10. Sistema de aglutinación fenólico uretánico amina .....	21
2.10.1. Generalidades de la reacción del sistema fenólico uretano amina....	23
Referencias.....	25
CAPÍTULO 3 NANOTECNOLOGÍA .....	26
3.1. Introducción .....	26
3.2. Nanotecnología de polímero: Nanocompositos .....	26
3.2.1. Caracterización de la morfología del nanocomposito .....	27
3.2.2. Propiedades mecánicas de nanocompositos: reforzamiento .....	29
3.2.3 Resistencia a la flamabilidad .....	30
3.3. Conductividad térmica de los polímeros .....	32
3.3.1. Cristalinidad y dependencia de la temperatura .....	33
3.3.2. Cargas en compositos para mejorar la conductividad térmica .....	34
3.3.2.1. Cargas a base de carbono.....	34
3.3.2.2. Cargas metálicas .....	35
3.3.2.3. Cargas cerámicas .....	35
3.4. Determinación de la conductividad térmica.....	35
3.5. Nanocompositos con cargas base carbono y el efecto en la conductividad térmica .....	37
3.5.1. Métodos de preparación de nanocompositos basados en CNT .....	38
3.5.2. Conductividad térmica de CNT .....	39

3.5.3. Morfología de los nanotubos .....	40
3.5.4. Parámetros de tamaño .....	41
3.5.4.1. Diámetro .....	41
3.5.4.2. Estructura atómica .....	42
3.5.4.3. Longitud de los nanotubos .....	43
3.5.5. Purificación y grafitización .....	44
3.5.5.1. Purificación .....	44
3.5.5.2. Grafitización .....	45
3.5.6. Efecto de la interfase en la transferencia térmica.....	46
3.6. Nanocompuestos poliméricos de grafeno .....	53
3.6.1. Óxido de grafito y grafeno .....	55
3.6.2. Materiales compuestos con grafeno.....	59
3.6.3. Propiedades de nanocompuestos polímero-grafeno .....	66
3.6.3.1. Propiedades eléctricas.....	66
3.6.3.2. Propiedades térmicas .....	68
3.6.3.3. Propiedades mecánicas.....	69
Referencias.....	71
<b>CAPÍTULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>82</b>
4.1. Introducción .....	82
4.2. Material utilizado .....	82
4.2.1. Nanopartículas de carbono .....	82
4.2.2. Resinas fenólicas para el proceso de caja fría .....	83
4.2.3. Arena.....	84
4.3 Dispersión de las nanopartículas de carbono por medio de ultrasonido .....	86
4.3.1. Preparación del nanocomposito .....	88

4.4 Análisis de conductividad térmica .....	89
4.5. Cálculo del calor específico .....	92
4.6. Análisis termogravimétrico .....	94
4.7. Espectrometría de infrarrojo.....	95
4.8. Vida de banco de la mezcla .....	95
4.9. Desarrollo de resistencia.....	98
4.10. Distorsión en caliente.....	98
Referencias.....	102
<b>CAPÍTULO 5 RESULTADOS.....</b>	<b>103</b>
5.1. Introducción .....	103
5.2. Nanopartículas de carbono .....	103
5.2.1. Análisis TGA.....	110
5.2.2. Análisis FTIR .....	113
5.3. Resinas fenólicas.....	115
5.3.1. Análisis TGA.....	115
5.3.2. Análisis FTIR de las resinas fenólicas .....	117
5.3. Energía aplicada al sistema durante la dispersión por ultrasonido .....	119
5.4. Efecto del ultrasonido sobre la viscosidad del medio de dispersión .....	120
5.5. Propiedades térmicas de la resina.....	123
5.5.1. Calor específico.....	123
5.3.2. Conductividad térmica de la resina .....	126
5.4. Distorsión en caliente.....	132
5.5. Propiedades mecánicas.....	138
5.5.1. Vida de banco .....	138
5.5.2. Desarrollo de resistencia .....	142

Referencias.....	147
CAPÍTULO 6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	149
6.1. Introducción .....	149
6.2. Efecto del ultrasonido en la dispersión de las nanopartículas.....	149
6.2.1. Efecto de la viscosidad.....	151
6.2.2. Efecto de la frecuencia.....	156
6.2.3. Efecto del tiempo de sonicación.....	156
6.2.4. Efecto de la intensidad de irradiación.....	158
6.3. Efecto del método de dispersión en las propiedades mecánicas.....	160
6.4. Análisis de la dispersión de GNP y MWCNT en la matriz de poliuretano	168
6.5. Propiedades térmicas .....	175
Referencias.....	178
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	180
7.1. Conclusiones .....	180
7.2 Recomendaciones .....	183
ÍNDICE DE FIGURAS.....	185
ÍNDICE DE TABLAS .....	192
Apéndice A. Calor específico de los compósitos .....	193
Apéndice B. Conductividad térmica .....	196
Apéndice C. Propiedades mecánicas de las probetas de arena.....	199
Apéndice D. Análisis estadístico de las pruebas mecánicas .....	207
Apéndice E. Imágenes de microscopía electrónica .....	211
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	218

# RESUMEN

Recientemente la industria automotriz se encuentra en creciente demanda por la fabricación de vehículos energéticamente más eficientes y de menor tamaño, por ende el motor de combustión interna, constituido por el monobloque y la cabeza de cilindro, tiende a ser más pequeño y geométricamente más complejos por lo que las cavidades internas formadas por los corazones también lo serán. Bajo este contexto, las propiedades mecánicas y térmicas de los corazones se tendrían que mejorar para poder cumplir con estos requerimientos. En el presente trabajo se hace un estudio en el uso de nanopartículas de carbono con el objeto de ser usadas como reforzantes de la resina fenólica (PU, poliuretano) que se utiliza como aglomerante en la fabricación de corazones de arena por el proceso de caja fría (Cold Box). Por lo cual resulta de vital importancia lograr una eficiente dispersión de las nanopartículas en la resina para lograr mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas las cuales permitan fabricar corazones de arena más robustos y con mejor conductividad térmica con el fin de mejorar el desarenado. En el Capítulo 1 se presenta el estudio del estado del arte de las características de las arenas que se emplean en la fundición así como los retos más importantes a las que se enfrenta esta área. En el Capítulo 3 se hace una profunda revisión bibliográfica acerca del uso de la nanotecnología como medio para obtener compósitos poliméricos con mejores propiedades térmicas y mecánicas que el polímero mismo, de donde se puede destacar que las nanopartículas de carbono tales como las nanoplacas de carbono (grafenos o GNP por sus siglas en inglés) y los nanotubos multipared son las más utilizadas para reforzar estas matrices poliméricas. El proceso experimental, descrito en el Capítulo 4, se menciona los materiales usados así como sus principales características físicas y químicas además de los parámetros establecidos para llevar a cabo su dispersión por ultrasonido, es decir, el cómo se adicionaron las nanopartículas a la resina fenólica. Una vez hecha la

dispersión, con esta resina modificada se fabricaron las probetas de arena por el proceso industrial de caja fría (Cold Box) y se evaluaron sus propiedades mecánicas de vida de banco y desarrollo de resistencia así como también la distorsión en caliente la cual se asocia a las propiedades térmicas del corazón o probeta de arena. En los Capítulos 5 y 6 se presentan los resultados y las discusiones respectivamente. Se observa el efecto que tiene la dispersión por ultrasonido en la desaglomeración de las nanopartículas de carbono la cual es de vital importancia para maximizar las propiedades buscadas. Durante el proceso de dispersión la viscosidad de la resina aumenta súbitamente alcanzando valores de hasta 7500 cP lo cual dificulta la integración de la resina a la arena. De los nanocompuestos fabricados (resina + nanopartículas) se observó que la conductividad térmica se mejora cuando se le agrega cualquiera de las nanopartículas siendo la más efectiva las que se modificaron con GNPs. En cuanto a las propiedades mecánicas, la vida de banco también se mejora con la adición de cualquiera de las nanopartículas y lo mismo ocurre con el desarrollo de resistencia.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria del aluminio ha tenido un fuerte desarrollo debido a la creciente demanda en el mercado de piezas fabricadas de este metal ligero, ya que representa excelentes propiedades mecánicas en relación a su densidad, resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica y además de que presenta buenas características de fluidez en estado que facilita el llenado de moldes.

Una de las etapas claves al fabricar una pieza de fundición, es el pasar el metal líquido del horno al interior de un molde. Esto se debe a que algunos de los defectos más importantes en el producto final se definen en esta temprana etapa de la fabricación.

El buen comportamiento de los moldes y corazones de arena sílica es fundamental para una buena práctica de fundición, muchos de los problemas, que originan rechazo en las piezas vaciadas, se deben a un mal procedimiento de moldeo. Por lo anterior, para la obtención de una buena pieza se requiere la elaboración de moldes y corazones con la arena y aglomerante adecuados para cumplir con los estrictos estándares de la industria automotriz.

Los corazones tienen la función de formar la configuración interna de la pieza por lo que quedan rodeados por el metal vaciado. Después del vaciado, el corazón debe ser extraído y para que esto suceda, éste debe de tener buena colapsibilidad, es decir, el aglutinante debe quemarse para que la arena que conforma el corazón pueda salir de la pieza.

Los moldes producen la forma exterior de la pieza y no están rodeados por metal, sin embargo, deben tener la suficiente resistencia mecánica para soportar la erosión del metal líquido al momento del vaciado y resistir la presión metalostática del metal hasta su solidificación.

Recientemente la industria automotriz se encuentra en creciente demanda por la fabricación de vehículos energéticamente más eficientes y de menor tamaño, por ende el motor de combustión interna, constituido por el monobloque y la cabeza de cilindro, tiende a ser más pequeño y geométricamente más complejos por lo que las cavidades internas formadas por los corazones también lo serán. Bajo este contexto, las propiedades mecánicas y térmicas de los corazones se tendrían que mejorar para poder cumplir con estos requerimientos.

En el presente trabajo se hace un estudio en el uso de nanopartículas de carbono tales como nanotubos de carbono multipared con y sin grupo radicales carboxilos (MWCNT y MWCNT-COOH) y nanoplacas de carbono (GNP) con el objeto de ser usadas como reforzantes de la resina fenólica (PU, poliuretano) que se utiliza como aglomerante en la fabricación de corazones de arena por el proceso de caja fría (Cold Box). Por lo cual resulta de vital importancia lograr una eficiente dispersión de las nanopartículas en la resina para lograr mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas las cuales permitan fabricar corazones de arena más robustos y con mejor conductividad térmica con el fin de mejorar el desarenado.

# **CAPÍTULO 2**

## **ARENAS DE FUNDICIÓN**

### **2.1. Introducción**

En este capítulo se establecen de manera genérica los tópicos relacionados a las arenas y la importancia que tiene en la fundición en la fabricación de las cavidades internas de la pieza a fabricar así como también se mencionan las características físicas y químicas con las que debe cumplir. También se estudia las propiedades de la reacción de caja fría (Cold Box) debido a que sigue siendo el proceso más utilizado en la fabricación de corazones de arena y es el proceso por medio del cual está basado este trabajo.

### **2.2. La arena en la fundición y su definición**

La arena es un material inorgánico compuesto de granos de mineral suelto que varían de tamaño de aproximadamente desde 0.05 a 2 mm de diámetro. El término arena solo hace referencia al tamaño y no a la composición química de los granos. Las arenas utilizadas en fundición toman su nombre del mineral que mayor concentración presenta en su composición química, así que se debe hacer referencia al nombre completo, por ejemplo, arena sílica, arena de zirconio, arena de cromita [1, 2].

## **2.3. Origen de la arena**

Los depósitos de arena para fundición son el producto de cambios en la superficie de la tierra a través del tiempo por la acción del viento, el agua, el hielo y la nieve. La composición química de los depósitos depende de la naturaleza de los materiales que fueron erosionados y la manera en que fueron depositados, por esta acción, se clasifican en: arenas de banco y arenas de lago.

### **2.3.1. Arenas de banco**

Estas son producto de la desintegración de la arenisca por la acción del tiempo. Estas arenas, esparcidas por el viento, cubren áreas extensas y se acumulan en forma de pequeños bancos.

Las arenas de banco varían en pureza, dependiendo de los materiales extraños y minerales con que se han mezclado. En muchas áreas estas arenas tienen una alta pureza y son apropiadas para su uso en la fundición.

### **2.3.2. Arenas de lago**

Estas son de origen geológico reciente y están compuestas de arenas producidas por la erosión de rocas a lo largo de las orillas de los lagos, donde se han depositado para formar playas. Algunas arenas superficiales han sido desplazadas por el viento y en algunas áreas se las conoce como arenas de duna. Sin embargo, las dunas son parte todavía del depósito de arena de un lago.

## **2.4. Tipos de arena**

La principal arena empleada en la industria de la fundición es la arena sílica ( $\text{SiO}_2$ ), también existen algunos otros tipos de arenas como son la zirconio

( $ZrSiO_4$ ), la cromita ( $FeCr_2O_4$ ), la olivina ( $(Mg,Fe)_2SiO_4$ ), la mulita ( $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ ) y otras sintéticas (aluminosilicatos). Las arenas se pueden seleccionar de acuerdo a:

- La composición química.
- Tamaño y forma del grano de arena.
- La distribución granulométrica.
- Compatibilidad con el sistema de aglutinación.
- Estabilidad dimensional a temperaturas elevadas.
- Su disponibilidad y su costo.

#### **2.4.1. Arena sílica**

La arena sílica está formada principalmente por granos de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), se caracteriza por tener una alta pureza y un comportamiento químico neutro. Puede contener algunos otros compuestos que se consideran como contaminantes, la mayoría de estos contaminantes están contenidos en las mallas finas mayores al número 140 (0.1041 mm). La arena sílice es la principal arena empleada para la fabricación de moldes y corazones que utilizan en las fundiciones principalmente, por las siguientes razones:

- Es la más abundante en la naturaleza.
- Fácil de extraer de los depósitos minerales naturales.
- Se encuentra en una gran variedad de tamaños y distribuciones.
- Altamente refractaria y resistente al calor.
- Por su resistencia al ataque químico.
- Por tener compatibilidad con la mayoría de los aglutinantes orgánicos e inorgánicos.
- Por su bajo costo en relación con otras arenas.

#### **2.4.2. Arena de zirconio**

Es un silicato natural  $ZrSiO_4$  ó  $ZrO_2SiO_2$ , con un contenido del 67% de zirconio y de un 33% de sílice, tiene una dureza de 7.5 Mohs, una densidad de  $4.7 \text{ kg/dm}^3$ , una conductividad térmica superior a la sílice y una muy baja expansión térmica.

En general se aglomera con bentonita y resinas, su índice de finura natural es de 120 a 140 AFS y permite obtener piezas con muy baja rugosidad; pero su costo es muy elevado y su empleo se limita a piezas especiales para hacer corazones de formas complicadas y muy delgadas que están sometidos a altas temperaturas.

#### **2.4.3. Arena de cromita**

Se trata de óxido de cromo ( $FeO:Cr_2O_3$ ) el cual puede estar en combinación con otros óxidos como  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  y  $ZnO$ , típicamente conteniendo un 68% de óxido de cromo, su dureza es de 5.5 en la escala de Mohs y su densidad de  $4.55 \text{ kg/dm}^3$ , esta arena se caracteriza por no presentar reacción química a alta temperatura y tiene una expansión térmica inferior a la de la arena sílica. Por su alto costo al igual que la arena de zirconio solo se emplea en piezas especiales.

#### **2.4.4. Arena olivina**

Es un ortosilicato de color verde, constituido por una solución sólida de  $Mg_2SiO_4$  y  $Fe_2SiO_4$ , solo se puede obtener arena angular ya que esta arena es producto de la trituración del mineral, tiene una densidad de  $3.37 \text{ kg/dm}^3$ , posee una conductividad térmica mayor al de la arena sílica y menor a la arena de cromita. Se utiliza principalmente para el moldeo de aceros al manganeso debido a su alta resistencia a la penetración y al ataque químico de estas aleaciones.

#### **2.4.5. Mulita**

Es un aluminosilicato natural ( $2\text{SiO}_2:3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) compuesto aproximadamente del 71.8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 28.2% de  $\text{SiO}_2$ , tiene una densidad de  $3.15 \text{ kg/dm}^3$  y una alta resistencia a la transferencia de calor, debido a su alto costo se emplea solo para la fabricación de aceros refractarios.

#### **2.4.6. Arenas sintéticas**

Todas las arenas sintéticas están formadas de partículas esféricas de mulita, tienen una alta estabilidad térmica y baja expansión, su costo es muy elevado, además requieren una mayor cantidad de resina para formar corazones que el resto de la arena, debido a la porosidad presente en los granos de arena ocasionados por su proceso de fabricación.

### **2.5. Formas alotrópicas de la arena sílica**

Aunque hay por lo menos 9 formas alotrópicas del  $\text{SiO}_2$ . Las transformaciones más importantes son: a temperaturas inferiores a  $573^\circ\text{C}$  es estable una forma cristalina denominada cuarzo alfa. Entre  $573^\circ\text{C}$  y  $870^\circ\text{C}$  adopta otra estructura cristalina denominada cuarzo beta. A partir de los  $870^\circ\text{C}$ , la forma de cuarzo beta ya no es estable, siendo entonces la forma estable del  $\text{SiO}_2$ , la tridimita beta. Desde los  $1250^\circ\text{C}$  la tridimita empieza a transformarse en cristobalita beta, aunque esta reacción no empieza a adquirir cierta velocidad hasta los  $1470^\circ\text{C}$ . A  $1713^\circ\text{C}$  la cristobalita empieza a fundirse para transformarse en un vidrio de sílice.

El diagrama de equilibrio de presión vs temperatura de la Figura 2.1, muestra las formas estables del  $\text{SiO}_2$ . El cambio cuarzo alfa a cuarzo beta es reversible, mientras que el paso de tridimita a cristobalita no lo es [3].

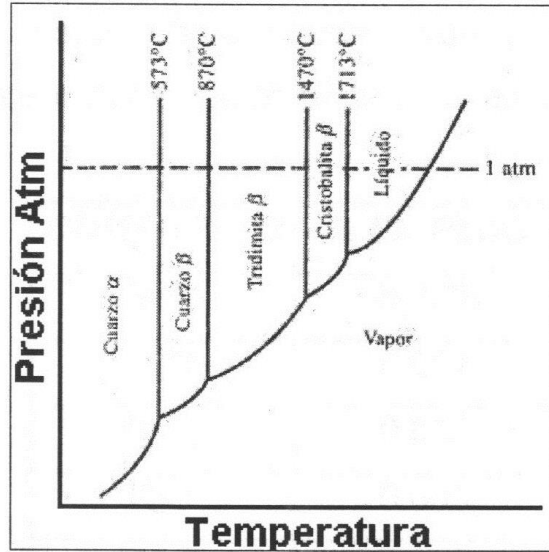


Figura 2.1 Diagrama de equilibrio presión temperatura para el SiO<sub>2</sub> [3].

## 2.6. Composición química

Las arenas sílicas se caracterizan por tener una alta pureza y un comportamiento neutro. La mayoría de las partículas contenidas en las arenas son de naturaleza neutra, con la notable excepción de la olivina, las partículas contaminantes están contenidas en las arenas en un tamaño muy fino, en las mallas mayores al número 140.

Las arenas están compuestas casi en su totalidad de sílica, junto con esta se encuentran ciertos contaminantes que pueden ser benéficos al momento de vaciar. Los constituyentes típicos de la arena sílica se pueden ver en la Tabla 2.1 [4]. Una de las principales diferencias entre todas las arenas utilizadas para la fundición es la expansión térmica que presenta cada arena, a continuación en la Figura 2.2 se muestra una imagen que representa la expansión de cada arena.



Tabla 2.1 Constituyentes típicos de la arena sílice [4].

Compuesto	% en Peso
SiO <sub>2</sub>	98.82
MgO	0.031
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.049
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.019
CaO	0.0016
TiO <sub>2</sub>	0.012

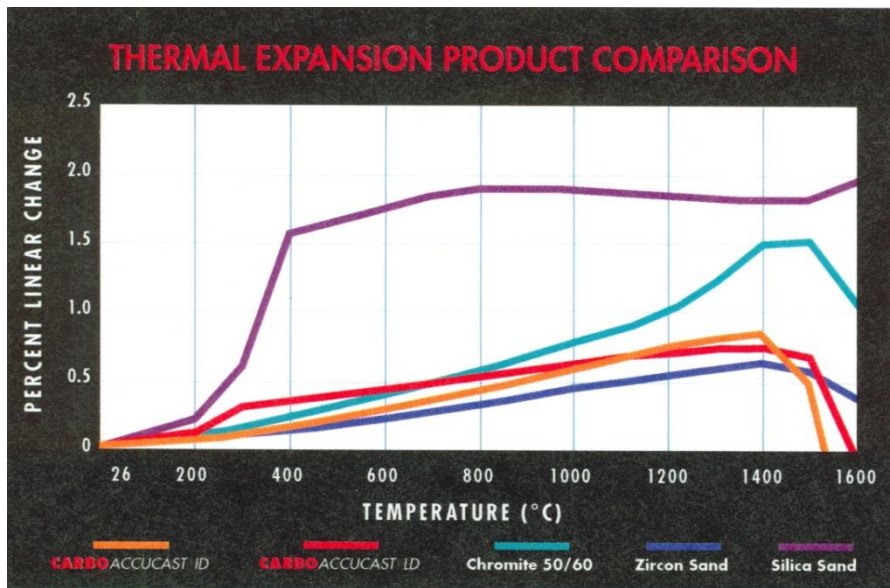


Figura 2.2 Expansión térmica de diferentes arenas usadas en fundición [4].

## **2.7. Características físicas de la arena**

### **2.7.1. Granulometría**

Esta característica indica el tamaño y la distribución del grano de la arena y se expresa hoy en día casi universalmente por el número de AFS. El cual se representa por medio de un análisis de distribución de mallas de un determinado diámetro, el resultado del análisis indica si la arena es de tipo gruesa, mediana o fina. Las principales características relacionadas con el tamaño de grano son la permeabilidad y el acabado superficial [5].

La arena gruesa tiene un AFS menor de 45 y un porcentaje de finos menor a 3% considerando la malla 140, tiene una menor área de superficie, lo que le confiere las siguientes ventajas:

- Menor cantidad de resina para recubrir el grano.
- Mayor fluidez de la mezcla.
- Mejor permeabilidad del corazón para eliminar los gases durante el vaciado de la pieza.
- Al utilizar menos resina se facilita el desarenado de la pieza.

La arena fina tiene un AFS mayor a 55 y un porcentaje de finos mayor a 7%, tiene una mayor área de superficie lo que le da propiedades contrarias a la de la arena gruesa, es decir, aumenta la necesidad de resina, menor permeabilidad y desarenado, mayor suciedad del molde y emisión de humos, sin embargo se obtiene menor rugosidad en los corazones.

### **2.7.2. Forma del grano**

Los granos de arena pueden clasificarse, por su forma: redondeados, sub-angulares, angulares y compuestos, ver Figura 2.3. Para definir de una manera más precisa la forma de los granos, se utiliza el coeficiente de angularidad. Por

este coeficiente se entiende la relación de la superficie real del grano de arena a la superficie que tendría, si fuese una esfera. Los granos redondos proveen el mejor arreglo de los poros conectados y también la mínima relación área - volumen. Un grano redondo entonces proporcionará la mayor permeabilidad y requerirá la menor cantidad de resina para ser recubierto, caso contrario al de tipo angular y subangular.

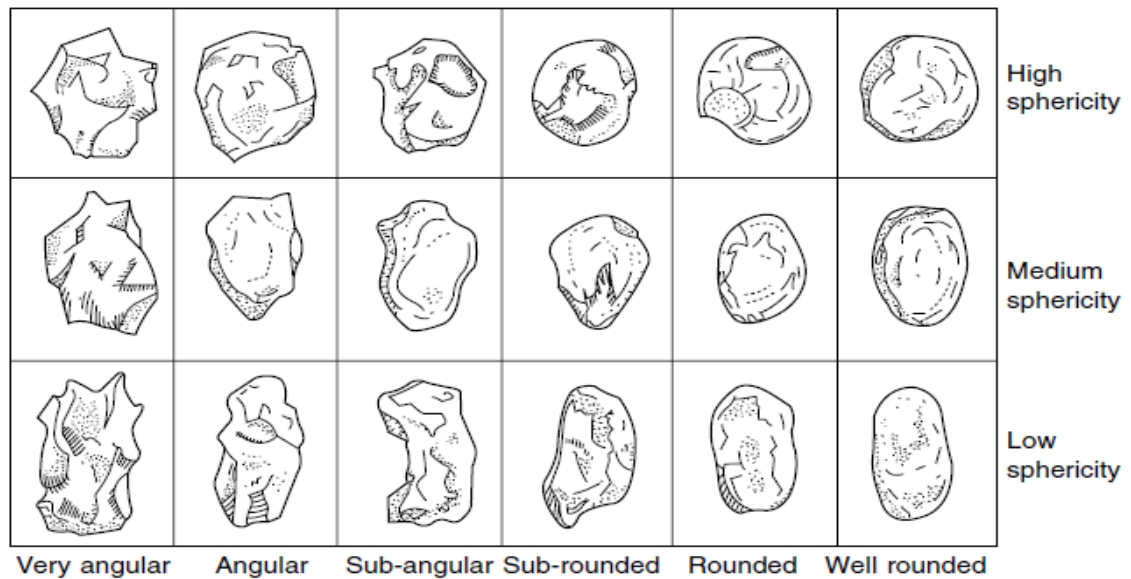


Figura 2.3 Morfología de los granos de arena [5].

### 2.7.3. Densidad

Entre mayor sea la cantidad de granos que se puedan unir entre un volumen determinado, mayor será la densidad y más fuerte serán los moldes y corazones.

Los granos redondos poseen una buena compactación y pueden proveer una densidad del 8 al 10% mayor que la ofrecida por las arenas angulares.

#### **2.7.4. pH de la arena**

El pH es un indicador de las impurezas presentes en la arena, la cual tiene un pH neutro, las arenas muy alcalinas aceleran la reacción entre la resinas y disminuyen el tiempo de almacenaje de la mezcla arena-resina. Los factores que influyen para aumentar el pH en la arena son el alto contenido de finos (malla 270) y la presencia de contaminantes como partículas de aluminio, hierro y carbonato de calcio.

Los factores que influyen para aumentar el pH en la arena son:

- Alto contenido de finos (malla 270).
- En la recuperación térmica, la alta temperatura genera componentes alcalinos como óxido de calcio (CaO), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y que son acumulativos en cada reciclaje.
- La presencia de contaminantes como partículas de aluminio, hierro y carbonato de calcio.

#### **2.7.5. Valor de la demanda ácida (ADV)**

El valor de la demanda ácida (ADV), determina las sustancias alcalinas solubles en ácido. La arena alcalina con un valor de la demanda ácida mayor de 7 y un pH mayor a 8 da menor vida de banco debido a que los componentes alcalinos como CaO principalmente neutraliza una porción de la resina de los sistemas de caja fría y caja caliente, además acelera drásticamente la reacción entre las dos resinas. En sistemas como moldeo en verde e inorgánico los valores de pH y ADV son críticos pero de manera menor que en sistemas de aglutinantes como caja fría y caja caliente, esto debido a la reacción característica de cada sistema y a su catalizador.

### **2.7.6. Porcentaje de finos**

Es un parámetro que indica la cantidad de granos muy pequeños (componente arcilloso) existentes en una cantidad de arena, el exceso de finos tendrá ciertas consecuencias en la mezcla y en la fabricación del corazón tales como el incremento en la adición de resina y/o catalizador.

### **2.7.7. Pérdidas por ignición (LOI)**

El valor de esta medición indica la cantidad de resina o aditivos residuales adherida a los granos de arena después de la calcinación, si el índice de LOI es alto, se producirán problemas de bajas propiedades mecánicas en los corazones.

## **2.8. Sistema de aglutinantes**

Los sistemas de resina se han desarrollado constantemente desde su introducción a mediados de la década de 1940. El proceso de moldeo predominante durante esta época consistía en moldeo con arena en verde, los corazones de arena eran fabricados principalmente mediante un proceso de curado en horno con arena aglomerada con aceite. Este método de moldeo con aceite fue usado para construir paquetes de moldeo, que consiste en piezas seccionadas que al unir las forman un molde. Este método presentaba mejores características dimensionales en sus piezas que las obtenidas con el moldeo en verde.

El desarrollo de los sistemas de moldeo tomó vertiginosos cambios después de la segunda guerra mundial [6]. Los sistemas curados con calor, los sistemas de resina por moldeo en cascara (Shell) y sistemas endurecidos por gas dióxido de carbono-silicato fueron introducidos en la década de 1950. En décadas posteriores se utilizaron resinas curadas en caja caliente, sistemas de auto - fraguado (que curan sin la necesidad de calor) y procesos como el de caja fría.

En la Tabla 2.2 se muestran los diferentes procesos de aglutinación química así como su año de introducción al mercado de E.U.A.

Tabla 2.2 Clasificación de los sistemas de aglutinamiento en base al pH del catalizador.

Ácido	Básico	Otro
Silicato CO <sub>2</sub>	Fenólico éster no horneado	Silicato no horneado
SO <sub>2</sub> acrílico/epóxico	Fenólico éster caja fría	Shell neutro
Caja caliente	Aceite uretánico no horneado	Moldeo en aceite
Caja fría	Fenólico uretánico amina no horneado, caja fría	GMbond
Furánico SO <sub>2</sub>	Fosfato alúmina	
Ácido fenólico no horneado		
Ácido furánico no horneado		
Fenólico CO <sub>2</sub>		

### 2.8.1. Sistemas de aglutinación química

Actualmente existen tres formas de clasificar los diferentes procesos de aglutinación, las cuales son: en la base de su composición química, al mecanismo catalizador y al mecanismo físico de curado.

*a) Clasificación de los sistemas de aglutinación en base a su composición química; orgánica e inorgánica.*

Los sistemas de aglutinación inorgánicos son aquellos que no contienen carbono en su estructura molecular. Estos sistemas están basados en la tecnología de los silicatos y fosfatos/óxido metal. Todos los demás sistemas utilizados son orgánicos.

*b) Clasificación de los sistemas de aglutinación en base al mecanismo catalizador.*

Esta clasificación está dada con base en la forma en que el sistema es químicamente catalizado, Tabla 2.3. Sistemas de aglutinamiento tipo ácido ( $\text{pH}<7$ ), son curados mediante la adición de material alcalino y sistemas de aglutinamiento básico ( $\text{pH}>7$ ), son curados mediante la adición de material ácido. Existen también otros sistemas de aglutinamiento químico curados por varios mecanismos que son independientes de un pH.

Tabla 2.3 Lista de diferentes sistemas de aglutinación química así como el año aproximado de su introducción.

<b>Año</b>	<b>Sistema</b>
1950	Moldeo con aceite
1950	Shell
1952	Silicatos $\text{CO}_2$
1953	Aceites autofraguantes al aire
1958	Fenólico con catalizador ácido no horneado
1958	Furánico con catalizador ácido no horneado
1960	Furánico no horneado
1962	Fenólico caja caliente
1965	Uretánico no horneado
1967	Fenólico $\text{CO}_2$ caja fría
1968	Fenólico uretánico amina caja fría
1968	Silicato éster no horneado
1970	Fenólico uretánico no horneado
1977	Furánico $\text{SiO}_2$
1978	Poliol uretánico no horneado
1978	Caja tibia
1982	FRC $\text{SO}_2$
1983	Expido $\text{SO}_2$
1984	Fenólico éster no horneado
1985	Fenólico éster caja fría
1992	Fosfato de alúmina
1999	GMbond

c) *Clasificación de los sistemas de aglutinación en base al mecanismo del curado.*

Esta clasificación se basa en la forma en la cual los moldes y corazones son físicamente curados, Tabla 2.4. En el sistema de caja fría, el curado se lleva a cabo poniendo la mezcla en contacto con un catalizador vaporizado.

Otro sistema es el de caja caliente, el cual consiste en poner en contacto la mezcla con una fuente de calor de curado. Finalmente el sistema no horneado el cual consiste en mezclar todos los componentes con un catalizador líquido que reacciona a temperatura ambiente [7].

Tabla 2.4 Sistemas de aglutinación, clasificado con su mecanismo de curado.

<b>Caja fría</b>	<b>Caja caliente</b>	<b>No horneado</b>
Acrílico epóxido SO <sub>2</sub>	Furánico caja caliente	Furánico ácido
Furánico SO <sub>2</sub>	Fenólico caja caliente	Fenólico ácido
Fenólico uretano amina	Shell	Fenólico éster
Silicato de sodio CO <sub>2</sub>	Aluminosilicatos	Silicato éster
Fenólico CO <sub>2</sub>	Corazón en aceite	
	GMbond	

La producción de piezas a gran escala y de formas más complejas, de cualquier tipo de aleación, han requerido del desarrollo de nuevos procesos productivos y del uso de nuevos materiales de moldeo que soporten el acelerado avance de la industria de la fundición mundial, generando con ello el nacimiento de una nueva industria en esta área, dedicada a la investigación y al desarrollo de nuevos materiales utilizados en el conformado de moldes y corazones [8].



## 2.9. Definición del proceso de caja fría

El término de caja fría indica la temperatura a la cual es curada la mezcla arena-resina, que es a temperatura ambiente acelerado por un gas catalizador el cual pasa a través de la mezcla. Los sistemas de caja fría en la actualidad emplean diferentes aglutinantes y catalizadores, por ejemplo: trietilamina, dimetiletilamina, dimetilpropilamina, para aglutinantes fenólico uretánicos, bióxido de azufre para aglutinantes fenólicos y acrílicos epóxicos, bióxido de carbono para aglutinantes a partir de silicatos.

### 2.9.1. Generalidades del proceso de caja fría

Los procesos de caja fría cumplen la secuencia típica de soplado, gaseado, purga y extracción del corazón, como muestra en la Figura 2.4. Se prepara la mezcla de arena con las dos resinas, la mezcla es soplada dentro del herramental, a continuación se coloca el inyector y el colector de gas.

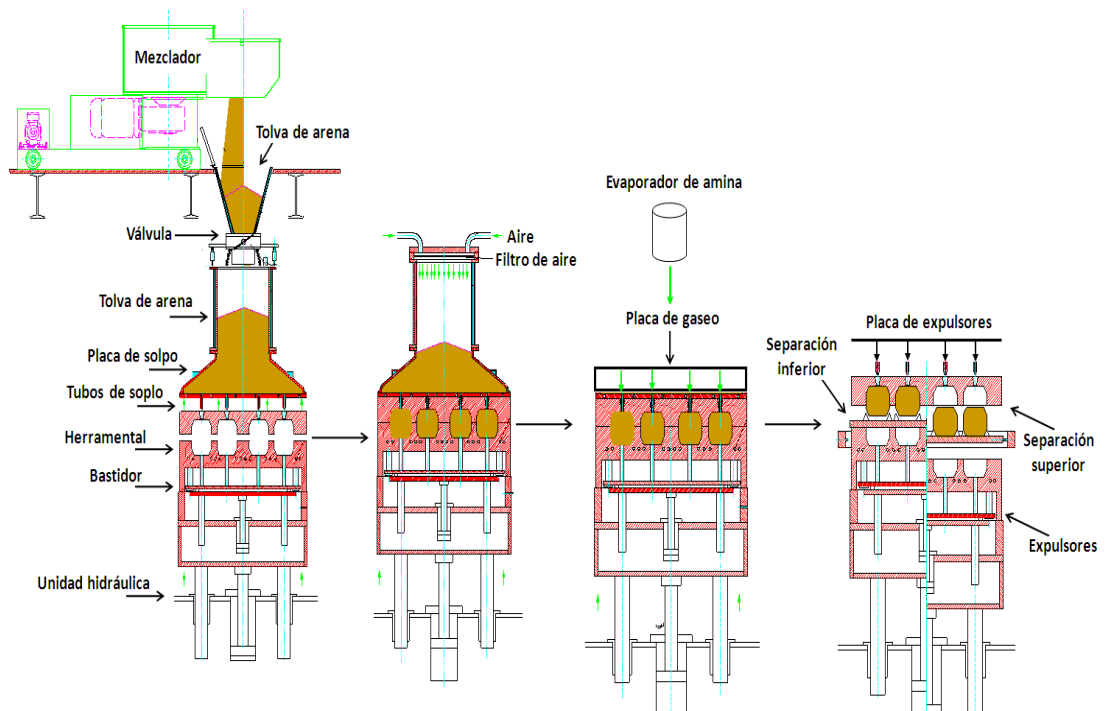


Figura 2.4 Representación esquemática del proceso de caja fría.

El gas catalizador se introduce por el inyector de gas dentro del herramental y se hace pasar a través de la mezcla de arena, causando el curado instantáneo de la misma. Posteriormente, se pasa una corriente de aire de purga que arrastra el exceso de catalizador y de esta forma el corazón está listo para ser sacado de la caja y ser usado. El exceso de gas catalizador se purga a través de un colector de extracción y posteriormente se elimina, ya sea por combustión o por neutralización química.

Los procesos de caja fría no necesitan una fuente de calor para el curado, esto significa un considerable ahorro en gastos de energía, además de ofrecer al fundidor ventajas en precisión dimensional, productividad y potencialmente mayor calidad que otros procesos de fabricación de moldes y corazones.

La precisión dimensional de un proceso de caja fría se basa en el hecho de que los herramentales no sufren expansión ni contracción térmica. Con respecto a la productividad, sus ventajas se fundamentan en el bajo rechazo de corazones por rotura, debido a que los corazones desarrollan del 60 al 70% de su resistencia final antes de la extracción del molde o corazón; además sus ciclos de fabricación son comparativamente más cortos, permitiendo mayor número de corazones por hora. Además, se requiere menos mano de obra para producir grandes cantidades de moldes y corazones.

Con respecto a la calidad, el éxito de los procesos de caja fría parte de la fluidez que presentan las mezclas preparadas con estos aglutinantes y su facilidad para ser soplados, aún en las formas geométricas más complicadas, como se muestran en la Figura 2.5.



Figura 2.5 Moldes a) y corazones b) producidos con el sistema de caja fría.

El tamaño de corazones y moldes obtenidos en caja fría aparentemente está limitado sólo por la capacidad de manejo que tengan los equipos. Se ha logrado soplar corazones con cantidades mayores de 500 kg en producción.

Los corazones más pequeños de configuración compleja se adaptan mejor al proceso de caja fría por la excelente fluidez y capacidad de extracción del sistema.

Finalmente todas las ventajas mencionadas desde el punto de vista productividad, calidad, economía y precisión dimensional contribuyen a un menor costo del molde o corazón y consecuentemente de la pieza terminada [9].

#### **2.10. Sistema de aglutinación fenólico uretánico amina**

El sistema de aglutinación fenólico uretánico amina, fue introducido formalmente en la industria de la fundición en 1968. Este sistema consta de tres partes: parte I (PI), que es una resina fenólica, la parte II (PII) que se compone del grupo isocianato y la tercer parte que es una amina terciaria líquida que se evapora durante el proceso y actúa como catalizador.

Los gases son extraídos por el aire de purga, se llevan a una unidad de lavado, donde la amina es neutralizada. En operaciones grandes de caja fría se ha logrado reciclar el concentrado, después de reprocesar la amina para regresarla a su estado original, lo cual proporciona una ventaja ecológica y económica.

*a) Resina Parte I.*

La resina está compuesta de fenol formaldehído en un nivel de 45 a 60% de la PI, al cambiar estas condiciones y cantidades de fenol y formaldehído, se obtienen resinas con propiedades muy diferentes. Estos componentes proporcionan la resistencia a la tensión tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas de un sistema fenólico uretánico.

Los solventes conforman un 40 a un 60% de la PI. El propósito primario de los solventes es reducir la viscosidad de la resina. Los aditivos cuando están presentes, pueden componer desde 1 a 5% de la resina PI y son usados principalmente para mejorar la resistencia a la humedad del corazón y para facilitar la extracción del corazón del herramental [10].

*b) Resina Parte II.*

Esta resina puede dividirse también en 3 componentes, el isocianato, solventes y aditivos. Los contenidos de isocianato pueden variar entre un 60 a 80% dependiendo de las propiedades que se deseen.

Los solventes comprenden desde 20 a 40% y se usan para reducir la viscosidad de la resina PII. Los aditivos usados en la PII, se emplean para incrementar la resistencia a la humedad. Los aditivos pueden comprender desde 1 a 10%.

c) *Amina.*

La amina es utilizada en este sistema de resinas como un catalizador. Las aminas más usadas en la industria de la fundición son la trietilamina (TEA), la dimetiletilamina (DEMA) la dimetilpropilamina (DMPA) y la dimetilisopropilamina (DMIPA).

### 2.10.1. Generalidades de la reacción del sistema fenólico uretano amina

La resina PI reacciona con la resina PII en presencia de la amina catalizadora para formar una resina sólida de poliuretano [11]. Es este poliuretano el que forma una puente de unión entre los granos de arena y le da al proceso fenólico uretánico sus características, ver Figura 2.6. El mecanismo de reacción simplificado para el proceso fenólico uretánico se muestra en la Figura 2.7.



Figura 2.6 Puente de unión entre los granos de arena.

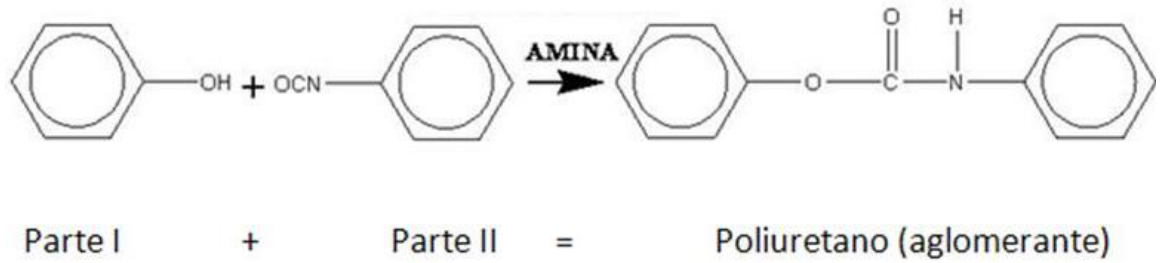


Figura 2.7 Reacción del proceso fenólico uretano amina.

Por otra parte, la resina PII puede también reaccionar con el grupo de hidroxilo del agua, para formar un compuesto de poliurea, que no es tan fuerte como el poliuretano. Un breve diagrama se presenta en la Figura 2.8.

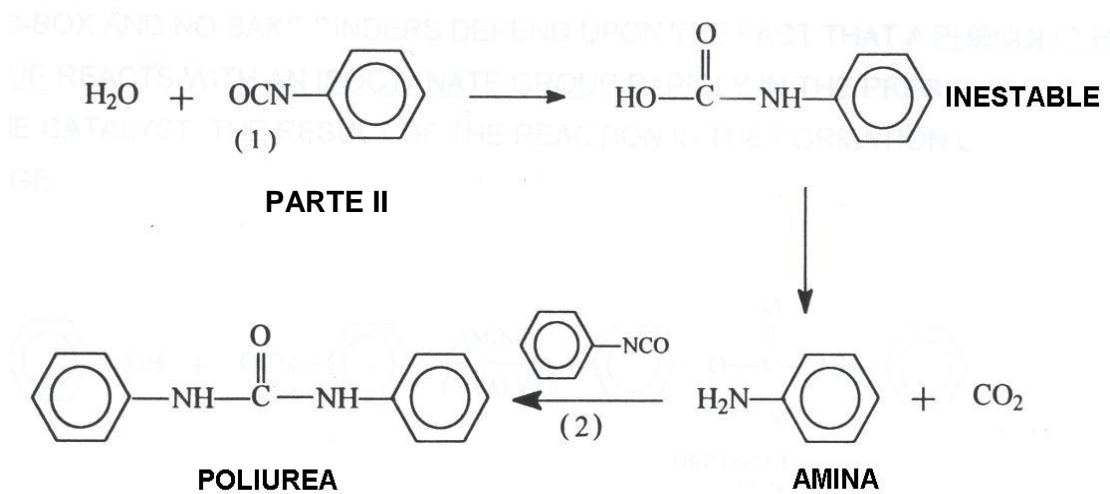


Figura 2.8 Reacción de la resina PII con el agua.

## Referencias

1. Gómez Moyeda Ernesto, *“Tecnología de las arenas de moldeo”*, Instituto Tecnológico de Saltillo, México, 1997.
2. Clyde Anton Sanders, *“Foundry sand practice”*, American Colloid Company Bulletin, E.U.A., 1960.
3. Guichelaar P.J., Ramrattan S.N., Tieder R.E., *“Alternative granular media for the metal casting industry”*, 1995.
4. Delta-HA, *“Manual de entrenamiento para el proceso de caja fría”*, México, 2001, 9 – 15.
5. Winardi L., Littleton H., Bates C., *“New Technique for Measuring Permeability of Cores Made from Various Sands, Binders, Additives and Coatings”*, AFS Transaction, Schaumburg, IL, 2005.
6. Carey P. R., *“Sand binder preparation & core making”*, Foundry Management Technology, 2004.
7. Aluminum casting technology, *“Chemically bonded sand molding and coremaking”*.
8. Paul R. Carey, *“Practical aspects of resin binder processes”*, Ashland Chemical Co, Columbus OH, Marzo 1995.
9. Carlos Torres Torres, *“Sistemas de aglutinamiento químico”*, Tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Saltillo, 1997
10. *“ASM Casting Handbook”*, Vol. 15, 2nd Edition, E.U.A, 1992, 209, 219, 220.
11. Pilato L., *“Phenolic Resin: A century of progress”*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.

# **CAPÍTULO 3**

## **NANOTECNOLOGÍA**

### **3.1. Introducción**

El campo de la nanotecnología es uno de las áreas más populares en la investigación y desarrollo en básicamente todas las disciplinas técnicas. Para el campo de los nanocompositos las cargas nanométricas que se le agregan son con el propósito, en la mayoría de los casos, para formar nanocompositos con mejores propiedades mecánicas que el polímero en cuestión, mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas tales como: barrera de los gases, resistencia a la flama, propiedades electro-ópticas, aplicaciones cosméticas y propiedades bactericidas.

### **3.2. Nanotecnología de polímero: Nanocompositos**

Los nanocompositos de polímero es un sistema de dos fases que consiste en un polímero cargado con nanopartículas reforzantes las cuales tiene una alta energía superficial [1, 2].

Actualmente existe un gran interés en matrices poliméricas basadas en nanocompositos inicialmente enfocados en la observación que involucran cargas de arcillas y más recientemente con nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafito exfoliado (grafeno), metales nanocristalinos y algunas otras cargas orgánicas o fibras modificadas [3,4,5].



El inesperado desempeño de algunos nanocompositos se han sido atribuido a varios factores incluyendo la pobre dispersión, la pobre transferencia de carga interfacial, deficiencias relacionadas al proceso, desalineación de las partículas y a la aglomeración en la matriz polimérica [6]. La morfología de las cargas es uno de los factores claves que explican el éxito comercial para algunos nanocompositos. Cuando se considera la relación entre la morfología y las propiedades mecánicas del nanocomposito es posible encontrar factores no tan fáciles de explicar. Por ejemplo, en un sistema usando nanotubos de carbono, una típica estrategia para fabricar el nanocomposito es funcionalizar la superficie de los nanotubos con diferentes métodos químicos. Tal modificación, sin embargo, introduce defectos en el nanotubo y también altera la capacidad de la carga para dispersarse en la matriz y en algunos casos mejora las propiedades mecánicas por la interacción de enlace que se pueden formar con la superficie modificada.

### **3.2.1. Caracterización de la morfología del nanocomposito**

Una importante característica es la de poder relacionar el desempeño de un nanocomposito a su estructura morfológica. Normalmente se determina por SEM con detector WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) debido a que los análisis son relativamente simples. Sin embargo, tales análisis pueden ser confusos y no son cuantitativos [7]. Como se observa en la Figura 3.1, la arcilla orgánica tiene un pico característico que indica la separación de la lámina; los otros picos podrían estar resultando de las múltiples reflexiones. La presencia del mismo pico en el nanocomposito es la evidencia irrefutable de que el nanocomposito contiene arcilla, sin embargo, la ausencia de tal pico no es una evidencia conclusiva para una estructura altamente exfoliada por lo que muchos factores tienen que ser considerados para interpretar los análisis usando WAXS. Si la sensibilidad o el tiempo de conteo son pequeños, entonces aunque exista una pico este no podría ser visto. Cuando las nanopartículas están

internamente desordenadas o no están alineadas unas a otras, la intensidad del pico será muy baja y probablemente desaparecerá.

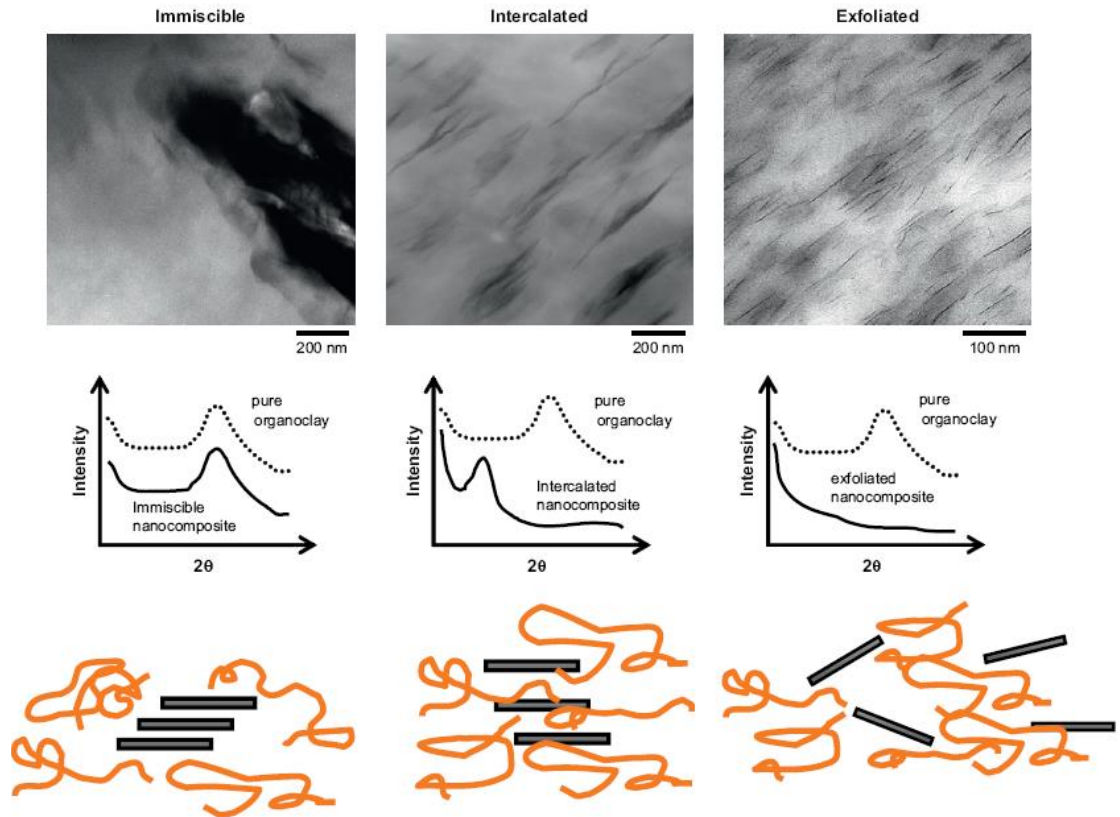


Figura 3.1. Ilustración de los diferentes estados de dispersión de arcillas orgánicas en polímeros con sus correspondientes análisis WAXS y TEM [7].

Una técnica más ampliamente utilizada para la visualización de la morfología del nanocomposito es por el microscopio electrónico de transmisión, TEM, aunque esta técnica requiere una considerable habilidad y paciencia pero puede ser cuantitativa. El uso del TEM es a menudo criticado debido a que revela la morfología en pequeñas regiones, sin embargo esto puede ser evitado tomando imágenes a diferentes magnificaciones y de diferentes posiciones hasta obtener una imagen representativa. El principal obstáculo para obtener imágenes por TEM no es por la operación del equipo sino en la preparación de la muestra y la interpretación de las imágenes. Así por ejemplo, para un

nanocomposito de nylon 6 [8], la exfoliación de la carga casi nunca es completa y las partículas vistas consisten de dos o más láminas, Figura 3.2.

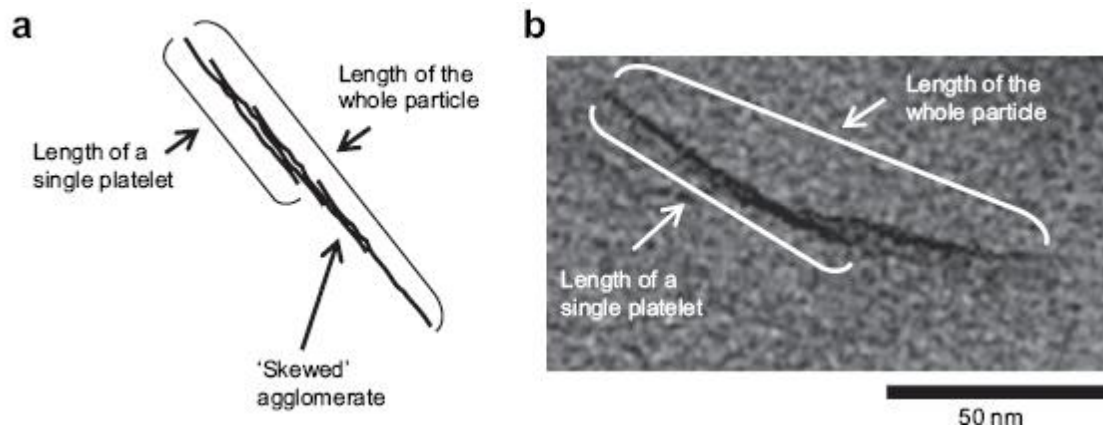


Figura 3.2. Ejemplos de sesgos de láminas de tal manera que las partículas parecen ser más largas de lo que realmente son [8].

### 3.2.2. Propiedades mecánicas de nanocompósitos: reforzamiento

Una de las razones por las cuales se adicionan cargas a los polímeros es para incrementar el módulo de rigidez. Fornes y colaboradores [9] encontraron que propiamente dispersados las placas de arcilla han probado ser muy efectivas para incrementar las propiedades mecánicas de algunos polímeros en comparación con las fibras de vidrio como se observa en la Figura 3.3. Según la gráfica, el modulo se incrementa por un factor de 2 por lo que el nanocompósito tiene un ventaja sobre la fibra de vidrio convencional. Además, si las láminas son alineadas en el plano adecuado, el mismo reforzamiento debería ser visto en todas las direcciones del mismo plano, mientras que los reforzamientos por fibras solo se ven a lo largo del eje en que están alineados [10]. Generalmente las cargas que se adicionan reducen la ductilidad de los polímeros.

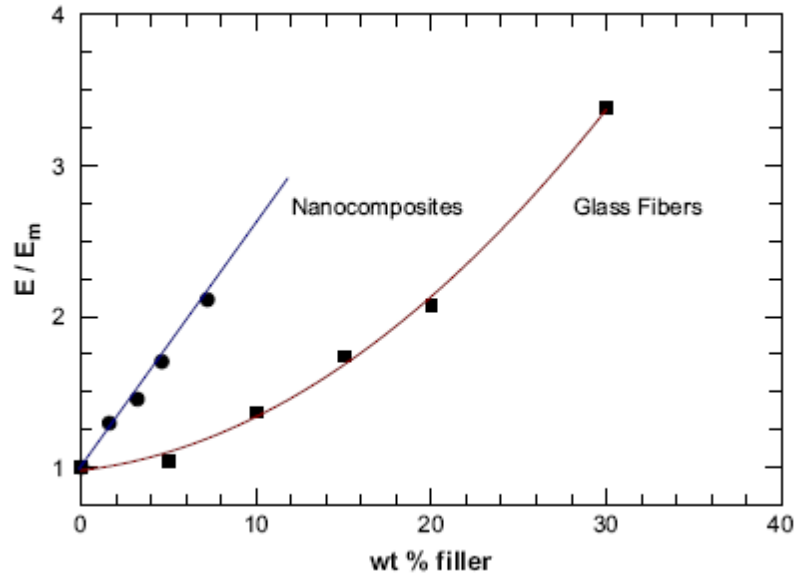


Figura 3.3. Comparación del reforzamiento del módulo del nanocompósito basado en placas de montmorilinita [10].

### 3.2.3 Resistencia a la flamabilidad

El incremento en la resistencia a la flamabilidad ha sido considerado como una propiedad importante involucrando la modificación de la matriz polimérica. Mientras las razones específicas para este aspecto está bajo continua investigación, una cualitativa explicación observada en muchos estudios involucra la formación de una superficie estable de nanoláminas. Esta superficie exhibe características análogas a los recubrimientos donde estos proveen protección a el interior del espécimen previniendo la regeneración de la superficie para actué como combustible durante el proceso de combustión. La primera ventaja observada con la incorporación de nanopartículas es la reducción en el máximo de calor liberado [11]. Mientras significantes reducciones pueden ser observadas en el máximo de calor entregado, el calor total permanece constante con la incorporación de las nanopartículas. La relevancia en la reducción del máximo calor liberado es para minimizar la propagación de la flama a áreas adyacentes en el material en llamas. En casos

específicos, la adición de nanopartículas puede resultar en la reducción de la velocidad de flamabilidad debido al incremento en la viscosidad previniendo el goteo como un mecanismo de extinción de la flama [12], también, la adición de nanopartículas generalmente involucra la reducción en los aditivos retardantes de flama que ordinariamente necesitan ser incorporados tales como  $Sb_2O_3$  y EVA (etilen-vinil acetato).

La mayoría de los estudios de retardantes de flama involucran el grado de exfoliación de las nanopartículas utilizadas. Estudios que involucran el uso de poliamida 6 [23] y polipropileno [14] se obtienen similares resultados en cuanto a la reducción del pico de calor liberado pero no cambia el calor total con la adición de arcilla exfoliada. Esto se ilustra en la Figura 3.4 para datos generalizados para polímeros modificados con cargas de nanopartículas.

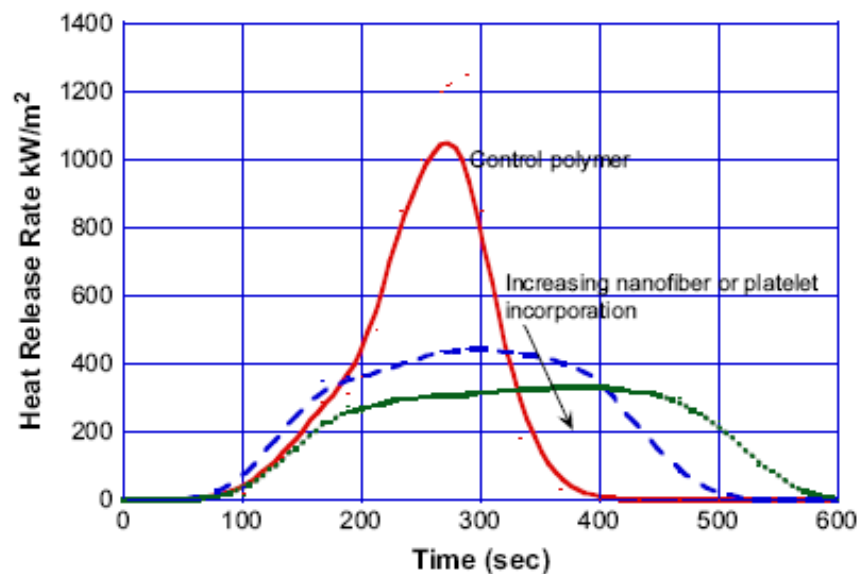


Figura 3.4. Comportamiento generalizado para polímeros modificados con nanofibras o nanoláminas en la prueba de cono de liberación de calor [14].

Las características de la superficie durante y después la combustión forzada muestran que la superficie cubierta incompleta tendrá más pobre resistencia de

flamabilidad y puede ser relacionado al bajo nivel de carga de nanopartículas, pobre dispersión y/o aglomeración durante la combustión, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.5.

Estudios que involucran nanotubos de carbono también han mostrado una reducción en el pico de liberación de calor con igual o mejor efectividad que las arcillas exfoliadas [15].

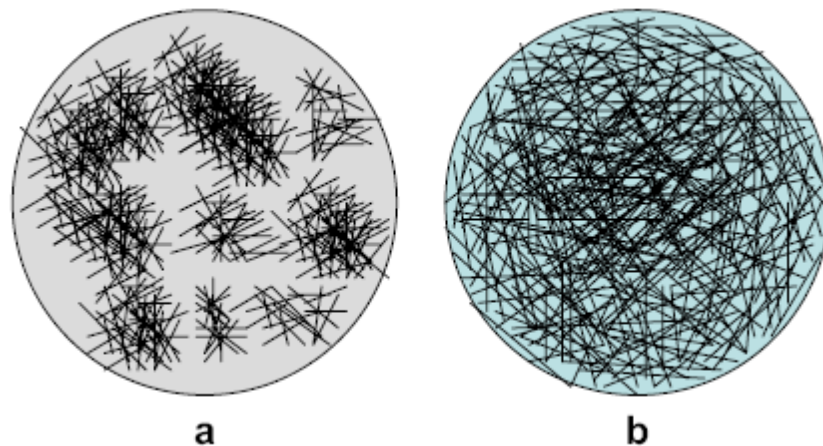


Figura 3.5. Estructura de la superficie del nanocomposito durante y después de la combustión forzada: (a) superficie incompleta cubierta debido al bajo nivel de carga, aglomeración durante la combustión; (b) dispersión superficial deseada durante/después la combustión forzada [15].

El nivel de dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz del polímero fue mostrado que es una importante variable. Durante la combustión, la capa en la superficie se enriqueció con red protectora de nanotubos promoviendo una barrera estructural y térmica al proceso de combustión.

### 3.3. Conductividad térmica de los polímeros

La transferencia de calor involucra el transporte de energía de un lugar a otro. En un gas, las moléculas transportan la energía por el movimiento aleatorio molecular (difusión) o por un desvío en cierta dirección de las moléculas

(advección). En los líquidos, la energía puede ser transportada por la difusión y la advección de las moléculas. En los sólidos, los fonones, electrones o fotones transportan energía. Los fonones cuantifican los modos de vibración que ocurren en una red cristalina rígida y son los principales mecanismos de la conducción de calor en la mayoría de los polímeros debido a que el movimiento libre de los electrones no es posible [16].

### **3.3.1. Cristalinidad y dependencia de la temperatura**

La cristalinidad del polímero afecta fuertemente su conductividad térmica, la cual varía de 0.2 W/mK para polímeros amorfos tales como el polimetilmetacrilato (PMMA) y el poliestireno (PS) o hasta 0.5 W/mK para polímeros con alta cristalinidad como el polietileno de alta densidad (HDPE) [17]. La conductividad térmica de los polímeros semicristalinos es reportado que se incrementa con la cristalinidad. Por ejemplo, se encuentra que la conductividad térmica del politetrafluoroetileno (PTFE) se incrementa linealmente con la cristalinidad a 232°C [18]. Sin embargo, aún existe una gran ambigüedad en la información experimental reportada para los polímeros cristalinos e incluso se puede encontrar algunos resultados contradictorios. Esto podría ser debido a que la conductividad térmica de los polímeros depende de muchos factores como la composición química, la fuerza de enlace, el tipo de estructura, peso molecular, distribución de la densidad molecular, tipo y deformaciones de defectos o fallas estructurales, condiciones de procesamiento y temperatura.

La conductividad térmica de los polímeros amorfos y cristalinos también varía considerablemente con la temperatura. A baja temperatura, los polímeros semicristalinos muestran una dependencia de la temperatura similar a la obtenida por imperfecciones altamente cristalinas, teniendo un máximo en el rango de temperatura cercano a 100K (-173.15°C), a temperaturas más bajas la conductividad térmica se incrementa conforme se incrementa la cristalinidad.

La conductividad térmica de un polímero amorfo se incrementa conforme la temperatura se acerca a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [19, 20]. El estudio de la conductividad térmica de algunos polímeros amorfos y parcialmente cristalinos (polietileno, poliestireno, politetrafluoroetileno y resinas epóxicas) en función de la temperatura en un rango de 273-373K (0-100°C) indican que la conductividad de los polímeros amorfos se incrementa con la temperatura y que la conductividad es significativamente más alta en regiones cristalinas que amorfas [21].

### **3.3.2. Cargas en compósitos para mejorar la conductividad térmica**

#### **3.3.2.1. Cargas a base de carbono**

Las cargas base carbono parecen ser las mejores partículas utilizadas debido a que presentan alta conductividad térmica y exhiben bajo peso. El grafito es usualmente considerado como la mejor carga conductiva debido a su buena conductividad térmica, bajo costo y buena dispersión en la matriz polimérica [22]. Las nanoplacas de grafito (grafeno), que se compone de hojas de grafito, muestran una alta conductividad térmica de alrededor de 800 W/mK [23] (teóricamente se estima que puede ser de hasta 5300 W/mK) mientras que la conductividad del grafito usualmente se reporta en un rango de 100 a 400 W/mK. El grafito expandido (EG), una forma exfoliada de grafito con capas de 20-100 nm de espesor, se puede utilizar para formar un nanocompósito pero la conductividad térmica depende del grado de exfoliación y su dispersión en la matriz [24, 25].

Las partículas de carbono se componen de microcristales de grafito que poseen un tamaño de partícula de 10-500 nm y un área superficial de 25-150 m<sup>2</sup>/g. Es reportado que las partículas de carbono contribuyen de mejor forma en la conductividad eléctrica que en la conductividad térmica [26].



### **3.3.2.2. Cargas metálicas**

La carga de un polímero con partículas metálicas puede resultar en un incremento tanto en la conductividad eléctrica como en la conductividad térmica en el composito. Sin embargo, cuando se agregan este tipo de partículas se observa un incremento en la densidad, esto limita su aplicación cuando se desea obtener un material de peso ligero. Las partículas metálicas que se utilizan para mejorar la conductividad térmica pueden ser de aluminio, plata, cobre y níquel. Dentro de los polímeros que se pueden modificar con la inclusión de partículas metálicas se encuentran el polietileno, polipropileno, poliamida, cloruro de polivinilo, entre otros. La conductividad térmica final del composito varía con respecto a la conductividad térmica de la partícula metálica así como también de su forma y tamaño.

### **3.3.2.3. Cargas cerámicas**

Los materiales poliméricos con reforzadores cerámicos han sido extensivamente usados en la industria de la electrónica. Aun teniendo conocimiento de la alta conductividad eléctrica que ofrecen las partículas metálicas, algunos materiales cerámicos tales como el nitruro de aluminio (AlN), nitruro de boro (BN), carburo de silicio (SiC) y el óxido de berilio (BeO) han ganado más la atención como cargas que mejoran la conductividad térmica debido a su alta conductividad térmica y su resistencia eléctrica [27]. Las conductividades térmicas de los compositos con cargas cerámicas están influenciadas por la carga de la densidad, tamaño de la partícula, su distribución en el polímero y los métodos de mezcla.

## **3.4. Determinación de la conductividad térmica**

Algunos métodos han sido propuestos y usados para medir la conductividad térmica de polímeros y compositos. Los métodos clásicos miden la diferencia de

temperatura a través de un espécimen en respuesta a una fuente de calor que se le aplica, ya sea con un valor absoluto o por comparación de un material de referencia puesto en serie o en paralelo a la nuestra que se va a medir. Algunos métodos en estado no estable también han sido utilizados como lo es la técnica de calentamiento por pulsos laser [28]. En este método, la superficie de la muestra es irradiada con un pulso laser y el incremento de la temperatura es medida en el lado opuesto del espécimen lo que permite el cálculo de la difusividad térmica del material. La conductividad térmica  $k$  es entonces calculada de la acuerdo a la ecuación:

$$k = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

donde:

- $\alpha$  = difusividad térmica.
- $C_p$  = capacidad calorífica.
- $\rho$  = densidad.

Por otra parte, existe un modelo que se utiliza para conocer la conductividad térmica de una composito en función de la mezcla. En la regla del modelo de la mezcla, también llamado modelo paralelo, se asume que cada fase contribuye independientemente en la conductividad general, proporcionalmente a su fracción de volumen:

$$k_c = k_p \phi_p + k_m \phi_m \quad (2)$$

donde:

- $k_c$  = conductividad térmica del composito.
- $k_p$  = conductividad térmica de la partícula.
- $k_m$  = conductividad térmica de la matriz.
- $\phi_p$  = fracción volumen de la partícula.
- $\phi_m$  = fracción volumen de la matriz.

El modelo paralelo maximiza la contribución de la fase conductiva y asume implícitamente el contacto perfecto de las partículas. Este modelo tiene cierta relevancia para el caso de compositos con fibras continuas y paralelas pero generalmente resulta en una gran sobreestimación para otros tipos de compositos.

Por otro lado, existe otro modelo el cual considera que no existe contacto entre las partículas y por lo tanto la contribución de las partículas se comprende en la región donde la partícula está incrustada en la matriz. La conductividad de un composito de acuerdo con el modelo de series es predicha por la siguiente ecuación:

$$k_c = \frac{1}{\left(\frac{\phi_m}{k_m}\right) + \left(\frac{\phi_p}{k_p}\right)} \quad (3)$$

La mayoría de los resultados experimentales se encuentran entre los dos modelos anteriores. Sin embargo, se han reportado que los datos experimentales son más cercanos a la regla de las mezclas [29].

### **3.5. Nanocompositos con cargas base carbono y el efecto en la conductividad térmica**

Como anteriormente se mencionó, los compositos que contienen partículas dispersadas en el rango nanométrico son una parte significativa de la nanotecnología y una de las áreas de más rápido crecimiento en ciencias de materiales e ingeniería.

Los polímeros a base de nanocompositos pueden ser obtenidos por la adición de partículas a escala nanométrica las cuales pueden ser clasificadas dentro de tres categorías dependiendo de sus dimensiones: nanopartículas, nanotubos y nanoláminas.

Diferentes nanopartículas han sido usadas para mejorar la conductividad térmica de los polímeros. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad (HDPE) cargado con 7%vol de grafito expandido tiene una conductividad térmica de 1.59 W/mK que es dos veces a la del microcomposito (0.78 W/mK) con el mismo contenido en volumen [30]. Las partículas más ampliamente usadas y estudiadas son los nanotubos de carbono (ya sea de pared única-SWCNT o multipared-MWCNT).

### **3.5.1. Métodos de preparación de nanocompositos basados en CNT**

Las propiedades de un material composito dependen estrictamente del modo de preparación. Existen diferentes métodos de preparación dentro de los cuales se pueden mencionar: la mezcla por solución, mezclado por fusión y polimerización en situ.

❖ *Mezcla por solución.* Este método es uno de los más utilizados para preparar los compositos a base de CNT. El mezclado por solución generalmente involucra tres principales pasos: la dispersión de los CNT en un conveniente solvente, el mezclado con la solución polimérica y la recuperación del composito por precipitación o por el vaciado de una película [31]. Para obtener una eficiente dispersión a menudo se requiere el uso de una fuente de poder ultrasónica para hacer mezclas de suspensión metaestables de los CNT o CNT/polímero. Muchos compositos de polímero/CNT han sido exitosamente preparados por el método de mezclado por solución incluyendo poliacrilonitrilo/SWCNT, polimetilmetacrilato/SWCNT, óxido de polietileno/MWCNT, ácido láctico/MWCNT, quitosan/MWCNT.

❖ *Polimerización en situ.* Esta técnica involucra la dispersión de los nanotubos en un monómero seguido por una polimerización. En el mezclado por solución, los CNT funcionalizados pueden mejorar la dispersión inicial de los nanotubos en el líquido y consecuentemente en el composito. En la

polimerización en situ permite enlaces covalentes entre los CNT funcionalizados y la matriz polimérica usando varias reacciones químicas. Unos ejemplos de lo anterior podrían ser: composites de poliamidas/MWCNT que se obtienen por la reacción de 4, 4'-oxidianalina (ODA) y dianhídrido piromelítico (PMDA) [32]; composites de polianalina/MWCNT (tratados con ácidos) que se sintetizan por polimerización química.

❖ *La mezcla por fusión.* Esta es una técnica conveniente para producir nanocomposites base de CNT donde no es necesario utilizar solventes. La mezcla por fusión emplea altas temperaturas y altas fuerzas de corte para dispersar los nanotubos en una matriz de polímero termoplástico. Comparado con la técnica de mezclado por solución, la mezcla por fusión es menos efectiva en la dispersión de los CNT debido a la alta viscosidad de los composites [33].

### **3.5.2. Conductividad térmica de CNT**

Los nanotubos de carbono muestran una conductividad térmica de 2800-6000 W/mK a temperatura ambiente que es comparable a la del diamante y mucho mayor que el grafito y las fibras de carbono en el orden de  $10^3$  [34]. Sin embargo, en la literatura sobre la conductividad térmica de los composites tradicionales es despreciado, incluso los valores que se obtienen son similares como si no se aplicaran a los nanocomposites.

Actualmente existe una gran controversia en la información experimental obtenida en relación a la conductividad térmica de varios nanocomposites, algunas veces se puede apreciar un incremento de la conductividad térmica por la adición de pequeñas cantidades de CNT y algunas de las veces se reporta que la conductividad se reduce por la carga de CNT [35].

El transporte de energía en los CNT se asume que ocurre por el mecanismo de conducción de fonones. La conducción debido a los fonones en los nanotubos es influenciada por algunos procesos tales como el número de fonones activos y la energía superficial, también depende del arreglo atómico (como las hojas de grafito son enrollados), el diámetro y la longitud de los tubos, el número de defectos estructurales y la morfología, así como también la presencia de impurezas.

### **3.5.3. Morfología de los nanotubos**

Existen dos diferentes tipos de nanotubos: nanotubos con una sola pared (SWCNT), que consiste de cilindros individuales de 1-2 nm de diámetro que se puede formar al enrollar una hoja de grafeno. Otro tipo de nanotubo son los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) que es una estructura constituida de algunos cilindros concéntricos de grafeno. Los SWCNT son significativamente más pequeños en diámetro comparado con los MWCNT y las propiedades térmicas podrían diferir significativamente.

La conductividad térmica de un SWCNT fue evaluado por Yu y colaboradores [36], utilizaron un microdispositivo en el cual un tubo creció por el método de depositación por vapor químico. Se encontró que la conductividad térmica podía ser mayor a 2000 W/mK. Estudios de simulación usualmente reportan conductividades térmicas en el rango de 2800-6000 W/mK a temperatura ambiente. Berber y colaboradores [37] evaluaron la dependencia de la temperatura sobre la conductividad térmica de un SWCNT aislado, sus resultados indicaron que a temperatura ambiente el valor de la conductividad es de 6600 W/mK, incrementándose para temperaturas más bajas con una máximo de 37000 W/mK a 100 K (-173.15°C), estos resultados son inconsistentes con los resultados experimentales de Yu.

Los MWCNT consisten de cilindros de grafeno coaxialmente arreglados alrededor de un corazón hueco con una separación entre las capas de aproximadamente 0.34 nm que es el indicativo del espaciado interplanar del grafito. Para MWCNT, se ha reportado la conductividad térmica a temperatura ambiente de 3000 W/mK. Otros experimentos sobre MWCNT muestran valores de conductividad de entre 200-3000 W/mK a temperatura ambiente [38].

#### **3.5.4. Parámetros de tamaño**

Se piensa que el movimiento libre de los fonones es relativamente grande en los nanotubos: 500 nm para los MWCNT e incluso más grande en los SWCNT. Tomando en cuenta lo anterior, el tamaño de la estructura de los CNT es de particular importancia. Es bien sabido que los nanotubos son caracterizados por su enorme área superficial. El diámetro y la longitud son dos parámetros claves que describen los CNT y afectan directamente la conductividad térmica ya sea de los nanotubos como a los composites que lo contienen.

##### **3.5.4.1. Diámetro**

Cao y colaboradores [39] reportaron que teóricamente la conductividad térmica debería ser más alta para SWCNT con diámetros más pequeños. De acuerdo a sus resultados, la conductividad térmica a 300 K (27°C) fue inversamente proporcional al diámetro. Otros reportes avalan lo dicho por Cao puesto que han encontrado que la conductividad de los MWCNT a temperatura ambiente se incrementa cuando su diámetro se reduce, es decir, la conductividad térmica se incrementa conforme el número de paredes se reduce, variando por ejemplo de 500 W/mK para un diámetro de 28 nm a 2069 W/mK para un diámetro de 10 nm.

### 3.5.4.2. Estructura atómica

La estructura atómica de los nanotubos es descrita en términos del vector y el ángulo de quiralidad ( $c_h = na_1 + ma_2$ ). Los dos casos conocidos para los cuales el ángulo de quiralidad es  $0^\circ$  y  $30^\circ$  se refieren a la geometría de “zigzag” ( $0^\circ$ ) y “armchair” ( $30^\circ$ ) que se basa sobre la geometría de los enlaces de carbón alrededor de la circunferencia del nanotubo. La diferencia entre la estructura de armchair y zigzag se muestra en la Figura 3.6.

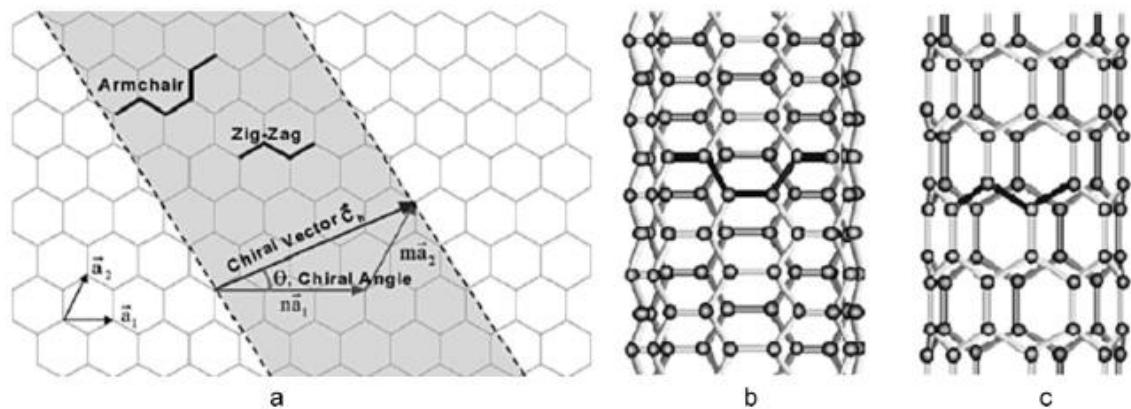


Figura 3.6. (a) Diagrama esquemático que muestra como una hoja de grafito es enrollada para formar un CNT, (b) forma de armchair y (c) nanotubo en zigzag [40].

Por lo tanto, la estructura del CNT puede ser especificado por  $(n, m)$ , para la estructura de armchair ( $n=m$ ), para la estructura zigzag ( $n=0$  o  $m=0$ ).

Debido a que el mecanismo de conducción de calor por fonones o electrones depende profundamente de las bandas de conducción de calor, en los CNT el mecanismo de transferencia de calor es encontrado que depende fuertemente de la quiralidad, el cual determina el tamaño de las bandas de conducción y sus propiedades electrónicas [40]. La banda de conducción más grande encontrada en nanotubos es la que satisface la condición:  $|n-m| \neq 3p$ , donde  $p$  es un entero. Para otro tipo de nanotubos, la banda de conducción es considerablemente



más pequeña como es el caso de los nanotubos *armchair*. Entonces, la contribución electrónica a la conductividad térmica será significativa en CNT metálicos con una banda de conducción pequeña. Por otra parte, la conductividad térmica de los CNT es principalmente gobernada por los fonones la cual depende de su ángulo de quiralidad.

### 3.5.4.3. Longitud de los nanotubos

La conductividad de los SWCNT con diferentes índices de quiral se muestra en la Figura 3.7, donde se observa que la conductividad se incrementa conforme se incrementa la longitud de los nanotubos.

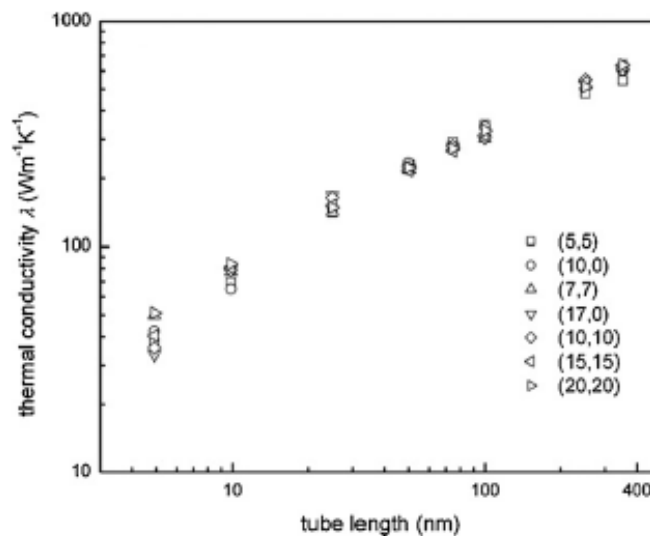


Figura 3.7. Conductividad térmica vs longitud del tubo de diferentes índices [41].

Para los parámetros de longitud ( $L$ ) de 5 a 350 nm, la conductividad térmica calculada aumenta con el incremento de la longitud del tubo. Este fenómeno puede ser explicado por la relación entre la trayectoria libre de los fonones y la longitud de los CNT [41].

### **3.5.5. Purificación y grafitización**

Algunos nuevos métodos son utilizados para sintetizar CNT con alta calidad, acualmente son producidos por tres técnicas principalmente: descarga de arco, ablación laser y descomposición de vapor químico. Los CNT que se generan por alguno de los tres métodos anteriores están lejanos de ser perfectos y contienen numerosos defectos e impurezas las cuales afectan negativamente la conductividad térmica de los CNT. Por lo tanto, los tratamientos de los CNT incluyen procesos tales como purificación y grafitización.

#### **3.5.5.1. Purificación**

Las impurezas, metales residuales que se quedan durante la catálisis metálica que normalmente se utilizan para la producción de los CNT así como también impurezas de carbono como pueden ser carbón amorfo, partículas grafitizadas, fulerenos, etc, causan un serio impedimento en la mayoría de las aplicaciones de los CNT. Para obtener buenos materiales compositos avanzados las impurezas tienen que ser removidos por procesos químicos y físicos, estos procesos pueden ser: separación física, oxidación en fase gaseosa y oxidación en fase líquida.

La separación física se basa comúnmente en el uso de dispersiones de SWCNT en medios acuosas con surfactantes tales como sulfato de sodio (SDC), la separación se incrementa por filtración, centrifugación o métodos cromatográficos. Los métodos físicos no son muy eficientes porque elimina el carbono amorfo, además de que grandes tiempos de ultrasonido aplicados a gran frecuencia pueden dañar y romper los nonatubos [42].

La oxidación por gas se lleva a cabo por el calentamiento de los CNT en presencia de un gas oxidante ( $O_2$ ,  $Cl_2$ , o mezclas) a 300-600°C. El tratamiento

de oxidación de los CNT es efectivo en la remoción de carbono que no es CNT y también promueve la remoción de carbono residual producto de la catálisis. La oxidación por líquido es generalmente llevado a cabo con soluciones de ácidos tales como  $\text{HNO}_3$  o mezclas de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ . En la remoción de metales y carbono, en vista de la resistencia a la oxidación, oxidantes fuertes como  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$  son usados con MWCNT, y soluciones de ácido nítrico son usados con SWCNT. Se piensa que los nanotubos tratados portan grupos de ácidos carboxílicos en los extremos de los tubos [43].

### **3.5.5.2. Grafitización**

En la producción de CNT siempre se encuentran defectos tales como formas de pentágonos, pentágonos-heptágonos, vacancias e intersticios, las cuales afectan considerablemente las propiedades de transporte térmico. Se necesitan tratamientos térmicos para remover estas imperfecciones y obtener posiblemente una estructura regular libre de defectos. Estos tratamientos son generalmente referidos como procesos de grafitización. El comportamiento de grafitización de los CNT depende de su microestructura y morfología. Complejas transformaciones morfológicas y estructurales podrían ocurrir a diferentes temperaturas.

Para SWCNT, la grafitización podría resultar en la transformación de SWCNT con diámetros más grandes o en MWCNT, dependiendo de la temperatura. Metenier y colaboradores [44] reportaron la primera transformación debido a la coalescencia de SWCNT que aparece a  $1800^\circ\text{C}$  donde se encontró un incremento del diámetro del tubo de 2 a 4 nm y una segunda transformación después de  $2200^\circ\text{C}$  debido a la formación de MWCNT teniendo de 2 a 3 capas de carbono hasta llegar a 6 capas. La temperatura corresponde a la transformación estructural para la síntesis de CNT por diferentes métodos. A temperaturas más altas que  $2100^\circ\text{C}$  tres diferentes tipos de estructuras fueron

reportadas: (a) diámetros de grandes de SWCNT, (b) MWCNT y (c) hojuelas de carbono [45].

Para MWCNT, el proceso de grafitización a temperaturas entre 1600 y 3000°C fue encontrado que reduce los defectos de las paredes. Los resultados de grafitización pueden ser: (a) un incremento en la perfección gráfica de los MWCNT tratados, (b) remover los compuestos metálicos y (c) remover los defectos microestructurales.

### **3.5.6. Efecto de la interfase en la transferencia térmica**

En un nanocompósito, la enorme área superficial de las nanopartículas maximiza el área interfacial entre el polímero/partícula. El número de puntos de contacto entre las partículas se incrementa con la reducción del tamaño de partícula. Por lo tanto, se espera un significativo rol de las interfases en la conductividad térmica de las nanocompuestos.

Una significativa cantidad de literatura es reportada sobre la resistencia térmica en las interfases sólido-líquido o sólido-sólido. Este efecto se asume que es aplicable en la interfase entre CNT y la matriz del polímero y posiblemente también entre el contacto directo entre los CNT. Una óptima interfase entre polímero-CNT y CNT-CNT es ciertamente unos de los procesos claves para un exitoso transporte térmico de los compósitos CNT/polímero.

#### **3.5.6.1. Resistencia interfacial**

La resistencia térmica en la interfase representa una barrera al flujo de calor asociada con las diferencias en el espectro del fonón de las dos fases (que depende del arreglo atómico y densidad) y al posible contacto débil en la interfase. La resistencia térmica interfacial entre CNT y el polímero fue cuantificado experimental y teóricamente [46] en el orden de magnitud de  $10^{-8}$

$m^2KW$ , el cual corresponde a la resistencia de una capa de polímero con un espesor de 10 nm.

Desde el punto de vista teórico, la transmisión de un fonón entre dos fases depende de la existencia de una frecuencia de vibración común entre las dos fases. Entonces, es supuesto que únicamente bajas frecuencias de los fonones de los CNT son efectivas cuando los CNT interactúan con una matriz empleando fuerzas de dispersión débiles.

Otra fuente de resistencia interfacial es la imperfección en el contacto físico entre los CNT y la matriz, la cual primordialmente corresponde a la mojabilidad. Algunas observaciones experimentales indican que los CNT presentan buen contacto físico con el polímero. Estas interacciones de contacto entre CNT y polímeros son confirmados por TEM para compositos de PE/MWCNT, donde MWCNT fue uniformemente dispersados y el PE parece recubrir uniformemente a los MWCNT [47] como se observa en la Figura 3.8.

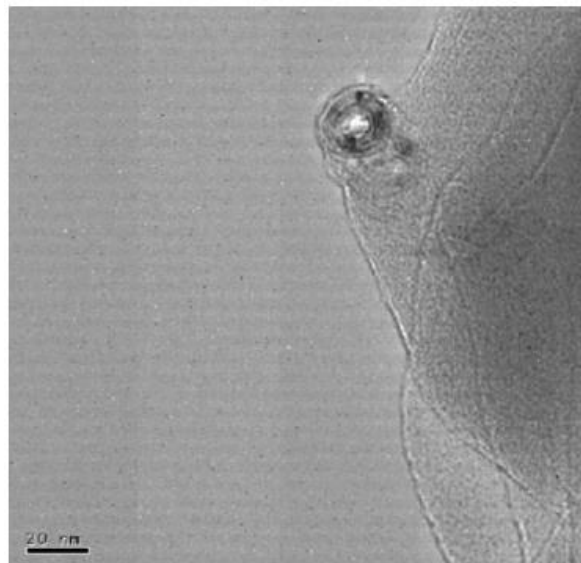


Figura 3.8. Imagen de TEM de un nanocomposito PE/MWCNT. El MWCNT es cubierto con PE [47].

### 3.5.6.2. Resistencia del contacto

Se sabe que los nanocompositos que contienen CNT forman fácilmente redes a muy bajas concentraciones que evidentemente afectan la conductividad, este hecho es usualmente tomado como prueba que los CNT están en contacto unos con otros. Sin embargo, las características de los contactos CNT-CNT son desconocidos, especialmente en términos de conductividad térmica.

Hone y colaboradores [48] reportaron que la conductividad de los SWCNT libres de aglomeraciones muestran mucha más conductividad térmica, además el efecto que tiene la alineación de los SWCNT se observa en la Figura 3.9.

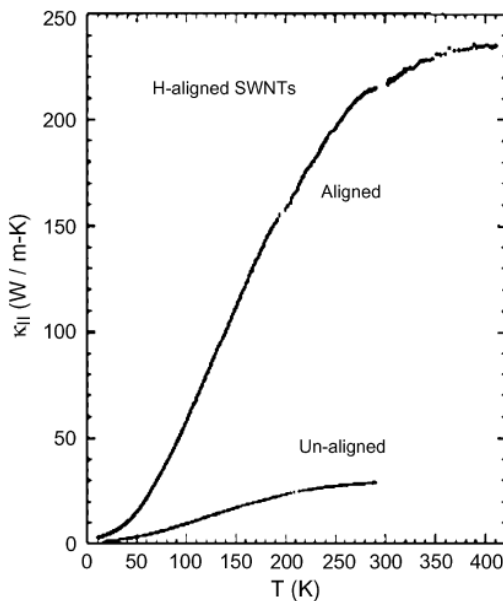


Figura 3.9. Conductividad térmica de una muestra tratada con SWCNT alineados, medidos en dirección paralela [48].

Se observa que a temperatura ambiente la conductividad térmica de los SWCNT alineados fue alrededor de 200 W/mK y 30 W/mK para los SWCNT que no fueron alineados. Este fuerte efecto podría ser relacionado a que cuando los nanotubos son alineados se tienen menos puntos de contacto aunque también

podría haber un efecto en la eficiencia del contacto en términos de traslape de CNT-CNT.

Resultados similares fueron reportados por Gonnet y colaboradores [49] para nanotubos inicialmente entrelazados y posteriormente fueron alineados magnéticamente. Los resultados muestran más conductividad térmica para los CNT alineados paralelamente comparados con los CNT alineados perpendicularmente o no alineados, Figura 3.10.

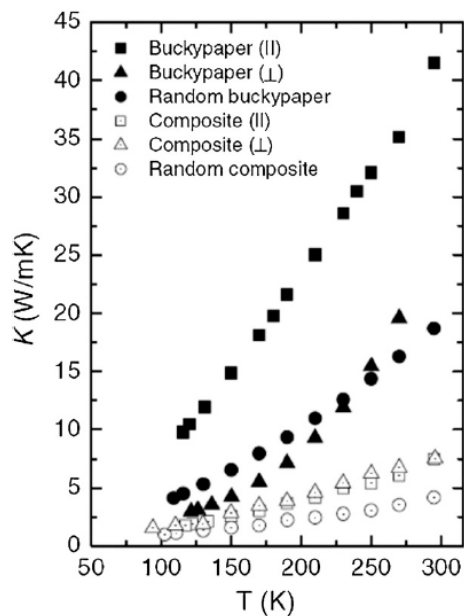


Figura 3.10. Conductividades térmicas para CNT alineados en forma paralela y perpendicular así como también los correspondientes compósitos [49].

La conductividad térmica de los compósitos aleatorios fue más baja que los nanocompuestos alineados en forma paralela y perpendicular lo que sugiere una reducción a la resistencia de contacto.

El contacto entre los CNT fue modelado por Shenogina [50], quien concluyó que el flujo de calor por el contacto directo entre CNT es muy efectivo debido a que las fuerzas de Van der Waals son muy débiles y debido a que el área de

contacto es muy pequeña. Los autores proponen una explicación para la diferencia en el comportamiento de la conductividad térmica y eléctrica, el comportamiento se basa en la diferencia de relación de conductividad entre el polímero y los CNT, la cual es de  $10^4$  para la conductividad térmica y de  $10^{12}$  a  $10^{16}$  para la conductividad eléctrica. Con esta baja relación de conductividad térmica, el canal dominante para el flujo de calor involucra principalmente la matriz en vez de la red de percolación.

La resistencia al contacto entre CNT fue modelado Zhong and Lukes [51], mostrando clara reducción en la resistencia del tubo con longitudes más largas, traslapes más grandes y espaciamientos más pequeños, Figura 3.11.

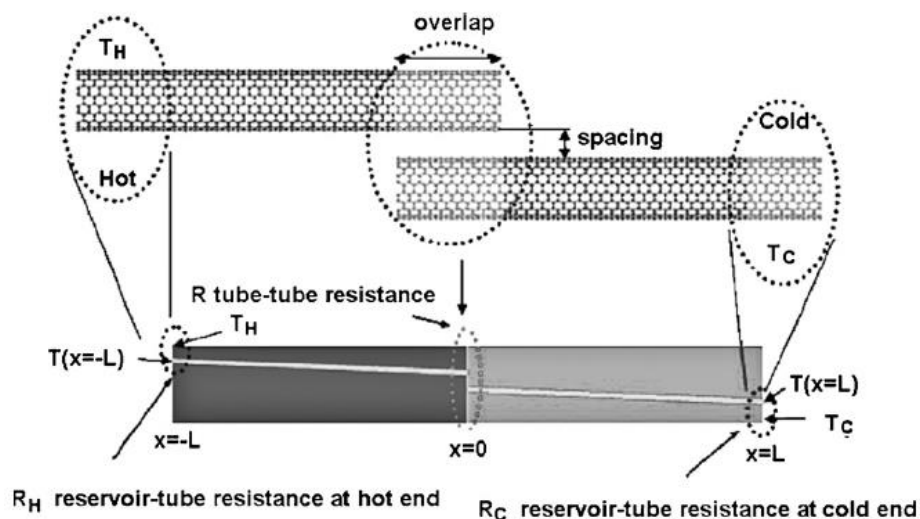


Figura 3.11. Escenario para el contacto entre CNT-CNT y el perfil de temperatura a lo largo del contacto. La temperatura cae en la interfase y es el efecto en la resistencia al contacto térmico [51].

Mejoras en el contacto entre los CNT es por ende obtener más eficiencia en la transferencia de calor entre los CNT. La dispersión y la orientación preferencial afectan fuertemente el área de contacto total en un polímero nanocomposito: entre más dispersos y orientados estén los CNT, mas contacto térmico exhibirán.



La dispersión aleatoria de los nanotubos en un compuesto de polímero no provee un camino para el transporte de los fonones, ya que los puntos de interconexión en la red de los nanotubos aleatorios poseen severas limitaciones en el transporte efectivo de los fonones. En contraste, las interconexiones formadas por alineamiento son capaces de construir una estructura bidimensional de CNT en formas de redes y una ampliación en el traslape tubo-tubo de los tubos individuales, las cuales son características deseables para el efectivo transporte de calor de un nanotubo a otro.

El uso de dos o más cargas con diferentes formas es también benéfico en términos de contacto superficial de las partículas. Un efecto sinérgico entre nanoplacas de grafito (GNP) y nanotubos de pared única (SWCNT) en el incremento de la conductividad térmica de compósitos fue reportado por Yu y colaboradores [52], ellos atribuyen la formación de una más eficiente red de percolación híbrida CNT/GNP con un significativo reducción en la resistencia en el contacto térmico.

### **3.5.6.3. Dispersión**

La dispersión, es decir, la separación de las nanopartículas, es uno de los pasos críticos durante el proceso de formación de compósitos debido al tamaño muy pequeño y una alta relación de área superficial de las nanopartículas lo que provoca la formación de aglomeración o grumos. Muchas técnicas, tales como ultrasonido, procesos asistidos por surfactantes y funcionalización de los nanotubos, han sido propuestas y usadas para conseguir una dispersión de los CNT en el polímero [53]. En contraste a la idea usual para dispersar los CNT, un proceso clave en producir nanocompósitos superiores para aplicaciones de conductividad térmica parece ser la habilidad de controlar la agregación de los CNT en la matriz polimérica para obtener una red de interconexión capaz de transferir el calor.

### 3.5.6.4. Efectos de funcionalización

Las interacciones de Van der Waals entre los CNT provocan su aglomeración. La disociación de estos aglomerados es con la finalidad de maximizar las propiedades del material incluyendo la conductividad térmica. Normalmente la disociación se lleva a cabo por medio de tratamiento ultrasónico. La conductividad térmica de MWCNT dispersados y no dispersados se observa en la Figura 3.12.

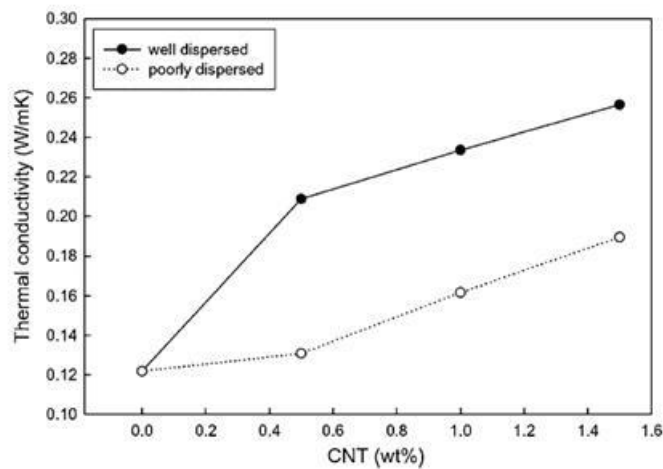


Figura 3.12. Conductividad térmica de nanocompositos con respecto a la cantidad de CNT [54].

Se aprecia que los MWCNT tratados por ultrasonido exhiben mejor dispersión y más alta conductividad térmica [54] mientras que los aglomerados no tratados son difíciles de dispersar; la funcionalización es usualmente útil para dispersarlo o individualizar los CNT en el polímero.

Comparado con la dispersión de MWCNT funcionalizados en nanocompositos epóxicos, la dispersión de los MWCNT no funcionalizados resulta en grandes aglomeraciones con dimensiones de pocos micrómetros, mientras que los MWCNT-COOH principalmente aparecen como individuales nanotubos o pequeños grupos [55], ver Figura 3.13.

Sin embargo, el tratamiento convencional de ácidos que se usan para obtener grupos COOH sobre CNT podría provocar defectos estructurales de los CNT los cuales perjudican la conductividad térmica.

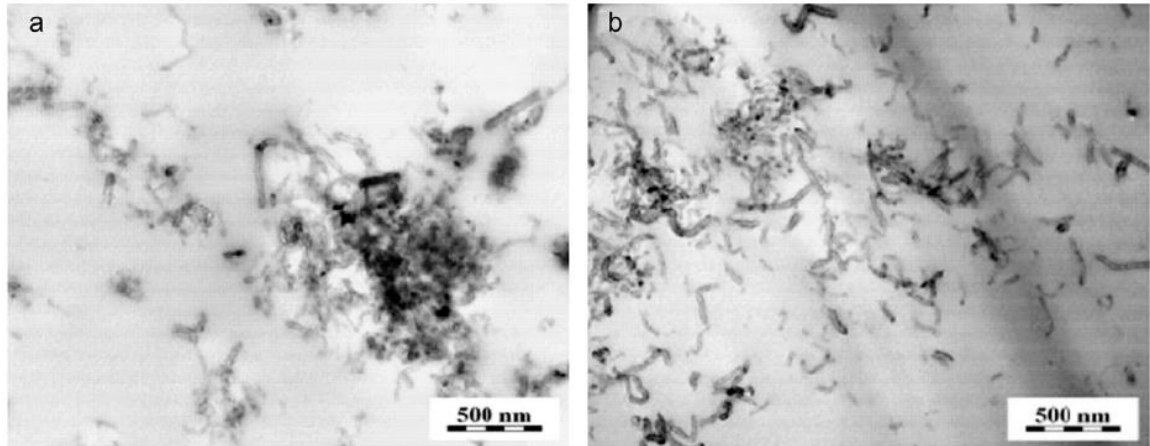


Figura 3.13. Micrografías de TEM con 1 wt% de CNT nanocompositos epóxicos (a) sin funcionalizar y (b) MWCNT-COOH [55].

### 3.6. Nanocompuestos poliméricos de grafeno

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas de dimensiones nanométricas (menores de 100 nm) dentro de una matriz polimérica. En los materiales compuestos convencionales y, por tanto, con un componente, habitualmente inorgánico no nanoestructurado, existe una separación clara a nivel macroscópico entre las fases orgánica e inorgánica y donde el alto contenido de la carga conduce a una alta densidad, todo ello en detrimento de las propiedades y del compuesto final. Por el contrario, los nanocompuestos poliméricos presentan un importante aumento de las características mecánicas y térmicas de las matrices que como se mencionó no se pueden conseguir a partir de los macrocompuestos.

Un trabajo pionero sobre la preparación de nanocompuestos poliméricos fue llevado a cabo por Usuki y col. [56], utilizando el sistema polímero-arcilla donde

las cadenas del polímero (poliamida-6) se intercalaron entre los estratos de los silicatos. Estos sistemas han tenido gran aceptación debido a las sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas respecto a los polímeros puros y a otros compuestos con cargas convencionales. Igualmente, otras nanopartículas están siendo muy utilizadas para obtener nanocompuestos poliméricos: nanocerámicas, nanopartículas metálicas y distintos materiales carbonosos (fullerenos, nanotubos de carbono, diferentes tipos de grafeno, nanodiamante).

De todos ellos, el grafeno (nanoplacas de grafito) ocupa un lugar destacado y está permitiendo abrir nuevas vías al desarrollo de materiales funcionales. Precisamente sus excelentes propiedades y su obtención a partir de un material barato como es el grafito, es lo que explica el interés por este material y las altas prestaciones que se consiguen en distintos nanocompuestos poliméricos. Recientes estudios demuestran la alta conductividad térmica del grafeno [57], la resistencia mecánica comparable a los nanotubos de carbono [58], las buenas propiedades de transporte [59], y su considerable efecto termoeléctrico [60].

Con el fin de explotar estas propiedades, el grafeno se viene incorporando a matrices poliméricas aunque es esencial disponer de una determinada organización morfológica, control estricto de la interfase, dispersión adecuada y fácil capacidad de procesamiento para alcanzar los mejores beneficios del nanocompuesto. Estos requisitos se pueden conseguir gracias a la versatilidad de las propiedades superficiales del grafeno y que a su vez se pueden modificar según los fines específicos. Por ejemplo, usando surfactantes [61] y polielectrolitos [62] para mejorar la exfoliación y la dispersión del grafeno en los distintos medios a través de interacciones físicas o electrostáticas. Mediante el uso de moléculas orgánicas como isocianato de fenilo [63] y porfirina [64] unidas a la superficie de grafeno se mejoran las dispersiones en polímeros no polares como el poliestireno (PS).

En general, la dispersión de grafeno se mejora mediante su modificación estructural [65, 66]. Sin embargo, en ocasiones para conseguir dispersiones estables de grafeno y optimizar la microestructura de los nanocompuestos es necesaria la funcionalización de grafeno con polímeros.

### 3.6.1. Óxido de grafito y grafeno

El grafito es el alótropo más estable del carbono, en condiciones estándar de presión y temperatura. Su estructura está formada por una enorme pila de láminas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, dentro de las cuales los átomos forman células hexagonales a través de enlaces covalentes de 1.42 Å, Figura 3.14.

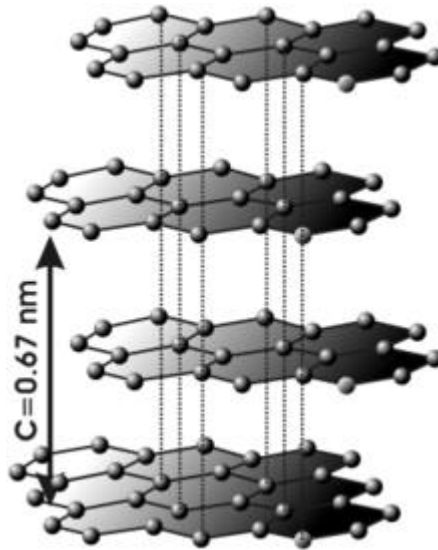


Figura 3.14. Estructura cristalina del grafito. Se ilustran las interacciones de las diversas capas de grafeno constituidos de anillos aromáticos condensados [67].

El óxido de grafito (GO) es un compuesto obtenido por oxidación de grafito mediante un oxidante fuerte y en presencia de ácido nítrico [67] y cuyas láminas consisten en un esqueleto carbonoso de dos dimensiones, formado por un gran número de carbonos  $sp^3$  y un pequeño número de carbonos  $sp^2$ .

Durante la oxidación la estructura gráfitica se mantiene, aunque el carácter aromático se pierde parcialmente. La estructura contiene diferentes cantidades de grupos funcionales como hidroxilo, éter, grupos carboxílicos, grupos cetona, etc, siendo la fórmula propuesta para este compuesto la  $C_7O_4H_2$ .

El GO forma dispersiones estables en agua, donde se puede detectar GO de una sola lámina [68]. Dekany y col. [69] observaron que el espaciado interlaminar aumenta de 0.3 nm a 1.23 nm cuando el GO se dispersa en disolución 0.05 N de NaOH y se puede considerar totalmente exfoliado para disoluciones 0.01 N de NaOH. En consecuencia, el GO presenta una interesante química de intercalación (GICs), ofreciendo muchas posibilidades para obtener diferentes nanocompuestos. En efecto, de forma similar a los sólidos laminados, como los silicatos naturales, el grafito se puede exfoliar. La exfoliación consiste en la separación de las láminas gráficas individuales y se puede conseguir mediante un choque térmico a alta temperatura ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) o con microondas, eliminando por volatilización repentina el intercalado o los componentes oxidados de GO, consiguiéndose una extensión unidireccional de las láminas iniciales, ver Figura 3.15.

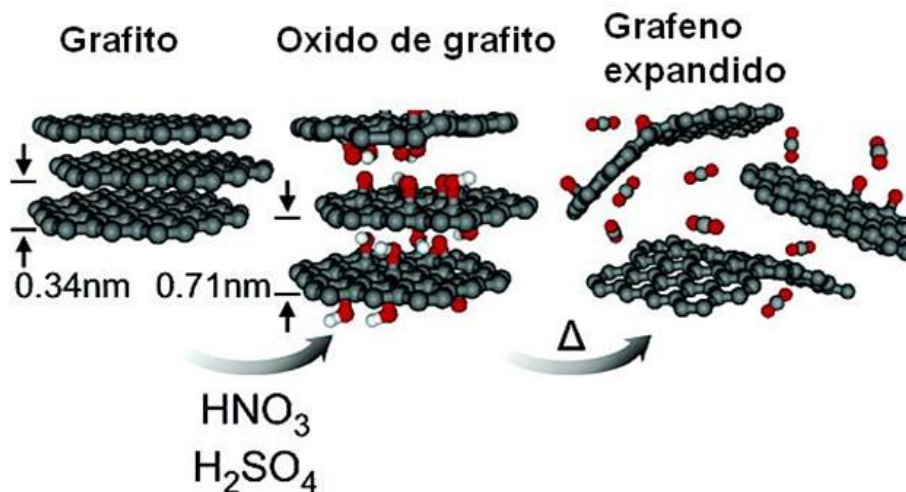


Figura 3.15. Representación esquemática para la obtención de grafeno térmicamente expandido [69].

Una forma sencilla y muy utilizada de obtener grafeno es a partir de GO por reducción con hidrazina [66] obteniéndose un gran rendimiento y un compuesto de gran estabilidad (RGO). El grafeno, formado por una única capa de átomos de carbono parecido a un panal bidimensional, es un material al que se está prestando una especial atención en los últimos años, tanto desde una perspectiva teórica como experimental. Como ya se ha comentado, la nanoestructura única y las propiedades del grafeno permiten usos potenciales en la síntesis de nanocompuestos [70] y en la fabricación de diversos dispositivos microelectrónicos, como baterías [71], transistores de efecto de campo [72], sensores ultrasensibles [73], y resonadores electromecánicos [74].

Las láminas de grafeno, que tienen una alta superficie específica, tienden a formar aglomerados irreversibles para recuperar la configuración gráfica mediante fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  e interacciones Van der Waals [75]. Para evitar esta agregación, de especial importancia para conseguir la mayoría de las propiedades del grafeno específicas de las láminas individualizadas, algunas investigaciones sugieren la funcionalización del grafeno [66].

Existen distintos métodos de caracterización del grafeno [76]. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona imágenes de acuerdo a los diferentes tipos de muestras de según su método de obtención. La Figura 3.16 representa una imagen de TEM de láminas extraídas a partir de fibras obtenidas por intercalación y exfoliación de poliacrilonitrilo (PAN) carbonizado [77].

La difracción de rayos-X (XRD) permite determinar el interespaciado de las nanoestructuras. A partir de la reflexión (002) se puede obtener el número de láminas usando la fórmula de Debye-Scherrer. De forma general, el número de láminas en EG es de 3 y 16, mientras que a partir de la reflexión (100) se obtienen tamaño de los cristalitos de 4.7 nm [76].

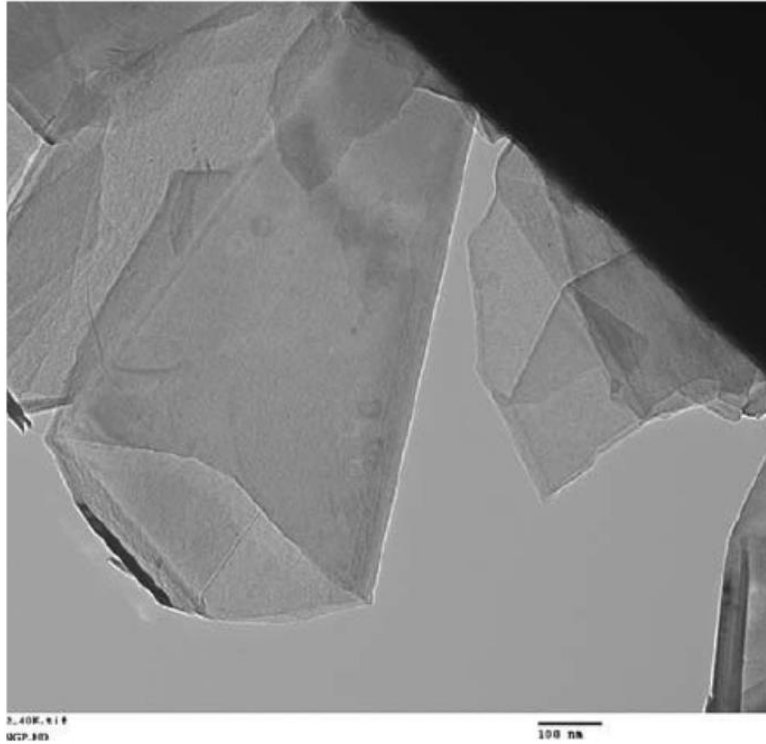


Figura 3.16. Imagen de TEM de láminas de grafeno obtenida mediante exfoliación y molino de bolas de una fibra de carbono [77]

La espectroscopia Raman es una poderosa herramienta de diagnóstico en el estudio de grafeno. Una lámina de grafeno presenta la banda G alrededor de  $1560\text{ cm}^{-1}$  y una banda alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  (D'). La banda D' es un defecto inducido de borde y no aparece en el grafito. La banda D alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  corresponde a desorden y es muy débil en un grafeno de una sola lámina y aumenta en intensidad con el número de láminas. La banda 2D ( $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ ) que aparece en un grafeno de una lámina es también sensible al número de láminas y muestra una estructura más compleja (a menudo un doblete) con el aumento de láminas. En la Figura 3.17 se indica un espectro Raman de GO comparado con el correspondiente a RGO donde se aprecian los cambios en la relación  $sp^2$  a  $sp^3$  [78].



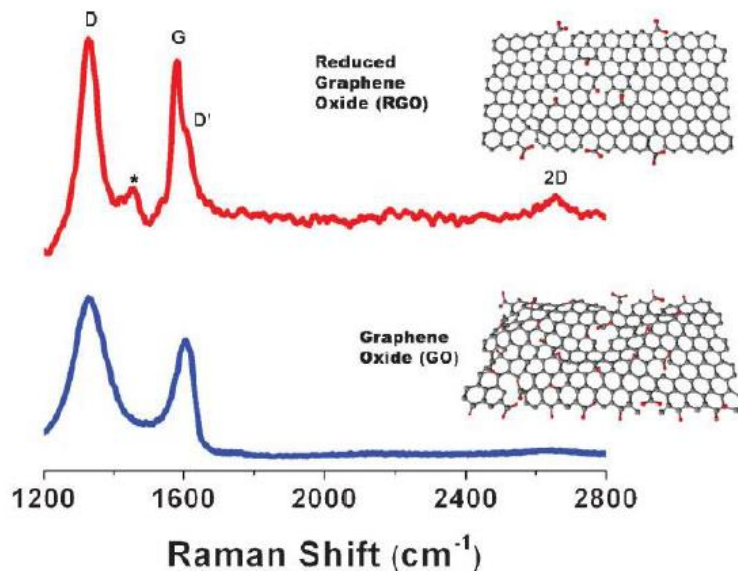


Figura 3.17. Espectro Raman de GO y RGO [78].

La banda D es considerablemente intensa comparada con la banda G, especialmente en el caso de EG. La relación de intensidades de la banda G a la banda D ( $I_G/I_D$ ) está relacionada con el tamaño en el plano cristalino. La posición de la banda G aumenta con la disminución del número de láminas [76].

### 3.6.2. Materiales compuestos con grafeno

Dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados (grafito en escamas, grafito expandido, óxido de grafito, nanoláminas de grafito), de la matriz polimérica y del método de preparación, surgen tres tipos de compuestos polímero-grafeno (Figura 3.18). Cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de grafito, se obtiene una separación de fases cuyas características son similares a las de los tradicionales macrocompuestos. Los otros dos posibles tipos de nanocompuestos se producen cuando una o más cadenas de polímero se pueden intercalar entre las galerías del grafito, dando lugar a una morfología multicapa donde se alternan capas de polímero y de grafito. Cuando las láminas de grafito están completa y uniformemente

distribuidas en la matriz polimérica se consigue un nanoestructura exfoliada y delaminada. No obstante, la estructura de EG solamente está parcialmente exfoliada si se comparan con los nanocompuestos polímero-arcilla, puesto que las láminas de grafito están interconectadas unas a otras. Tan solo cuando las láminas de grafito están completamente exfoliadas en la matriz polimérica se puede denominar nanocompuesto delaminado, aunque en realidad se trata de láminas separadas de grafito.

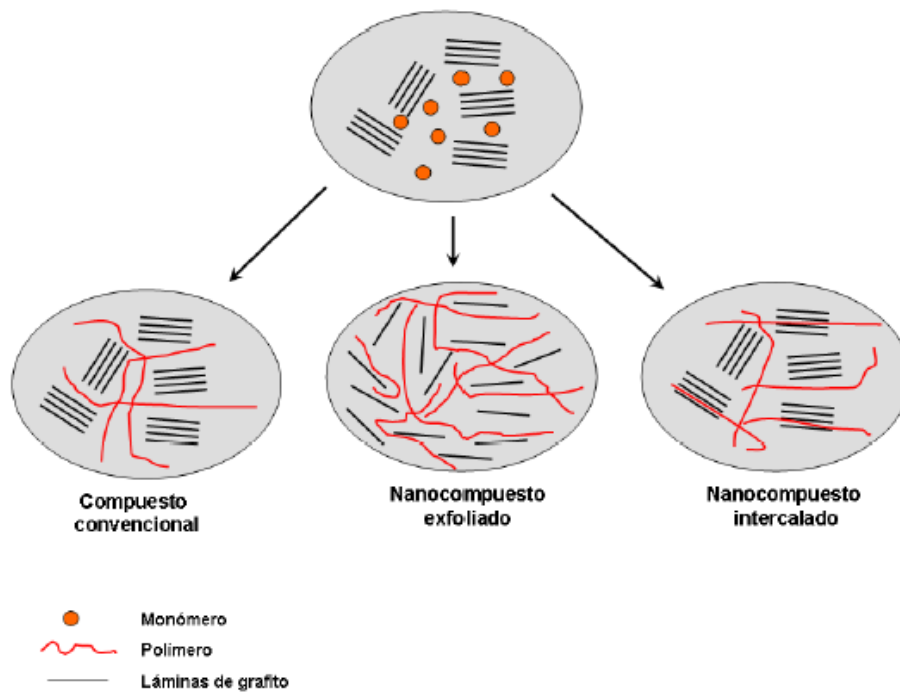


Figura 3.18. Posibles estructuras de compuestos polímero-grafeno [79].

Existen básicamente tres tipos de estrategias para la preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de láminas de grafeno (GNP). El primero se trata de la inclusión de un monómero entre las nanoláminas gráficas y una vez que se ha producido la exfoliación, tiene lugar la polimerización *in-situ*. La polimerización se puede iniciar mediante calor, radiación o un iniciador adecuado. Un ejemplo es la polimerización del estireno con peróxido de benzoilo [79] para dar nanocompuestos PS-grafeno con buenas propiedades

eléctricas. El segundo exige la disolución del polímero (prepolímero en el caso de la poliamida) en una disolución en la que se dispersa grafeno u GO. El polímero disuelto se fija por adsorción sobre las hojas de grafeno y cuando el disolvente se evapora o la mezcla se precipita, las capas de grafeno se auto asocian, intercalando las cadenas del polímero para formar un nanoestructura multicapa. Hay que destacar que se necesita una agitación intensa (ultrasonido) para conseguir que las cadenas del polímero se intercalen entre las distintas láminas de grafeno y den lugar a un adecuado nanocompuesto polimérico.

Hu y colaboradores [80] obtuvieron mediante la técnica de disolución nanocompuestos de polialcohol vinílico (PVA) y GO en disolución acuosa. Imágenes de alta resolución indicaron que el GO estaba completamente exfoliado y que los espacios interlaminares de GO eran mayores de 5 nm. Igualmente se han estudiado nanocompuestos de PAN y GNP [81] siguiendo esta técnica. En la primera etapa se intercala potasio en el grafito a vacío y a 200°C, posteriormente la exfoliación en disolución acuosa permite obtener nanoláminas. La formación de compuestos de PAN y GNP se llevó a cabo mediante electroestirado.

En el tercer método el EG y la matriz polimérica se mezclan en el fundido. Como consecuencia de la naturaleza inerte del grafito, el polímero debe difundirse entre los espacios interlaminares del EG, dando lugar a un nanocompuesto de intercalación. Este sistema tiene la ventaja de no usar disolvente y, por tanto, de bajo costo, efectuándose el proceso mediante mezcladora o por extrusión.

Fawn y colaboradores [82] prepararon nanocompuestos de poliamida-6 mezclando el polímero con diferentes tipos de grafito. Por su parte, Kalaitzidou y colaboradores [83] señalaron la posibilidad de obtener compuestos multifuncionales a partir de polipropileno (PP) y la exfoliación de laminillas GNP como reforzante. Prepararon los nanocompuestos mediante extrusora de doble usillo, seguido de inyectora y estudiaron sus propiedades térmicas,

viscoelásticas y propiedades de barrera, en función de la concentración del grafito y la relación de aspecto (relación longitud/espesor). Los resultados indicaron que cuando se producía buena orientación, el sistema no solo era más rígido, sino que el nanocompuesto tenía un menor coeficiente de expansión térmica en las dos direcciones, a diferencia de lo que ocurre con los compuestos de fibra alineada.

Debido al espaciamiento limitado entre las láminas grafiticas (0.34 nm) y ante la falta de grupos funcionales tanto en la superficie como en los bordes, el grafito apenas se ha utilizado para intercalar monómeros y posterior polimerización *in situ* [84]. Por el contrario, como el interespaciado en el GO es mucho más grande (0.61-1.1 nm) y existen grupos funcionales (hidróxilo, carbonilo, epóxido), el GO es un material idóneo para la intercalación y la polimerización del monómero en los espacios interlaminares. Por otra parte, conviene resaltar que durante el fundido y dado que las láminas de grafeno son frágiles, éstas se pueden romper durante la agitación del mezclado con el polímero [85]. Además, para mantener la estructura original de las láminas de EG en las matrices poliméricas es necesario controlar la irradiación por ultrasonido y el moldeado directo en caliente de los materiales compuestos.

La distribución homogénea de una carga dentro de una matriz polimérica para formar un nanocompuesto constituye un problema a resolver. En general existen dos modos para embeber láminas de grafeno en una matriz polimérica: la primera aprovecha las fuerzas de interacción existentes entre polímero y grafeno, por simple mezclado (funcionalización no-covalente). En segundo lugar, mediante la unión covalente entre el grafeno y la matriz polimérica, bien por polimerización o por reacciones de modificación química (funcionalización covalente).

Existen varios compuestos orgánicos y polímeros polares que se han intercalado en los espacios interlaminares de GO para formar nanocompuestos.

Cuando se trata de sistemas poliméricos solubles en agua, se producen fuertes fuerzas moleculares entre el GO y el polímero como consecuencia de puentes de hidrógeno, lo que permite mejorar considerablemente las propiedades fisicoquímicas de los sistemas. Algunos ejemplos de nanocompuestos con polímeros solubles son el PVA [86-88] donde el correspondiente nanocompuesto se obtiene mediante la dispersión de GO en una disolución acuosa del polímero, poli(acrilamida) [100], y poliácido acrílico [90] mediante la polimerización *in situ* del monómero con persulfato amónico como iniciador.

También se han estudiado sistemas con polímeros hidrófobos, como el poli(acetato de vinilo) (PAV) [91] donde previamente es necesario la preparación de un compuesto de intercalación de GO en n-octanol y posterior polimerización del monómero. En todos estos casos se puede restaurar la estructura gráfica con un tratamiento térmico (desoxidación), recuperando las propiedades conductoras del grafeno [92]. La reducción de un polímero-GO a un nanocompuesto polímero-grafeno también se puede lograr química o electroquímicamente [93].

Quizás los sistemas más estudiados para obtener nanocompuestos polímero-grafeno son los que emplean PS mediante polimerización radical [79], con intercalación previa de potasio [94, 95] o en fundido [96] y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) mediante polimerización [97, 98] o por disolución en cloroformo [99, 100], ver Figura 3.19. También se han estudiado otros nanocompuestos a partir de matrices como poliamida-6 [101], PP [102], poliarileno disulfuro [103] y resinas epóxicas [104]. En la mayor parte de estas investigaciones, los nanocompuestos fueron preparados por intercalación del monómero en GO exfoliado seguido por la polimerización. En todos los casos, el GO se exfolia térmicamente a alta temperatura.

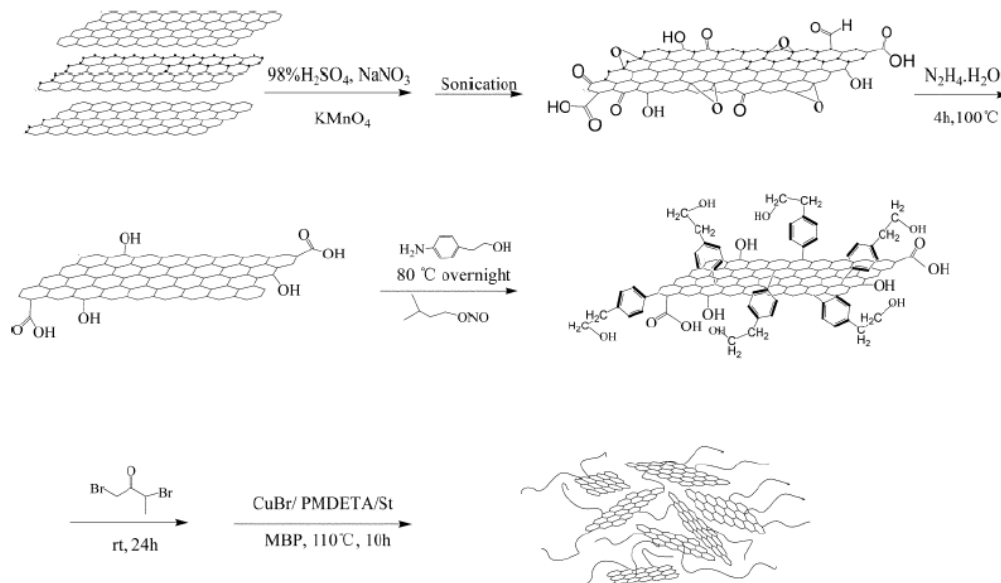


Figura 3.19. Esquema de síntesis de láminas de grafeno funcionalizado con PS [99].

En los casos anteriores (funcionalización no-covalente) la estabilidad de la dispersión de GO está dirigida por la interacción entre el GO y los disolventes. En contraste, las láminas de RGO son altamente hidrófobas y la energía cohesiva interlamina (interacción Van der Waals) aumenta cuando aumenta el tamaño de las láminas. Este aumento da como resultado la agregación irreversible sin protección electrostática o estérica [105]. El injerto de polímeros puede evitar la agregación de los grafenos (funcionalización covalente) gracias a una disminución de la interacción entálpica.

Lu y colaboradores [106] injertaron covalentemente cadenas de PS en la superficie de las láminas de grafeno mediante la combinación de la reacción de adición de diazonio y la polimerización radical de transferencia atómica (ATR). La eficacia de injerto fue del 82% en peso, dando lugar a un aumento de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 15°C en comparación con el PS de partida. Las películas de los correspondientes nanocompuestos de PS con tan sólo 0.9% en peso de grafeno, presentan una mejora del 57% en el módulo de

Young y del 70% en la resistencia al esfuerzo, respecto al PS inicial. Este hecho ofrece la posibilidad de optimizar las propiedades de procesado y las estructuras interfaciales de los nanocompuestos polímero-grafeno.

Otro ejemplo de unión covalente es el llevado a cabo por Salavagione y colaboradores [107] el cual consiste en la funcionalización de grafeno con PVA mediante unión éster (Figura 3.20). En este trabajo se siguen dos estrategias: una la esterificación directa de GO y la segunda a través del derivado de cloruro de acilo. Los nanocompuestos son solubles en agua y dimetilsulfóxido (DMSO) lo que permite obtener películas fácilmente. Demuestran que la reacción es estereoselectiva, la incorporación de grafeno provoca la disminución de la cristalinidad y los nanocompuestos presentan valores de Tg superiores al PVA de partida (35°C), así como una mayor estabilidad térmica. Los nanocompuestos fueron reducidos con hidracina dando lugar a nanocompuestos PVA-RGO, aunque no se detecta conducción eléctrica, sin duda, como consecuencia del bajo grado de modificación (alrededor de 2%).

Por otra parte Sun y colaboradores [108] estudiaron este mismo sistema, con resultados similares, encontrando un aumento de Tg de 20°C como consecuencia de que las interacciones entre el PVA y las nanoláminas de grafeno, disminuyen la movilidad del polímero. Mediante TEM encuentran que el espesor de las láminas de grafeno funcionalizado es de 5 nm, lo que corresponde a la presencia de 6-7 láminas de grafeno.

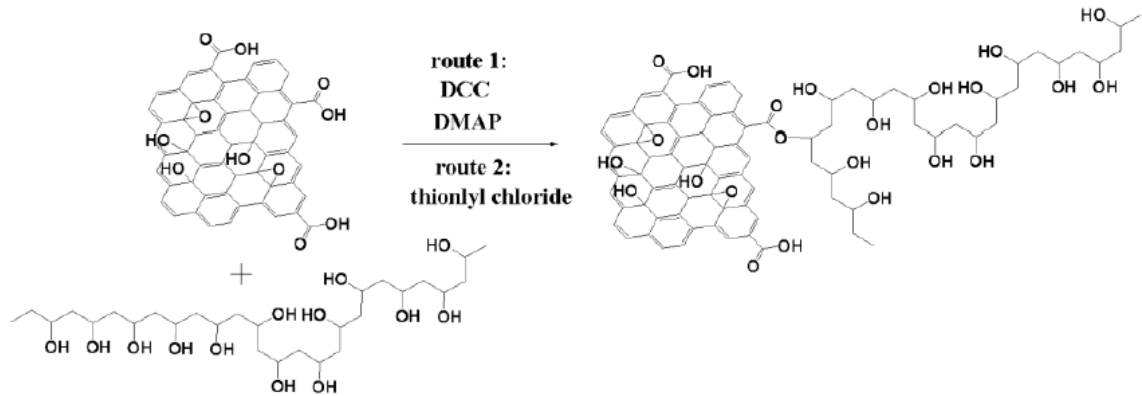


Figura 3.20. Esquema de esterificación de GO y reducción de GO-es-PVA con hidracina [107].

### 3.6.3. Propiedades de nanocompuestos polímero-grafeno

Los polímeros están limitados en sus aplicaciones por su inherente baja conductividad térmica, baja estabilidad térmica, alta resistividad eléctrica y deformación plástica. Como se ha señalado los nanocompuestos de grafeno mejoran, de forma importante, propiedades como la conductividad eléctrica, propiedades mecánicas, estabilidad térmica y retardo al fuego, así como las propiedades de barrera de gas [109] y, en consecuencia, estos nanocompuestos polímero-grafeno son potencialmente interesantes como recubrimientos antiestáticos, dispositivos electroquímicos, sensores, catalizadores, condensadores redox, escudos electro-magnéticos y baterías [77].

#### 3.6.3.1. Propiedades eléctricas

El llamado umbral de percolación es el valor crítico en el que se produce una transición brusca en la conductividad con un ligero aumento del contenido de la carga conductora [110]. La conductividad eléctrica, en la mayoría de los compuestos conductores, aumenta con el incremento del contenido de la carga. En la mayor parte de los casos la incorporación de muy pequeñas cantidades



de componente gráfico (< 1,0 % en peso) en el polímero, lleva consigo el paso de ser aislante a tener una conducción de alrededor de  $10^{-4}$  S/cm. Celzard y colaboradores [111] pusieron de manifiesto que el umbral de percolación en el compuesto epoxi-EG era de 1.3 % en volumen.

Stankovich y colaboradores [70] sintetizaron GO funcionalizado con fenil-isocianato que mezclaron con una disolución de PS en dimetilformamida (DMF). La reducción del sistema la llevaron a cabo con hidracina y una vez coagulado el sistema obtuvieron PS-grafeno. El grado de percolación del nanocompuesto fue de 0,1% en vol. alcanzando, para 1% en volumen, una conductividad eléctrica de  $\sim 0,1$  S/m, valor aceptable para muchas aplicaciones eléctricas.

Más recientemente, Luo y colaboradores [112] llevaron a cabo la funcionalización electroquímica de grafito (usando 1-octil-3-metil-imidazólio hexafluorofosfato y agua como electrolitos). A diferencia del GO, los grafenos obtenidos por este medio (GNS), no se dispersan en agua pero lo hacen de forma estable y homogénea en disolventes orgánicos: DMSO, DMF y N-metil pirrolidona, después de un tratamiento en ultrasonidos. Posteriormente, prepararon nanocompuestos PS-grafeno con umbral de percolación de 0.1% en vol. (Figura 3.21) y para una carga de 4.19% en vol. encontraron una conductividad de 13.84 S/m, que significa 3-15 veces la obtenida para compuestos cargados con nanotubos de carbono [113].

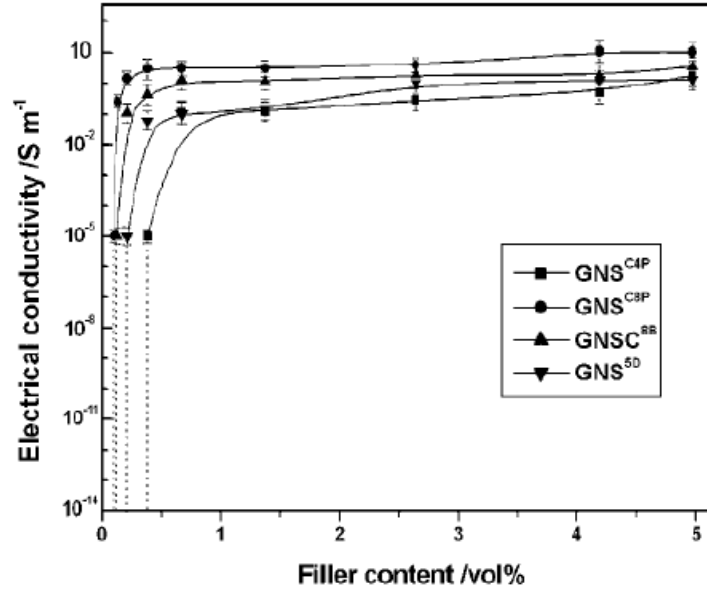


Figura 3.21. Conductividad eléctrica de nanocompuestos PS-GNS [113].

### 3.6.3.2. Propiedades térmicas

De forma similar a las propiedades de conductividad eléctrica, los polímeros cargados con GNP podrán experimentar mejora de sus propiedades térmicas, ya que el grafito presenta alta conducción térmica. Después de la exfoliación de GO se requiere poca cantidad de carga para conseguir alta conductividad térmica, aumentando ésta con el contenido de nanocarga.

El umbral de percolación depende de cada sistema, de forma que a mayor longitud de las láminas de grafeno en el polímero, el porcentaje de percolación disminuye. La razón estriba en que la relación de aspecto aumenta con la longitud de las mismas. A mayor relación de aspecto existe una mejor capacidad de generar una red conductora con menos material. Con la adición del 4% en peso de partículas gráficas largas se consiguen conductividades térmicas de 0.87 W/mK lo que representa un aumento próximo al 300% respecto al polímero inicial (0.22 W/mK) [109]. Se han comparado resultados de conductividad térmica de polímeros cargados con GNP con los valores

obtenidos para fibras de carbono o fibras con fuerte tratamiento térmico, resultando para los primeros valores de conductividad de 4.3 W/mK que significa una mejora del 400% o un 53% mayor que las fibras tratadas térmicamente [114].

El coeficiente de expansión térmica (CTE) de los polímeros con GNP depende de la concentración y del tamaño de las nanopartículas. El GNP tiene un valor de CTE inferior al del polímero puro, siendo el resultado de la mezcla un compromiso entre ambos materiales. Las láminas de mayor longitud proporcionan los valores más bajos de CTE para cada nivel de carga [109].

### **3.6.3.3. Propiedades mecánicas**

Las láminas de grafeno obtenidas a partir de GO mediante intercalación y exfoliación presentan una gran superficie y una alta relación de aspecto y cumplen los requisitos imprescindibles para obtener nanocompuestos de alta resistencia. El área superficial teórica de una lámina de grafeno es 2630-2965 m<sup>2</sup>/g [115]. Además, el grafito es uno de los materiales más duros conocidos por unidad de peso y presenta un valor teórico del módulo de Young de 1600 GPa [116]. Por tanto, con estas características se está ante un importante reforzante de materiales compuestos.

Tanto la resistencia a la tracción como el módulo de Young mejoran mucho cuando se preparan nanocompuestos poliméricos a partir de derivados de grafito, incluso a porcentajes bajos, como ocurre con los nanocompuestos de PAN [117] y policarbonato con derivados de grafito [118].

Recientemente, Brinson y colaboradores [119] han demostrado que a partir de nanocompuestos PMMA-grafeno funcionalizado, además de obtener un aumento en la Tg de 30°C, consiguen valores del módulo de Young, resistencia a la rotura y estabilidad térmica competitivos con los obtenidos con nanotubos

de carbono. En particular, el módulo elástico a temperatura ambiente, medido a partir de la curva del módulo de almacenamiento, aumenta un 33% para una concentración de 0.01% en peso en grafeno funcionalizado respecto al polímero inicial. Estos resultados indican que la morfología y la funcionalización de grafeno permiten una mejor interacción con el polímero que los nanotubos de carbono sin funcionalizar o que el tradicional grafito, dando lugar a mejores propiedades térmicas y mecánicas a excepcionalmente bajas concentraciones.

## Referencias

1. Sperling L. H., *"Introduction to physic polymeric science"*, Wiley-Interscience, 2006.
2. Vaia R. A., Giannelis E. P., *"Polymer nanocomposites: status and opportunities"*, MRS Bull. 26, 2001, 26, 394-401.
3. Paul D. R., Robeson L. M., *"Polymer nanotechnology: Nanocomposites"*, J. Polymer 49, 2008, 3187-3204.
4. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., J. *"Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam"*, Polym Sci Part A Polym Chem 31, 1993, 983-6.
5. Kawasumi M., J. *"The discovery of polymer-clay hybrids"*, Polym Sci Part A. Polym Chem 42, 2004, 819-24.
6. J Brown J., Anderson D., Justice R., Lafdi V., Belfor M., Strong K., Schaefer D., *"Hierarchical morphology of carbon single-walled nanotubes during sonication in an aliphatic diamine"*, Polymer 46, 2005, 10854-10865.
7. Morgan A. B., Gilman J. W., *"Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study"*, J. Appl Polym Sci 87, 2003, 1329-38.
8. Chavarria F, Paul D. R., *"Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 6.6"*, Polymer 45, 2004, 8501-8515.
9. Fornes T. D., Paul D. R., *"Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories "*, Polymer 44, 2003, 4993.
10. Lee K. Y., Paul D. R., *"A model for composites containing three-dimensional ellipsoidal inclusion"*, Polymer 46, 2005, 9064.
11. Bourbigot S., Duquesne S., Jama C., *"Polymer Nanocomposites: How to Reach Low Flammability"*, Macromol Symp 233, 2006, 180-90.
12. Schartel B., Bartholmai M., Knoll U., *"Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites"*, Polym Adv Technol 17, 2006, 772-7.

13. Dasari A., Yu Z. Z., Mai Y. W., Lui S., *"Flame retardancy of highly filled polyamide 6/clay nanocomposites"*, Nanotechnology 18, 2007, 445602.
14. Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M., *"Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene"*, Polymer 46, 2005, 8386-95.
15. Kashiwagi T., Du F., Winey K. I., Groth K. M., Shields J. R., Bellayer S. P., *"Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration"*, Polymer 46, 2005, 471-81.
16. Rohsenow W.M., Hartnett J.R., Cho Yi, *"Handbook of Heat Transfer"*. McGraw Hill, 3<sup>rd</sup> ed., 1998.
17. Hu M., Yu D., Wei J., *"Thermal Conductivity determination of small polymer samples by differential scanning calorimetric"*. Polym Test 26, 2007, 333–337.
18. Price D. M., Jarrat M., *"Thermal conductivity of PTFE y PTFE composites"*. Thermochim Acta 2002.
19. Zhong C., Yang Q., Wang W., *"Correlation and prediction of the thermal conductivity of amorphous polymers"*. Fluid Phase Equilib., 2001.
20. Dashora P., Gupta G., *"On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers"*. Polymer, 1996.
21. Kline D. E., *Thermal conductivity studies of polymers*. Polym Sci., 1961.
22. Causing V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A., *"Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites"*. Eur Polym J., 2006.
23. Liu Z., Guo Q., Shi J., Zhai G., Liu L., *"Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake"*. Carbon, 2008.
24. Park S. H., Hong C. M., Kim S., Lee Y. J., *"Effect of fillers shape factor on the performance of thermally conductive polymer composite"*. ANTEC plastics-Annual Technical Conference Proceedings, 2008.
25. Mu Q., Feng S., *"Thermal conductivity of graphite/silicon rubber prepared by solution intercalation"*. Thermochim, Acta 2007.

26. Abdel-Aal N., El-Tantawy F., Al-Hajry A., Bouodina M., "Epoxy resin/plasticized carbon black composites. Part I. Electrical and thermal properties and their applications", Polym Compos., 2008.
27. Momentive Performance Materials, "Boron nitride finds new applications in thermoplastic compound", Plast Addit Compound. 2008.
28. Rides M., Morikawa J., Halldahl L., Hay B., Lobo H., Dawson A., Allen C. "Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics", Polym Test, 2009.
29. Bigg D. M., "Thermal conductivity of heterophase polymer compositions", Adv Polym Sci, 1995.
30. Ye C. M., Shentu B. Q., Weng Z. X., Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite, J Appl Polym Sci, 2006.
31. Safadi B., Andrew R., Grulke E. A., Multiwalled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin film, J Appl Polym Sci, 2002.
32. Srivastaba R., Banerjee S., Jehnichen D., Voit B., Böhme F., In situ preparation of polyimide composites base on functionalized carbon nanotubes. Macromol Mater Eng, 2009.
33. Jin Z., Pramoda K. P., Goh S. H., Xu G., Poly (vinylidene fluoride)-assisted melt-blending of multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites, Mater Res Bull, 2002.
34. Guthy C., Du F., Brand S., Winey K. L., Fischer J. E., Thermal conductivity of single-walled carbon nanotube/PMMA nanocomposites, J Heat Transfer, 2007.
35. Li M. Q., Kinloch I. A., Windle A. H., Thermal and electrical conductivity of single and multiwalled carbon nanotube-epoxy composites. Compos Sci Technol, 2006.
36. Yu C., Shi L., Yao Z., Li D., Majundar A., Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. Nano Lett, 2005.

37. Berber S., Kwon Y. K., Tománec D., *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*. Phys Rev Lett, 2000.
38. Yang D. J., Wang S. G., Zhang Q., Sellin P. J., Chen G., *Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes*. Phys Lett A, 2004.
39. Cao J. X., Yan X. H., Xiao Y., Ding J. W., *Thermal conductivity of zigzag single-walled carbon nanotubes: role of the Umklapp process*. Phys Rev B., 2004.
40. Odom T. W., Huang J. L., Kim P., Lieber C. M., *Atomic structure and electronic properties of single walled carbon nanotubes*, Nature, 1998.
41. Chiu H. Y., Deshpande V. V., Ch Postma H. W., Lau C. N, Mikó C., Forró L., *Ballistic phonon thermal transport in multiwalled carbon nanotubes*, Phys Rev Lett, 2005.
42. Bandow S., Rao A. M., Williams K. A., Thess A., *Purification of single wall carbon nanotubes by microfiltration*, J Phys Chem B, 1997.
43. Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E., Margrave J. L., Hauge R. H., *Purification and characterization of single wall carbon nanotubes*. J Phys Chem B., 2001.
44. Metenier K., Bonnamy S., Beguin F., Journet C., Bernier P., Lammy de La Chapelle M. Chauvet O., *Coalescence of single walled carbon nanotubes and formation of multi walled carbon nanotube under high temperature treatments*, Carbon 2002.
45. Kim Y. A. Muramatzu H., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Dresselhaus M. S., *Thermal stability and structural changes of double walled carbon nanotubes by heat treatment*, Chem Phys Lett, 2004.
46. Shenogin S., Xue L., Ozisik R., Koblinski P., *Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites*, J Appl Phys, 2004.
47. McNally T., Potshke P., Halley P., Murphy M., Martin D., *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*, Polymer, 2005.



48. Hone J., Laguno M. C., Nemes N. M., Johnson A. T., Fisher J. E., *Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films*, Appl Phys Lett, 2000.
49. Gonnet P., Liang Z., Choi E. S., Kadambala R. S., Zhang C., Brooks J. S., Wang B., Kramer L., *Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites*, Curr Appl Phys, 2006.
50. Shenogian S., Xue L., Ozisik R., Keblinski P., Cahill D. G., *Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composite*, Appl Phys Lett, 2005.
51. Zhong H., Lukes J. R., *Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: molecular dynamic simulations and analytical thermal modeling*, Phys Rev B, 2006.
52. Yu A., Ramesh P., Sun X., Bekyarova E., Itkis M. E., Haddon R. C., *Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composite*, Adv Mater, 2008.
53. Ke G., Guan W. C., Tang C. Y., Hu Z., Guan W. J., Zeng D. L., Deng F., *Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with a low molecular weight chitosan*, Chin Chem Lett, 2007.
54. Song Y. S., Youn J. R., *Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites*. Carbon, 2005.
55. Špitalský Z., Matějka L., Šlouf M., Konyushenko E. N., Kovářová J., Zemek J., Kotek J., *Modification of carbon nanotubes and its effect on properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites*, Polym Compos, 2009.
56. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, 8, 1179, 1993.
57. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo D, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett.*, 8, 902, 2008.
58. Geim AK, "Graphene: Status and Prospects", *Science*, 324, 1530, 2009.

59. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306, 666, 2004.
60. Dragoman D, Dragoman M, "*Giant thermoelectric effect in graphene*", *Appl. Phys. Lett.*, 91, 203116, 2007.
61. Liang YY, Wu DQ, Feng XL, "*Surface enhanced Raman scattering of aged graphene: Effects of annealing in vacuum*", Mullen K, *Adv. Mater.*, 21, 2009.
62. Stankovich S, Piner RD, Chen XQ, Wu NQ, Nguyen ST, Ruoff RS, "*Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*", *J. Mater Chem.*, 16, 155, 2006.
63. Stankovich S, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, "Synthesis and exfoliation of isocyanate treated graphene oxide nanoparticles", *Carbon*, 44, 3342, 2006.
64. Xu YF, Liu ZB, Zhang XL, Wang Y, Tian JG, Huang Y, Ma YF, Zhang XY, Chen YS, A "*Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property*", *Adv. Mater.*, 21, 1275, 2009.
65. Niyogi S, Bekyarova E, Itkis ME, McWilliams JL, Hamon MA, Haddon RC, "*Solution Properties of Graphite and Graphene*", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7720, 2006.
66. Si Y, Samulski ET, "*Synthesis of Water Soluble Graphene*", *Nano Lett.*, 8, 1679, 2008.
67. Hummers WS, Offeman RE, "*Preparation of Graphitic Oxide*", *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339, 1958.
68. Horiuchi S, Gotou T, Fujiwara M, Asaka T, Yokosawa T, Matsui Y, "*Single graphene sheet detected in a carbon nanofilm*", *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2403, 2004.

69. Decany I, Kruger-Grasser R, Weiaa A, "Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures", *Colloid Polym. Sci.*, 276, 570, 1998.
70. Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, "Graphene-based composite materials", *Nature*, 442, 282, 2006.
71. Cassagneau T, Fendler JH, "*High Density Rechargeable Lithium-Ion Batteries Self-Assembled from Graphite Oxide Nanoplatelets and Polyelectrolytes*", *Adv. Mater.*, 10, 877, 1998.
72. Gilje S, Han S, Wang M, Wang KL, Kaner RB, "A chemical route to graphene for device applications", *Nano Lett.*, 7, 3394. 2007.
73. Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hill EW, Blake P, Katsnelson MI, Novoselov KS, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nat. Mater.*, 6, 652, 2007.
74. Bunch JS, van der Zande AM, Verbridge SS, Frank IW, Tanenbaum DM, Parpia JM, Craighead HG, McEuen PL, "Electromechanical resonators from graphene sheets", *Science*, 315, 490 (2007)
75. Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG, "*Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*", *Nat. Nanotechnol.* 3, 101, 2008.
76. Subrahmanyam KS, Vivekchand SRC, Govindaraj A, Rao CNR, "*A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization*", *J. Mater. Chem.*, 18, 1517, 2008.
77. Jang BZ, Zhamu A, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: Review", *J. Mater. Sci.*, 43, 5092 (2008)
78. Mohanty N, Nagaraja A, Armesto J, Berry V, "*High-Throughput, Ultrafast Synthesis of Solution Dispersed Graphene via Hydride Chemistry*", *Small*, 6, 226 (2010)
79. Chen G. H., Wu D. J., Weng W. G., He B., Yan W. L., "*Preparation of Polystyrene-Graphite Conducting Nanocomposites via Intercalation Polymerization*", *Polym. Int.*, 50, 980 (2001)

80. Xu J, Hu Y, Song L, Wang Q, Fan W, Chen Z, "Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide nanocomposite", *Carbon*, 40, 450, 2002.
81. Mack JJ, Viculis LM, Ali A, Luoh R, Yang G, Hahn HT, Ko FK, Kaner RB, "Graphite nanoplatelet reinforcement of electrospun polyacrylonitrile nanofibers", *Adv. Mater.*, 17, 77, 2005.
82. Fawn MU, Yao Q, Hiroyoshi N, Manias E, Wilkie CA, "Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites", *Polym. Deg. Stab.*, 89, 70 (2005)
83. Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT, "Multifunctional Polypropylene Composites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets", *Carbon*, 45, 1446, 2007.
84. Shioyama H, "Polymerization of isoprene and styrene in the interlayer spacing of graphite", *Carbon*, 35, 1664, 1997.
85. Zheng W, Wong SC, "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites", *Compos. Sci. Technol.*, 63, 225, 2003.
86. Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y, "Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-and Cu(OH)<sub>2</sub>-Poly(vinyl alcohol)-intercalated graphite oxides", *Chem. Mater.*, 10, 2266, 1998.
87. Xu J, Hu Y, Song L, Wang Q, Fan W, "Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide nanocomposite", *Carbon* 40, 450, 2002.
88. Kaczmarek H, Podgórski A, "Photochemical and thermal behaviours of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide composites", *Polym. Deg. Stab.*, 92, 939, 2007.
89. Xu J, Hu Y, Song L, Wang Q, Fan W, "Preparation and characterization of polyacrylamide-intercalated graphite oxide", *Mater. Res. Bull.*, 36, 1833, 2001.
90. Xu J, Hu Y, Song L, Wang Q, Fan W, "Structure of poly (acrylic acid)-intercalated graphite oxide", *Carbon*, 40, 2964, 2002.

91. Liu P, Gong K, Xiao P, Xiao M, "Preparation and characterization of poly(vinyl acetate)-intercalated graphite oxide nanocomposite", J. Mater Chem., 10, 933, 2000.
92. Matsuo Y, Sugie Y, "Preparation, structure and electrochemical property of pyrolytic carbon from graphite oxide", Carbon, 36, 301, 1998.
93. Xiao P, Xiao M, Liu P, Gong K, "Direct synthesis of a polyaniline intercalated graphite oxide nanocomposite", Carbon 38, 626, 2000.
94. Xiao M, Sun L, Liu J, Li Y, Gong K, "Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposite", Polymer, 43, 2245, 2002.
95. Kim H, Hahn HT, Viculis LM, Gilje S, Kaner RB, "Electrical Conductivity Of Graphite/Polystyrene Composites Made From Potassium Intercalated Graphite", Carbon, 45, 1578, 2007.
96. Uhl FM, Yao Q, Wilkie CA, "Formation of nanocomposites of styrene and its copolymers using graphite as the nanomaterial", Polym. Adv. Tech., 16, 533, 2005.
97. Chen G, Weng W, Wu D, Wu C, "PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties", Eur. Polym. J., 39, 2329, 2003.
98. Kuan CF, Yen WH, Chen CH, Yuen SM, Kuan HC, Chiang CL, "Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method", Polym. Deg. Stab., 93, 1357, 2008.
99. Zheng W, Wong SC, Sue HJ, "Transport behavior of PMMA/ expanded graphite nanocomposites", Polymer, 73, 6767 (2002)
100. Zheng W, Wong SC, "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites", Compos. Sci. Tech., 63, 225, 2003.
101. Pan Y, Yu Z, Ou Y, Hu G, J. "A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization", Polym. Sci., Polym. Phys., 38, 1626, 2000.

102. Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT, "The Nucleating Effect of Exfoliated Graphite Nanoplatelets on the Crystallization of Polypropylene Nanocomposites", J. Mater. Sci., 43, 2895, 2008.
103. Du XS, Xiao M, Meng YZ, Hay AS, "Novel synthesis of conductive poly(arylene disulfide)/graphite nanocomposite", Synt. Met., 143, 129, 2004.
104. Yasmin A, Daniel IM, "Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites", Polymer, 45, 8211, 2004.
105. Mackay ME, Tuteja A, Duxbury PM, Hawker CJ, Horn BV, Guan Z, Chen G, Krishnan RS, "General Strategies for Nanoparticle Dispersion", Science, 311, 1740, 2006.
106. Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S, "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites", J. Mater. Chem., 19, 7098, 2009.
107. Salavagione HJ, Gómez MA, Martínez G, "Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol)", Macromolecules, 42, 6, 2009.
108. Veca LM, Lu F, Mezziani MJ, Cao L, Zhang P, Qi G, Qu L, Shrestha M, Sun YP, "Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets", Chem. Commun., 2565, 2009.
109. Debelak B, Lafdi K, "Use of Exfoliated Graphite Filler To Enhance Polymer Physical Properties", Carbon, 45, 1727 (2007)
110. Kirkpatrick S, "Percolation and Conduction", Rev. Mod. Phys., 45, 574, 1973.
111. Celzard A, McRae E, Mareché JF, Furdin G, Dufort M, Deleuze C, "Composites based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction, critical exponents and anisotropy", J. Phys. Chem. Solids, 57, 715, 1996.
112. Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C, Chen J, "One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of IonicLiquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite", Adv Funct Mater 18, 1518, 2008.

113. Grossiord N, Loos J, Koning CE, "Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers", *J. Mater. Chem.*, 15, 2349, 2005.
114. Matzek MD, "Polymeric Carbon Nanocomposites: Physical Properties and Osteoblast Adhesion Studies", Thesis. April 2004.
115. Chae HK, Siberio-Pérez DY, Kim J, Go Y, Eddaoudi M, Matzger AJ, O'Keeffe M, Yoghi OM, "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals", *Nature*, 427, 523, 2004.
116. Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM, "Load transfer in carbon nanotube epoxy composites", *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3842, 1998.
117. Mack JJ, Viculis LM, Ali A, Luoh R, Yang G, Hahn HT, Ko FK, Kaner RB, "Graphite nanoplatelet reinforcement of electrospun polyacrylonitrile nanofibers", *Adv. Mater.*, 17, 77, 2005.
118. Steurer P, Wissert R, Tomann R, Mülhaupt R, "Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide", *Macromol. Rapid Comm.*, 30, 316, 2009.
119. Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff RS, Nguyen ST, Aksay IA, Prud'homme RK, Brinson LC, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites", *Nature Nanotechnology*, 3, 327, 2006.

# **CAPÍTULO 4**

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1. Introducción**

En este capítulo se describen la metodología que se llevó a cabo para el desarrollo de este trabajo. En primera instancia se describen las características de los materiales utilizados durante la experimentación: arena, resinas y nanopartículas de carbono. Posteriormente se explica el método y las condiciones a las cuales se dispersaron las nanopartículas de carbono en la matriz de resina fenólica. Finalmente, se llevaron a cabo las pruebas que se realizan a los corazones de arena usando resina cargada con nanopartículas tales como: vida de banco, desarrollo de resistencia y distorsión en caliente.

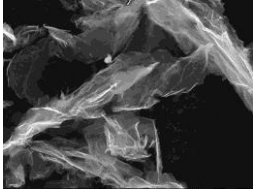
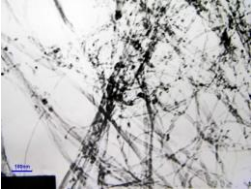
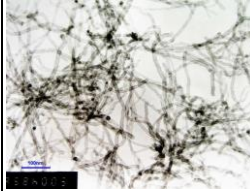
### **4.2. Material utilizado**

#### **4.2.1. Nanopartículas de carbono**

Diferentes morfologías de nanopartículas de carbono fueron utilizadas en este estudio: nanotubos de carbono multipared, MWCNT; nanotubos de carbono multipared funcionalizados con grupos carboxilos, MWCNT-COOH; nanoplacas de grafito también llamados grafenos, GNP. Todas las nanopartículas fueron provistas por Cheap Tubes Inc. las cuales fueron producidas por deposición química en forma de vapor (CVD por siglas en inglés) crecidas en sustratos de cobalto. Las características de las nanopartículas se describen en la Tabla 4.1



Tabla 4.1. Características de las nanopartículas de carbono.

	GNP	Nanopartículas MWCNT	MWCNT-COOH
Características			
Diámetro (nm)	--	8	8
Longitud (µm)	--	10-30	10-30
Pureza (% en peso)	97	95	95
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	600-750	500	500
Numero de capas	4-5	--	--

#### 4.2.2. Resinas fenólicas para el proceso de caja fría

El sistema de caja fría (CB) está dividido en tres partes: Los componentes de la resina parte 1 se muestran en la Tabla 4.2 [1]. La composición química de la resina parte 2 se describe en la Tabla 4.3 [2]. El catalizador utilizado para este sistema fue la dimetilpropilamina (DMPA).

Tabla 4.2. Composición química de la resina parte 1 de caja fría.

CAS	Compuesto	Formula
108-95-2	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
91-20-3	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
64742-94-5	Solvente nafta	N.A.
68477-31-6	Destilados de bajo punto de ebullición	N.A.
106-65-0	Dimetil succinato	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
627-93-0	Dimetil adipato	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
1119-40-0	Dimetil glutarato	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>

Tabla 4.3. Composición química de la resina parte 2.

<b>CAS</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Formula</b>
9016-87-9	Polimetil polifenil poliisocyanato (PMDI)	N.A.
101-68-8	4,4' - Difenilmetilendiisocianato	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
5873-54-1	2,4' - Difenilmetilendiisocianato	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
26447-40-5	Difenilmetilendiisocianato	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
91-20-3	Naftaleno	$C_{10}H_8$
8008-20-6	Queroseno	N.A.
64742-94-5	Solvente nafta	N.A.
68477-31-6	Destilados de bajo punto de ebullición	N.A.

#### 4.2.3. Arena

La arena utilizada para la preparación de las mezclas empleadas en la fabricación de las probetas de laboratorio fue arena silica nueva, su composición química se muestra en la Tabla 4.4. El tamaño de grano promedio fue de 52 según el estándar del AFS y la distribución granulométrica de la arena se muestra en la Figura 4.1. El pH de la arena fue de 7.5 y el ADV de 0.5 con un porcentaje de finos de 0.4%.

Tabla 4.4. Composición química de la arena silica.

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	Balance
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.616
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.059
MgO	0.009
CaO	0.138
Na <sub>2</sub> O	0.611
K <sub>2</sub> O	0.057
TiO <sub>2</sub>	0.033

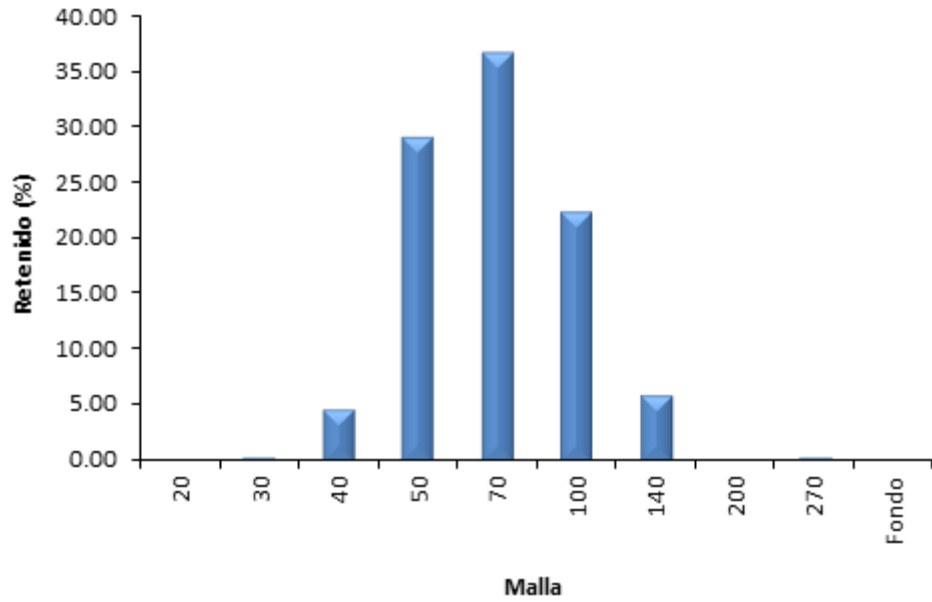


Figura 4.1. Distribución granulométrica de la arena silica.

La arena utilizada tiene una forma de grano redondo y sub-angular como se muestra en la Figura 4.2.

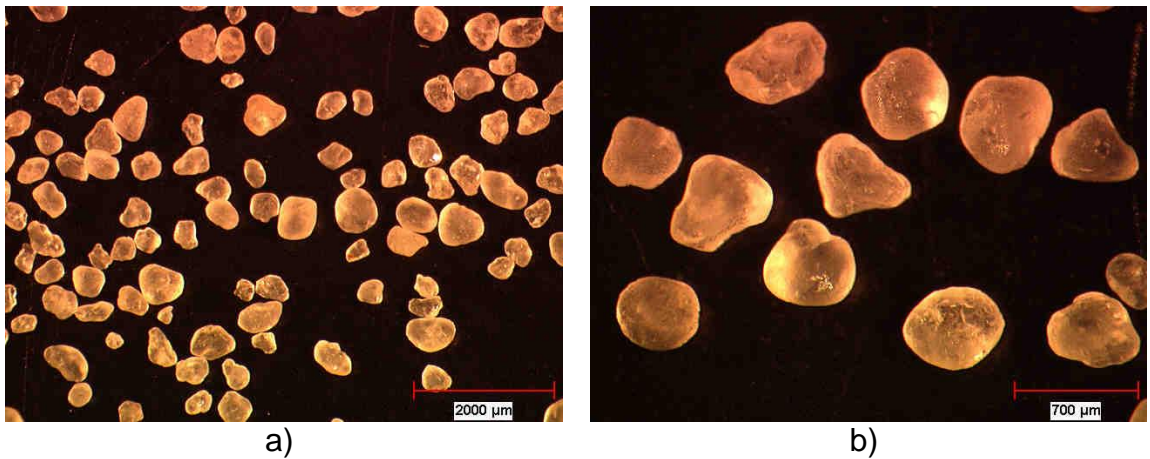


Figura 4.2. Forma de grano de la arena utilizada a diferentes magnificaciones.

### **4.3 Dispersión de las nanopartículas de carbono por medio de ultrasonido**

Debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las nanopartículas y su enorme área superficial los MWCNT y GNP tienden a formar aglomerados durante el procesamiento los cuales provocan una deficiencia en las propiedades de los nanocompositos. Aunque la aplicación de ultrasonido como medio para dispersar nanopartículas en solventes orgánicos, soluciones surfactantes o resinas es ampliamente utilizado, el mecanismo de esta dispersión y los factores para optimizar su eficiencia son poco estudiados.

El procesamiento de ultrasonido provee una alta energía local la cual promueve la desaglomeración de las partículas. Esta energía se debe al fenómeno de cavitación que toma lugar durante el proceso de ultrasonido el cual consiste en la formación, crecimiento y el subsecuente colapso de microburbujas o cavidades que se generan en un pequeño intervalo de tiempo (milisegundos) las cuales generan grandes magnitudes de energía.

El fenómeno de cavitación también genera un súbito incremento en la temperatura y presión local [3]. Strano y colaboradores [4] propusieron un mecanismo en el que explican la dispersión de los nanotubos en una solución acuosa por ultrasonido como se ilustra en la Figura 4.3. Inicialmente, los nanotubos se encuentran aglomerados (i), debido al proceso de ultrasonido las nanopartículas se inician a separarse desde los extremos (ii). Conforme el proceso continúa el nanotubo tiende a separarse de la masa aglomerada (iii) hasta que queda totalmente aislado de los demás.

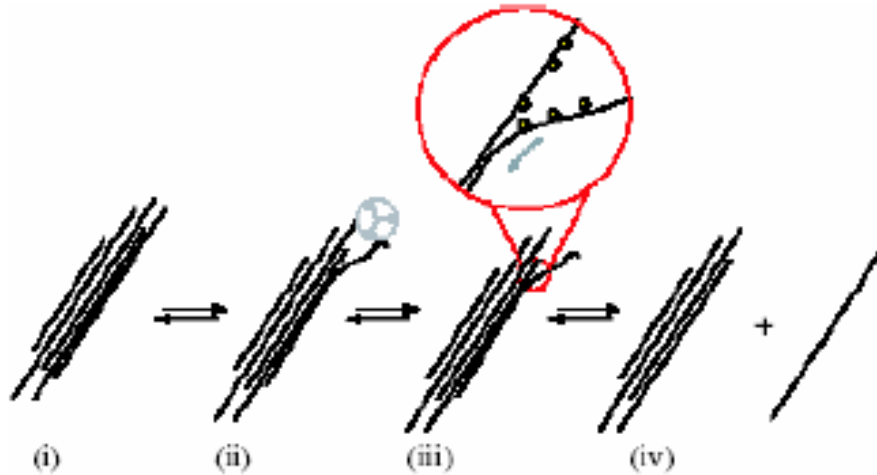


Figura 4.3. Mecanismo propuesto de desaglomeración de los nanotubos [4].

Existen dos métodos para introducir energía por ultrasonido a los líquidos: por baño de ultrasonido y por punta ultrasónica. El ultrasonido por punta genera oscilaciones a frecuencias fijas y crea un campo cónico de alta energía. Como solamente el fluido dentro del campo es afectado, es necesario de circulaciones repetidas a través de la zona cónica para tratar todas las nanopartículas. En los ultrasonidos por baño, el agua transfiere la energía sónica desde el transductor hacia la muestra, por lo que la transferencia de energía es limitada debido a que ocurre una disipación de una gran fracción de energía durante esta transferencia.

Las nanopartículas se dispersaron usando un ultrasonido de punta ultrasónica (Horn Tip Sonicator) marca Misonix S-4000 (ver Figura 4.4) equipado con una punta de titanio reemplazable estándar de ½ pulgada. El vaso con el contenido resina-nanopartícula se colocó sobre un baño de agua a una temperatura de 5°C con el fin de controlar la temperatura de la muestra debido al calor generado durante la dispersión lo cual es inevitable.

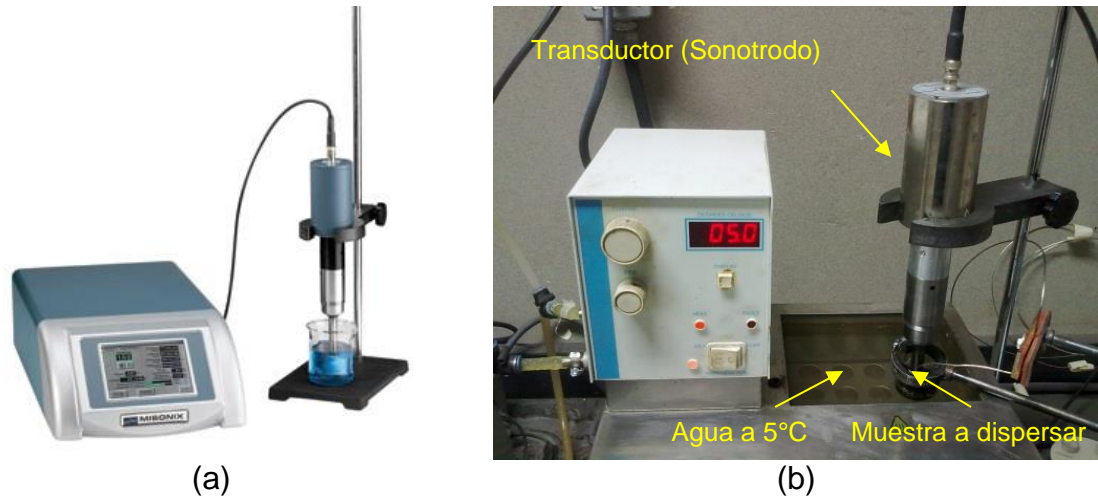


Figura 4.4. (a) Equipo de ultrasonido Misonix S-4000 y (b) baño para control de temperatura durante la dispersión.

#### 4.3.1. Preparación del nanocompuesto

Se utilizaron tres tipos de nanopartículas de carbono: nanotubos de carbono multipared, nanotubos de carbono multipared funcionalizados con grupos carboxilos y nanoplacas de grafito. Las nanopartículas se dispersaron por medio de ultrasonido en la resina Parte I, la cual corresponde a la parte fenólica bajo diferentes condiciones de dispersión, es decir, se varió el tiempo y la potencia de dispersión a la cual fueron sometidos las diferentes nanopartículas en el medio. Lo anterior se puede apreciar de manera esquemática mediante la Figura 4.5.

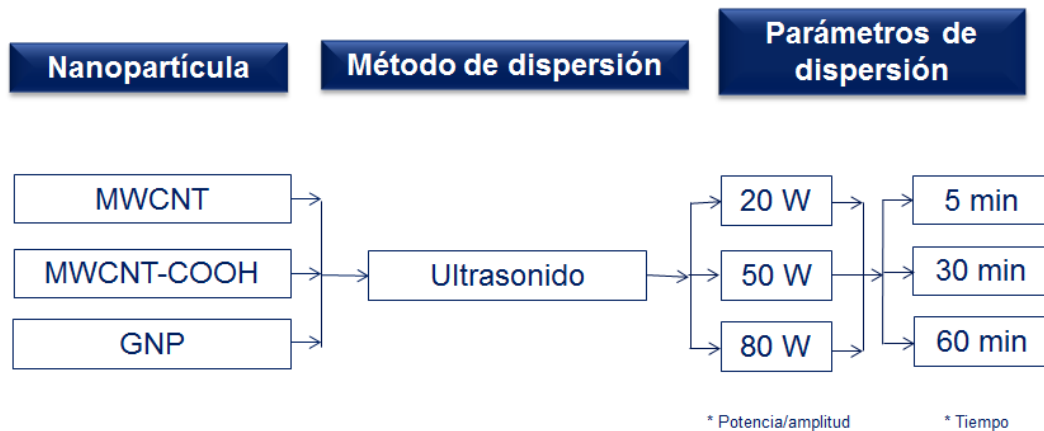


Figura 4.5. Preparación de los nanocompositos para diferentes parámetros de dispersión.

#### 4.4 Análisis de conductividad térmica

La conductividad térmica es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. En otras palabras la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que está en contacto. En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en  $W/(K \cdot m)$  o también se expresa en  $J/(s \cdot ^\circ C \cdot m)$ . Es elevada en metales y en general en cuerpos continuos, es baja en polímeros, y muy baja en algunos materiales especiales como la fibra de vidrio, que se denominan por ello aislantes térmicos. Para que exista conducción térmica hace falta una sustancia, de ahí que es nula en el vacío ideal, y muy baja en ambientes donde se ha practicado un bajo vacío.

La conductividad térmica de la resina fenólica utilizada se determinó mediante la técnica de pulso laser, la cual mide directamente la difusividad de la muestra. Una vez conocida la difusividad, la conductividad térmica se determina mediante la siguiente ecuación:

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (4.1)$$

donde:

$\alpha$  = difusividad térmica,  $m^2/s$

$C_p$  = calor específico,  $KJ/Kg \cdot K$

$\rho$  = densidad,  $Kg/m^3$

$K$  = conductividad térmica,  $W/m \cdot K$

La técnica de pulso laser fue desarrollada en 1961 por Parker [5]. En este método, un pulso corto (menos de 1 milisegundo) de calor es aplicado sobre la cara frontal de un espécimen y el cambio de temperatura con respecto a la cara posterior es medida con un detector de infrarrojo; de esta manera es posible evitar interferencias entre el sensor térmico y la fuente de calor (ver Figura 4.5).

El modelo físico de la medición del pulso laser supone tener una única fuente de calor, por ejemplo un solo disparo laser sobre la superficie frontal de la muestra. El estudio de la difusión del calor en la cara posterior provee la información térmica deseada. Asumiendo que el haz del láser se ajusta uniformemente sobre la superficie frontal, el calor se genera en una dirección de gradiente térmico que puede ser descrito con una ecuación diferencial unidimensional.



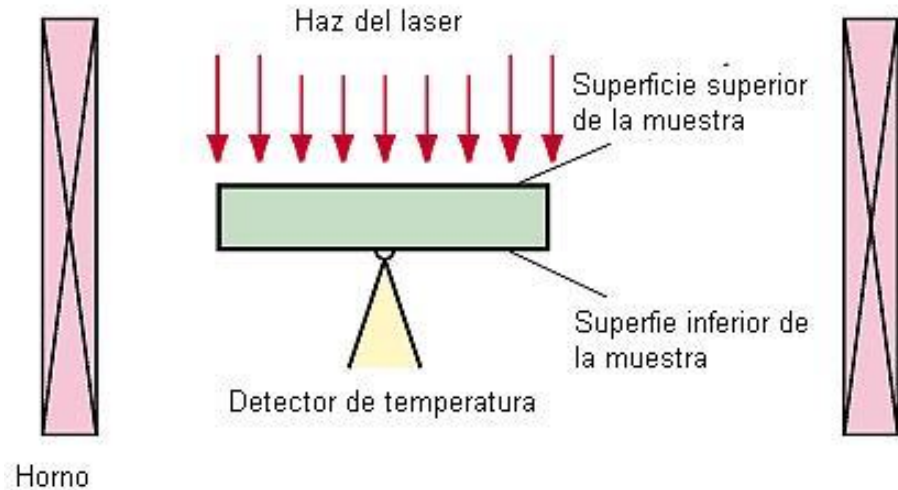


Figura 4.5. Representación esquemática del principio de la técnica del pulso láser.

En una dimensión y para un caso adiabático, la difusividad térmica,  $\alpha$ , es calculada de acuerdo a la siguiente ecuación experimental:

$$\alpha = 0.1338 \cdot \frac{h^2}{\sqrt{t}} \quad (4.2)$$

donde:

$h$  = espesor de la muestra (mm)

$t$  = tiempo (s)

Para este trabajo se prepararon muestras en forma de pastilla circular con un diámetro de 10 mm y un espesor de 0.6-0.7 mm recubiertas con una pintura de grafito aplicada en aerosol. El equipo utilizado se muestra en la Figura 4.6.



Figura 4.6. Difusivimetro Linseis XFA 500.

#### 4.5. Cálculo del calor específico

El calor específico es una magnitud física que se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para elevar su temperatura en una unidad (kelvin o grado Celsius).

Para el desarrollo de este trabajo fue necesario determinar al calor específico para conocer la conductividad de acuerdo a la ecuación (4.1).

El cálculo del calor específico se llevó a cabo mediante un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) siguiendo la norma ASTM E1269 – 05 El equipo utilizado fue un Shimadzu DSC-60, Figura 4.7, los contenedores utilizados fueron de aluminio y la referencia estándar fue de zafiro. La rampa de calentamiento fue de 30°C hasta 200°C bajo una atmósfera inerte de argón.



Figura 4.7. DSC-60 Shimadzu.

La Figura 4.8 muestra el procedimiento típico propuesto por la norma ASTM E1269 para determinar el calor específico,  $C_p$ , de una sustancia. Es necesario hacer 3 análisis usando la misma rampa de calentamiento: un análisis al contenedor de aluminio vacío, un análisis al zafiro (usado como referencia estándar) y por último el análisis de la muestra a estudiar.

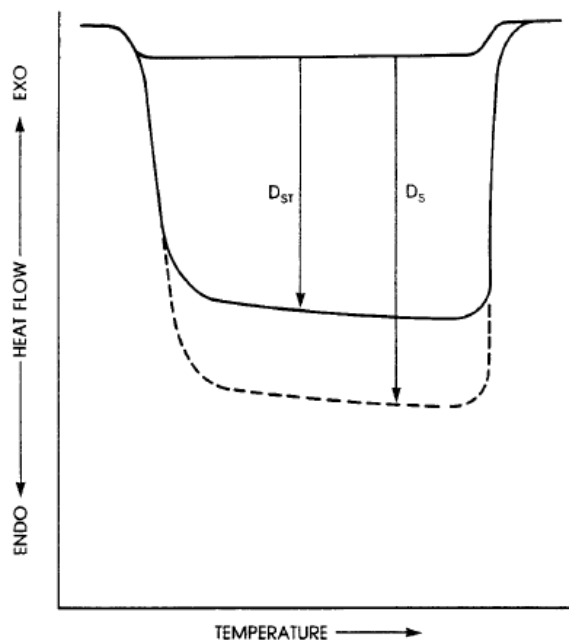


Figura 4.8. Termogramas para determinar el  $C_p$  de una sustancia.

Se mide la distancia,  $D_{st}$ , entre el contenedor vacío y la muestra de referencia estándar de zafiro. De manera similar, se mide la distancia,  $D_s$ , entre el contenedor vacío y la muestra de interés o de calor específico desconocido.

Con lo anterior se resuelve la siguiente ecuación que determina la en  $C_p$  de la muestra de interés:

$$C_p(s) = C_p(st) \cdot \frac{D_s \cdot W_{st}}{D_{st} \cdot W_s} \quad (4.3)$$

donde:

$C_p(s)$  = calor específico de la muestra.

$C_p(st)$  = calor específico de la referencia estándar de zafiro.

$D_s$  = desplazamiento vertical entre el contenedor vacío y la muestra de interés.

$D_{st}$  = desplazamiento vertical entre el contenedor vacío y referencia estándar de zafiro.

$W_s$  = masa del espécimen.

$W_{st}$  = masa de la referencia de zafiro.

#### 4.6. Análisis termogravimétrico

La degradación térmica de las resina se llevó a cabo en un TGA Shimadzu 50, Figura 4.9, en un rango de temperatura de 25 a 900 °C bajo una atmósfera de argón (Ar) empleado como gas inerte, la velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min y se utilizó un crisol de platino con 20 mg de la muestra.



Figura 4.9. TGA-50 Shimadzu.

#### **4.7. Espectrometría de infrarrojo**

Las muestras para espectrofotometría fueron trituradas manualmente en un mortero de cerámica hasta obtener partículas retenidas en malla 100 aunque también se analizaron algunas muestras en forma líquida. Posteriormente, las muestras fueron analizadas por espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) en un equipo marca Perkin-Elmer. Los espectros fueron registrados por 35 escaneos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las lecturas espectroscópicas se realizaron a una resolución de  $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.8. Vida de banco de la mezcla**

La vida de banco de la mezcla arena-resina permite determinar el tiempo de vida útil de la mezcla, es decir, el tiempo durante el cual una mezcla elaborada deberá mantener sus propiedades bajo condiciones de almacenaje, de tal manera que en el momento de ser utilizada para la fabricación de corazones se asegure la resistencia adecuada de los mismos.

La preparación de la mezcla de arena con resina utilizada para la prueba de vida de banco se efectuó de la siguiente manera: primero se pesaron 3 kg de arena sílica nueva y se colocaron dentro del mezclador Hobart, Figura 4.10, enseguida se agregó el contenido de la resina parte 1 previamente pesada y se mezcló por un minuto, transcurrido este tiempo se apagó el mezclador y añadió la resina parte 2 pesada con anterioridad, nuevamente se encendió el mezclador y se dejó trabajar por 1 minuto. Después de haber transcurrido este tiempo la mezcla está lista para ser utilizada en la elaboración de probetas tipo guitarra de acuerdo con el estándar del AFS [5] (Figura 4.11) en la sopladora de especímenes, Figura 4.12.

El valor obtenido del ensayo de resistencia a la tensión de las probetas fabricadas con mezcla fresca (recién elaborada), es llamado resistencia inmediata (Tiempo = 0 h). Se dejó reposar la mezcla una hora (Tiempo = 1 h) y nuevamente se tomó otra muestra para fabricar las probetas y realizar el ensayo de resistencia a la tensión, el valor obtenido es conocido como vida de banco a la hora el cual debe ser igual o mayor al 0.5516 MPa para garantizar la fabricación de corazones.



Figura 4.10. Mezclador Hobart.

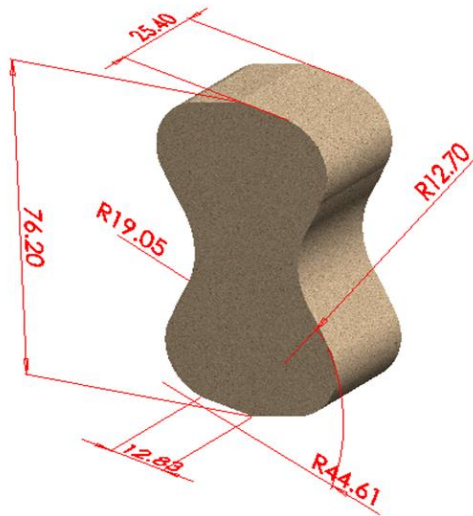


Figura 4.11. Probeta de arena tipo guitarra (Dog-bone en inglés, dimensiones en mm).

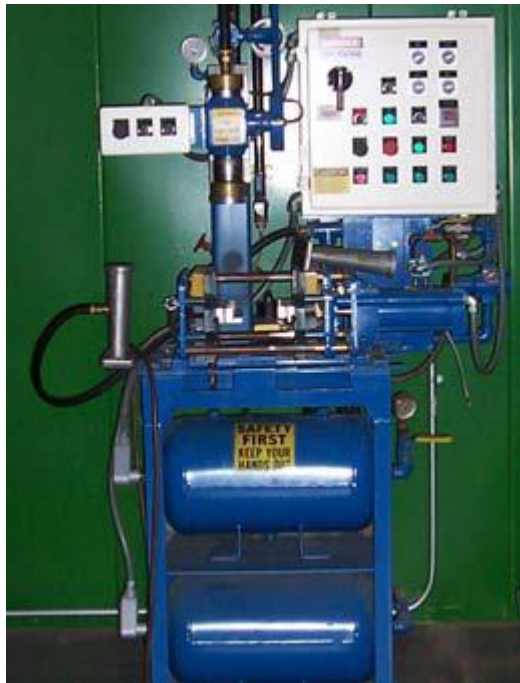


Figura 4.12. Sopladora de especímenes de laboratorio Redford Carver

#### **4.9. Desarrollo de resistencia**

Esta prueba está diseñada para evaluar el desarrollo de resistencia de los corazones después de haber sido fabricados y almacenados en condiciones controladas de humedad y temperatura.

A diferencia de la vida de banco, todas las probetas requeridas en esta prueba son fabricadas con mezcla fresca y se dejan reposar 0, 1, 2 y 24 horas antes de realizar el ensayo de tensión.

#### **4.10. Distorsión en caliente**

La prueba de distorsión en caliente está diseñada para evaluar la expansión y la termoplasticidad de los corazones a alta temperatura. Actualmente esta prueba es ampliamente utilizada en las fundiciones que utilizan moldes o corazones de arena, debido a la gran cantidad de información que genera, la cual es indispensable para resolver problemas dimensionales relacionados con los corazones, erosión y corazón roto.

Esta prueba fue desarrollada por la Asociación Británica de Investigación en Fundición de Hierro en 1966 y es conocida por sus siglas en inglés BCIRA (British Cast Iron Research Association) [7].

Para esta prueba requieren probetas de tipo barra (Figura 4.13) fabricadas de acuerdo con el estándar del AFS. Estas se soplaron con una mezcla recién fabricada usando un equipo Sinsom Gerosa (Figura 4.14); las probetas se dejaron reposar por espacio de una hora antes de realizar el ensayo de distorsión en caliente el cual consiste en sujetar de un extremo una probeta y calentarla en el centro de la cara inferior mediante un quemador de gas (Figura 4.15). La relación gas-aire permaneció constante durante la realización de la prueba y se reguló por medio de un flujómetro para garantizar una entrada de calor de 11 Kcal/min. El equipo utilizado para llevar a cabo la



prueba de distorsión en caliente se muestra en la Figura 4.16. A medida que la probeta se calienta experimenta una serie de cambios los cuales son registrados por un sensor de manera que pueden ser representados gráficamente. Un comportamiento idealizado de la prueba de distorsión en caliente se observa en la Figura 4.17.

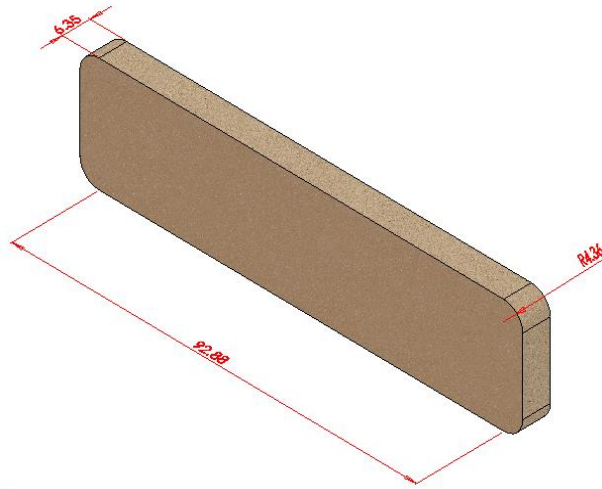


Figura 4.13. Probeta utilizada para la prueba de distorsión en caliente (dimensiones en mm).



Figura 4.14. Sopladora Simsom Gerosa para fabricar especímenes planos.

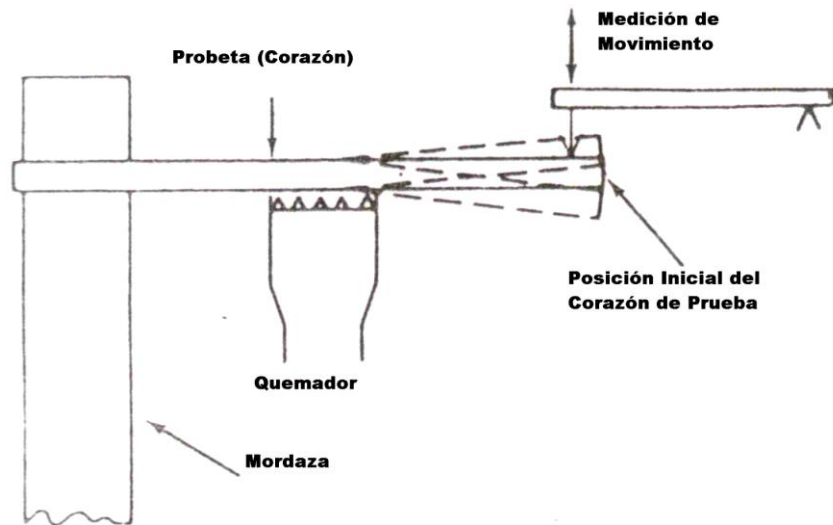


Figura 4.15. Representación esquemática del ensayo de distorsión en caliente.

En la Figura 4.17 se muestran cuatro puntos importantes, cada uno de los cuales representa una propiedad evaluada en la probeta. El primer punto representa la dilatación lineal que sufre el corazón, el segundo representa el tiempo en el cual ocurre la dilatación, el tercero representa la plasticidad del corazón y el último equivale al tiempo de la fractura o resistencia en caliente del corazón.

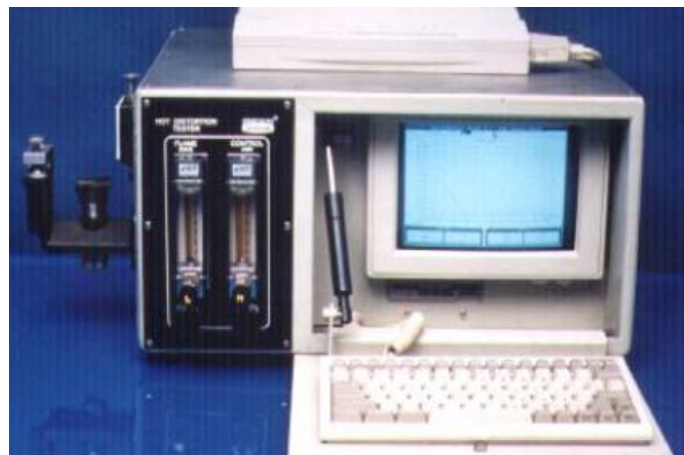


Figura 4.16. Equipo para medir la distorsión en caliente.

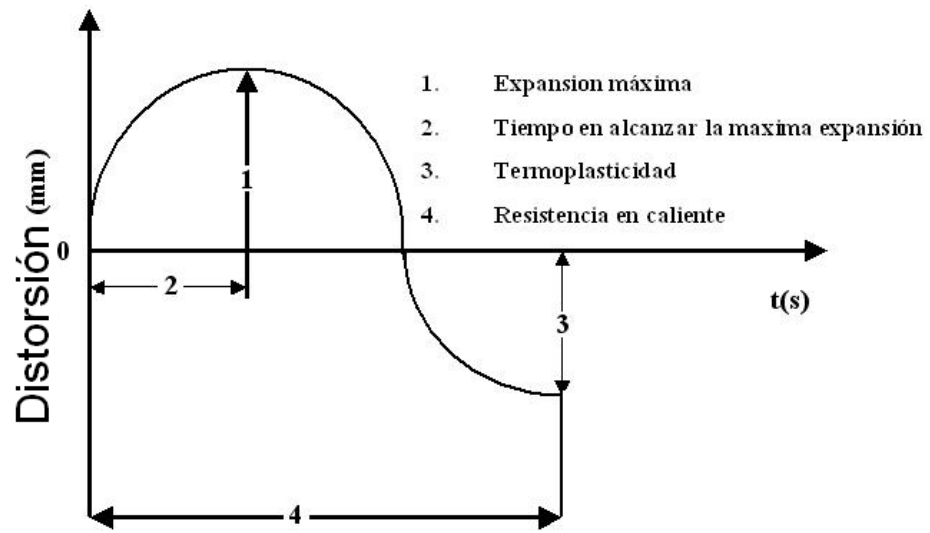


Figura 4.17. Gráfica idealizada del BCIRA.

## Referencias

1. Hoja de seguridad de la resina parte 1 de caja fría.
2. Hoja de seguridad de la resina parte 2 de caja fría.
3. Gogate P. R., Wilhelm A. M.m Pandit A. B., "*Some aspects of the design of sonocchemical reactors*", Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 325-330.
4. Strano MS, Moore VC, Miller MK, Allen MJ, Haroz EH, Kittrell C, Hauge RH, Smalley RE. "The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes", J. Nanosci. Nanotech. 3:81–86, 2003.
5. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L., "*Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity*". Journal of Applied Physics 32, 1961.
6. "Mold and core test handbook". American foundry society. 2nd Edition. E.U.A. 2000.
7. Ramrattan S N, Vellanki S, Jideaku O, Huang C. " Thermal distortion in process control of chemically bonded sands". AFS Transactions. E.U.A. 1997.

# **CAPÍTULO 5**

## **RESULTADOS**

### **5.1. Introducción**

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de los experimentos planteados en el Capítulo 4. Se inicia con la caracterización de las nanopartículas de carbono utilizados en su condición de “recepción”. Mediante SEM, se estudia el efecto del ultrasonido en la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz de resina así como la energía aplicada al sistema durante el proceso de dispersión. Los materiales, resina y nanopartículas, se analizaron por TGA y FTIR para conocer su pureza y determinar los contaminantes que podrían afectar la reacción del proceso Cold Box. La conductividad térmica de la resina se determinó por la técnica de pulso laser donde se pudo observar que la resina preparada con GNP es la que tiene mejor conductividad térmica. De acuerdo a las propiedades mecánicas de los corazones de arena se observa un incremento considerable con el uso de cualquiera de las 3 nanopartículas utilizadas.

### **5.2. Nanopartículas de carbono**

Las siguientes figuras muestran las micrografías de las nanopartículas utilizadas en este estudio donde un notable aspecto en tamaños y nivel de aglomeración son evidentes.

Todas las nanopartículas se utilizaron como recibidas, es decir, no se le aplicó ningún tratamiento de purificación ni funcionalización tomando en cuenta que se fabricaron por CVD y catalizadas con cobalto como sustrato de crecimiento para el caso de los MWCNT.

La Figura 5.1 muestra algunas micrografías de los GNP que fueron preparados por agitación mecánica. Se observan claramente las placas de grafeno así como también se aprecia que existe una gran aglomeración lo cual no es deseable al momento de fabricar el compuesto.

En la Figura 5.2 se observan las nanopartículas de grafeno que fueron dispersadas por ultrasonido. Se aprecia que existe una menor aglomeración en comparación con las nanopartículas que se dispersaron por agitación mecánica, incluso se observan algunas láminas que son transparentes al haz de electrones lo que sugiere que fueron dispersadas hasta alcanzar el mínimo espesor dando lugar a una dispersión efectiva [1, 2].

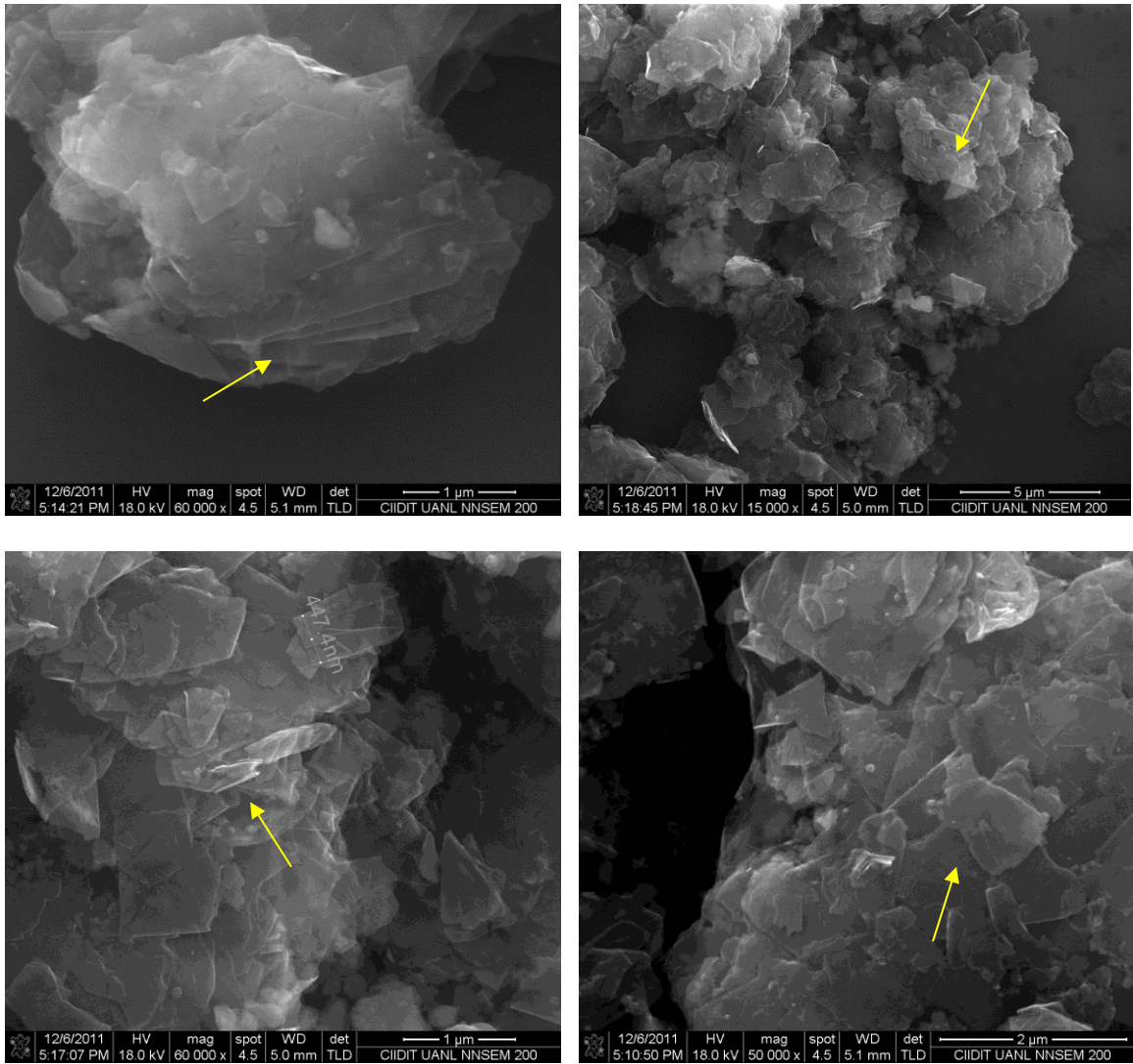


Figura 5.1. Micrografías por SEM de las placas de grafito dispersadas por agitación mecánica; se observan las lacas apiladas y aglomeradas.

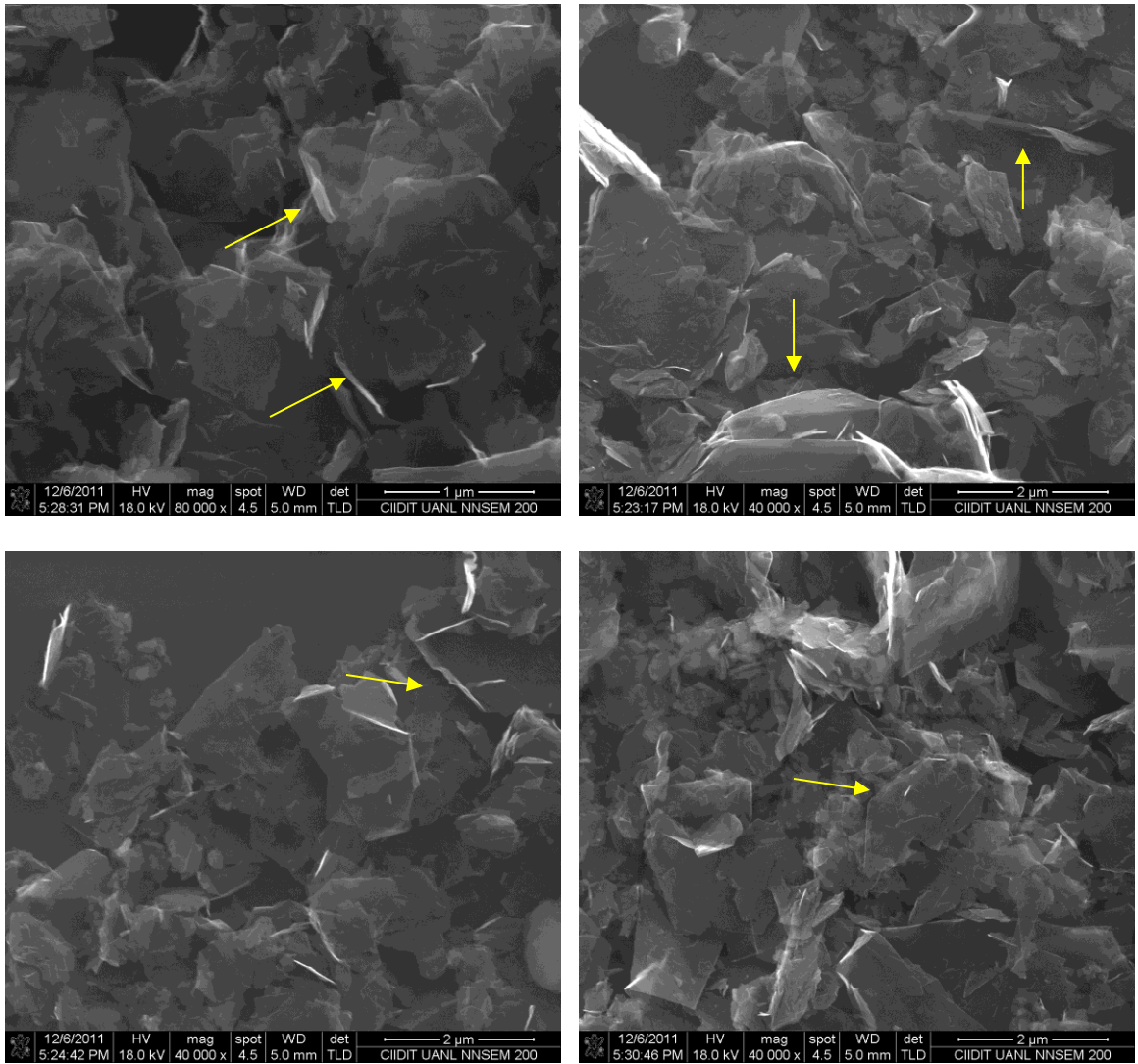


Figura 5.2. Micrografías SEM de las placas de grafito dispersadas por ultrasonido; se observan las placas de grafeno en forma individual.



La Figura 5.3 muestra las micrografías de los MWCNT utilizados en este estudio. Se puede apreciar claramente su naturaleza fibrosa y que existe una gran aglomeración de las nanotubos lo que hace difícil su dispersión en el medio orgánico [3]. En la Figura 5.4 se muestra el efecto que tiene el ultrasonido en la dispersión; se puede apreciar que la aglomeración se reduce e incluso se aprecian MWCNT en forma individual.

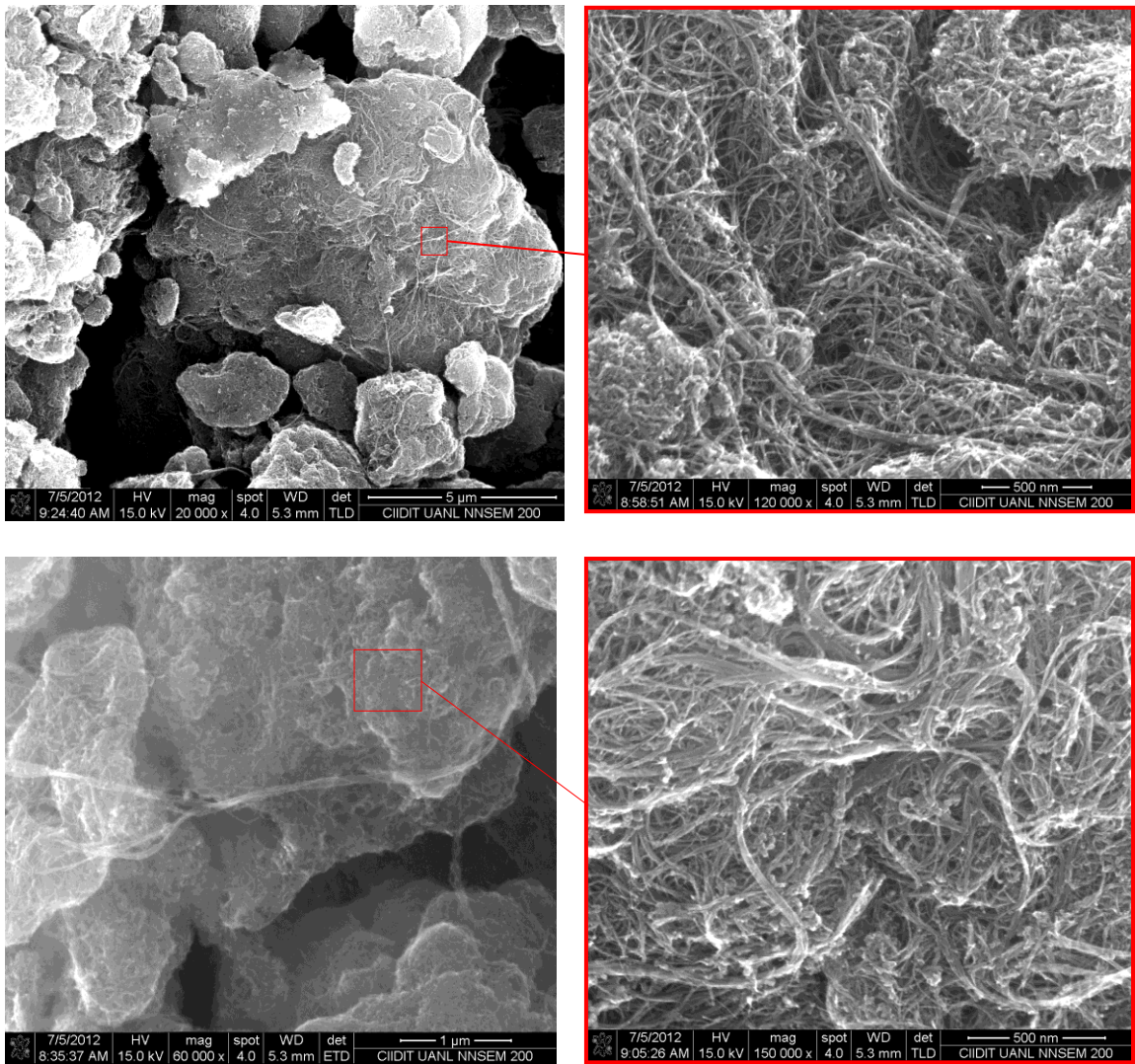


Figura 5.3. Micrografías SEM de los MWCNT como recibido sin ser sometidos a un proceso de ultrasonido.

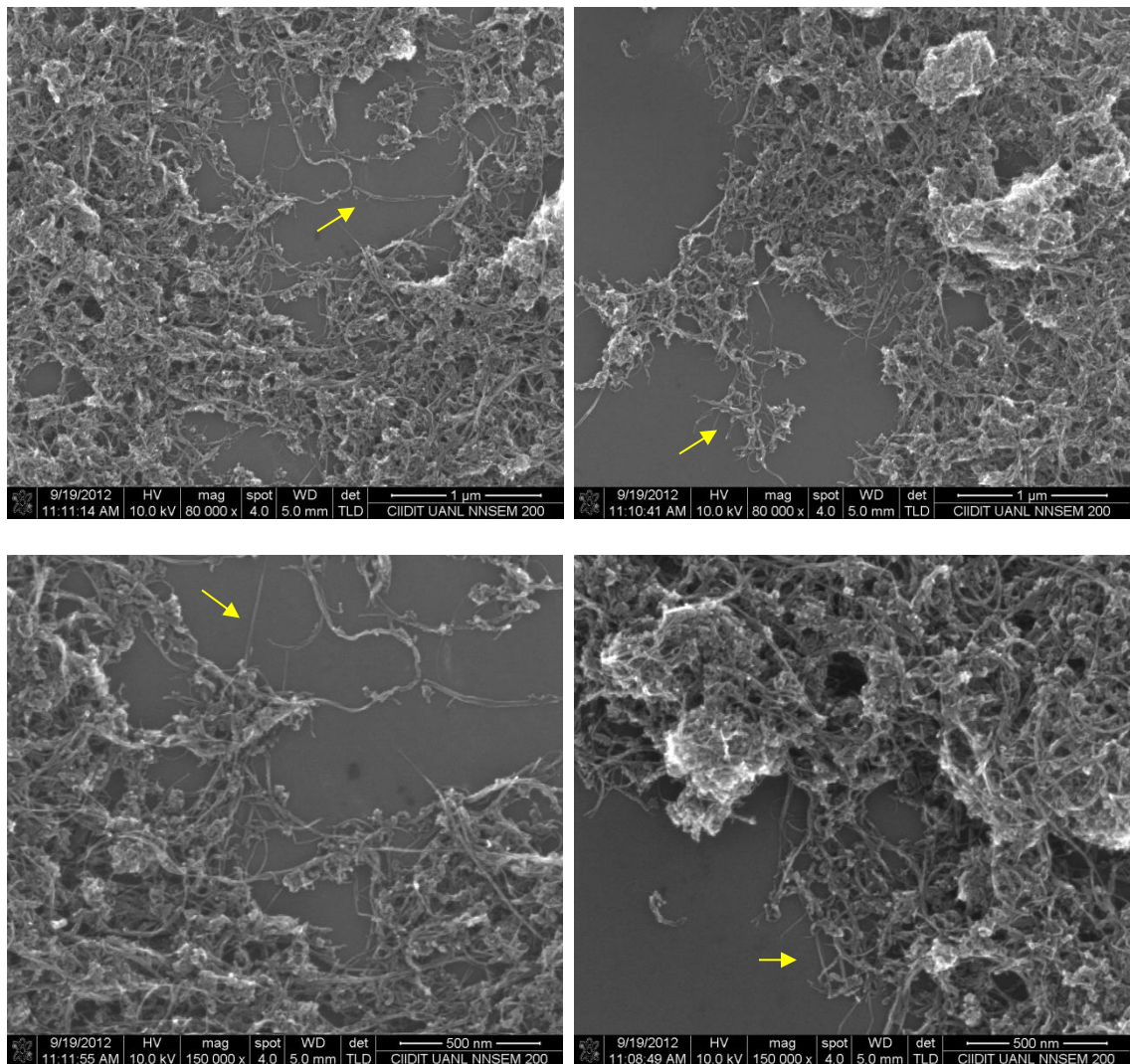


Figura 5.4. Micrografías SEM de los MWCNT después del ultrasonido.

La Figura 5.5 muestra las micrografías que corresponden a los MWCNT COOH. A diferencia de los MWCNT, en las imágenes obtenidas se aprecia menor aglomeración pero la forma de fibras no es tan evidentes como los MWCNT sin grupos funcionales como los de la Figura 5.4.

En la Figura 5.6 se muestran MWCNT COOH que fueron dispersados mediante ultrasonido. Se aprecia que las aglomeraciones se reducen lo que indica que el



proceso de sonicación es una técnica efectiva para la fabricación de compósitos.

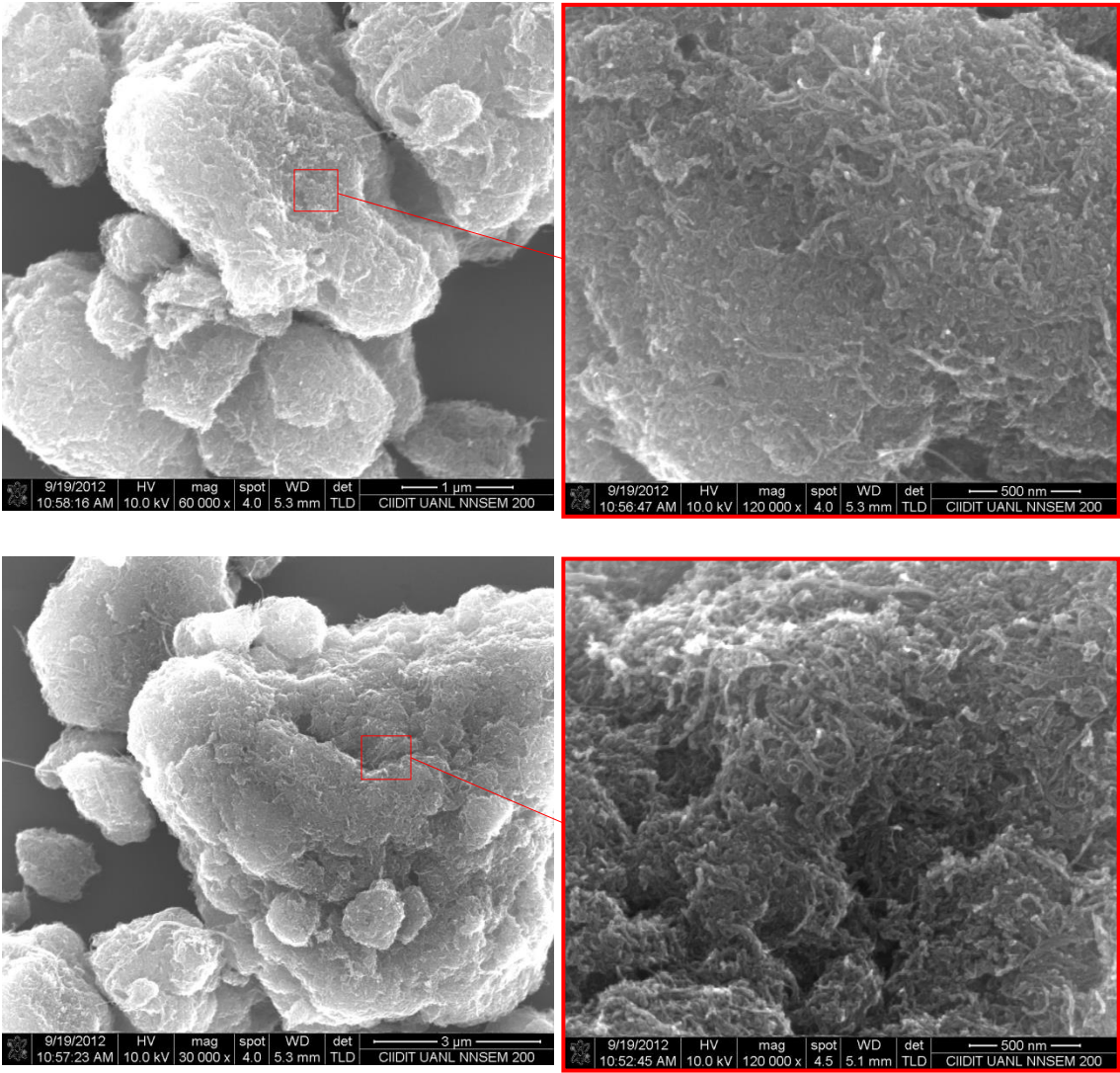


Figura 5.5. Micrografías SEM de los MWCNT-COOH.

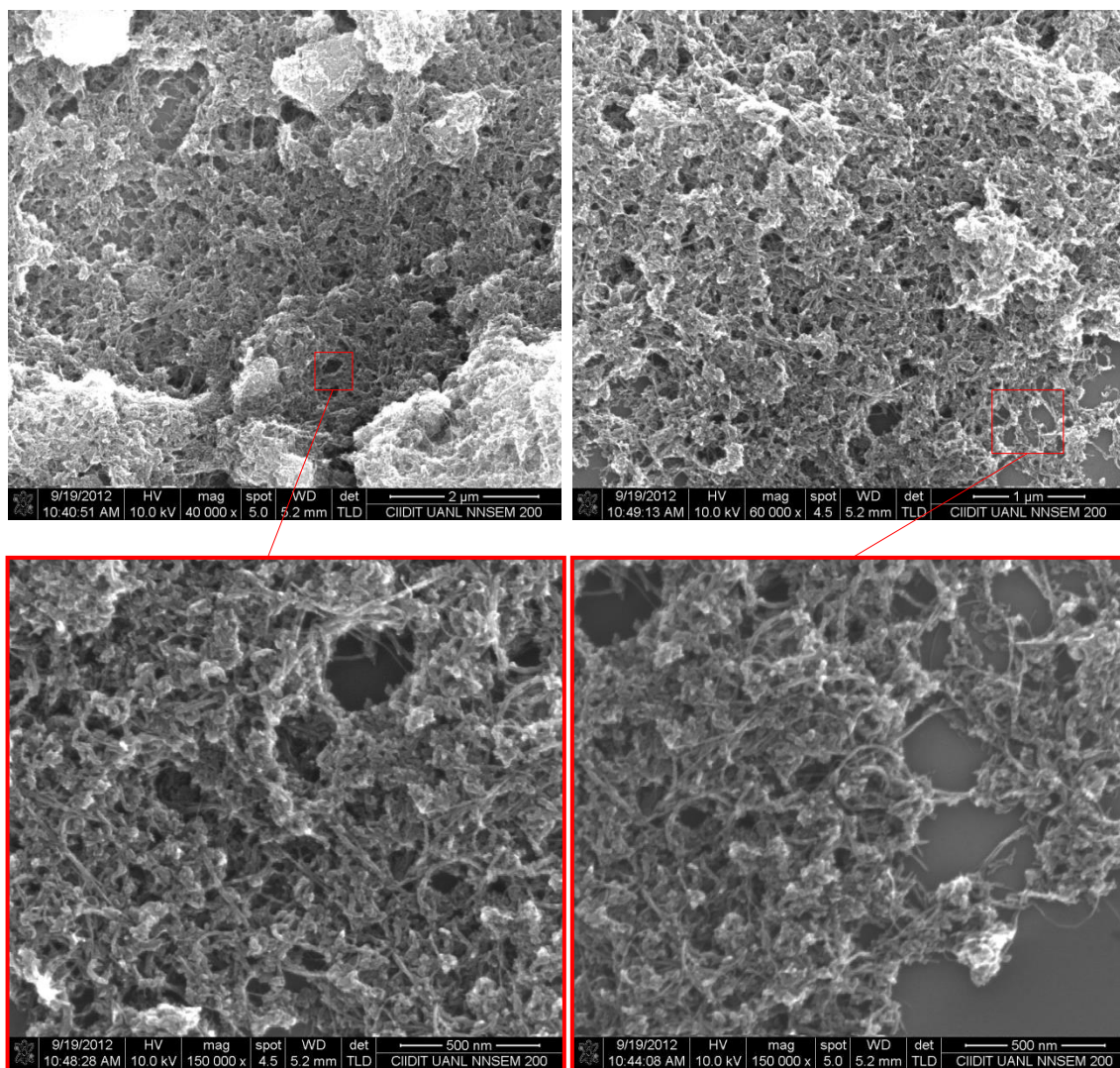


Figura 5.6. Micrografías SEM de los MWCNT-COOH dispersadas por ultrasonido.

### 5.2.1. Análisis TGA

En el caso particular de las nanopartículas de carbono, el cambio de peso puede ser debido a la oxidación del carbono que se transforma en dióxido de carbono y la poca pérdida o ganancia de peso puede ser inducida por la oxidación del metal utilizado durante la catálisis produciendo óxidos metálicos [4].

En la Figura 5.7 se muestra el análisis termogravimétrico de los GNP. Se observa que se descompone térmicamente 33% y la temperatura a la cual inicia su degradación es de 500 a 600°C.

La Figura 5.8 muestra la degradación de los MWCNT la cual indica que el inicio de la degradación toma lugar a 450°C hasta alcanzar una degradación de 91.5%.

De acuerdo la Figura 5.9 la temperatura de descomposición de los MWCNT con grupos funcionales carboxilos inicia a 550°C degradándose 46.5% al final de la prueba.

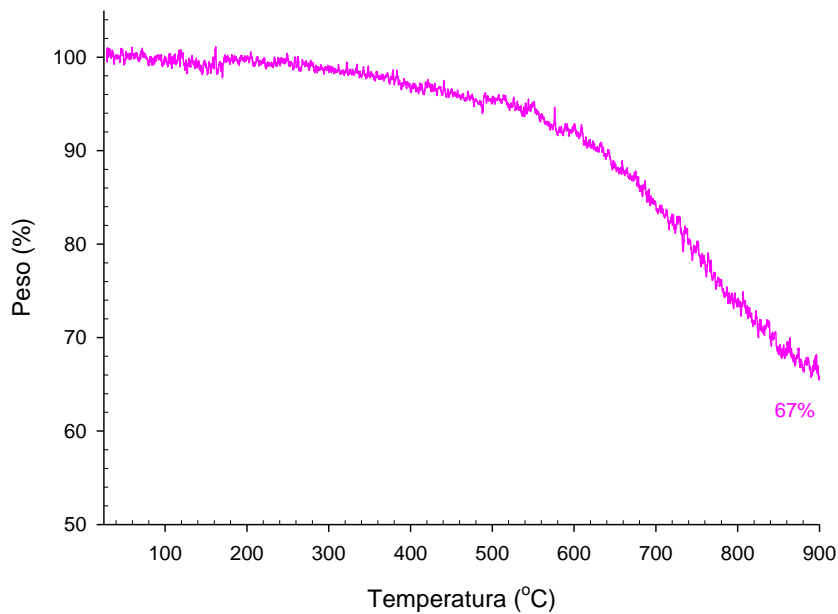


Figura 5.7. Análisis TGA de los GNP.

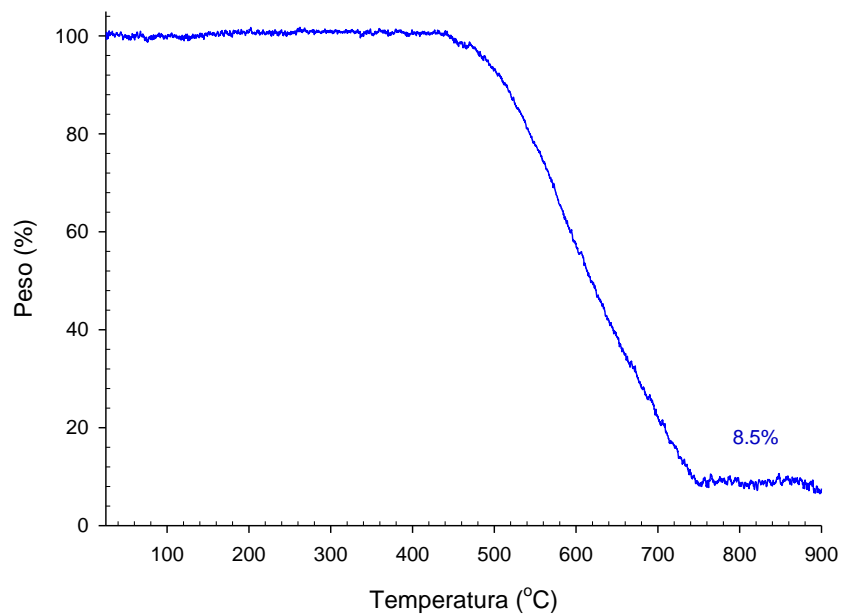


Figura 5.8. Análisis TGA de MWCNT.

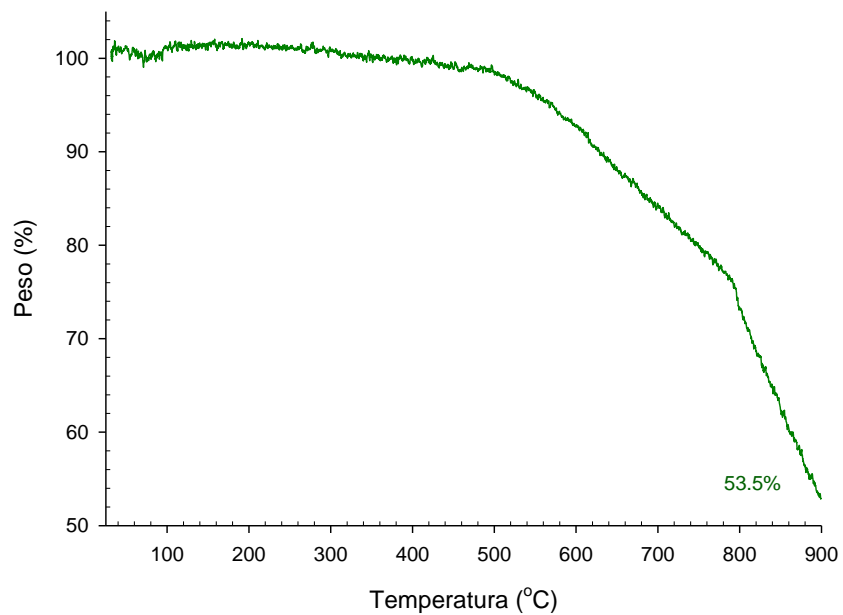


Figura 5.9. Análisis TGA de MWCNT-COOH.

### 5.2.2. Análisis FTIR

Las Figuras 5.10 y 5.11 representan el análisis de FTIR de los GNP y los MWCNT respectivamente. Se observa que son muy similares entre sí debido a que corresponde a una gráfica de FTIR típica del grafito [5] sin ningún tipo de agente químico en la superficie.

La Figura 5.12 corresponde al análisis FTIR realizado a la muestra de MWCNT-COOH donde se observa la presencia de un pico que corresponde al enlace C-H ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) mientras que un grupo carboxilo aparece a una longitud de  $1700\text{ cm}^{-1}$  así como también grupos C-O a una longitud de  $1100\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  [6, 7].

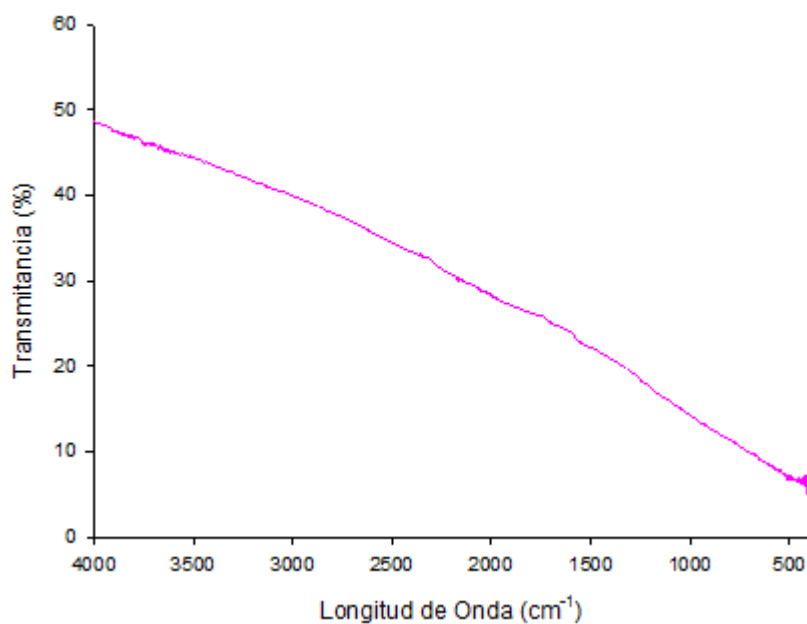


Figura 5.10. Análisis FTIR de GNP.

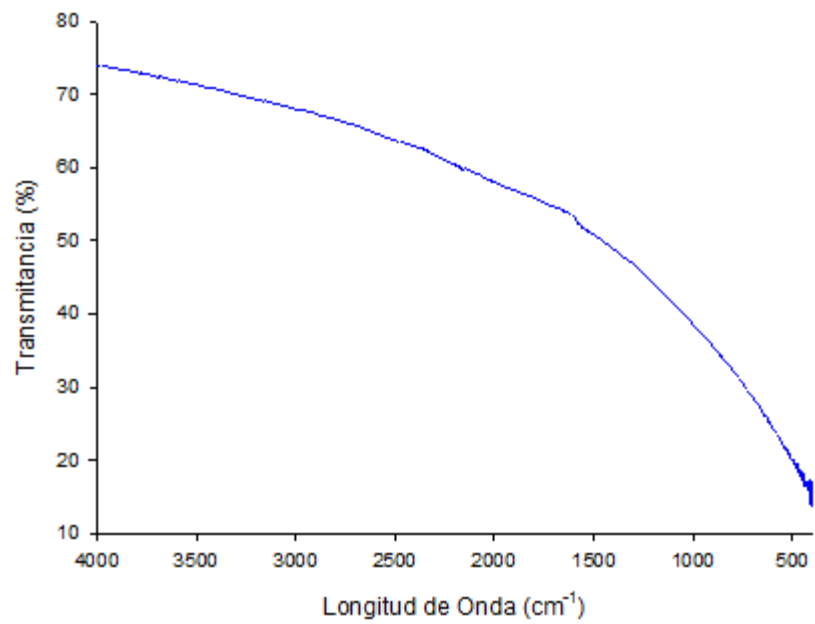


Figura 5.11. Análisis FTIR de MWCNT.

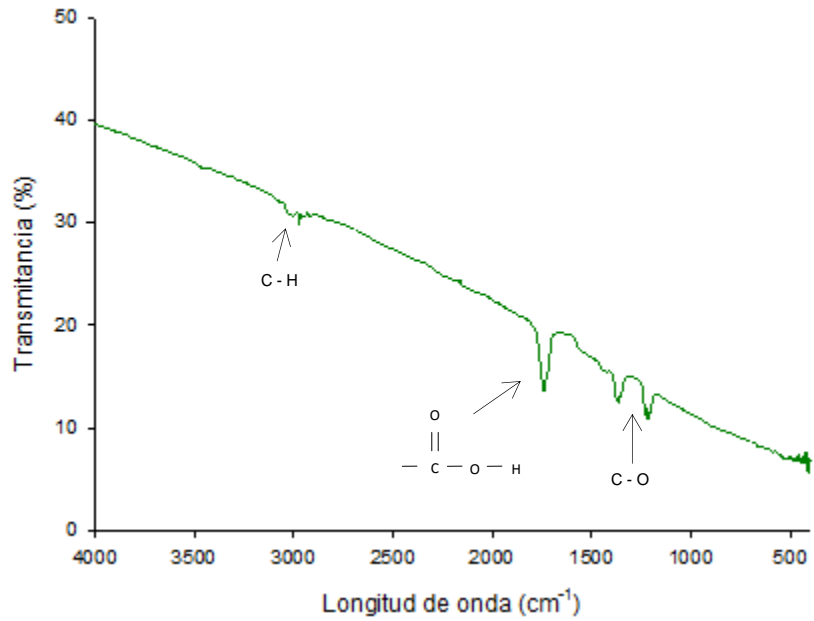


Figura 5.12. Análisis FTIR de MWCNT-COOH.



### 5.3. Resinas fenólicas

#### 5.3.1. Análisis TGA

Las Figuras 5.13 y 5.14 muestran los análisis termogravimétricos de las resinas fenólicas utilizadas durante este trabajo. La pérdida de peso que experimentan las resinas en un rango de temperatura inferior a los 200°C corresponde a los solventes y compuestos de bajo peso molecular presentes en la formulación. El rango de temperatura de 200 a 400°C corresponde a los compuestos de medio peso molecular en el cual ocurre la principal descomposición de las resinas, ver Tabla 5.1.

La Figura 5.15 corresponde a la primera derivada de las curvas de TGA de las resinas fenólicas. Se observa que la resina Parte I inicia a descomponerse a menor temperatura que la resina Parte II.

Tabla 5.1. Pérdida en peso de las resinas a diferentes rangos de temperatura.

Temperatura (°C)	Resina fenólica	
	Parte I	Parte II
25-200	40.20	18.70
200-400	18.80	51.40
400-900	15.64	29.20
<b>Remanente</b>	25.30	0.60

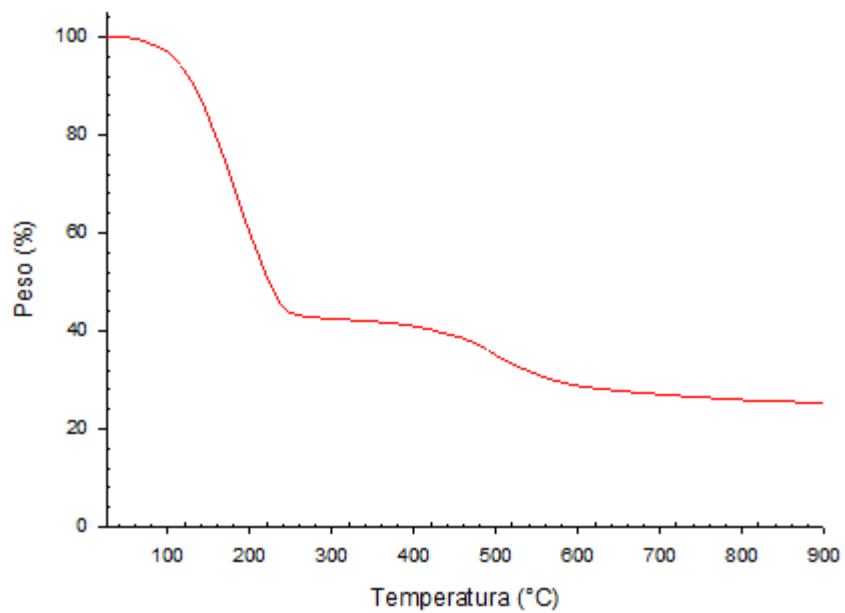


Figura 5.13. Análisis TGA de la resina Parte I.

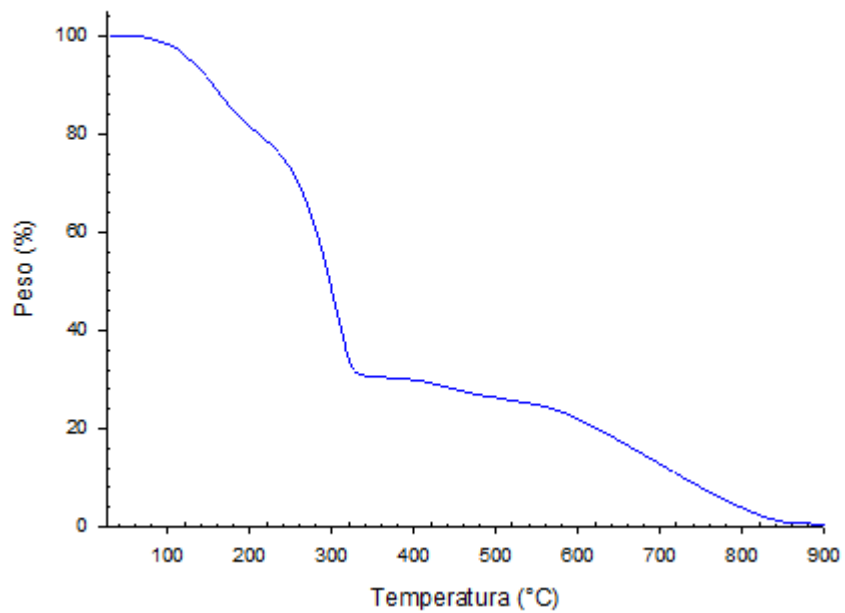


Figura 5.14. Análisis TGA de la resina Parte II.

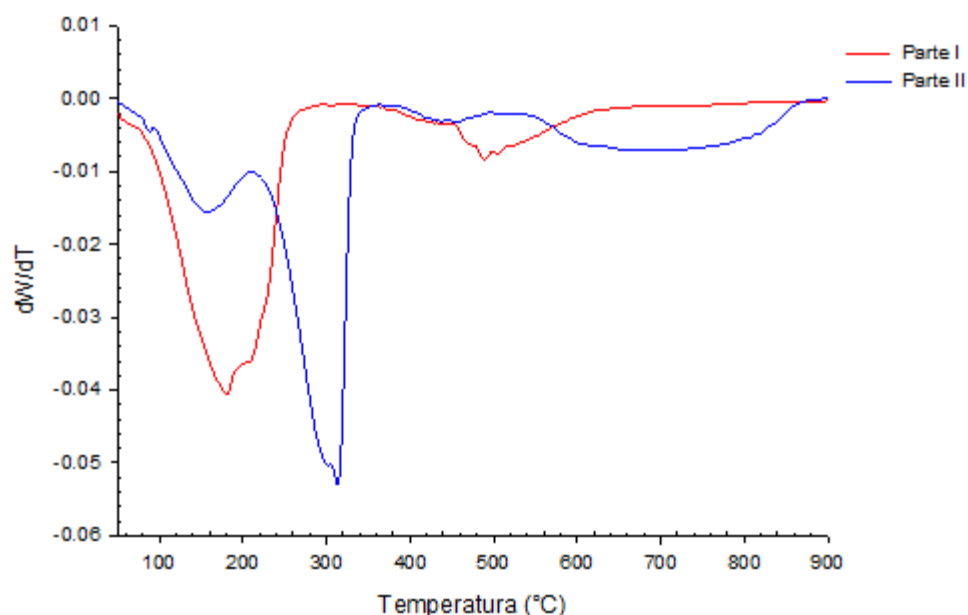


Figura 5.15. Comparativos de la primera derivada del TGA de la resina Parte I y Parte II.

### 5.3.2. Análisis FTIR de las resinas fenólicas

La espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) permite evaluar e identificar los grupos funcionales presentes en las resinas. En la Figura 5.16 se muestra el espectro de la resina Parte I, se observa un pico de baja intensidad a  $3500\text{ cm}^{-1}$  el cual es característico del grupo  $\text{OH}^-$  y es la característica más representativa de esta resina debido a que este grupo es el que reacciona con la Parte II para formar el aglomerante de poliuretano. Las señales de  $1000$ ,  $800$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponden al fenol y el pico de  $1770\text{ cm}^{-1}$  representa al formaldehído [8, 9]. La Figura 5.17 muestra el espectro de la resina Parte II, se observa el pico representativo del isocianato ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) a  $2270\text{ cm}^{-1}$  y a  $1682$  y  $1785\text{ cm}^{-1}$  corresponden los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  [10].

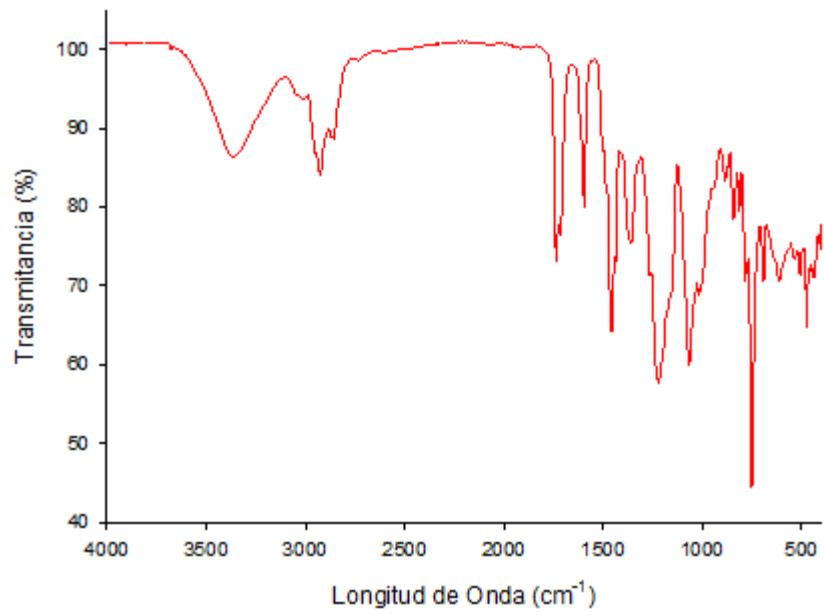


Figura 5.16. Espectro FTIR de la resina Parte I.

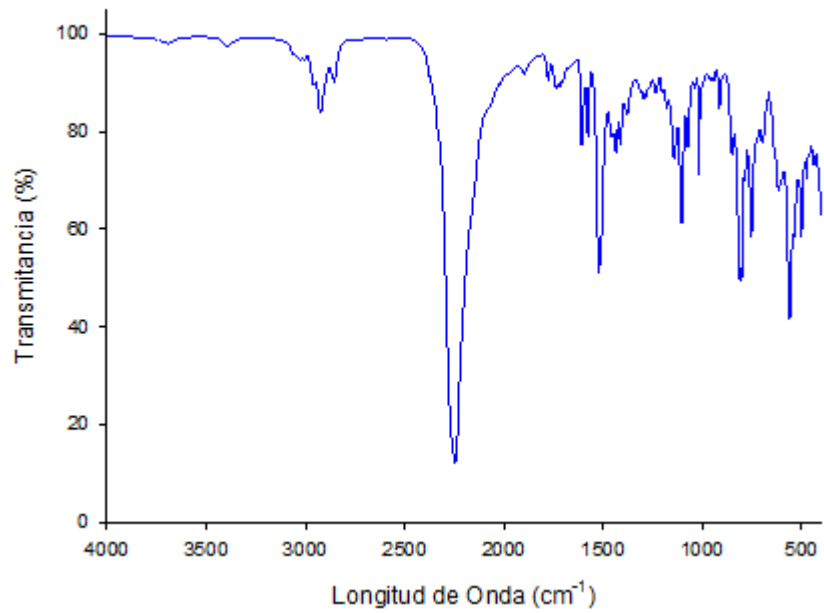


Figura 5.17. Espectro FTIR de la resina Parte II.

### 5.3. Energía aplicada al sistema durante la dispersión por ultrasonido

En la Tabla 5.2 y Figura 5.18 se muestra la energía que se genera debido al proceso de dispersión por ultrasonido el cual depende de los parámetros establecidos; tiempo (min) y amplitud (%). En la figura se observa que la energía de dispersión aumenta linealmente conforme el tiempo se incrementa. De manera similar la energía tiende a incrementarse a medida que la amplitud aumenta. Este incremento de energía provoca que la temperatura local del medio de dispersión también se incremente lo cual no es recomendable debido a que la resina Parte I inicia a degradarse térmicamente a temperaturas cercanas a 80°C, Figura 5.13.

Tabla 5.2. Energías generadas durante el proceso de dispersión de las nanopartículas de carbono en la resina Parte I.

<b>Energía de dispersión (KJ)</b>			
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Amplitud (%)</b>		
	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>80</b>
5	8931	15091	20195
10	19787	28561	39108
30	56619	82493	114932
60	111478	166976	218434

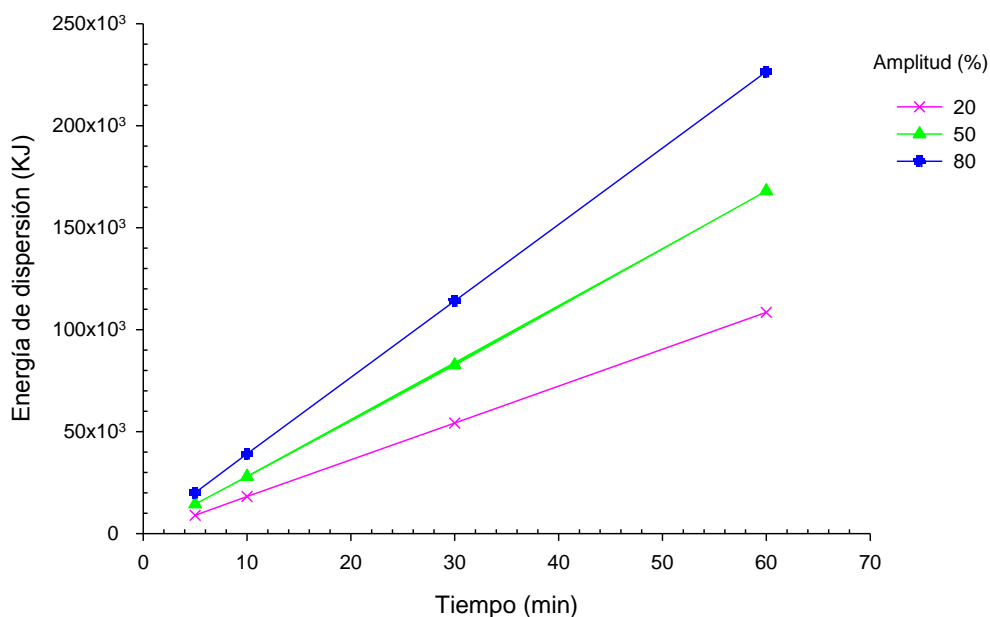


Figura 5.18. Energía generada durante el proceso de dispersión según el tiempo y amplitud.

#### 5.4. Efecto del ultrasonido sobre la viscosidad del medio de dispersión

En la Figura 5.19 se observa la variación de la viscosidad de la resina que fue sometida a dos condiciones de dispersión, solo para analizar el efecto en la densidad, usando GNP. Conociendo que la resina Parte I, a condiciones normales, tiene una viscosidad de 120 cP (línea punteada). Se observa que la viscosidad se incrementa de manera lineal conforme se incrementa el tiempo y la amplitud de dispersión. Para un tiempo de dispersión de 30 min la viscosidad se incrementa de 176.5 cP (47.1%) hasta 218 cP (81.7%) para una amplitud de 20 y 80 respectivamente. De manera similar, para un tiempo de 60 min la viscosidad se incrementa de 217.5 cP (81.3%) hasta 261.6 cP (118%) para una amplitud de 20 y 80 respectivamente.

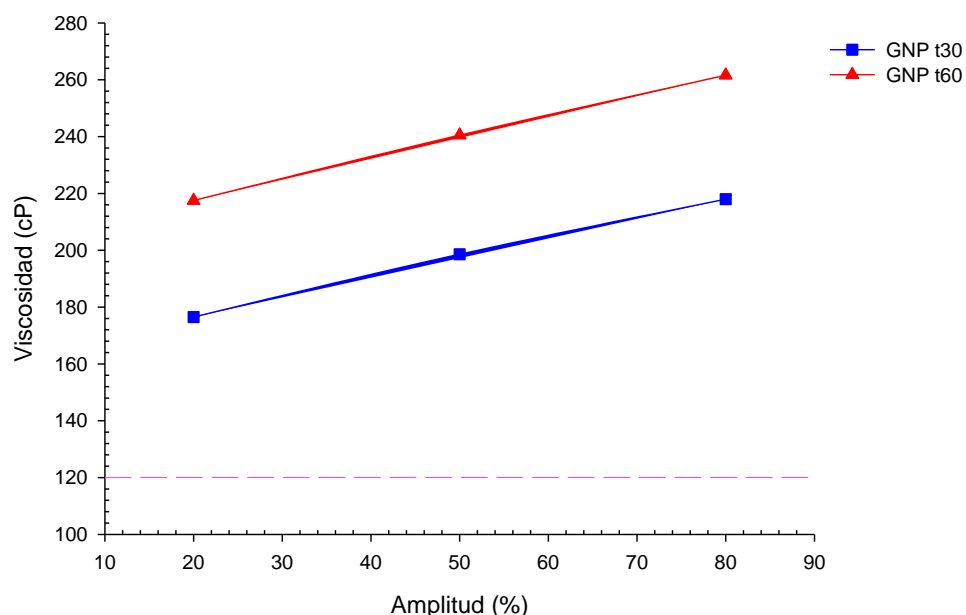


Figura 5.19. Variación de la viscosidad de la resina para la dispersión de GNP.

En la Figura 5.20 se observa la variación de la viscosidad para las muestras en las cuales se dispersaron los MWCNT, se puede apreciar que la viscosidad se incrementa súbitamente incluso respecto a las pruebas de dispersión hechas con GNP. Para un tiempo de dispersión de 30 min se presenta un incremento de viscosidad de 354.5 cP (195.4%) hasta 6225.4 cP (5087.8%) mientras que para un tiempo de 60 min la viscosidad se incrementa de 640.5 cP (433.8%) hasta 7500.9 cP (6150.8%). Debido a este gran incremento de viscosidad la resina toma la apariencia de un pasta viscosa haciendo difícil su procesabilidad al momento de incorporarla a la arena para formar los corazones.

La Figura 5.21 representa la variación de la viscosidad de la resina que resulta de la dispersión de las nanopartículas de MWVNTCOOH. Considerando un tiempo de dispersión de 30 min; se observa un incremento de 205.4 cP (71.2%) a 305.5 cP (154.6%) para 20 y 80 de amplitud respectivamente. De manera similar considerando un tiempo de dispersión de 60 min la viscosidad se incrementa de 225 cP (87.5%) hasta 349.5 cP (191.3%).

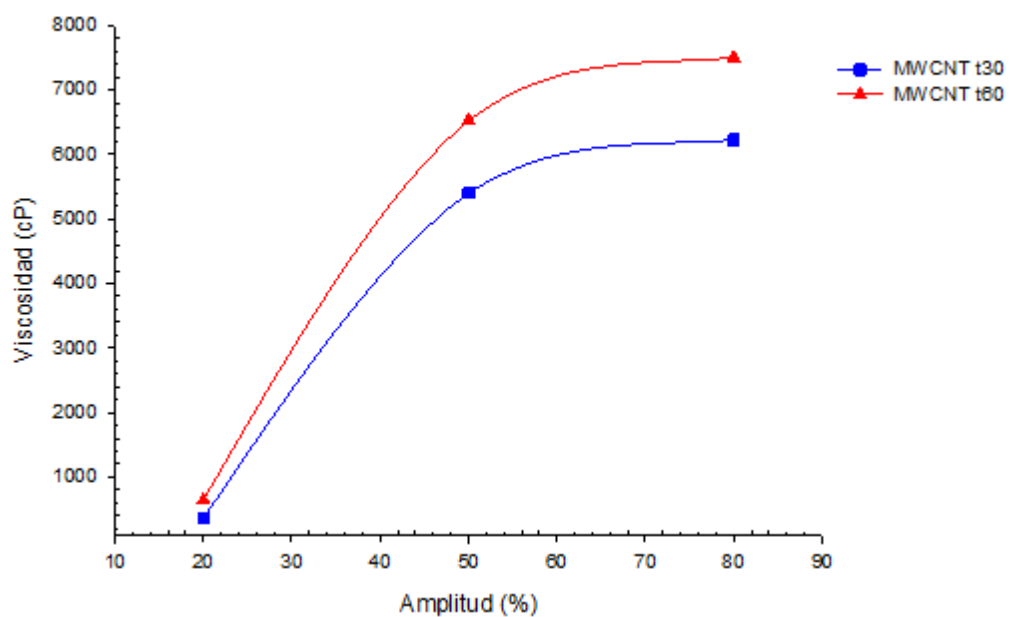


Figura 5.20. Variación de la viscosidad de la resina para la dispersión de MWCNT.

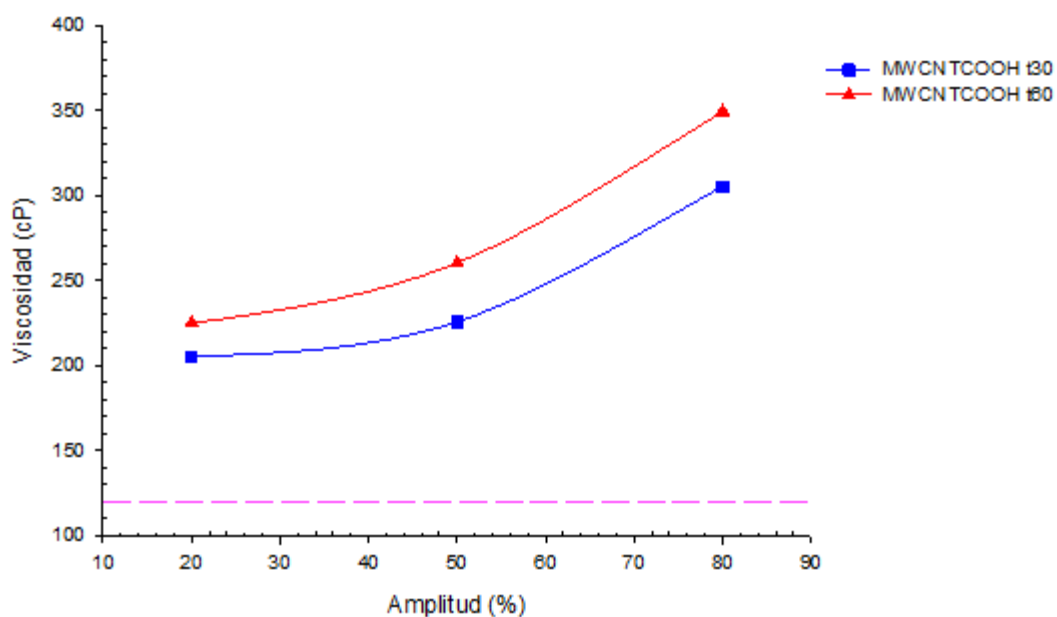


Figura 5.21. Variación de la viscosidad de la resina para la dispersión de MWCNT COOH.



## 5.5. Propiedades térmicas de la resina

La conductividad térmica se determinó por medio de la técnica de pulso laser como se describió en el capítulo anterior, por lo que fue necesario en primer instancia conocer el calor específico de cada condición a evaluar mediante un análisis de DSC.

### 5.5.1. Calor específico

La Figura 5.22 muestra las gráficas típicas que son necesarias conocer para determinar el  $C_p$  de una de las muestras. El calor específico se obtiene a partir de la diferencia entre las curvas de acuerdo a la ecuación 4.3.

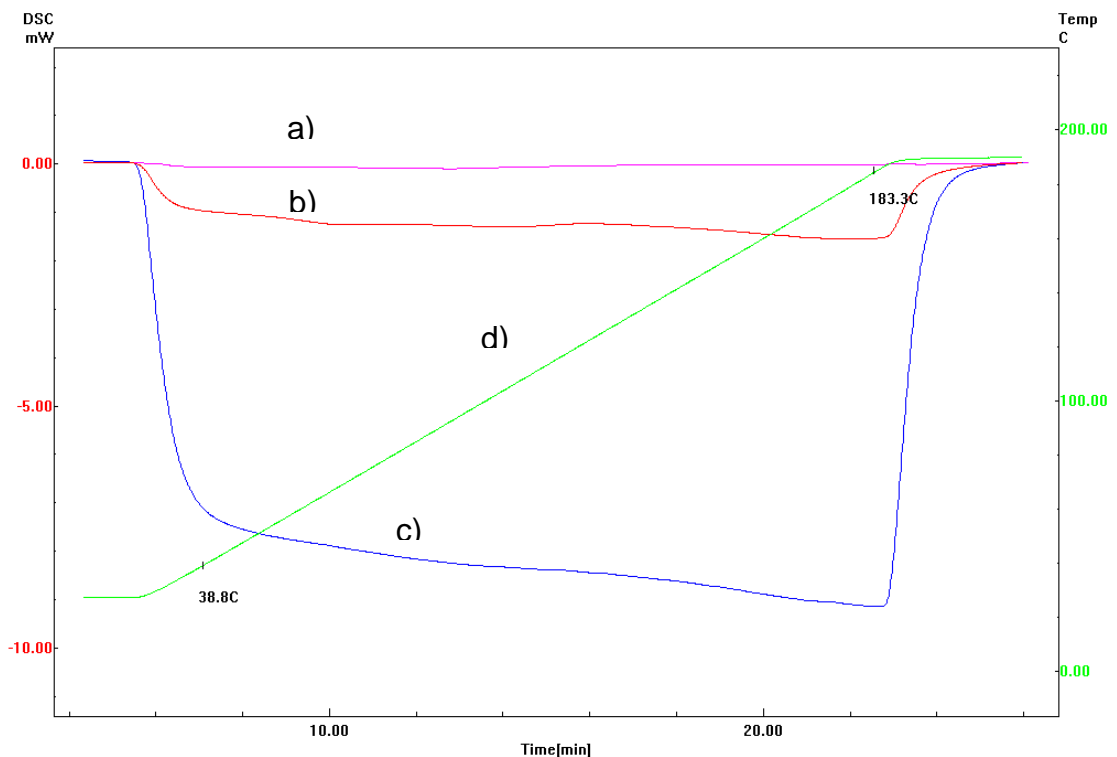


Figura 5.22. Calculo del  $C_p$  mediante análisis de DSC, se observan cuatro diferentes curvas, a) contenedores vacíos, b) muestra a analizar, c) referencia (zafiro) y d) curva de calentamiento.

La Figura 5.23 muestra el comportamiento del calor específico para el compósito formado a partir de GNP y dispersados a un tiempo de 5 min y a 20, 50 y 80 de amplitud. En general, se observa que el  $C_p$  tiende a incrementarse con el incremento de la temperatura y se aprecia una reducción del  $C_p$  para el compósito dispersado por 5 min a una amplitud de 50 y para los dos restantes se muestran muy similares independientemente de la amplitud de dispersión. A 25 y 150°C el  $C_p$  promedio para un tiempo de dispersión de 5 min es de 1.55 y 2.05 J/g·K respectivamente.

De forma similar en la Figura 5.24, se observan los valores de calor específico para el compósito formado con MWCNT y dispersados a un tiempo de 5 min a 20, 50 y 80 de amplitud. Se observa que a 25 y 150°C el calor específico promedio es 1.55 y 2.05 J/g·K respectivamente.

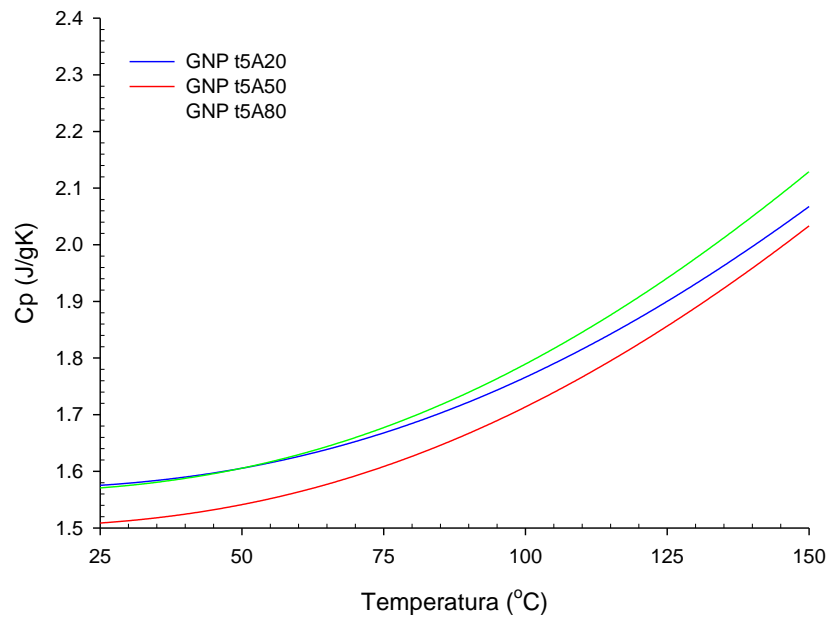


Figura 5.23. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compósito de GNP dispersados por 5 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

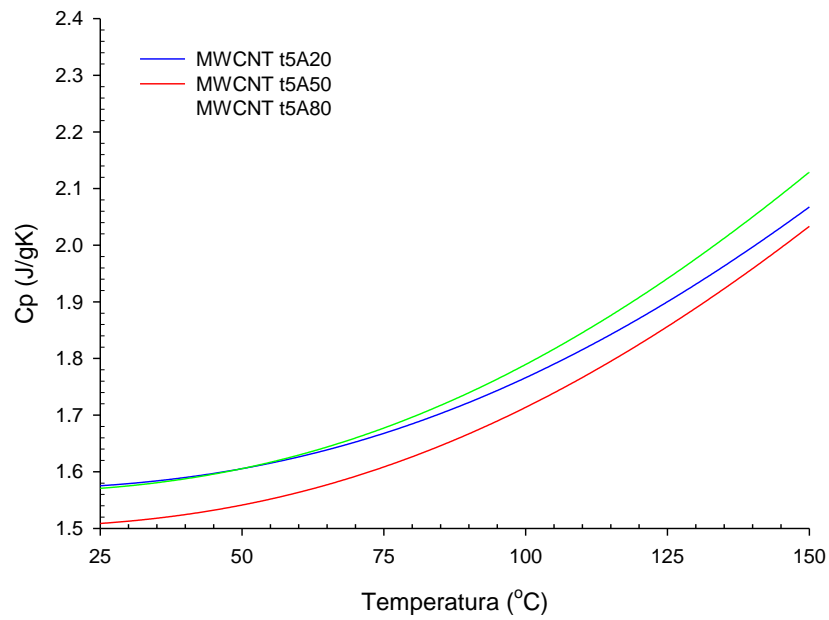


Figura 5.24. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de MWCNT dispersados por 5 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

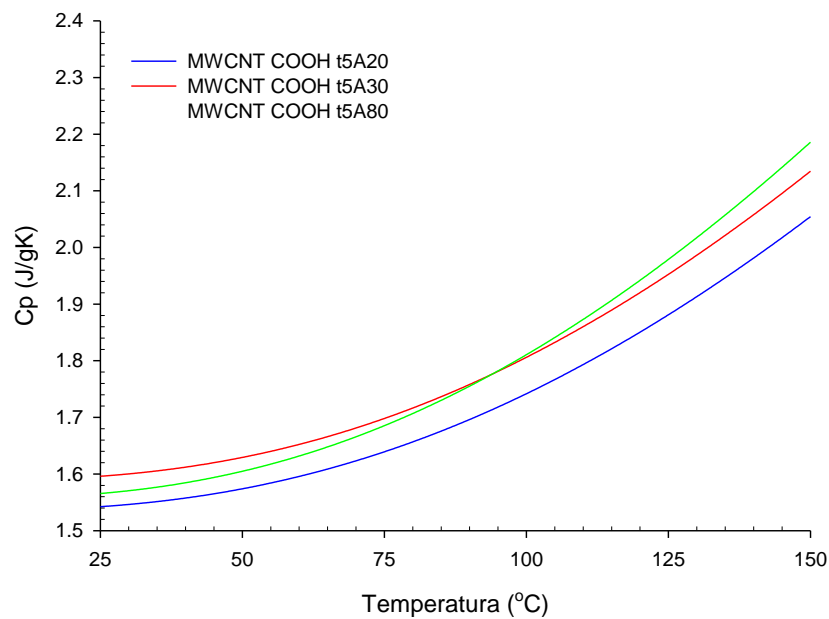


Figura 5.25. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de MWCNT-COOH dispersados por 5 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

La Figura 5.25 muestra el comportamiento del calor específico para el compósito formado por MWCNT-COOH y dispersados por 5 min. De manera análoga, se observa que el  $C_p$  tiende a incrementarse de 1.56 a 2.05 J/g·K desde una temperatura de 25 a 150°C respectivamente.

Las gráficas correspondientes para el resto de los compósitos fabricados se encuentran en el Apéndice A.

### **5.3.2. Conductividad térmica de la resina**

La conductividad térmica es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. En otras palabras, la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras moléculas adyacentes o a sustancias con las que no está en contacto. En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en (W/m·K).

Con fines prácticos se analizan las muestras dispersadas en un tiempo de 60 minutos a diferentes amplitudes, el resto de los análisis de conductividad térmica se muestran en el Apéndice B.

La Figura 5.26 muestra la conductividad térmica de las muestras que se prepararon con GNP y que fueron ensayadas en el conductímetro por medio de la técnica de pulso laser. De acuerdo a la figura, se indica que la muestra con mejor conductividad térmica fue la que se dispersó a una amplitud de 80. Considerando esta amplitud y una temperatura de 100°C se obtiene un incremento de conductividad de 85.53% con respecto a la muestra de referencia la cual tiene una conductividad de 0.17 W/m·K.

La Figura 5.27 representa la conductividad térmica para las muestras fabricadas con MWCNT. Se observa que la muestra que exhibe mejor conductividad térmica es la muestra que fue fabricada a una amplitud de 20 y a medida que la

amplitud se incrementa la conductividad se va reduciendo. Considerando una amplitud de 20 y una temperatura de 100°C se observa un incremento de conductividad de 55.95% respecto a la referencia y un incremento de 43.56 y 27.74% para las amplitudes de 50 y 80 respetivamente.

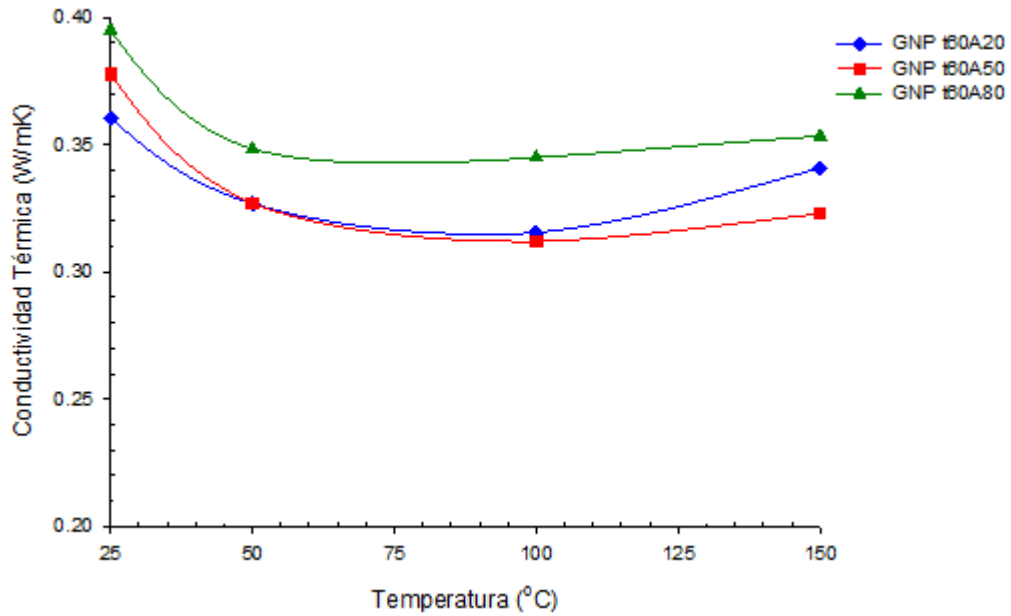


Figura 5.26. Conductividad térmica del compuesto formado por GNP dispersados por 60 min.

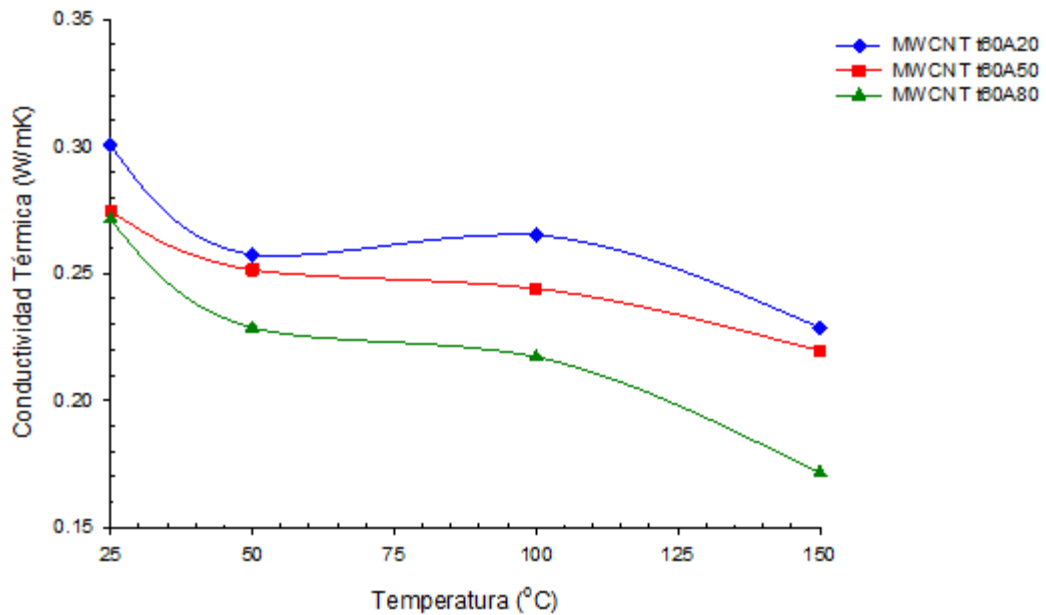


Figura 5.27. Conductividad térmica del compuesto formado por MWCNT dispersados por 60 min.

Para la muestra preparada con MWCNT COOH, Figura 5.28, se observa un comportamiento similar a la figura anterior ya que también se muestra que a medida que la amplitud se incrementa la conductividad térmica tiende a reducirse. De forma análoga, considerando una temperatura de 100°C, se observa que la conductividad térmica se incrementa 32.72, 20.34 y 4.52% para una amplitud de 20, 50 y 80 respectivamente.

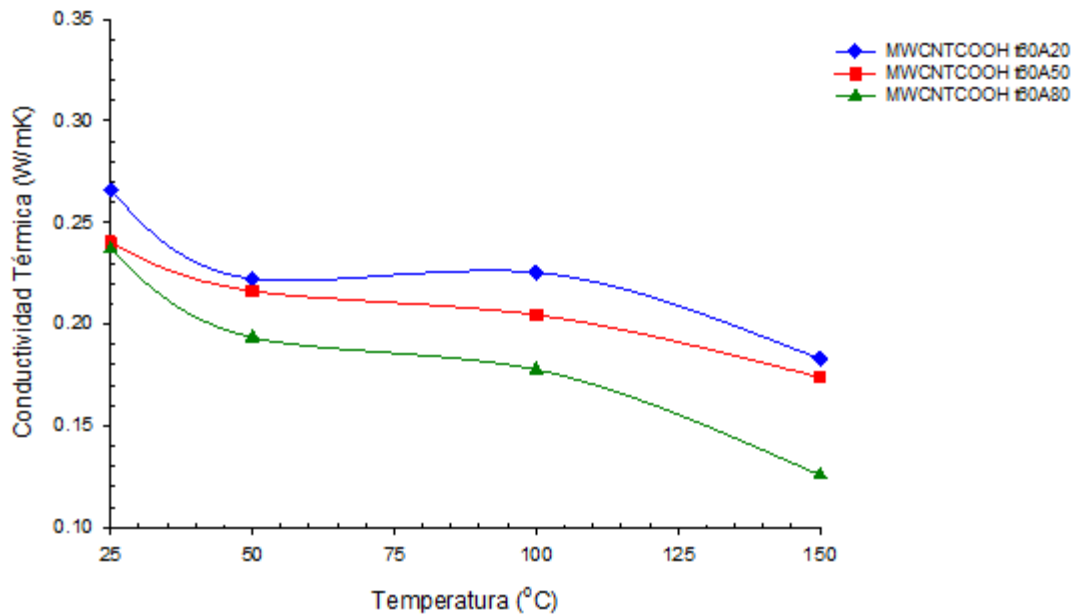


Figura 5.28. Conductividad térmica del compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 60 min.

En la Figura 5.29 se observa en forma general el comportamiento de la conductividad térmica promedio en relación a los compósitos fabricados con las diferentes nanopartículas. Se observa que el compuesto con mejor conductividad térmica es el fabricado con GNP alcanzando una conductividad térmica de hasta 0.318 W/m·K a 25°C lo que representa 69.14% de incremento en conductividad térmica.

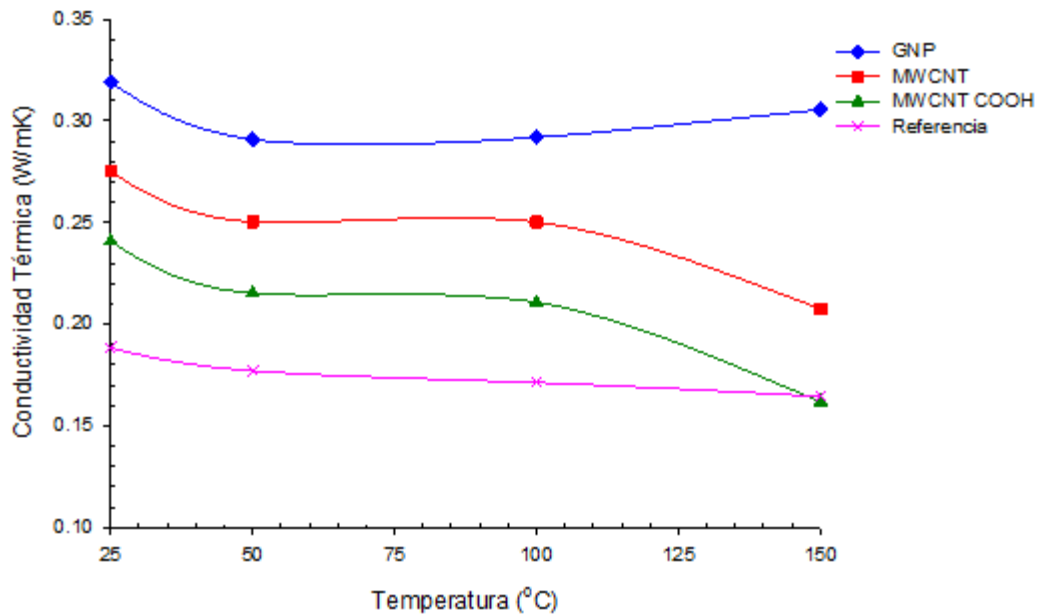


Figura 5.29. Conductividad térmica promedio de acuerdo a los tipos de carga de nanopartículas.

De la Figura 5.29 es posible hacer la siguiente comparación en relación a la conductividad térmica:

$$\text{GNP} > \text{MWCNT} > \text{MWCNT COOH} > \text{Referencia (Resina)}$$

En la Figura 5.30 se muestra el comportamiento de los tres compósitos fabricados en relación a la conductividad térmica tomando en cuenta las condiciones de dispersión por ultrasonido. Para el compósito formado por GNP, se observa que la conductividad térmica se incrementa a medida que la amplitud y el tiempo también aumentan; para una amplitud de 20 y un tiempo de 5 min, que es la condición menos severa de dispersión, la conductividad térmica es 0.227 W/m·K, mientras que para una amplitud de 80 y un tiempo de 60, que es la condición más severa de dispersión, la conductividad térmica es de 0.360 W/m·K lo que representa un incremento de 58.59%. El compósito formado por MWCNT presenta un máximo a una amplitud de 80 y un tiempo de dispersión



de 30 min, este máximo corresponde a una conductividad térmica de 0.310 W/m·K. El compuesto que se fabricó con MWCNT-COOH muestra una conductividad ligeramente menor a la referencia cuando se dispersó a una amplitud de 20 y un tiempo de 5 min lo cual contrasta con los demás compósitos que mostraron un aumento de conductividad a esta condición. Este compósito al igual que el fabricado con MWCNT también muestra un máximo a una amplitud de 80 y tiempo de 30 el cual corresponde a una conductividad de 0.271 W/m·K.

De forma general, la conductividad se comporta de manera lineal para el compósito hecho de GNP y los compósitos fabricados por MWCNT y MWCNT COOH muestran un máximo. Por lo anterior, se decidió tomar los tiempos de 30 y 60 minutos para fabricar los especímenes de arena y determinar sus propiedades mecánicas así como su comportamiento en distorsión en caliente

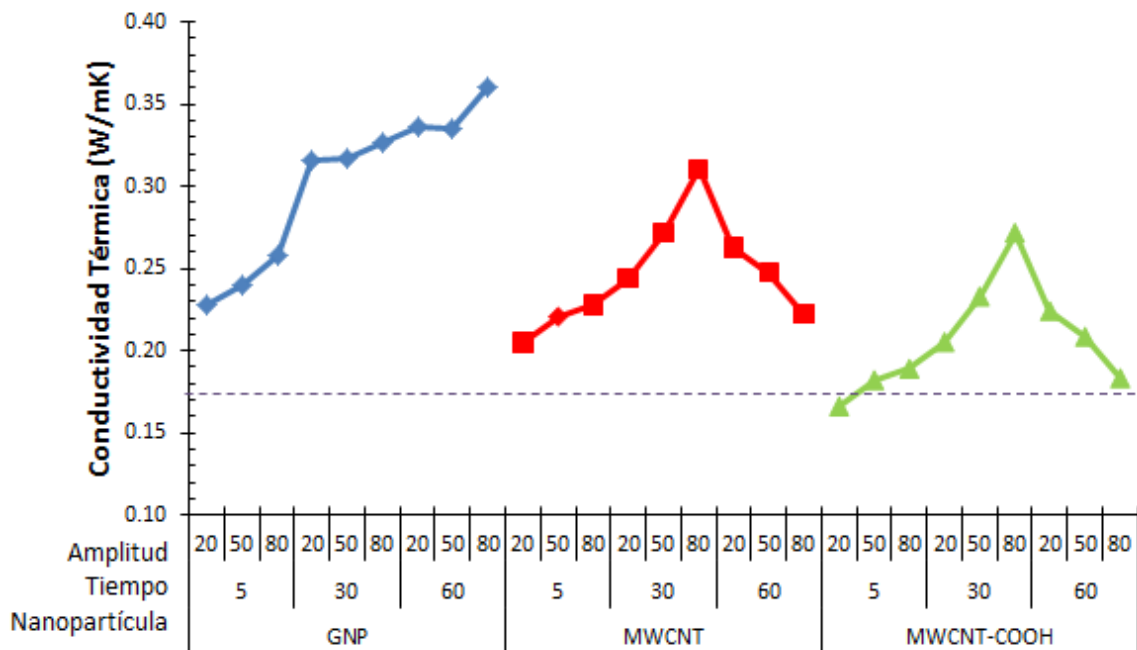


Figura 5.30. Conductividad térmica de los compósitos formados considerando los parámetros de dispersión.

#### 5.4. Distorsión en caliente

La prueba de distorsión en caliente se llevó a cabo bajo las condiciones planteadas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Desarrollo de experimentos para la prueba de distorsión en caliente.

Nanopartícula	Tiempo (min)	Amplitud (%)
MWCNT	30	20
		80
MWCNT COOH	60	20
		80
MWCNT COOH	30	20
		80
GNP	60	20
		80

La Figura 5.31 y Figura 5.32 muestra el comportamiento durante la distorsión térmica de la muestra fabricada con MWCNT. Se observa que conforme aumenta la amplitud la distorsión y el tiempo a la fractura también se reduce, también se observa que la muestra fabricada a una amplitud de 80 presenta un tiempo de fractura más alto que la que se fabricó a una amplitud de 20. De manera análoga, en la Figura 5.33 y Figura 5.34, se muestra el comportamiento del compósito a base de MWCNT COOH y donde se aprecia que ambos compósitos tienen una menor distorsión que la referencia. Un comportamiento similar se aprecia para los compósitos fabricados con GNP, ver Figura 5.35 y Figura 5.36.

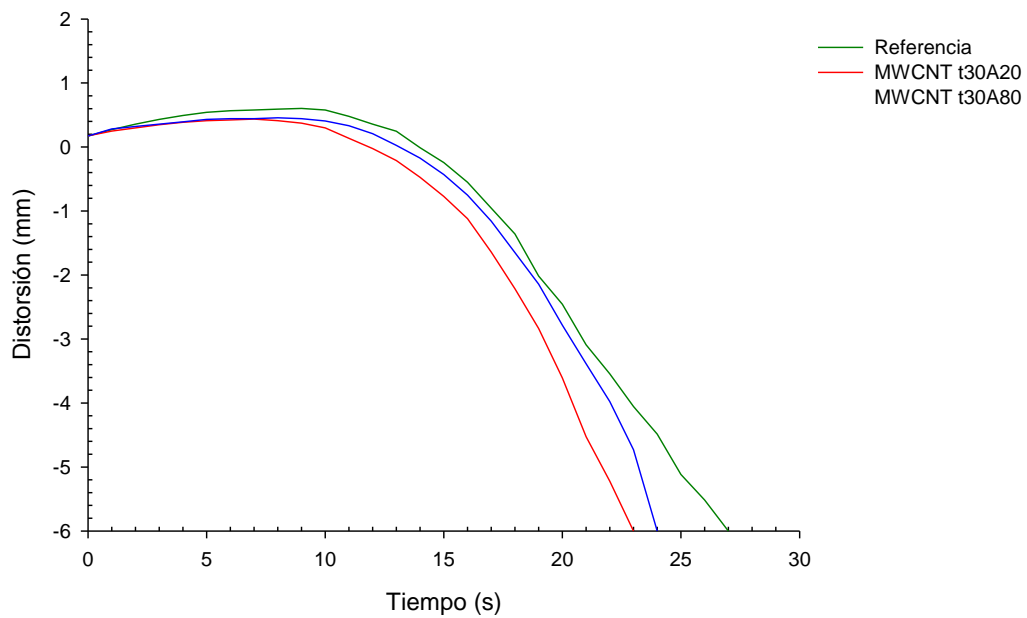


Figura 5.31. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT dispersados por 30 min.

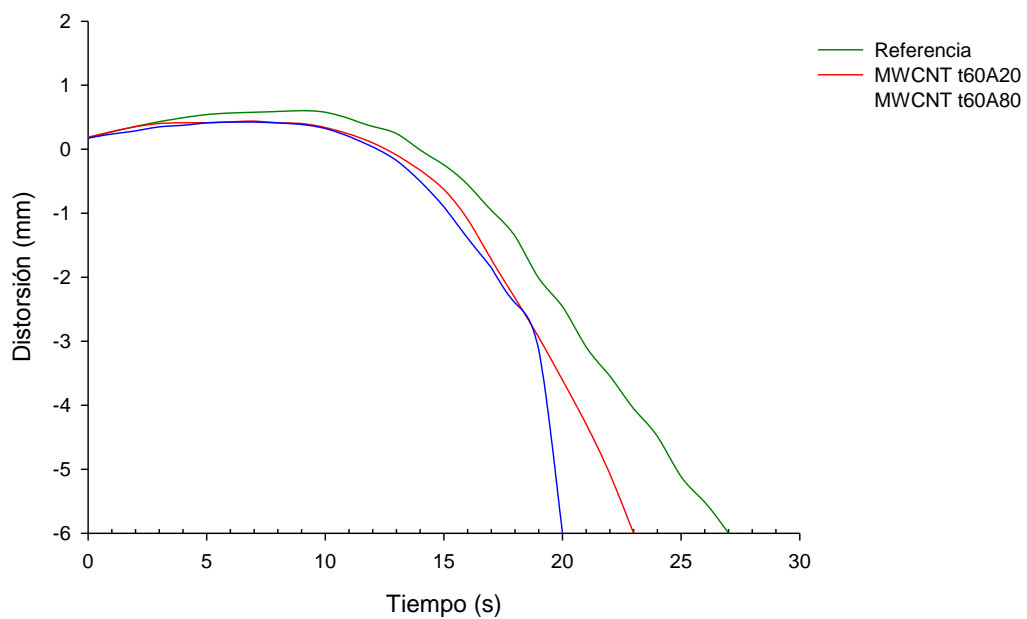


Figura 5.32. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 60 min.

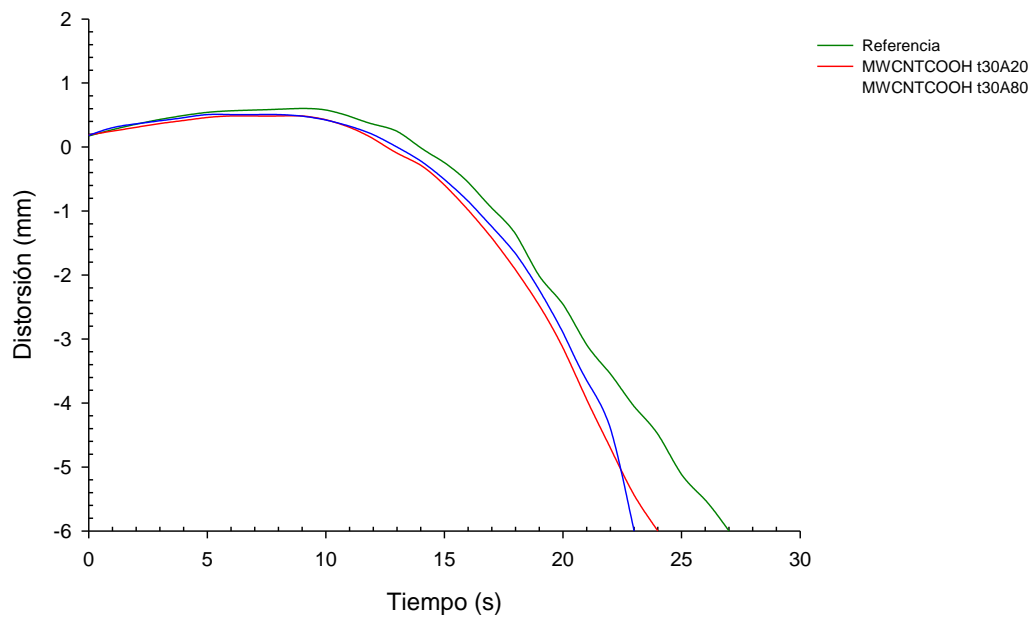


Figura 5.33. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 30 min.

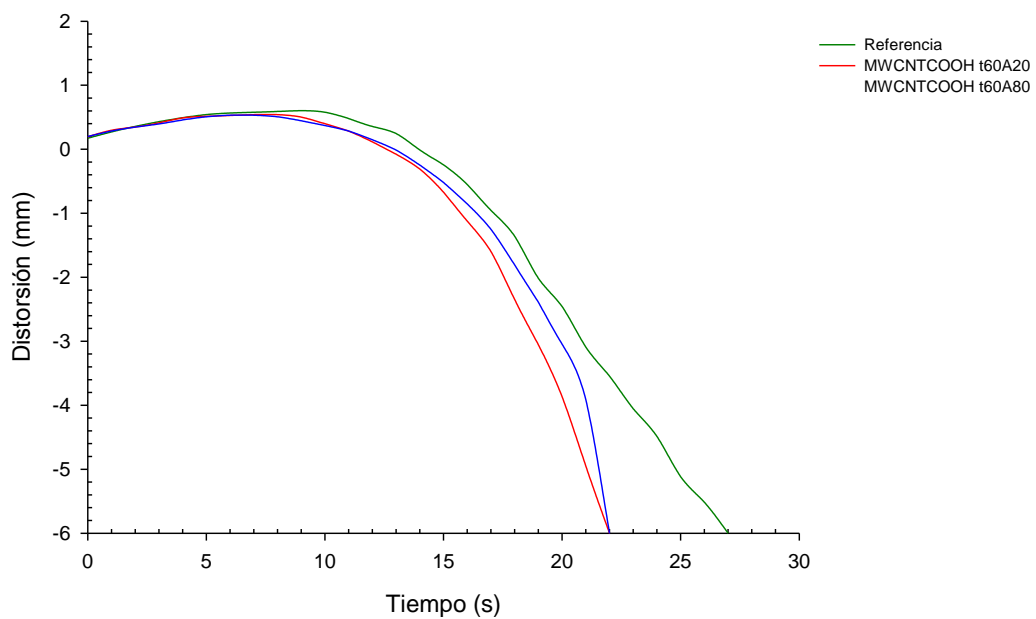


Figura 5.34. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 60 min.

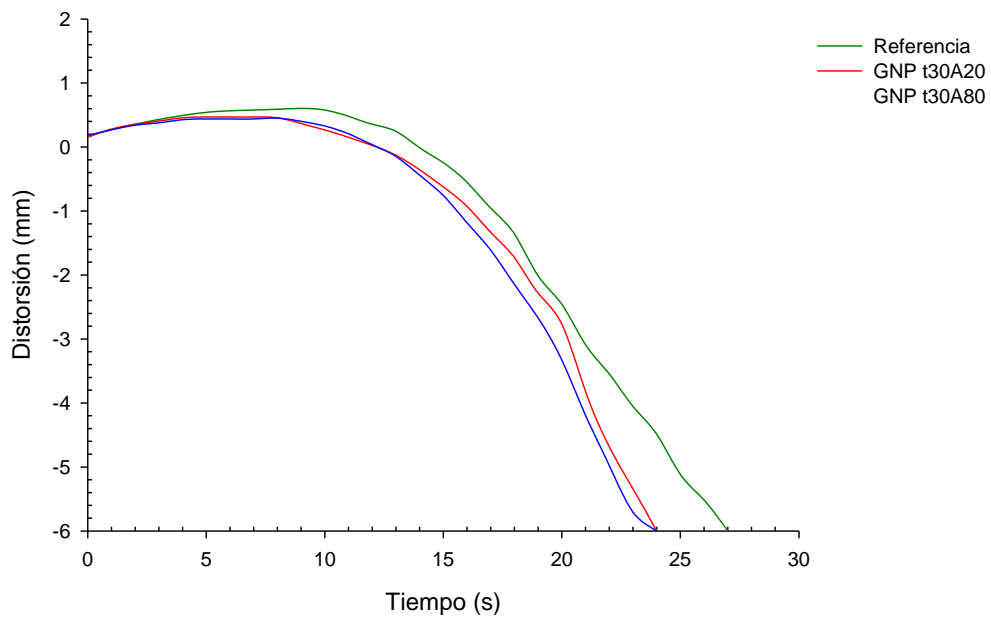


Figura 5.35. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por GNP dispersados por 30 min.

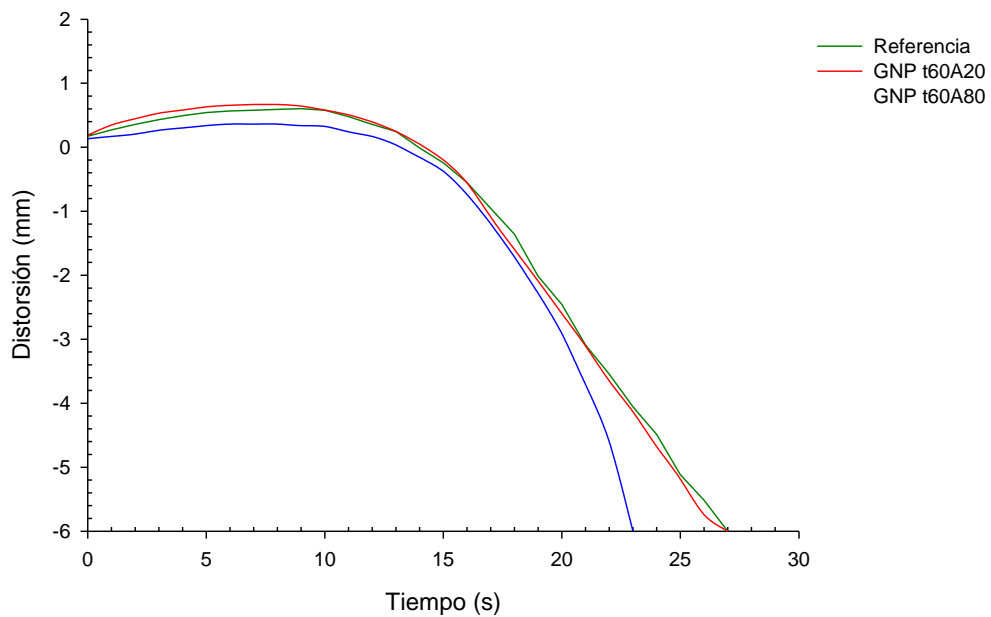


Figura 5.36. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por GNP dispersados por 60 min.

La Figura 5.37 muestra la distorsión máxima que desarrollaron las probetas fabricadas con las diferentes nanopartículas. Se aprecia que las tres nanopartículas presentan menor distorsión que la referencia. Siendo la distorsión máxima para la referencia de 0.62 mm mientras que para los GNP fue de 0.51mm lo que representa una reducción de distorsión de 19%. La muestra fabricada de MWCNT presenta la menor distorsión de 0.48 mm que corresponde una reducción de 23% mientras que el comportamiento de los MWCNT COOH es muy similar al presentado por los GNP.

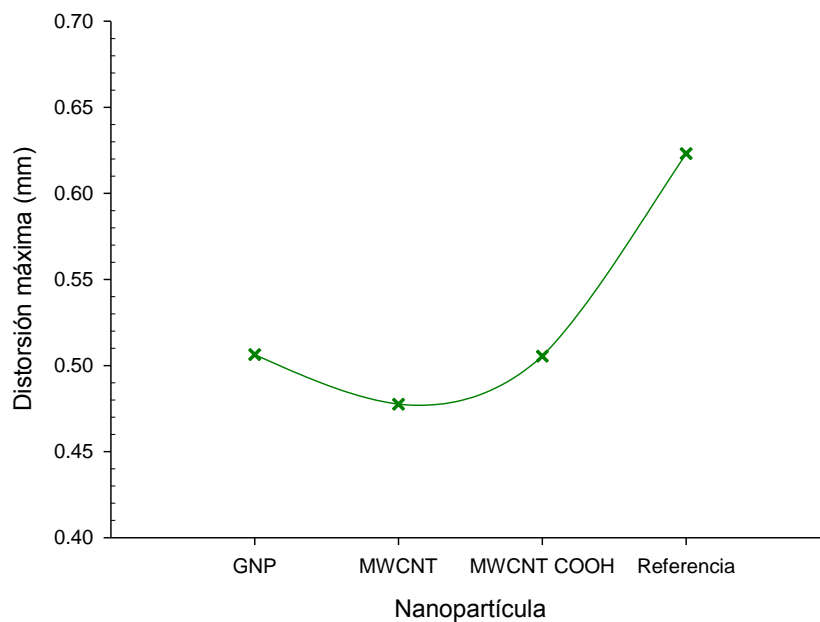


Figura 5.37. Curva de distorsión máxima para los diferentes compósitos.

En la Figura 5.38 se aprecia el comportamiento del tiempo de la fractura de las diferentes probetas hechas con las diferentes nanopartículas. Se observa que presenta la misma tendencia que los de distorsión máxima, es decir, el tiempo de la fractura de las probetas son menores a los de la referencia.

Para la probeta fabricada con GNP se tiene un tiempo de fractura de 24.06 s el cual representa 10% de reducción del tiempo con respecto a al tiempo de fractura de la referencia que es de 26.67 s.

Para el compósito formado de MWCNT se obtiene una reducción del tiempo de la factura de 14% mientras que para la probeta de MWCNTCOOH se obtiene una reducción del 12%. Lo anterior sugiere que se favorecería el desarenado con el uso de cualquier nanopartícula de carbono.

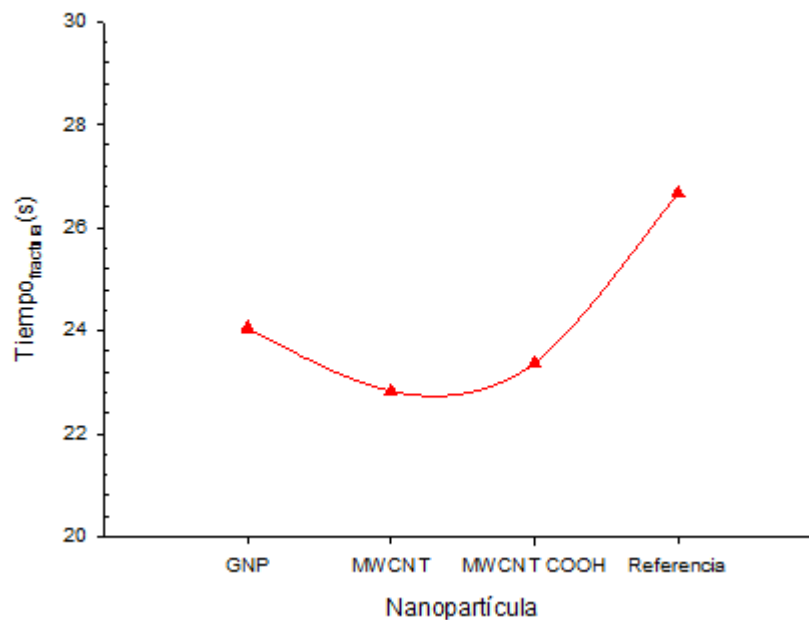


Figura 5.38. Curva del tiempo a la fractura para los diferentes compósitos.

En la Figura 5.39 se observa el tiempo en el cual ocurre la distorsión máxima para las probetas fabricadas con las diferentes nanopartículas. De la figura se aprecia que el tiempo de distorsión máxima para la muestra de referencia es de 9.7 s y para el compósito formado por GNP es de 6.5 s que representa una reducción de 33%. En general el comportamiento en relación a la reducción del tiempo de distorsión máxima de las nanopartículas es similar: 32% para las probetas formadas de MWCNT y MWCNT-COOH.

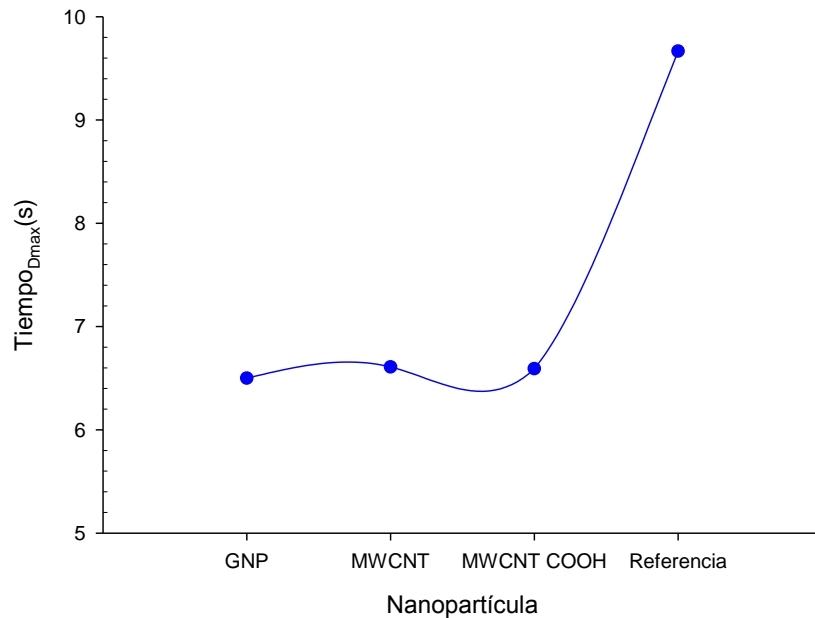


Figura 5.39. Curva del tiempo en la distorsión máxima para los diferentes compósitos.

## 5.5. Propiedades mecánicas

Las pruebas mecánicas (vida de banco y desarrollo de resistencia) se realizaron con los compósitos fabricados a partir de la dispersión de las 3 nanopartículas por ultrasonido en la resina Parte I siguiendo el hallazgo encontrado en la sección 5.3.2 ilustrado en la Figura 5.30.

### 5.5.1. Vida de banco

La prueba de vida de banco se llevó a cabo de acuerdo al desarrollo de experimentos planteados en la Figura 5.40 la cual consiste de 36 pruebas en total con 3 réplicas cada una. Se observa que los tiempos a los cuales se ensayaron los especímenes fueron a 0 y a 1 hora.



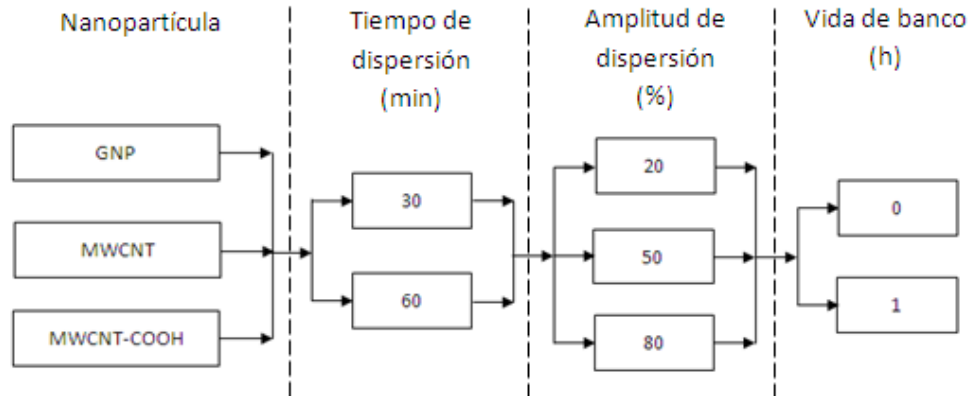


Figura 5.40. Desarrollo de experimentos para la vida a de banco a 0 y 1 hora.

La Figura 5.40 muestra las condiciones de fabricación de la vida de banco de la mezcla la cual se utilizó para la obtención de las probetas de arena. Cada punto de la gráfica es el promedio de 6 ensayos de tensión. La resistencia mínima que debe obtener una probeta tipo guitarra es de 0.55 MPa (80 PSI) para garantizar el manejo de los corazones al momento de ser fabricados. Se observa que todas las mezclas hechas a partir de las nanopartículas exhiben más altas propiedades mecánicas que la referencia siendo los GNP los que mostraron mejor comportamiento que los MWCNT y los MWCNT-COOH. El resto de los resultados de pruebas mecánicas de las probetas de arena-resina se muestran en el Apéndice C.

De acuerdo con el diseño de experimentos propuesto para la vida de banco y el análisis estadístico (Apéndice D) es posible asumir que existe una diferencia significativa con respecto al tiempo y al tipo de nanopartícula utilizada.

Esto es congruente con lo que se observa en la Figura 5.41 donde se demuestra que todas, independientemente del tipo de nanopartícula con la cual las mezclas fueron fabricadas, se degradan en función de tiempo. Por lo tanto la resistencia inmediata será mayor a la resistencia de una mezcla almacenada (vida de banco a 1 hora).

En la Figura 5.42 se muestran los resultados de la resistencia inmediata de las mezclas hechas con las 3 nanopartículas. El análisis estadístico (Apéndice D) demuestra que los valores de resistencia inmediata obtenidos con las mezclas hechas con GNP son estadísticamente similares a los valores obtenidos con la mezcla de MWCNT y MWCNTCOOH. La resistencia inmediata promedio alcanzada por la mezcla GNP es de 26% mientras que las mezclas hechas de MWCNT y MWCNTCOOH son de 20 y 25% respectivamente.

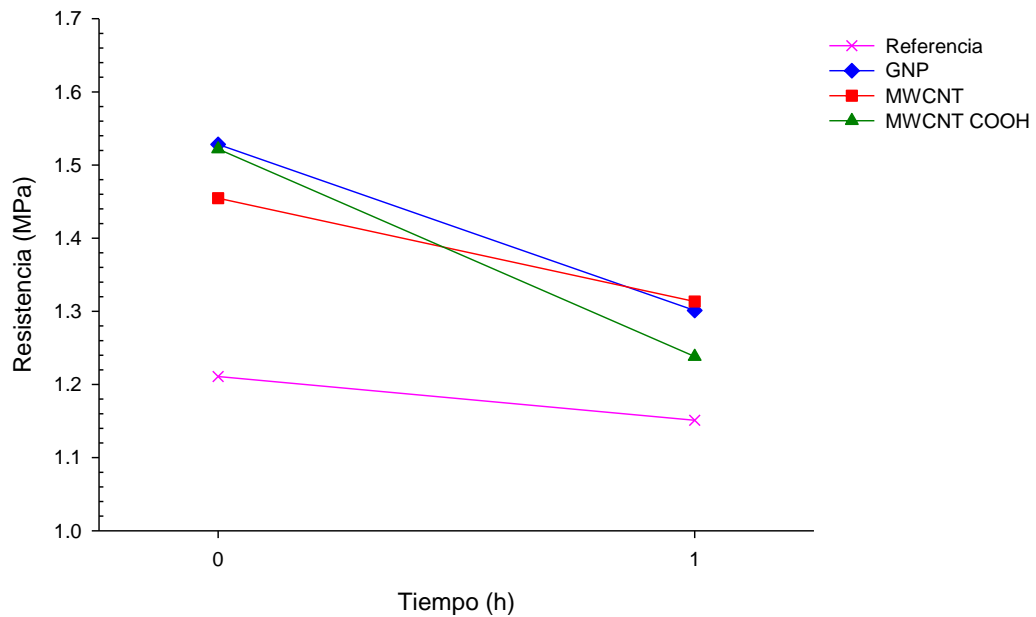


Figura 5.41. Vida de banco.

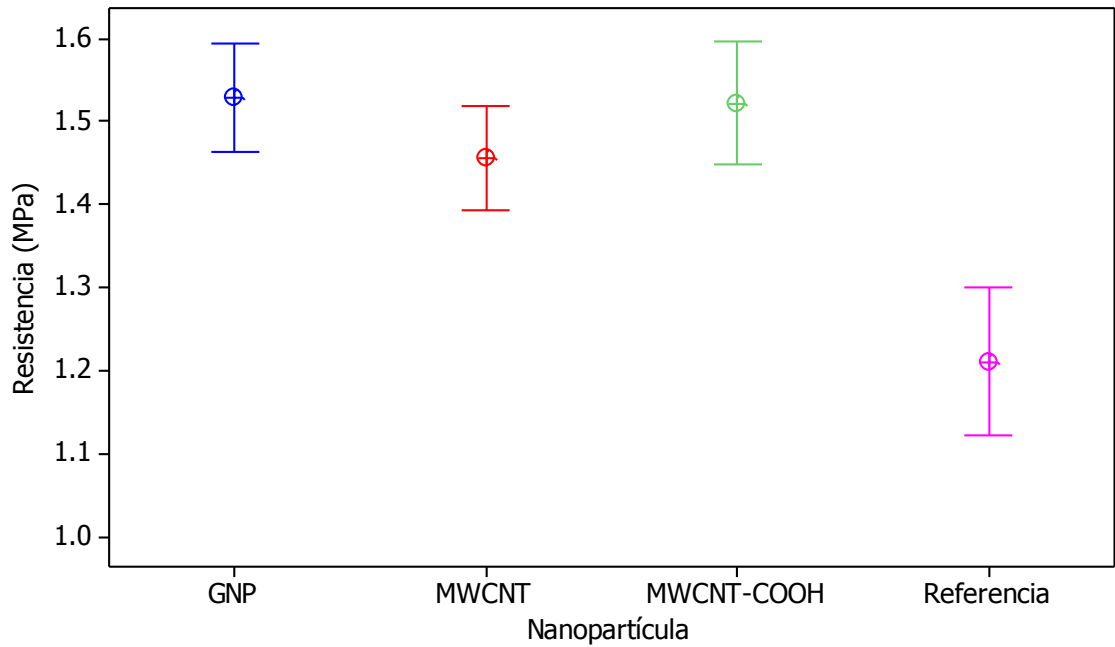


Figura 5.42. Vida de banco inmediata, t = 0 h.

La Figura 5.43 contiene los resultados obtenidos de la vida de banco a 1 hora y el análisis estadístico (Apéndice D) demuestra que las mezclas GNP, MWCNT y MWCNTCOOH son estadísticamente similares.

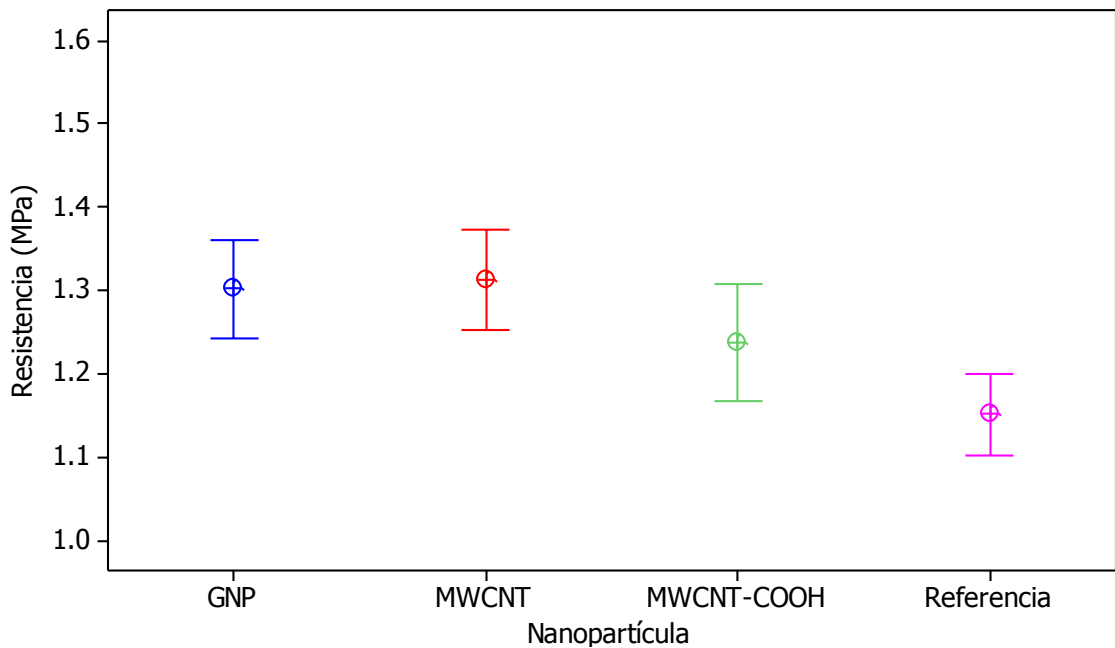


Figura 5.43. Vida de banco a una hora, t = 1 h.

El promedio obtenido de la vida de banco a 1 hora de las mezclas con nanopartículas son 12% superiores a la referencia.

### 5.5.2. Desarrollo de resistencia

El desarrollo de resistencia de los corazones es una prueba que se realiza para evaluar el comportamiento de los mismos en función del tiempo después de haber sido fabricados. La Figura 5.44 muestra el desarrollo de experimentos para esta propiedad, en total se realizaron 72 pruebas con 3 réplicas cada una.

Según la Figura 5.45 que muestra el desarrollo de resistencia promedio por nanopartícula, todos los corazones presentan el mismo comportamiento, una baja resistencia inmediata para un tiempo igual a cero horas, independientemente del tipo de nanopartícula con la cual fueron fabricados, y posteriormente muestran un incremento de su resistencia a 1, 2 y 24 horas de almacenaje.

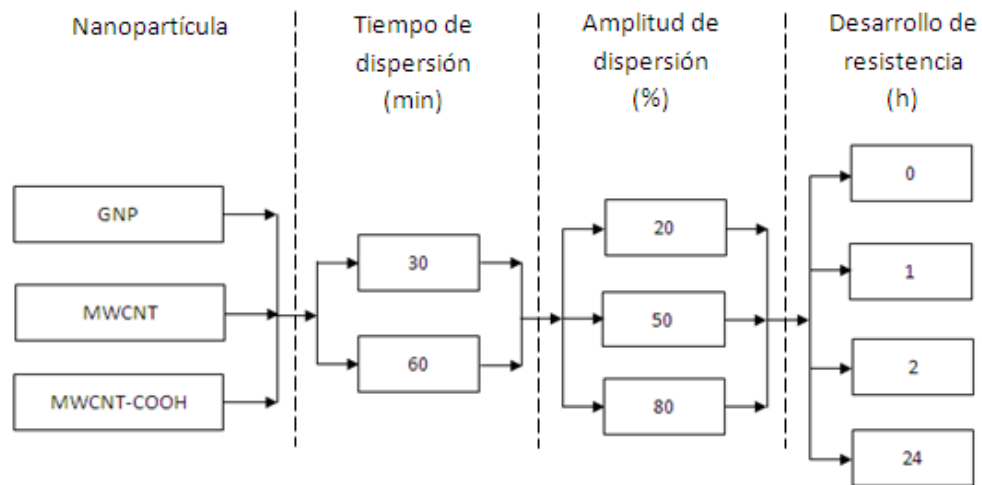


Figura 5.44. Desarrollo de experimentos para el desarrollo de resistencia 0, 1, 2 y 24 horas.

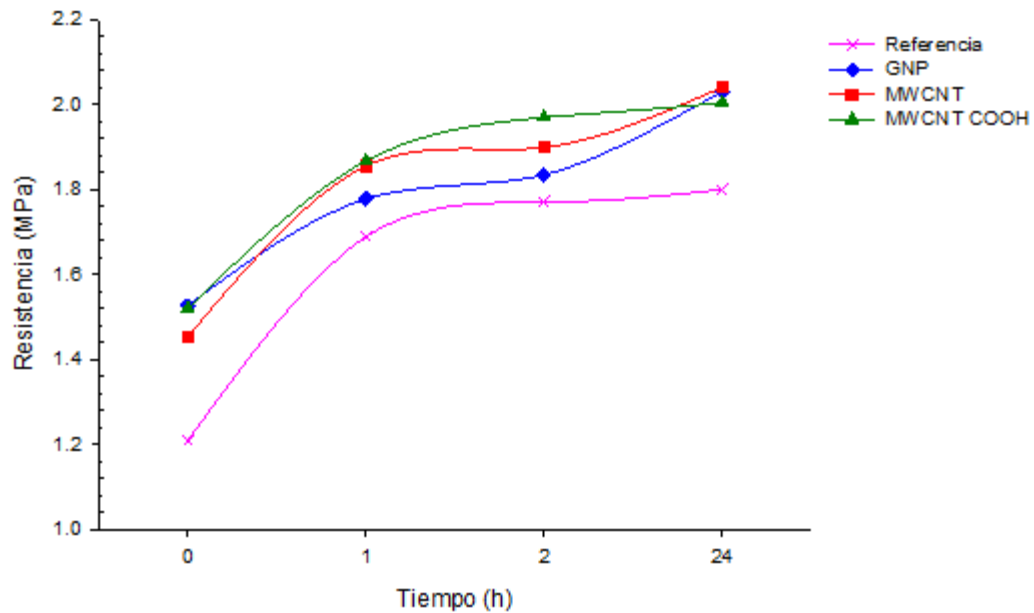


Figura 5.45. Desarrollo de resistencia.

El análisis estadístico (Apéndice D) del desarrollo de resistencia de los corazones determinó que existe una diferencia significativa con respecto al tipo de nanopartícula utilizada para elaborar los corazones y el tiempo de almacenaje de los mismos

En la Figura 5.46 se muestra la dispersión de los datos del desarrollo de resistencia a una hora. Los corazones preparados con la mezcla de GNP desarrollaron una resistencia 5% superior en relación a la referencia mientras que la mezcla de MWCNT y MWCNTCOOH desarrollan 10 y 11% respectivamente.

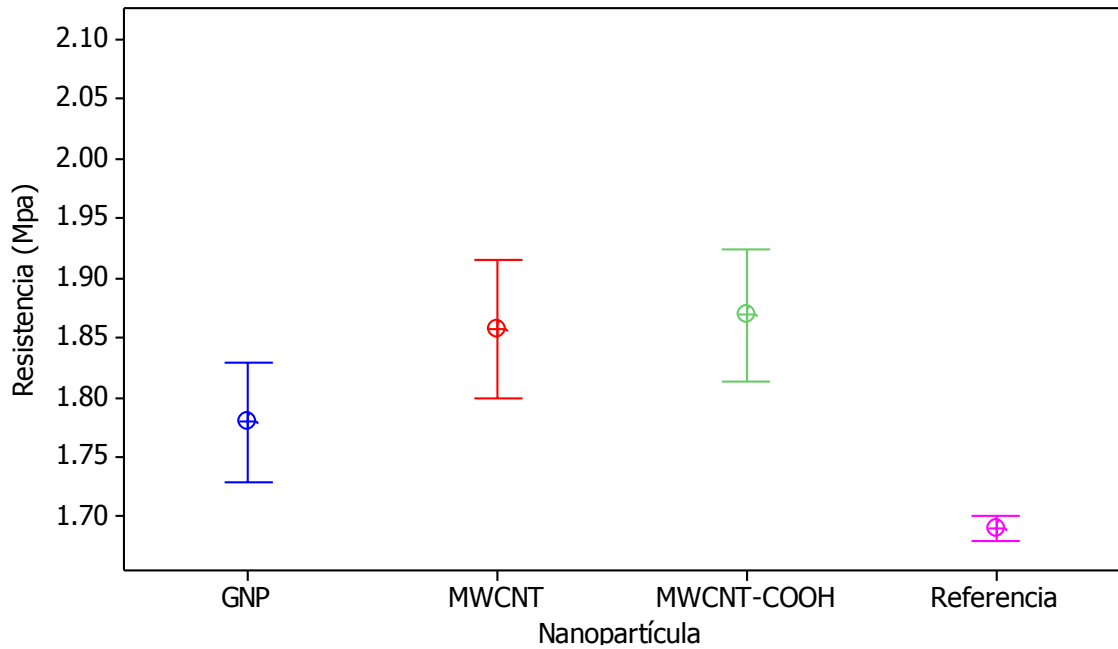


Figura 5.46. Desarrollo de resistencia a 1 h.

El desarrollo de resistencia de los corazones a 2 horas se muestra en la Figura 5.47. El análisis estadístico (Apéndice D) de los datos, demuestra que el desarrollo de resistencia alcanzada de los corazones fabricados con nanopartículas es estadísticamente diferente a los corazones preparados como referencia siendo la mezcla de MWCNT COOH la que presentó un incremento de 11% y la mezcla que presentó menor incremento fue la de GNP con 4%.

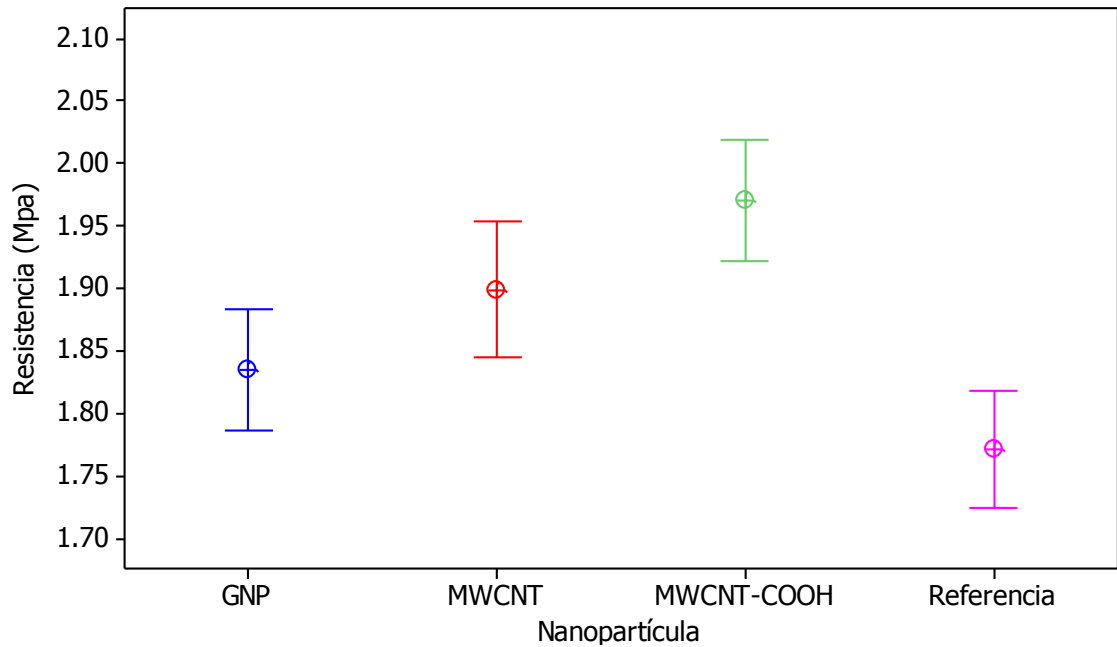


Figura 5.47. Desarrollo de resistencia a 2 h.

De acuerdo al análisis estadístico (Apéndice D) el desarrollo de resistencia a 24 horas fue el más significativo (Figura 5.48) aun que se observa que las mezclas hechas con nanopartículas son similares entre sí pero estadísticamente diferente a la referencia de tal forma que la resistencia se incrementa 13%. Además, se observa que la resistencia de la referencia tiene menos dispersión de datos que las de las nanopartículas.

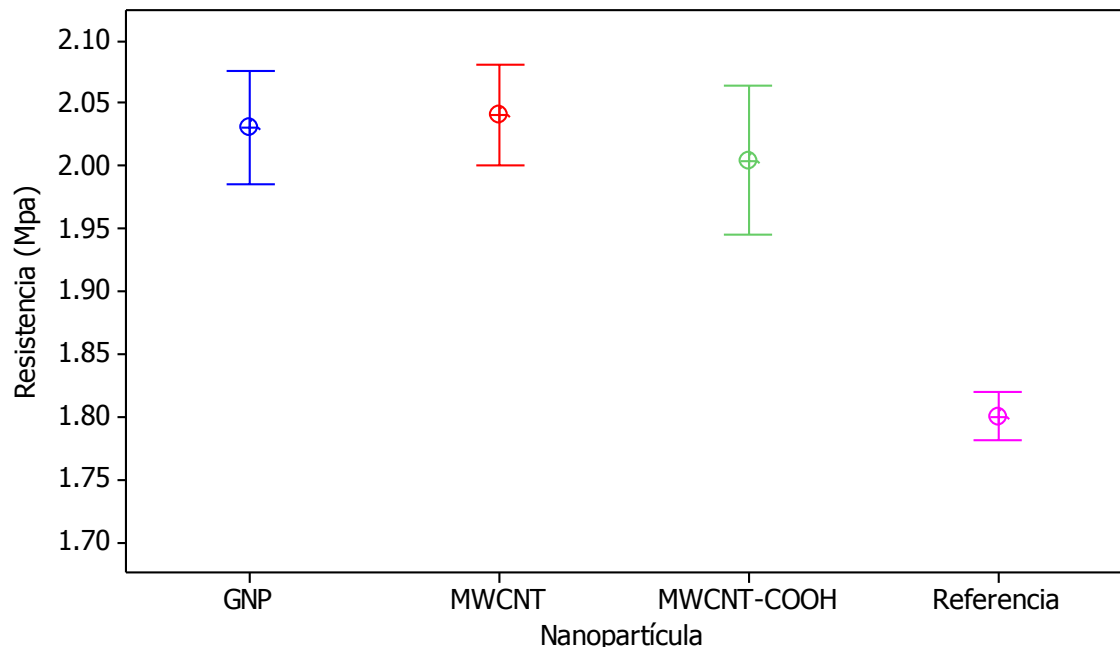


Figura 5.48. Desarrollo de resistencia a 24 h



## Referencias

1. O'Neill A., Khan U., Nirmalraj P., Boland J., Coleman J., "Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents", *J. Phys. Chem. C*, 115 (13), 5422–5428, 2011.
2. Sim Y., Park J., Kim Y., Seong M., "Synthesis of Graphene Layers Using Graphite Dispersion in Aqueous Surfactant Solutions", *J. Korean Phys. Society*, 58, 938-942, 2011.
3. Chun K. Y., Choi S. K., Kang H. J., Park C. Y., Lee C. J., "Highly dispersed multi-walled carbon nanotubes in ethanol using potassium doping", *Carbon* 44, 1491–1495, 2006.
4. Wu Y., Wang B., Ma Y., Huang Y., Li N., Zhang F., Chen Y., "Efficient and Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene Using an Arc-Discharge Method and Conductivity Studies of the Resulting Films", *Nano Res.*, 3 (9): 661–669, 2010.
5. Al-Ghamdia A., El-Tantawy F., "New electromagnetic wave shielding effectiveness at microwave frequency of polyvinyl chloride reinforced graphite/copper nanoparticles", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, (11), 1693–1701, 2010.
6. Byona H. R., Leec S. W., Chena S., Hammondc P., Shao-Horna, "Thin films of carbon nanotubes and chemically reduced graphenes for Electrochemical micro-capacitors", *Carbon* 49, (2), 457–467, 2011.
7. Wang L., Xu R., Chen Y., Jiang R., "Activity and stability comparison of immobilized NADH oxidase on multi-walled carbon nanotubes, carbon nanospheres, and single-walled carbon nanotubes", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 69, (3–4), 120–126, 2011.
8. Poljansenk, I., Krajnc, M. "Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy". *Acta Chim. Slov.* 52: 238-244. 2005.
9. Schanzer, Ch., Bühner, H. "Investigating the curing of amino resins with TGA-MS and TGA-FT-IR". *Spectroscopy Europe*. 14:21-23. 2002.

10. Yang H., Mendon S. K., Rawlins J. W., *"Nanoencapsulation of blocked isocyanates through aqueous emulsion polymerization"*, Express polymer letters, 2, 349-356, 2008.

# **CAPÍTULO 6**

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **6.1. Introducción**

En este capítulo se discuten y contrastan los resultados obtenidos en el Capítulo 5 con información revisada en la literatura, así como también se trata de explicar varios de los hallazgos encontrados durante este trabajo. Inicialmente, se hace una vasta discusión en los efectos del uso del ultrasonido para lograr la dispersión de las nanopartículas debido ya que ésta es la actividad clave para obtener las mejoras tanto térmicas como mecánicas en el aglomerante (resina fenólica) que se verán reflejadas al momento de la fabricación del corazón de arena.

### **6.2. Efecto del ultrasonido en la dispersión de las nanopartículas**

La dispersión por ultrasonido se lleva a cabo mediante el fenómeno de cavitación el cual consiste en la formación, crecimiento y subsecuente colapso de microburbujas que ocurre en intervalos de tiempo extremadamente pequeños (milisegundos) liberando grandes cantidades de energía. Los efectos locales de este fenómeno se manifiestan con la generación de altas temperaturas y presiones [1], ésta es la razón por la cual durante este trabajo la dispersión se realizó en un baño de agua a 5°C con el fin de controlar el incremento de temperatura.

La Figura 6.1 muestra esquemáticamente el fenómeno de cavitación que toma lugar durante el proceso de dispersión. Inicialmente durante la fase de vacío de

la cavitación (Figura 6.1a) numerosas burbujas de gas son formadas en el líquido (presión negativa). Durante la segunda fase del ultrasonido (Figura 6.1b) la alta presión ejercida sobre la burbuja recientemente expandida tiende a comprimirse súbitamente incrementando la temperatura del gas contenido en su interior (Figura 6.1c) hasta que la burbuja colapsa en ella misma implotando con una subsecuente liberación de energía (Figura 6.1d).

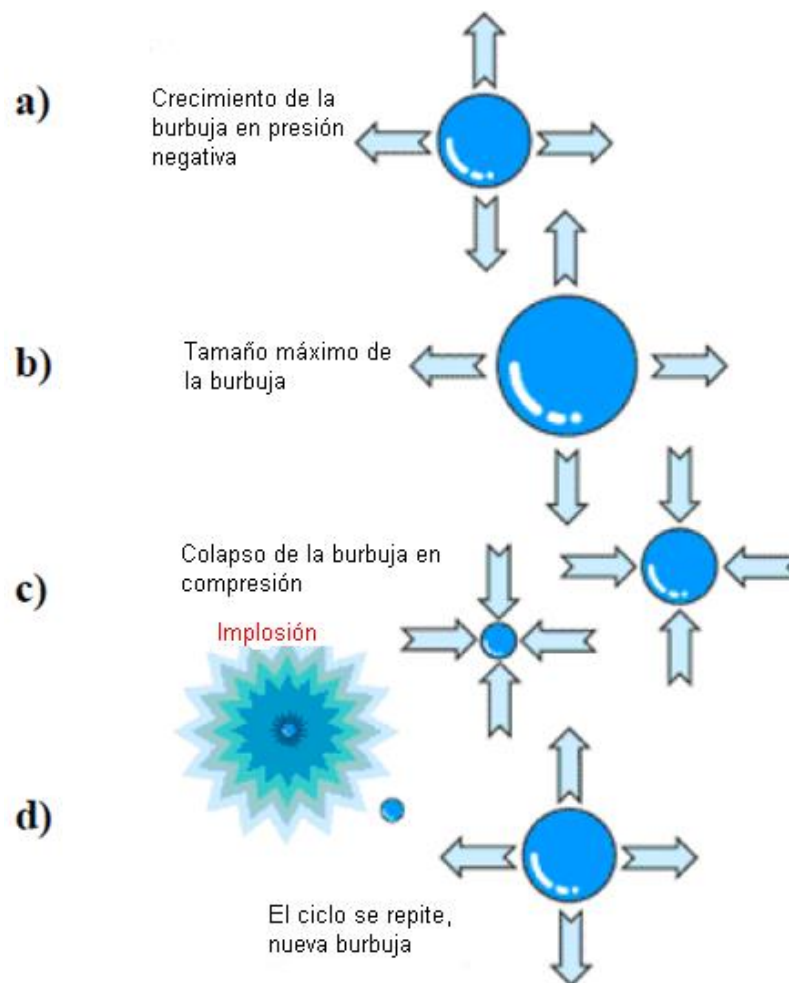


Figura 6.1. Representación esquemática de la cavitación por ultrasonido.

A medida que el radio de la burbuja se expande y contrae a un tiempo extremadamente corto, un patrón de flujo convectivo se desarrolla cerca de la superficie de una burbuja oscilante, esta colección de flujo convectivo es llamada corriente microacústica [2].

Cuando se dispersan los nanotubos en líquidos, no todas las burbujas podrían colapsar inmediatamente, particularmente si el solvente no moja los nanotubos o si la solución polimérica tiene alta viscosidad la cual reduce la velocidad de la coalescencia de la burbuja.

Hilding [3] explicó que debido a la suspensión de los nanotubos estos tienden a ser adelgazados por fuerzas de corte, el campo de flujo cercano a la punta del nanotubo podría ser solamente un volumen muy pequeño y podría tener una muy baja velocidad de recirculación a través de la zona de sonicación ocasionando una baja eficiencia de dispersión, lo mismo ocurre cuando a altas cargas de nanopartículas éstas pueden atrapar las burbujas de gas y crear una red rígida previniendo el flujo del fluido.

### **6.2.1. Efecto de la viscosidad**

Durante este estudio se trabajó en la dispersión de nanopartículas en la resina Parte I donde su principal constituyente es el fenol-formaldehído el cual tiene gran viscosidad. Este hecho hace difícil la incorporación de las nanopartículas de carbono dentro de la resina para formar un compósito eficiente. De acuerdo a los resultados obtenidos durante esta investigación, se encontró que debido al ultrasonido durante el proceso de dispersión la viscosidad se incrementa, sección 5.4. Lo anterior se debe al fenómeno de cavitación, como se explica a continuación.

Para que la cavitación ocurra en un líquido, éste tiene que superar las fuerzas naturales cohesivas presentes en el medio. Algún incremento en estas fuerzas

tenderá a incrementar la presión y, por lo tanto, la energía requerida para generar la cavitación. En líquidos altamente viscosos ocurre una severa atenuación de la intensidad del sonido y la zona activa de cavitación se reduce substancialmente. A medida que la viscosidad del material se incrementa, su habilidad para transmitir vibraciones se reduce. Por consiguiente, solo una pequeña fracción del total del volumen del líquido en la vecindad inmediata de la fuente de ultrasonido experimenta el efecto de cavitación.

De esta manera, según las Figuras 5.19-5.21 del Capítulo anterior, se observa como la viscosidad de la resina se incrementa súbitamente a medida que las condiciones de dispersión se incrementan, lo que sugiere una pobre dispersión para esa condición, más aun cuando las condiciones se hacen más severas.

La Figura 6.2 muestra los restos de nanopartículas que permanecen en el fondo del vaso donde se llevó a cabo la dispersión de MWCNT a las condiciones más severas de dispersión; tiempo 60 y amplitud 80.

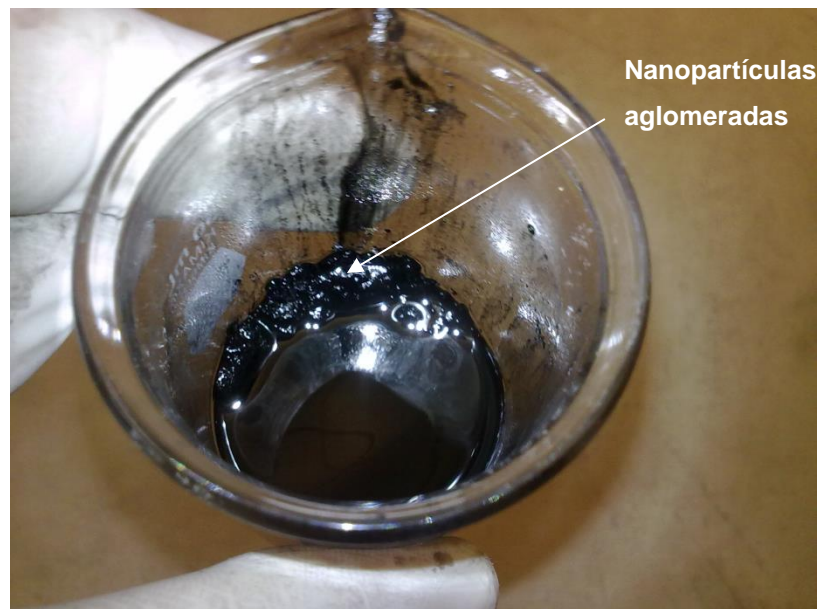


Figura 6.2. MWCNT que permanecen en el fondo del vaso después del proceso de dispersión donde la viscosidad se incrementó considerablemente.

Este aumento de la viscosidad además de provocar dificultades en la dispersión de las nanopartículas también ofrece dificultades en la procesabilidad de la resina usada como aglomerante, es decir, la incorporación de la misma a la arena se torna más compleja, pero aun así se puede integrar adecuadamente para formar el corazón de arena como se muestra en la Figura 6.3.



Figura 6.3. Incorporación de la resina de gran viscosidad en la que se dispersaron MWCNT en las condiciones más severas; t60A80.

Los parámetros involucrados para conseguir un proceso adecuado de dispersión son la intensidad del ultrasonido,  $I$ , y la distancia de la fuente,  $d$ , la cual se relacionan como sigue:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (6.1)$$

donde:

$\alpha$  = Coeficiente de atenuación o absorción.

$I_0$  = Intensidad del ultrasonido en la punta de la fuente.

La relación entre la intensidad,  $I$ , y la potencia de sonicación está dada como sigue:

$$I = \frac{E}{A_h} \quad (6.2)$$

donde:

$E$  = Potencia de sonicación en Watts.

$A_h$  = Área de la punta del sonicador en  $\text{cm}^2$ .

La intensidad de ultrasonido que interactúa con una interfase a través de un líquido dado cae exponencialmente con la distancia que este viaja desde la fuente [4] como se muestra en la Figura 6.4

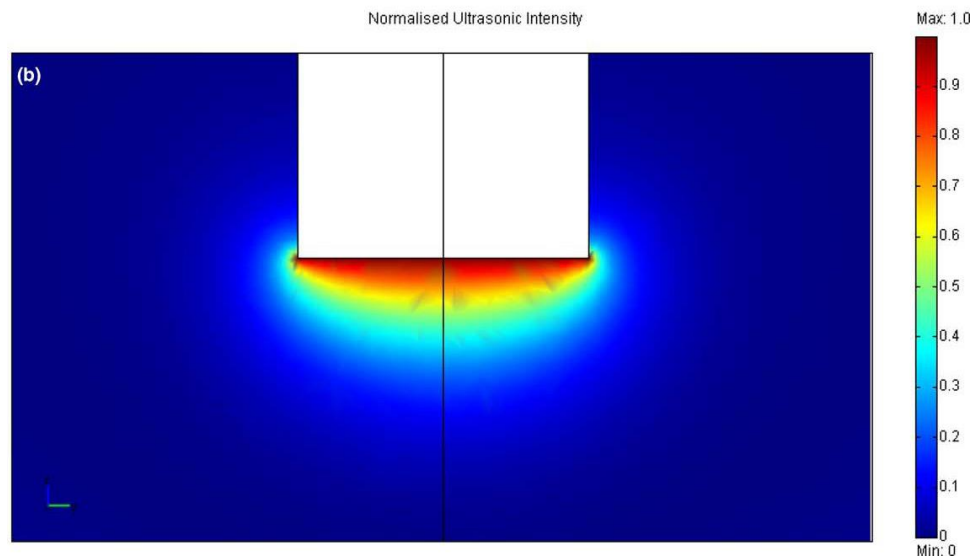


Figura 6.4. Simulación de la distribución de intensidad del ultrasonido [4].

El coeficiente de atenuación,  $\alpha$ , para un líquido dado es dependiente de la fase líquida y sobre las características del ultrasonido, se relacionan de acuerdo la siguiente expresión:



$$\alpha = \frac{8\mu\pi^2 f^2}{3\rho C^3} \quad (6.3)$$

donde:

- $\rho$  = Densidad del líquido.
- $\mu$  = Viscosidad del líquido.
- $C$  = Velocidad del sonido en el líquido.
- $f$  = Frecuencia del ultrasonido.

En la Figura 6.5 se muestran algunos resultados reportados en la literatura que relacionan el coeficiente de atenuación contra la viscosidad y se observa que entre mas grande sea la atenuacion del sonido la viscosidad también se incrementa.

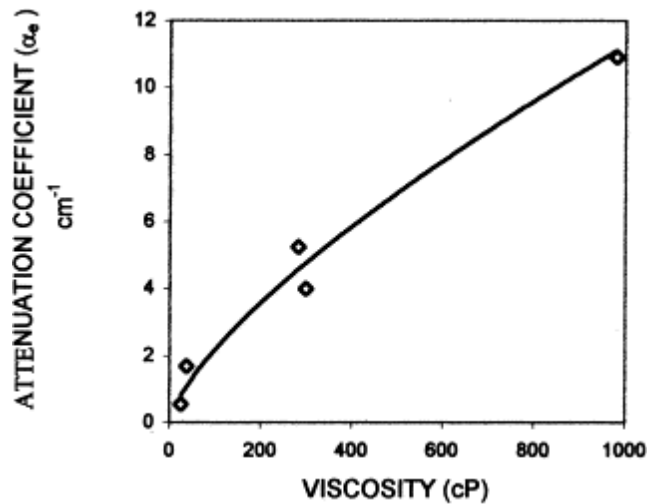


Figura 6.5. Dependencia del coeficiente de atenuación sobre la viscosidad del líquido [5].

Cuando se incorporan nanopartículas dentro de las matrices poliméricas un problema común es el incremento de la viscosidad [5].

### 6.2.2. Efecto de la frecuencia

La frecuencia del ultrasonido determina el tamaño máximo de la burbuja en el fluido. Bajas frecuencias (~20KHz) produce burbujas grandes y a la vez se producen grandes cantidades de energía al momento en que colapsan.

Un incremento en la frecuencia reduce el tamaño de la burbuja y por consiguiente la cavitación es reducida como se aprecia en la Figura 6.6 [6].

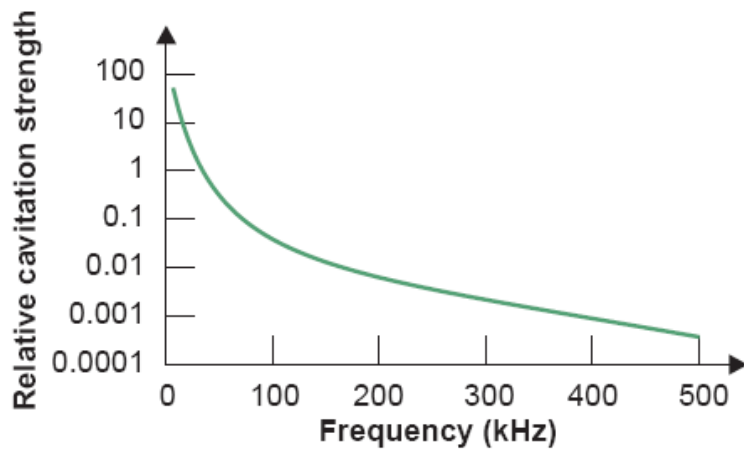


Figura 6.6. Cavitación contra la frecuencia de sonicación [6].

El transductor Misonix S-4000 utilizado durante el desarrollo de este trabajo fue constante de 20KHz lo que de acuerdo a la figura anterior asegura tener una alta cavitación con gran liberación de energía durante el proceso de dispersión.

### 6.2.3. Efecto del tiempo de sonicación

Yun y colaboradores [7] investigaron el efecto del tiempo de sonicación en la preparación del compuesto de MWCNT/polianilina. Los resultados indicaron un incremento de las propiedades mecánicas conforme se incrementó el tiempo de sonicación. Sin embargo, los tubos largos pueden romperse y formar

segmentos cortos debido al daño por sonicación [8] que está fuertemente influenciado por la potencia y tiempo del mismo.

La Figura 6.7 muestra como los nanotubos pueden ser dispersados y dañados durante la dispersión. Se observa que la capa de grafeno que forma el nanotubo se destruye con tiempos prolongados de dispersión y los nanotubos se convierten en nanofibras de carbono amorfas, lo mismo ocurre para los MWCNTS.

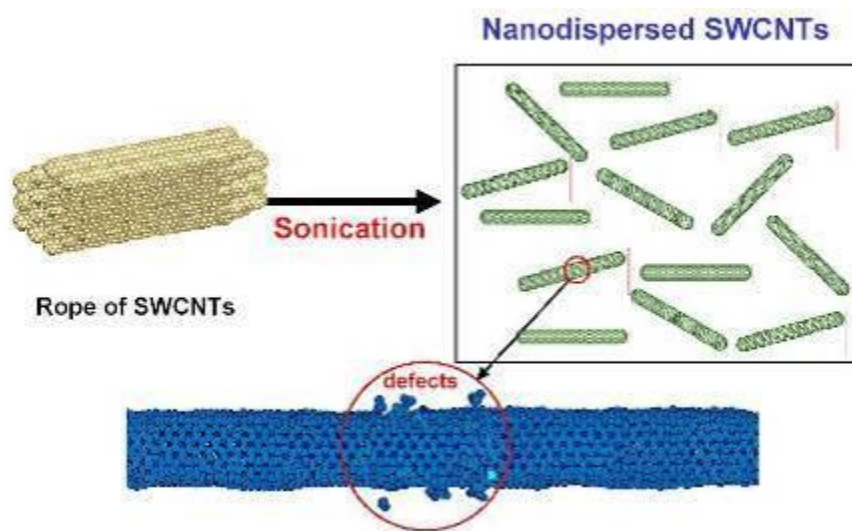


Figura 6.7. Efecto del ultrasonido en la dispersión de SWCNT. El ultrasonido desaglomera los SWCNT pero también puede crear defectos [8].

Hilding y colaboradores [3] mostraron el efecto del tiempo de ultrasonido sobre la longitud promedio de los MWCNT como se muestra en la Figura 6.8. La mayoría de la reducción ocurre durante los primeros minutos y entonces la velocidad de la reducción de la longitud se estabiliza.

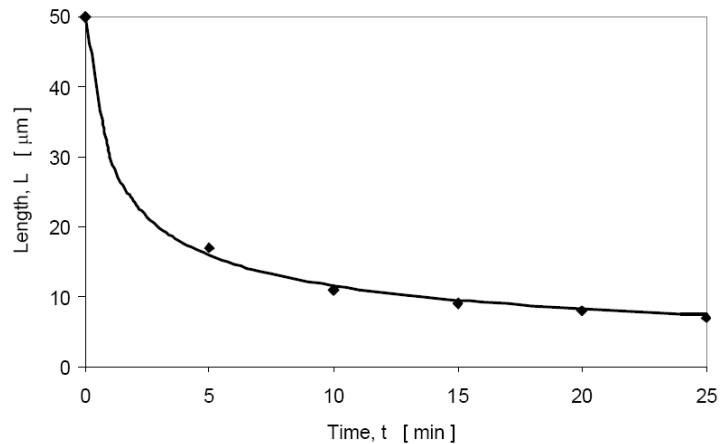


Figura 6.8. Longitud promedio de MWCNT en función del tiempo de dispersión en un ultrasonido tipo baño [3].

Algo similar fue encontrado durante el desarrollo de este trabajo. De acuerdo a la Figura 5.30 de la sección 5.3.2, en la cual la conductividad térmica decae para los compósitos formados con MWCNT dispersados por 30 minutos, donde la razón de este comportamiento puede deberse a la fractura de los MWCNT y sobrepasar el punto de percolación afectando la conductividad térmica.

#### 6.2.4. Efecto de la intensidad de irradiación

La intensidad de irradiación es definida como el poder de disipación dentro del sistema por unidad de área de irradiación y por lo tanto, puede ser cambiada variando tanto la disipación como el área de irradiación. Si el poder de disipación se incrementa el número de eventos de cavitación también se incrementa aunque la presión para el colapso de las burbujas se reduce con el incremento de la intensidad. El pulso general de presión se define como el producto del número de cavidades dentro del sistema y la presión a la cual se colapsa una burbuja o cavidad.

La fracción de la energía total suministrada al sistema que se utiliza para el proceso de cavitación puede ser determinada desde el concepto de la eficiencia

cavitacional considerando el sistema acústico en donde la intensidad está determinada como sigue:

$$I_0 = \frac{\alpha^2 \rho C}{8\pi^2 f^2} \quad (6.4)$$

donde:

- $\rho$  = Densidad del líquido.
- $\alpha$  = Amplitud.
- $C$  = Velocidad del sonido en el líquido.
- $f$  = Frecuencia del ultrasonido.

La eficiencia de la cavitación  $\eta$  puede ser determinada mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{E}{E_0} NV_L \quad (6.5)$$

donde:

- $E$  = Velocidad de disipación de energía cuando la burbuja colapsa (W).
- $E_0$  = Potencia inicial en el sistema acústico.
- $N$  = Numero de cavidades generadas por unidad de volumen del líquido. Determinada experimentalmente como  $2.6445 \times 10^{13} \text{m}^{-3}$  [9].
- $V_L$  = Volumen de líquido desplazado por las cavidades.

$$V_L = A_h \cdot v_h t_c \quad (6.6)$$

- $v_h t_c$  = Distancia que viajó la cavidad durante su tiempo de vida.
- $A_h$  = Área de la punta del sonicador ( $\text{cm}^2$ ).

La relación ( $R_{max}/R_0$ ), la cual indica el tamaño máximo alcanzado por la cavidad durante su fase de crecimiento aumenta con el incremento de la intensidad. Simulaciones en el rango de 1-300 W/cm<sup>2</sup> mostraron que el incremento inicial de la intensidad provoca cavidades o burbujas grandes y a medida que la intensidad se sigue incrementando el cambio del tamaño de las cavidades no es significativo. La presión en la pared de la burbuja en el punto de colapso de la cavidad ha sido observada que se reduce con un incremento en la intensidad de ultrasonido.

### **6.3. Efecto del método de dispersión en las propiedades mecánicas**

Muchos esfuerzos de investigación han sido directamente dirigidos hacia la producción de compósitos nanopartículas-polímero para aplicaciones estructurales. Sin embargo, el potencial del uso de CNT como reforzador ha sido limitado debido a las dificultades asociadas con la dispersión de los aglomerados la cual produce una pobre interacción interfásial entre las nanopartículas y la matriz polimérica.

Si se consideran cargas comunes tales como partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fibras de carbono, GNP y CNT en una fracción de volumen de 0.1% en un compósito en forma de cubo de 1.0 mm<sup>3</sup>, Figura 6.9, se observa que hay grandes diferencias en dimensión y geometrías de esos cuatro reforzadores así como también el número de cargas de nanopartículas contenidas en esa fracción de volumen también muestran gran variación [10]. Por ejemplo, considerando 3 diferentes materiales de carga (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fibras de carbono y CNT) a una misma fracción de volumen; se podría tener solamente dos piezas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el medio que se adicionó pero este número se puede incrementar hasta dos mil cuando se adicionan fibras de carbono en el compósito con la misma fracción de volumen de la carga y cuando se adicionan los CNT existen hasta 442 millones de piezas. Esta observación podría explicar por qué la dispersión de CNT en una matriz polimérica es más difícil que otras cargas.

La distribución de cargas a microescala (Figura 6.9A y 6.9B) es homogénea a través de la matriz y la diferenciación de partículas individuales es evidente. Sin embargo, cuando GNP y CNT se cargan en el mismo volumen de matriz, resulta difícil para dispersar uniformemente partículas individuales. Considerando la aglomeración de las partículas debido a las fuerzas electrostáticas de Van der Waals, la distribución real de las cargas nanométricas serían más complicadas que el esquema mostrado.

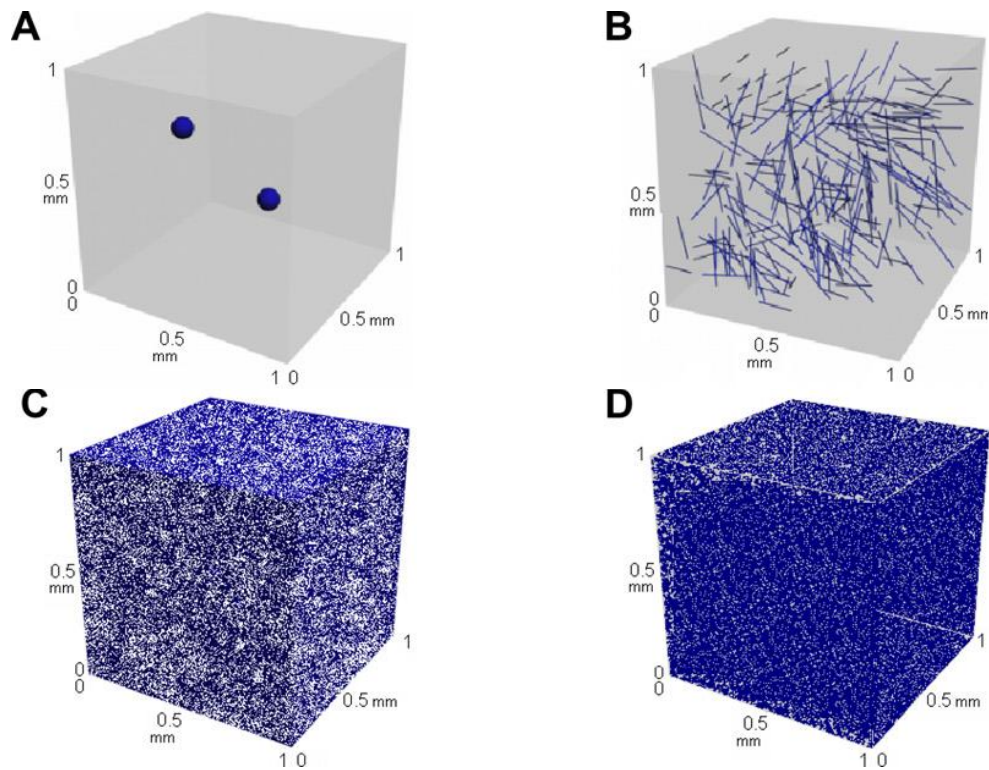


Figura 6.9. Distribución de micro y nano escala de cargas de 1.0%vol en un mismo volumen de 1mm<sup>3</sup>; A: partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; B: fibras de carbono; C: GNP; D: CNT [10].

La Figura 6.10 muestra el efecto del método de dispersión sobre la vida de banco en una de las muestras con MWCNT. Se observa que cuando se lleva a cabo la dispersión por ultrasonido se obtienen resistencias más altas.

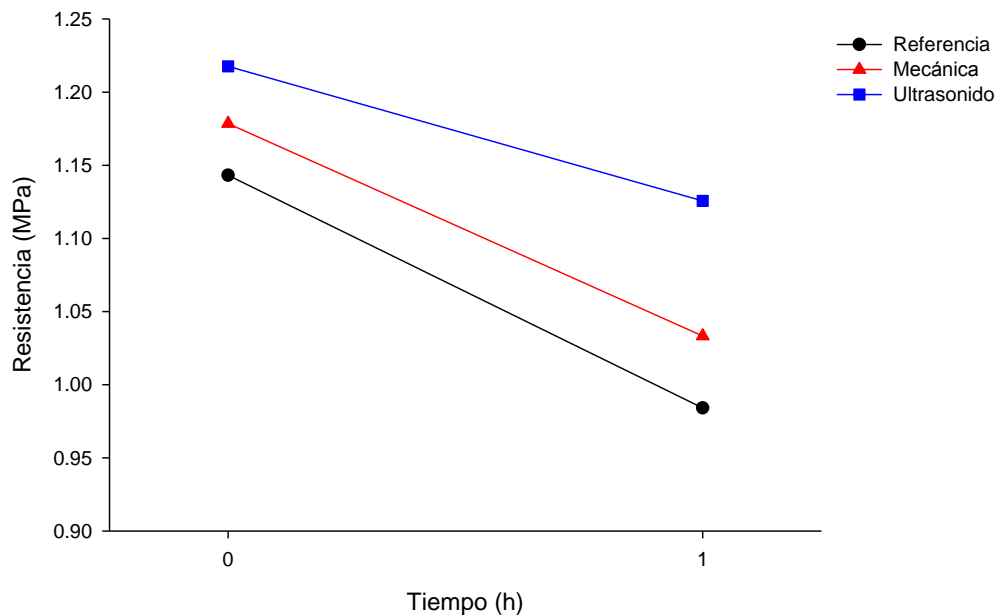


Figura 6.10. Efecto de la técnica de dispersión de las nanopartículas en la vida de banco de la mezcla arena-resina.

La dispersión hecha por agitación mecánica indica que es posible incrementar las propiedades mecánicas con este método, sin embargo, las propiedades son menores a las que se dispersan por ultrasonido. Este hecho se debe a que se obtiene mejor dispersión por el método de ultrasonido.

El hecho de la mejora en las propiedades mecánicas debido a la carga de nanopartículas que actúan como reforzantes, puede ser debido a que existe una gran disponibilidad de área superficial por parte de las nanopartículas que pueden interactuar con la matriz polimérica, esta área superficial se incrementa (al igual que el problema de dispersión) a medida que el contenido de nanopartículas se incrementa especialmente cuando se utilizan GNP y CNT, Figura 6.11 [10].



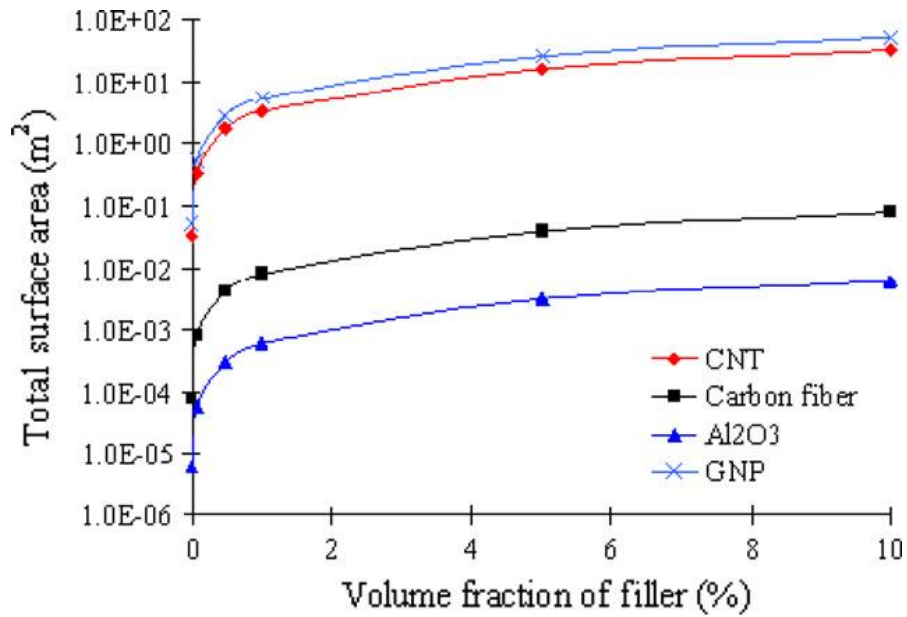


Figura 6.11. Área superficial total teórica de cargas variando su contenido en compósitos [10].

La interacción entre la matriz polimérica puede ser representada gráficamente por la Figura 6.12, donde se observa que la capa adyacente de la matriz tiene una interacción con la superficie del nanotubo.

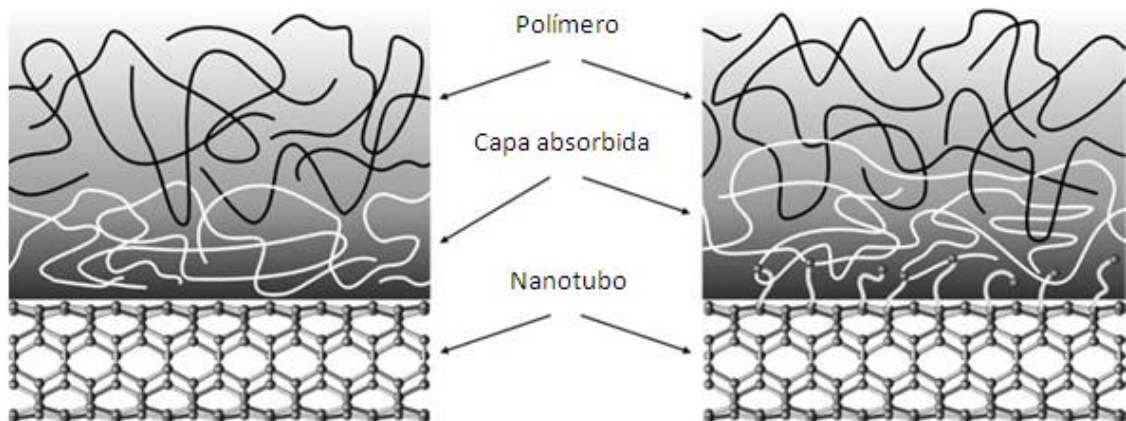


Figura 6.12. Absorción de la capa contigua de polímero sobre la superficie del nanotubo [10].

Como se observó en la sección 5.5 la resistencia a la tensión de los corazones se incrementa cuando la matriz de poliuretano (aglomerante) se carga con nanopartículas de carbono. Tomando en cuenta que el poliuretano, utilizado como aglomerante para fabricar corazones de arena por el proceso Cold Box, es un polímero termofijo que está formado por segmentos duros (Parte II; MDI, metil difenil isocianato) y por segmentos suaves flexibles (Parte I, fenol-formaldehído), el incremento en las propiedades mecánicas puede ser explicado mediante el modelo propuesto en la Figura 6.13.

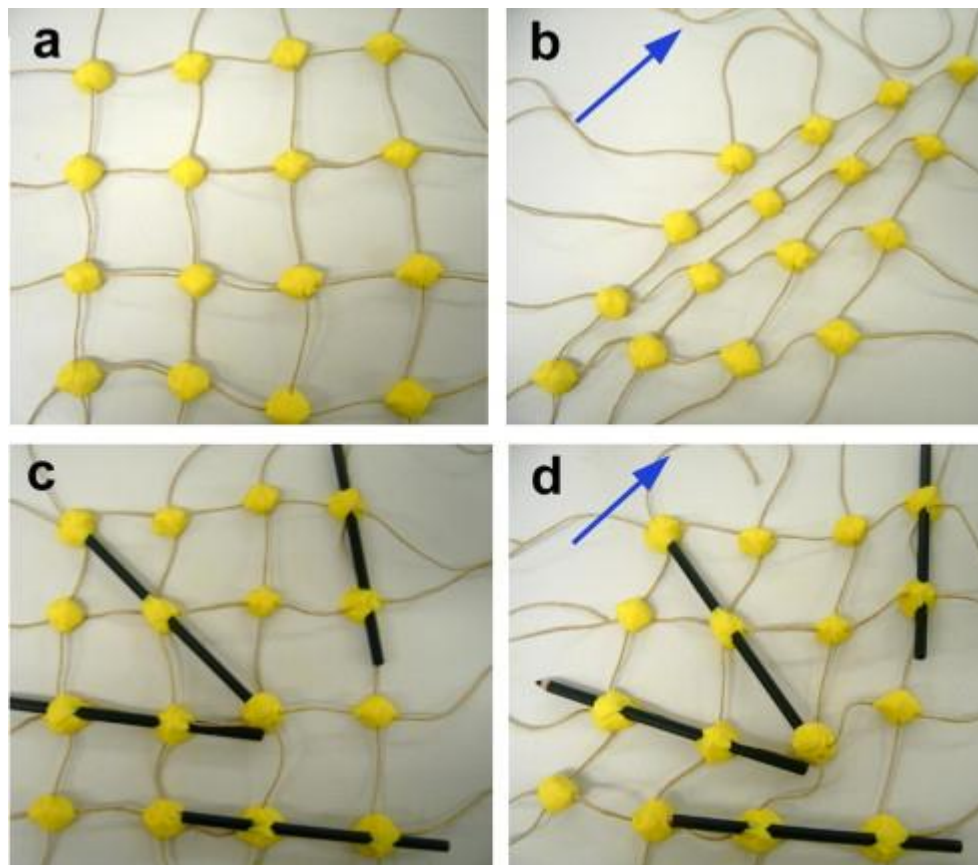


Figura 6.13. Modelo de una red de poliuretano el cual está formado por segmentos duros (amarillos) interconectados por cadenas flexibles suaves (café) sometido a una deformación (flecha azul) [11].

Inicialmente se tiene la red de poliuretano compuesta por ambos segmentos sin deformación (Figura 6.13a), posteriormente se le aplica una carga y la red se deforma en la dirección indicada por la flecha (Figura 6.13b). Cuando la matriz de poliuretano se carga con nanotubos de carbono, estos interactúan con los segmentos duros (Figura 6.13c) y al aplicar la misma carga en la misma dirección la deformación se ve reducida (Figura 6.13d). Este hecho se basa en la idea de que el nanoconfinamiento dentro de la matriz de poliuretano en los segmentos duros es un factor importante para retener la ductilidad [12].

A medida que la resina se somete al proceso de dispersión esta inicia a degradarse. Este hecho probablemente se debe a la pérdida de los solventes provocado por la intensa cavitación y al incremento de la temperatura que toma lugar en la punta del transductor del ultrasonido. En la Figura 6.14 se aprecia la apariencia de la resina (sin nanopartículas) Parte I antes y después de someterse a la agitación por ultrasonido.

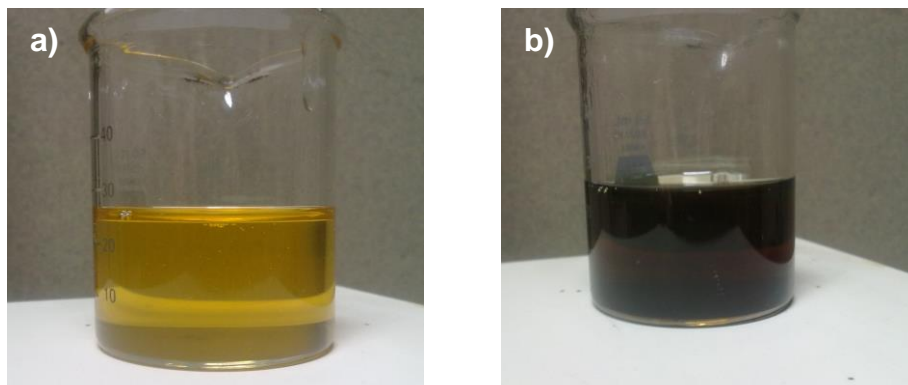
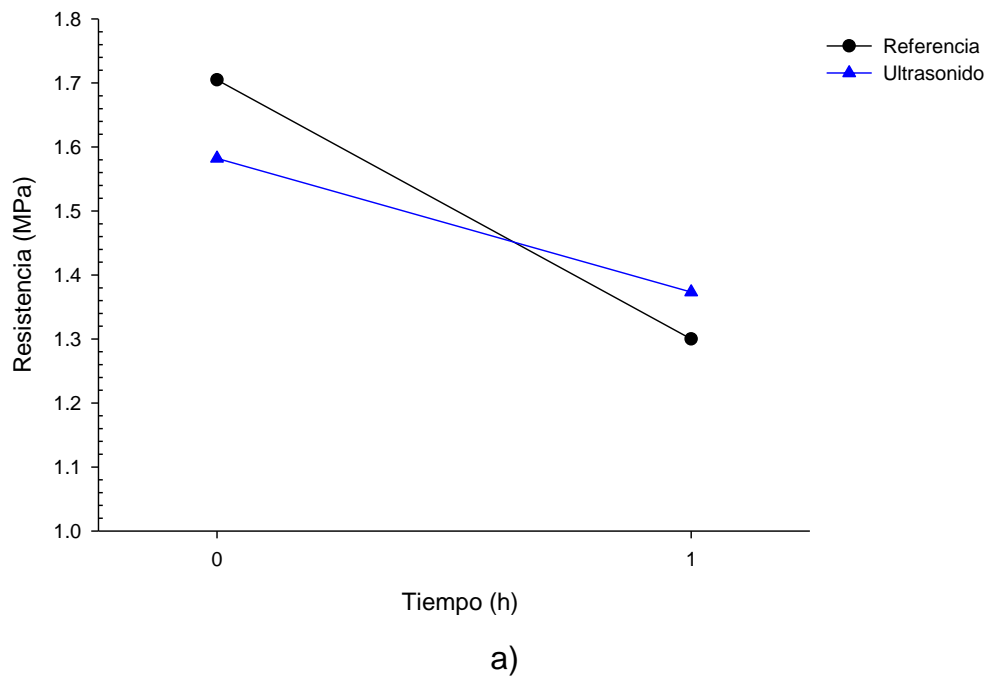


Figura 6.14. Muestra de resina Parte I sin nanopartículas sometido a un proceso de agitación por ultrasonido; a) antes y b) después.

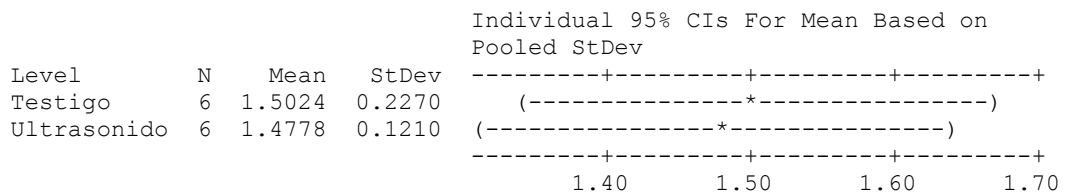
Para comprobar la condición de la resina después del ultrasonido se realizó una prueba de vida de banco y desarrollo de resistencia, donde se comprobó que las propiedades mecánicas se mantienen estadísticamente iguales, ver Figura 6.15 y Figura 6.16.



One-way ANOVA: Resistencia versus Condicion

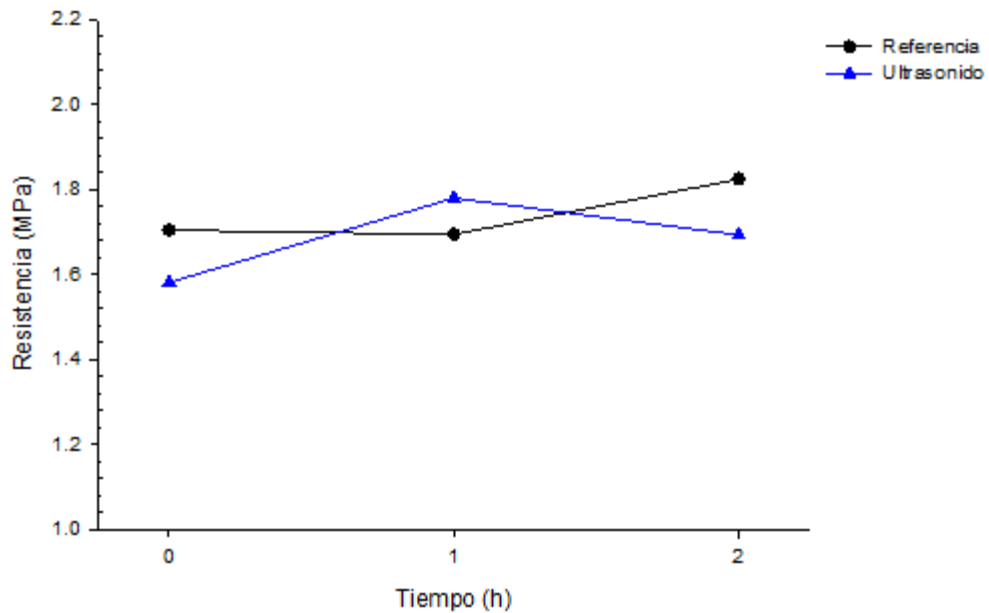
Source	DF	SS	MS	F	P
Condicion	1	0.0018	0.0018	0.05	0.820
Error	10	0.3308	0.0331		
Total	11	0.3326			

S = 0.1819    R-Sq = 0.55%    R-Sq(adj) = 0.00%



b)

Figura 6.15. Efecto del ultrasonido en; a) la vida de banco y su b) análisis estadístico.



a)

#### One-way ANOVA: Resistencia versus Condicion

Source	DF	SS	MS	F	P
Condicion	1	0.01407	0.01407	2.10	0.167
Error	16	0.10745	0.00672		
Total	17	0.12152			

S = 0.08195    R-Sq = 11.58%    R-Sq(adj) = 6.06%

Level	N	Mean	StDev	Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
Testigo	9	1.7415	0.0659	(-----*-----)
Ultrasonido	9	1.6855	0.0953	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
 1.650    1.700    1.750    1.800

Pooled StDev = 0.0819

b)

Figura 6.16. Efecto del ultrasonido en; a) el desarrollo de resistencia y su b) análisis estadístico.

En las gráficas anteriores, del análisis estadístico se observa un  $P_{value}$  de 0.820 y 0.167 para la vida de banco y desarrollo de resistencia respectivamente por lo que se asume que los sistemas son estadísticamente iguales ya que para que un sistema se considere estadísticamente diferente debería tener un  $P_{value}$  inferior a 0.05.

#### **6.4. Análisis de la dispersión de GNP y MWCNT en la matriz de poliuretano**

Como se ha descrito anteriormente por su naturaleza las nanopartículas de carbono permanecen aglomeradas debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals.

Una de las técnicas más ampliamente utilizada para conocer la eficiencia de la dispersión de las nanopartículas en los diferentes medios o matrices poliméricas es por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que se observan en forma real la presencia de dichas nanopartículas.

La Figura 6.17 corresponde a una muestra de poliuretano cargada con GNP fracturada en nitrógeno líquido, se puede observar claramente la presencia de las láminas de GNP que se encuentran parcialmente distribuidas en la superficie de la fractura (flechas amarillas) lo cual es deseable con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas del compuesto, sin embargo, también se encuentran aglomeraciones las cuales perjudican el compuesto cuando se llevan a cabo pruebas mecánicas por considerarse estas como concentradores de esfuerzo.

La identificación de los MWCNT dentro de la matriz de poliuretano no es tan evidente y sencilla como la de los GNP debido a que son de menor tamaño y en algunos casos difíciles de encontrar. En la Figura 6.18 corresponde a una muestra de PU cargada con MWCNT, se observa que los MWCNT se encuentran bien distribuidos en el área de la sección analizada o cual es deseable en todos los casos.

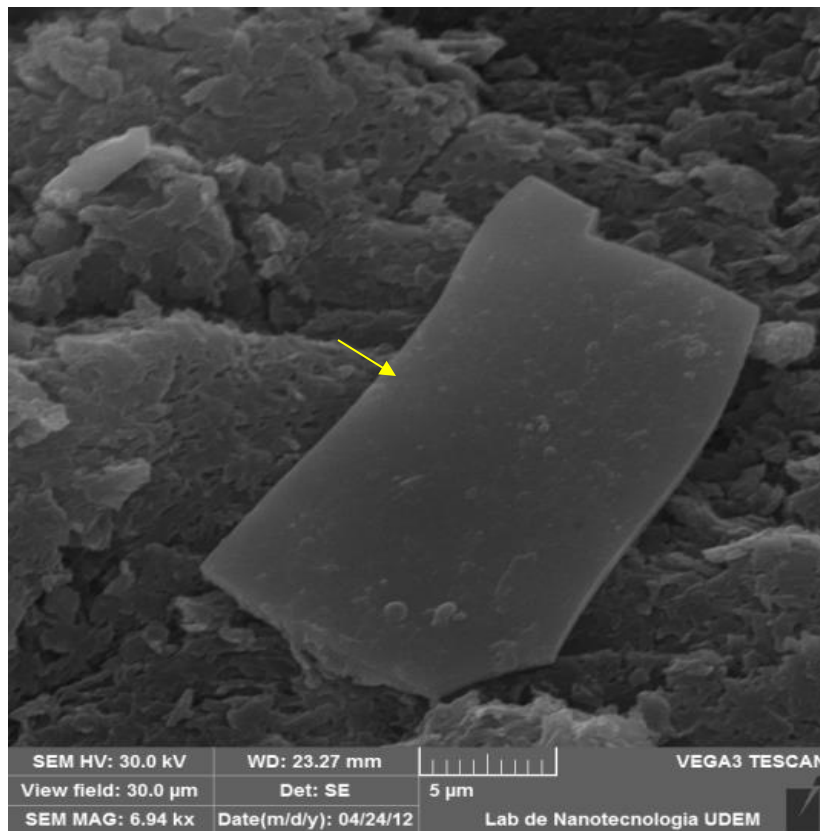
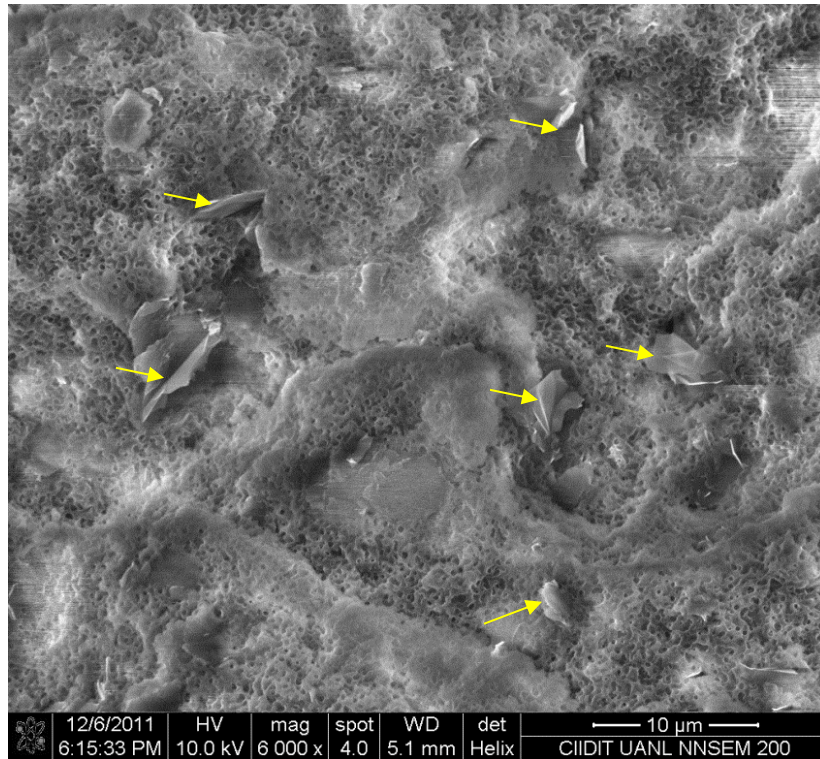


Figura 6.17. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargada con GNP.



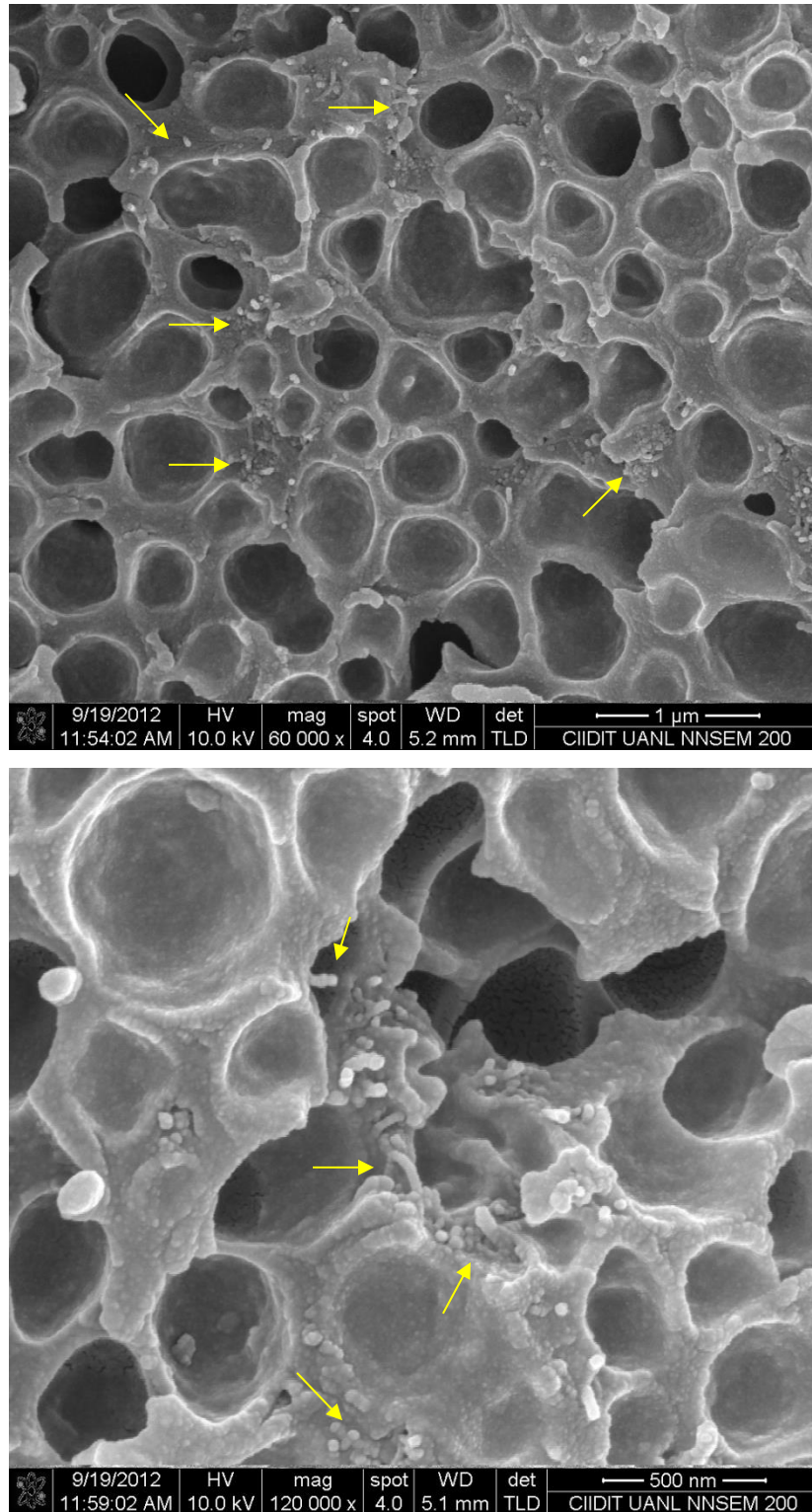


Figura 6.18. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargada con MWCNT.



La dispersión de los MWCNT en la matriz de PU se hace más difícil que la dispersión de los GNP, incluso es posible encontrar aglomeraciones tan grandes como las mostradas en la Figura 6.19 las cuales no son deseables debido a que son sitios preferenciales para la aparición de fallas mecánicas.

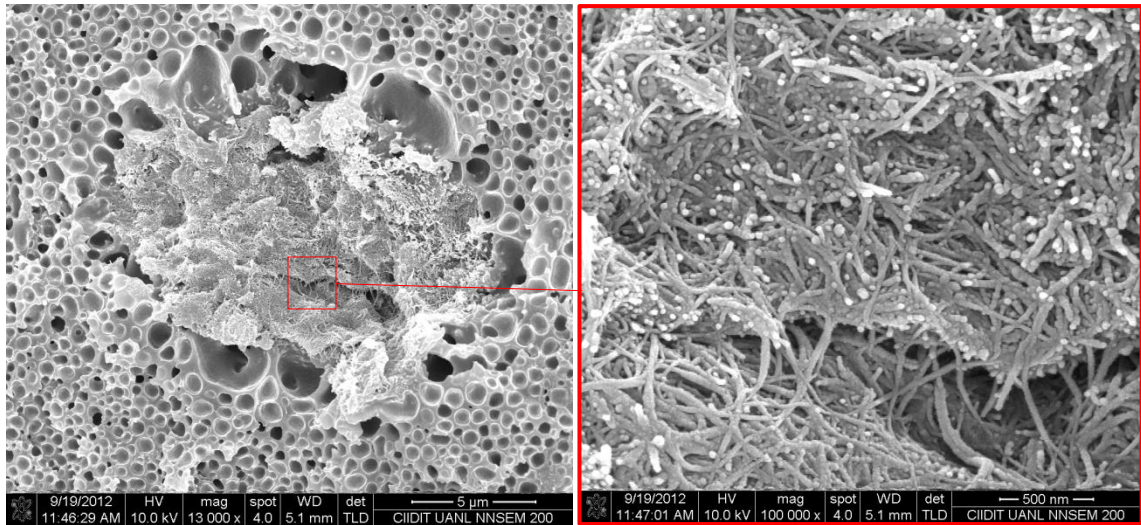


Figura 6.19. Aglomeración de MWCNT en la matriz de PU.

La dispersión de MWCNT-COOH dentro de la matriz de PU es similar a los MWCNT. La Figura 6.20 muestra la dispersión de los MWCNT-COOH en la matriz de poliuretano a partir de la fractura en una de las muestras. Se observa las nanopartículas con buena dispersión en el área analizada lo cual es deseable. Sin embargo, al igual que los MWCNT también es posible encontrar aglomeraciones en la matriz lo cual no es deseable como anteriormente se mencionó, Figura 6.21. También se observa una ligera absorción de poliuretano de la matriz en la superficie de los MWCNT-COOH (flechas amarillas) lo que sugiere una interacción de las nanopartículas con la matriz que es una condición deseable en todos los casos.

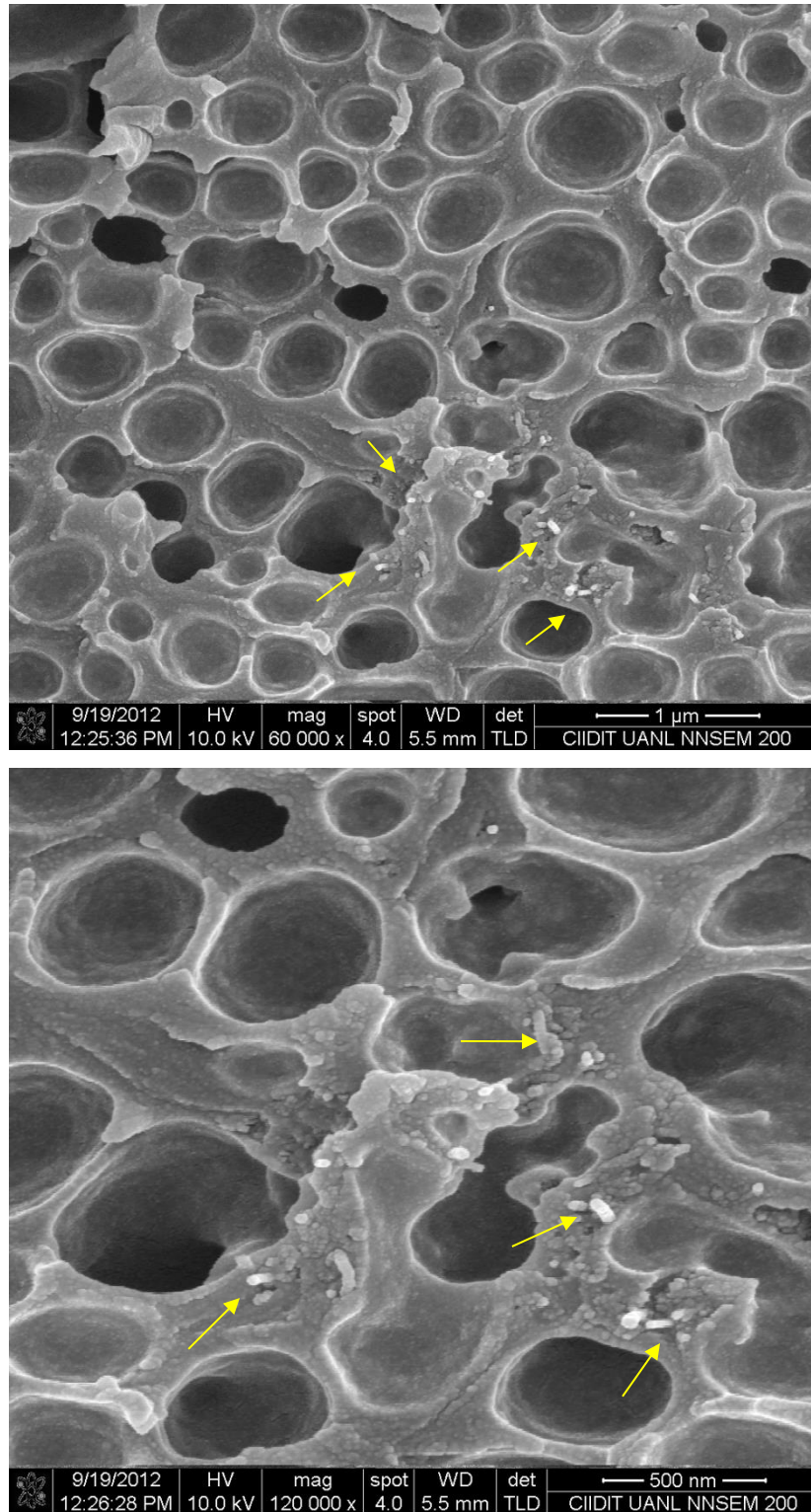


Figura 6.20. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargada con MWCNT-COOH.

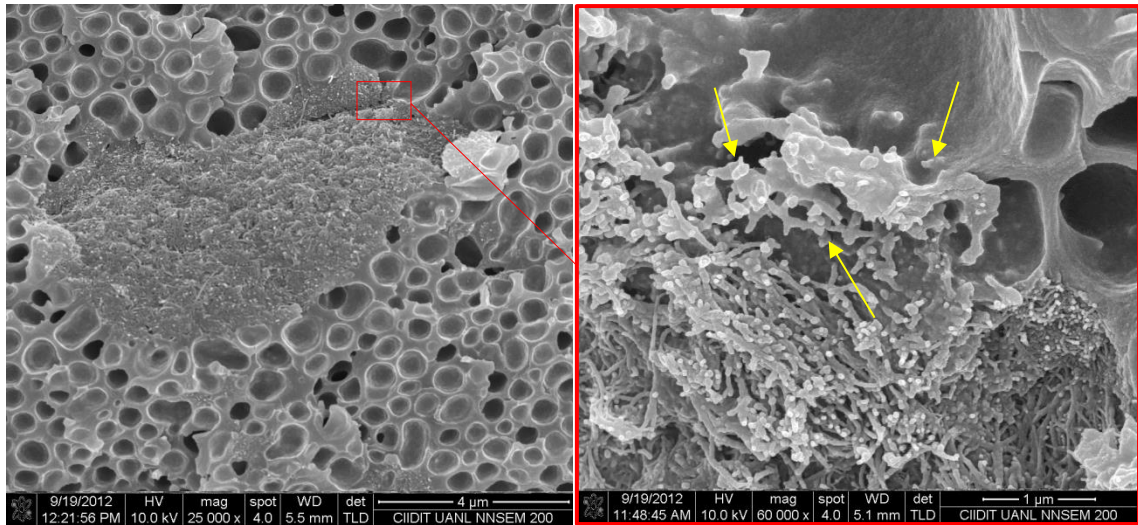


Figura 6.21. Aglomeración de MWCNT-COOH en la matriz de PU.

La Figura 6.22 muestra una imagen de SEM de una corazón de arena en la cual se muestra un puente de resina que une los granos de arena y se observa que el puente de resina es uniforme y no presenta ningún tipo de falla tales como porosidad o grietas, lo cual se relaciona con su buena densidad y propiedades mecánicas tales como vida de banco y desarrollo de resistencia.

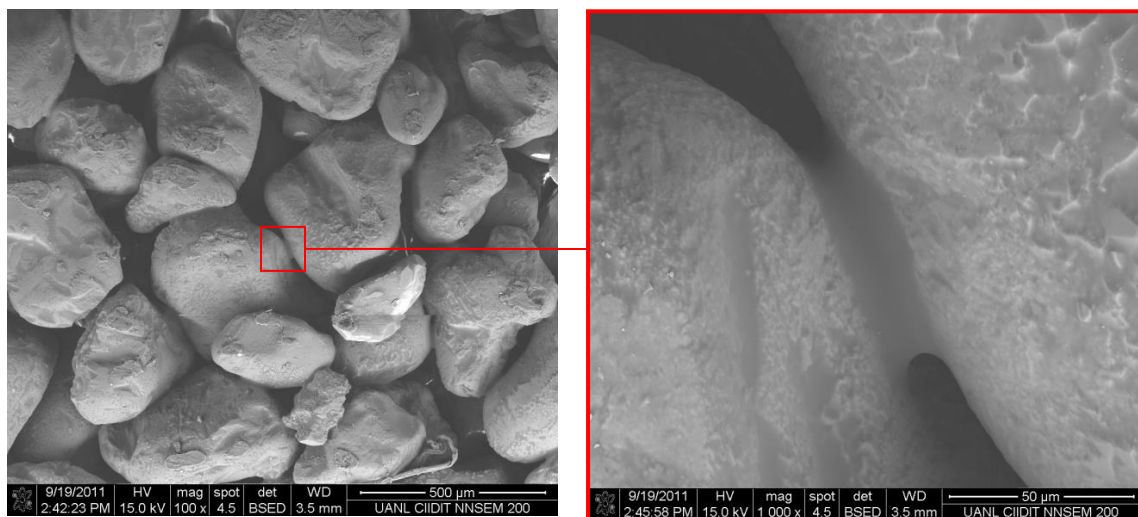


Figura 6.22. Corazón de arena de sílice mostrando un puente de resina entre granos.



Del puente de resina mostrado en la figura anterior se preparó una muestra por la técnica de haz de iones focalizados (FIB, por sus siglas en inglés) para observarse en el SEM y analizar la distribución de las nanopartículas. En la Figura 6.23 se observa una muestra preparada por FIB extraída a partir de un puente de un corazón de arena, se puede apreciar aglomerados dispersos de GNP indicados en los recuadros rojos lo cual no es deseable debido a que actúan como concentradores de esfuerzos afectando las propiedades mecánicas. El resto de las imágenes se encuentran en el Apéndice E.

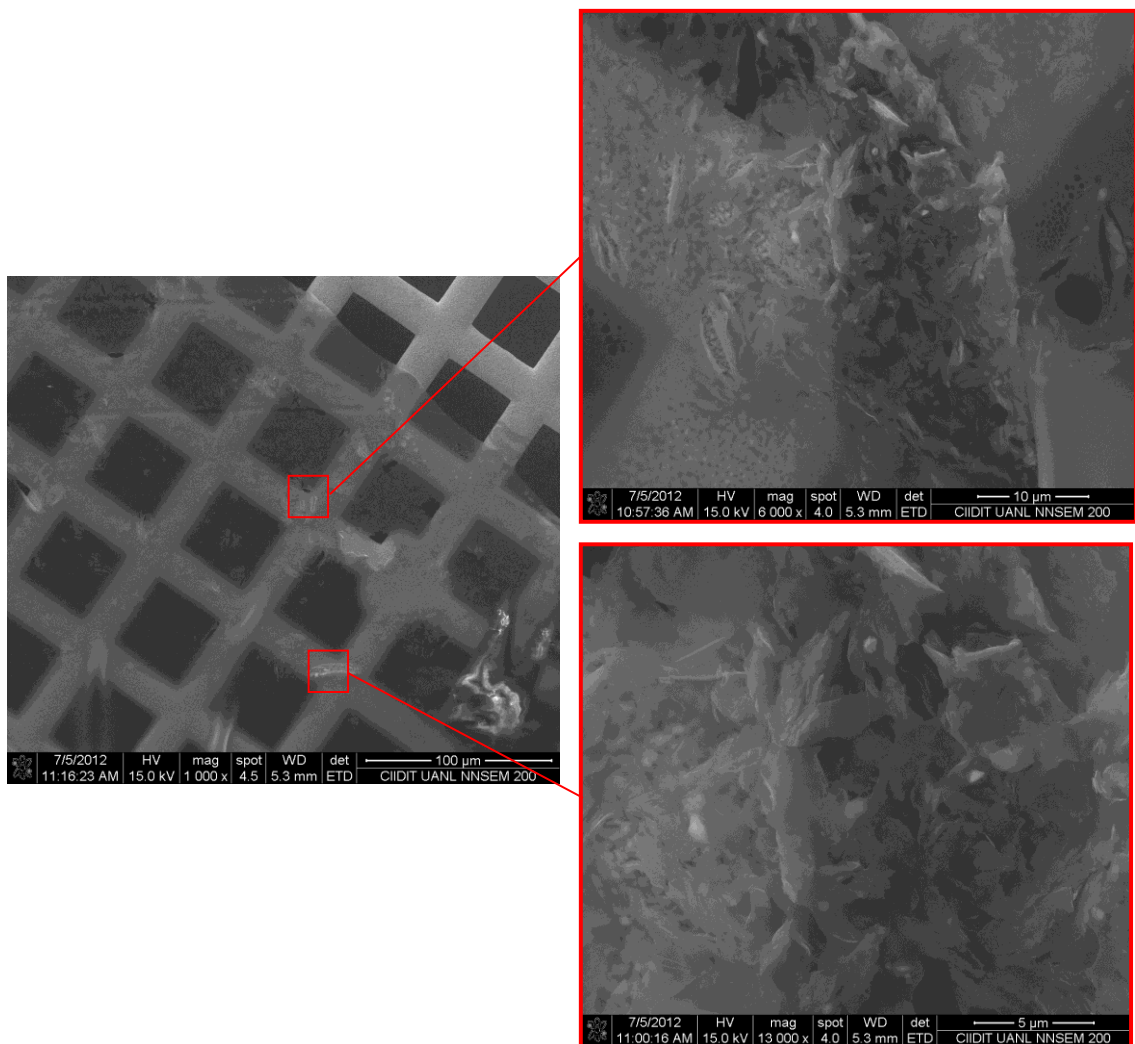


Figura 6.23. Dispersión de GNP en PU. Muestra preparada por FIB a partir de un puente de resina de corazón.

## 6.5. Propiedades térmicas

La conductividad térmica de un material es dominada por la vibración atómica (fonones) y por la conducción por electrones, la cual es generalmente propia de los materiales metálicos [13]. Para nanocompuestos CNT/polímero, la conductividad térmica depende de varios factores tales como: el contenido, la dispersión y la interacción interfasial entre CNT y la matriz. Las excelentes propiedades térmicas de los CNT generan la expectativa de que los CNT podrían ser cargas funcionalmente útiles para mejorar las propiedades térmicas de los polímeros. Contrario a esta expectativa, la mejora en las propiedades térmicas debido a la incorporación de CNT en compósitos poliméricos no ha sido muy significativa con excepciones en los casos donde se consigue separar en forma individual los CNT.

Biercut y colaboradores [14] utilizaron SWCNT para mejorar el transporte térmico en resina epóxica logrando incrementos de 75% y 125% en conductividad térmica a  $-230^{\circ}\text{C}$  y a temperatura ambiente respectivamente usando 1%wt de SWCNT. Evseeva [15] encontró que la adición de 0.1-1.0%wt de MWCNT incrementa la conductividad térmica de la resina epóxica alrededor de 40%. Sin embargo, en comparación con la información obtenida de las propiedades térmicas de los CNT se observa solamente un incremento marginal de los compósitos.

Moniruzzaman [16] propuso que los fonones, principales responsables de la conducción térmica en los polímeros, son mucho más probables que viajen a través de la matriz en lugar de viajar a través de la red de CNT debido a la diferencia en conductividad térmica entre los CNT y el polímero.

La relación de aspecto (que es la relación geométrica entre el largo y ancho de alguna nanopartícula) de los CNT también tiene un significativo efecto en la conductividad térmica del compósito. Esto puede ser entendido desde dos

puntos de vista: (i) para una fracción de volumen dado, el número de contactos entre CNT-polímero-CNT se incrementa con la reducción de la relación de aspecto, lo que reduce la influencia de la resistencia térmica interfasial entre CNT y la matriz polimérica [17]; (ii) el incremento en la relación de aspecto de CNT cambia la dispersión del fonón hacia frecuencias más bajas resultando mejor relación entre CNT-polímero líquido.

Hay otro factor que podría afectar la conductividad térmica, ésta es la adhesión interfasial entre CNT y la matriz polimérica. Cuando se mejora la interacción interfasial entre CNT-polímero esto puede inhibir la transportación de los fonones a lo largo de los CNT e incrementar la resistencia térmica interfasial afectando el amortiguamiento de la vibración fonónica [18]. Ma y colaboradores [19] compararon la conductividad térmica de compósitos hechos con diferentes grupos funcionales en la superficie, Figura 6.22, demostrando que la conductividad térmica fue en el general más alta para los que contenían CNT sin funcionalizar que los que se funcionalizaron con grupos amino (grupos funcionales amino y amida en la superficie).

También propusieron un método para la recuperación térmica colocando nanopartículas de plata sobre la superficie de los CNT: la plata es un excelente conductor térmico y la interface Ag-CNT facilita la conducción por fonones debido a la reducción de la resistencia al flujo de calor en la interfase entre los CNT y la matriz polimérica.

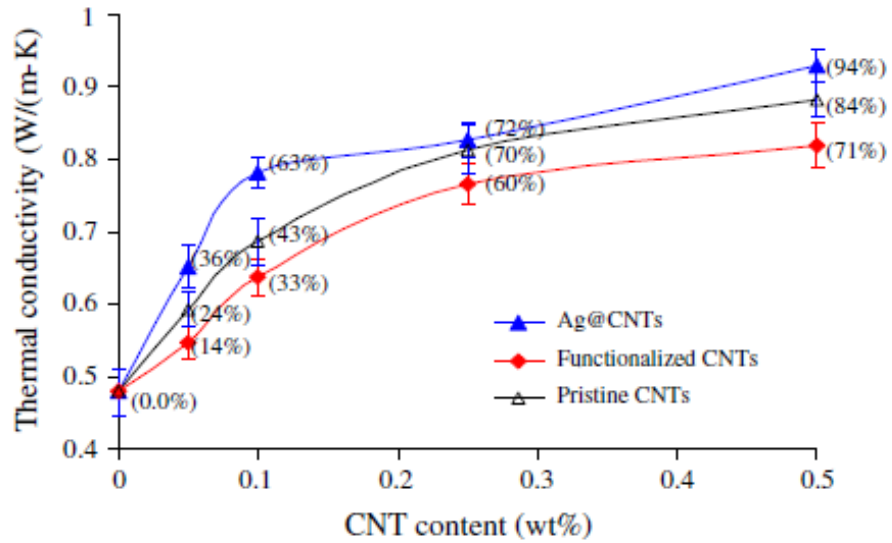


Figura 6.22. Comparación de conductividades térmicas de compósitos con CNT de diferentes funcionalidades (datos en paréntesis indican el incremento en % de la conductividad térmica contra la matriz polimérica) [19].

## Referencias

1. Gogate P. R., Wilhelm A. M., Pandit A. B., "Some aspects of the design of sonochemical reactors", Ultrasonics Sonochemistry, 2003.
2. Richardson E. S. Pitt W. G., Woodbury D. J., "The role of cavitations in liposome formation", Biophysics Journal, 93 (12), 4100-4107, 2007.
3. Hilding J., Grulke E. A., Zhang Z. G., Lockwood F., "Dispersion of carbon nanotubes in liquids", Journal of dispersion science and technology, 24 (1), 1-41, 2003.
4. Chivate M. M., Pandit A. B., "Quantification of cavitation intensity in fluid bulk", Ultrasonic Sonochemistry, 2 (1), 19-25, 1995.
5. Song Y. S., Youn J. R., "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites", Carbon, 157 (13-15), 523-528, 2005.
6. Harman J., Lamm E. W., "The impact of ultrasonic frequency on particle removal", Branson Ultrasonic Corporation.
7. Yun S., Kim J., "Sonication time effect on MWCNT/PANI-EB composite for hybrid electro-active paper actuator", Synthetic Metals, 157 (13-15), 523-528, 2007.
8. Lee Y. H., "Raman spectroscopy and TGA of sonicated SWCNT with artificial defects", National Institute of Standards and Technology, 2<sup>nd</sup> workshop on measurement issues in CNTs, 2005.
9. Naidu D. V. P., Rajan R., Kumar R., Gandhi K. S., Arakeri V. H., Chandrasekaran S., "Modeling of a batch sonochemical reactor", Chemical engineering Science, 49 (6), 877-888, 1994.
10. Ma P., Siddiqui N., Marom G., Kim J., "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review", Composites: Part A, 41, 1345-1367, 2010.
11. Fernández B., Khan U., Rueda L., Coleman J., Mondragon I., Corcuera M., Eceiza A., "Influence of hard segment content and nature on



- polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites*", Composites Science and Technology, 71, 1030–1038, 2011.
12. Keten S., Xu Z., Ihle B., Buehler M., "*Nanoconfinement controls stiffness, strength and mechanical toughness of  $\beta$ -sheet crystals in silk*", Nat Mater, 9, 359, 2010.
  13. Phillpot S., McGaughey A., "*Introduction thermal transport*", Mater Today, 8, 18-20, 2005.
  14. Biercuk M., Llaguno M., Radosavljevic M., Hyun J., Johnson A., Fischer J., "*Carbon nanotube composites for thermal management*", Appl Phys Lett, 80, 2767-2769, 2002.
  15. Evseeva L., Tanaeva S., "*Thermal conductivity of micro and nanostructural epoxy composites at low temperatures*", Mech Compos Mater, 44, 87-92, 2008.
  16. Moniruzzaman M., Winey K., "*Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes*", Macromolecules, 39, 5194-5205, 2006.
  17. Guthy C., Du F., Brand S., Winey K., Fisher J., "*Thermal conductivity of single walled carbon nanotube/PMMA composites*", J heat trans, 129, 1096-99, 2007.
  18. Gojny F., Wichmann M., Fiedler B., Kinloch I., Bauhofer W., "*Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanism in carbon nanotube/epoxy composites*", Polymer, 47, 203-45, 2006.
  19. Ma P., Tang B., Kim J., "*Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites*", Carbon, 46, 1947-505, 2008.

# CAPÍTULO 7

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 7.1. Conclusiones

De acuerdo al análisis y discusión de los resultados se deducen las siguientes conclusiones:

- La dispersión por ultrasonido es más efectiva que la dispersión mecánica, ya que es posible exfoliar las láminas de grafeno llegando a obtener láminas individuales, las cuales potencializan su efectividad como reforzante. Algo similar ocurre con los nanotubos de carbono que fueron dispersados por ultrasonido con la diferencia que éstos mostraron mayor tendencia a fracturarse lo cual no es deseable en la formación del compuesto ya que las propiedades mecánicas y térmicas se reducen.
- La energía aplicada al sistema (resina-nanopartículas) aumenta linealmente con el incremento del tiempo y amplitud de dispersión. Dependiendo de los parámetros y condiciones mencionados anteriormente es posible obtener la misma energía aplicada al sistema, es decir, la energía a un tiempo alto con una baja amplitud de dispersión sería equivalente a la de un tiempo bajo pero con una mayor amplitud, ver Figura 5.18.
- En términos de viscosidad de la resina, es recomendable utilizar grafenos (GNP) como agente reforzante debido a que cuando se lleva a

cabo la dispersión la viscosidad aumenta 118% (condición más severa, tiempo = 60 min y amplitud = 80%) y la integración de la resina a la arena sigue siendo posible a diferencia de la dispersión hecha con nanotubos de carbono donde la viscosidad se incrementa hasta 6150.8% y la integración de la resina es más difícil.

- Con el uso de las nanopartículas de carbono se logra mejorar la conductividad térmica de la resina siendo los grafenos (GNP) los que muestran un comportamiento lineal con el aumento del tiempo y la amplitud de dispersión mientras que la dispersión hecha con MWCNT muestra un máximo de conductividad térmica (tiempo = 30 min, amplitud = 80%) lo que sugiere que a partir de ese punto los MWCNT tienden a fracturarse reduciendo su propiedad para conducir el calor y por ende la conductividad térmica del compuesto se reduce. Este comportamiento se repite cuando se utilizan los MWCNT-COOH.
- De la prueba de distorsión en caliente, la probeta de arena hecha con resina reforzada con MWCNT mostró mejor comportamiento puesto que la distorsión máxima se redujo 23% con respecto a la muestra referencia (probeta fabricada con resina sin reforzar) mientras que el tiempo a la fractura y el tiempo en el cual ocurre la distorsión máxima se redujeron 14 y 32% respectivamente. En general, el comportamiento en distorsión en caliente respecto a las nanopartículas reforzantes es como sigue: MWCNT>MWCNT-COOH>GNP.
- La vida de banco a tiempos de 0 y 1 h mejora con respecto a la referencia al usar cualquiera de las nanopartículas con las que se trabajó durante este estudio, siendo los valores de resistencia significativamente diferentes (Apéndice D).

- Las muestras fabricadas con resina reforzada mostraron un desarrollo de resistencia superior a la muestra referencia independientemente de la nano partícula utilizada siendo la de mejor desempeño las de MWCNT-COOH y MWCNT con una mejora de desarrollo de resistencia de 11% cada una.

## 7.2 Recomendaciones

Algunas rutas de investigación para trabajos futuros que podrían enriquecer la información obtenida en este estudio podrían ser las que a continuación se plantean:

- En este trabajo se utilizaron nanopartículas sin ninguna modificación superficial, es decir, se usaron con las características que el proveedor así especificó. Sería conveniente hacer una modificación en la superficie con grupos funcionales con la finalidad de mejorar la interacción con la resina para potencializar las propiedades que estas ofrecen. Si bien es cierto, en este estudio se mejoraron las propiedades mecánicas de las probetas de arena sin embargo, se espera obtener incrementos superiores a 50% a los de una resina normal sin reforzante.
- Todas las dispersiones se llevaron a cabo en volúmenes de resina no mayores a 25 ml. Con los mismos parámetros de dispersión (tiempo y amplitud) se recomienda hacer dispersiones en volúmenes más grandes con el fin de fabricar un corazón de arena de tamaño normal y evaluar su comportamiento durante el vaciado de aluminio líquido para evaluar su desempeño y la generación de defectos como corazón roto, desarenado, arena pegada a las paredes de la pieza vaciada, compactación y densidad del corazón, etc.
- En este estudio se determinó la conductividad térmica del compuesto (resina-nanopartículas) observando un incremento en esta propiedad sin embargo, sería de gran utilidad determinar que tanto se incrementa la conductividad térmica del corazón ya que en el proceso de caja fría real (Cold Box) solo se utiliza una cantidad de resina entre 0.7-1.2% en peso de la arena. Probablemente esta cantidad es tan pequeña que no tiene efecto en el corazón de arena en términos de conductividad térmica.

- En esta investigación solo se utilizaron nanopartículas a base de carbono con el fin de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de la resina fenólica. Probablemente el uso de nanopartículas metálicas de cobre o plata podrían ofrecer mejores propiedades y mayores beneficios en el proceso de dispersión ya que como se observó, las nanopartículas a base de carbono son difíciles de dispersar en el medio orgánico.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de equilibrio presión temperatura para el SiO <sub>2</sub> [3]......	10
Figura 2.2	Expansión térmica de diferentes arenas usadas en fundición [4].	11
Figura 2.3	Morfología de los granos de arena [5]. .....	13
Figura 2.4	Representación esquemática del proceso de caja fría. ....	19
Figura 2.5	Moldes a) y corazones b) producidos con el sistema de caja fría. ....	21
Figura 2.6	Puente de unión entre los granos de arena.....	23
Figura 2.7	Reacción del proceso fenólico uretano amina. ....	24
Figura 2.8	Reacción de la resina PII con el agua. ....	24
Figura 3.1.	Ilustración de los diferentes estados de dispersión de arcillas orgánicas en polímeros con sus correspondientes análisis WAXS y TEM [7]. .....	28
Figura 3.2.	Ejemplos de sesgos de láminas de tal manera que las partículas parecen ser más largas de lo que realmente son [8]......	29
Figura 3.3.	Comparación del reforzamiento del módulo del nanocomposito basado en placas de montmorilinita [10]. ....	30
Figura 3.4.	Comportamiento generalizado para polímeros modificados con nanofibras o nanoláminas en la prueba de cono de liberación de calor [14]......	31
Figura 3.5.	Estructura de la superficie del nanocomposito durante y después de la combustión forzada: (a) superficie incompleta cubierta debido al bajo nivel de carga, aglomeración durante la combustión; (b) dispersión superficial deseada durante/después la combustión forzada [15]. ....	32
Figura 3.6.	(a) Diagrama esquemático que muestra como una hoja de grafito es enrollada para formar un CNT, (b) forma de armchair y (c) nanotubo en zigzag [40]. ....	42
Figura 3.7.	Conductividad térmica vs longitud del tubo de diferentes índices [41]. ....	43

Figura 3.8.	Imagen de TEM de un nanocomposito PE/MWCNT. El MWCNT es cubierto con PE [47].	47
Figura 3.9.	Conductividad térmica de una muestra tratada con SWCNT alineados, medidos en dirección paralela [48].	48
Figura 3.10.	Conductividades térmicas para CNT alineados en forma paralela y perpendicular así como también los correspondientes compósitos [49].	49
Figura 3.11.	Escenario para el contacto entre CNT-CNT y el perfil de temperatura a lo largo del contacto. La temperatura cae en la interfase y es el efecto en la resistencia al contacto térmico [51].	50
Figura 3.12.	Conductividad térmica de nanocompositos con respecto a la cantidad de CNT [54].	52
Figura 3.13.	Micrografías de TEM con 1 wt% de CNT nanocompositos epóxicos (a) sin funcionalizar y (b) MWCNT-COOH [55].	53
Figura 3.14.	Estructura cristalina del grafito. Se ilustran las interacciones de las diversas capas de grafito constituidos de anillos aromáticos condensados [67].	55
Figura 3.15.	Representación esquemática para la obtención de grafito térmicamente expandido [69].	56
Figura 3.16.	Imagen de TEM de láminas de grafito obtenida mediante exfoliación y molino de bolas de una fibra de carbono [77].	58
Figura 3.17.	Espectro Raman de GO y RGO [78].	59
Figura 3.18.	Posibles estructuras de compuestos polímero-grafto [79].	60
Figura 3.19.	Esquema de síntesis de láminas de grafito funcionalizado con PS [99].	64
Figura 3.20.	Esquema de esterificación de GO y reducción de GO-es-PVA con hidracina [107].	66
Figura 3.21.	Conductividad eléctrica de nanocompuestos PS-GNS [113].	68
Figura 4.1.	Distribución granulométrica de la arena sílica.	85
Figura 4.2.	Forma de grano de la arena utilizada a diferentes magnificaciones.	85



Figura 4.3.	Mecanismo propuesto de desaglomeración de los nanotubos [4].	87
Figura 4.4.	(a) Equipo de ultrasonido Misonix S-4000 y (b) baño para control de temperatura durante la dispersión.	88
Figura 4.5.	Preparación de los nanocompositos para diferentes parámetros de dispersión.	89
Figura 4.5.	Representación esquemática del principio de la técnica del pulso laser.	91
Figura 4.6.	Difusivímetro Linseis XFA 500.	92
Figura 4.7.	DSC-60 Shimadzu.	93
Figura 4.8.	Termogramas para determinar el Cp de una sustancia.	93
Figura 4.9.	TGA-50 Shimadzu.	95
Figura 4.10.	Mezclador Hobart.	96
Figura 4.11.	Probeta de arena tipo guitarra (Dog-bone en inglés, dimensiones en mm).	97
Figura 4.12.	Sopladora de especímenes de laboratorio Redford Carver.	97
Figura 4.13.	Probeta utilizada para la prueba de distorsión en caliente (dimensiones en mm).	99
Figura 4.14.	Sopladora Simsom Gerosa para fabricar especímenes planos.	99
Figura 4.15.	Representación esquemática del ensayo de distorsión en caliente.	100
Figura 4.16.	Equipo para medir la distorsión en caliente.	100
Figura 4.17.	Gráfica idealizada del BCIRA.	101
Figura 5.1.	Micrografías por SEM de las placas de grafito dispersadas por agitación mecánica; se observan las lacas apiladas y aglomeradas.	105
Figura 5.2.	Micrografías SEM de las placas de grafito dispersadas por ultrasonido; se observan las placas de grafeno en forma individual.	106
Figura 5.3.	Micrografías SEM de los MWCNT como recibido sin ser sometidos a un proceso de ultrasonido.	107

Figura 5.4.	Micrografías SEM de los MWCNT después del ultrasonido. ....	108
Figura 5.5.	Micrografías SEM de los MWCNT-COOH.....	109
Figura 5.6.	Micrografías SEM de los MWCNT-COOH dispersadas por ultrasonido.....	110
Figura 5.7.	Análisis TGA de los GNP. ....	111
Figura 5.8.	Análisis TGA de MWCNT.....	112
Figura 5.9.	Análisis TGA de MWCNT-COOH.....	112
Figura 5.10.	Análisis FTIR de GNP. ....	113
Figura 5.11.	Análisis FTIR de MWCNT. ....	114
Figura 5.12.	Análisis FTIR de MWCNT-COOH.....	114
Figura 5.13.	Análisis TGA de la resina Parte I.....	116
Figura 5.14.	Análisis TGA de la resina Parte II.....	116
Figura 5.15.	Comparativos de la primera derivada del TGA de la resina Parte I y Parte II.....	117
Figura 5.16.	Espectro FTIR de la resina Parte I. ....	118
Figura 5.17.	Espectro FTIR de la resina Parte II. ....	118
Figura 5.18.	Energía generada durante el proceso de dispersión según el tiempo y amplitud. ....	120
Figura 5.19.	Variación de la viscosidad de la resina para la dispersión de GNP.....	121
Figura 5.20.	Variación de la viscosidad de la resina para la dispersión de MWCNT.....	122
Figura 5.21.	Variación de la viscosidad de la resina para la dispersión de MWCNT COOH.....	122
Figura 5.22.	Calculo del $C_p$ mediante análisis de DSC, se observan cuatro diferentes curvas, a) contenedores vacíos, b) muestra a analizar, c) referencia (zafiro) y d) curva de calentamiento.....	123
Figura 5.23.	Curva del calor específico, $C_p$ , para el composito de GNP dispersados por 5 min a amplitudes de 20, 50 y 80. ....	124
Figura 5.24.	Curva del calor específico, $C_p$ , para el composito de MWCNT dispersados por 5 min a amplitudes de 20, 50 y 80. ....	125

Figura 5.25. Curva del calor específico, $C_p$ , para el compuesto de MWCNT-COOH dispersados por 5 min a amplitudes de 20, 50 y 80.....	125
Figura 5.26. Conductividad térmica del compuesto formado por GNP dispersados por 60 min. ....	127
Figura 5.27. Conductividad térmica del compuesto formado por MWCNT dispersados por 60 min. ....	128
Figura 5.28. Conductividad térmica del compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 60 min. ....	129
Figura 5.29. Conductividad térmica promedio de acuerdo a los tipos de carga de nanopartículas. ....	130
Figura 5.30. Conductividad térmica de los compósitos formados considerando los parámetros de dispersión. ....	131
Figura 5.31. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT dispersados por 30 min.....	133
Figura 5.32. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 60 min.....	133
Figura 5.33. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 30 min.....	134
Figura 5.34. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por MWCNT COOH dispersados por 60 min.....	134
Figura 5.35. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por GNP dispersados por 30 min. ....	135
Figura 5.36. Curva de distorsión en caliente para el compuesto formado por GNP dispersados por 60 min. ....	135
Figura 5.37. Curva de distorsión máxima para los diferentes compósitos.....	136
Figura 5.38. Curva del tiempo a la fractura para los diferentes compósitos. .	137
Figura 5.39. Curva del tiempo en la distorsión máxima para los diferentes compósitos. ....	138
Figura 5.40. Desarrollo de experimentos para la vida a de banco a 0 y 1 hora. ....	139
Figura 5.41. Vida de banco.....	140

Figura 5.42. Vida de banco inmediata, $t = 0$ h. ....	141
Figura 5.43. Vida de banco a una hora, $t = 1$ h. ....	141
Figura 5.44. Desarrollo de experimentos para el desarrollo de resistencia 0, 1, 2 y 24 horas.....	142
Figura 5.45. Desarrollo de resistencia. ....	143
Figura 5.46. Desarrollo de resistencia a 1 h. ....	144
Figura 5.47. Desarrollo de resistencia a 2 h. ....	145
Figura 5.48. Desarrollo de resistencia a 24 h .....	146
Figura 6.1. Representación esquemática de la cavitación por ultrasonido..	150
Figura 6.2. MWCNT que permanecen en el fondo del vaso después del proceso de dispersión donde la viscosidad se incrementó considerablemente. ....	152
Figura 6.3. Incorporación de la resina de gran viscosidad en la que se dispersaron MWCNT en las condiciones más severas; t60A80.	153
Figura 6.4. Simulación de la distribución de intensidad del ultrasonido [4]..	154
Figura 6.5. Dependencia del coeficiente de atenuación sobre la viscosidad del líquido [5].....	155
Figura 6.6. Cavitación contra la frecuencia de sonicación [6].....	156
Figura 6.7. Efecto del ultrasonido en la dispersión de SWCNT. El ultrasonido desaglomera los SWCNT pero también puede crear defectos [8]. ....	157
Figura 6.8. Longitud promedio de MWCNT en función del tiempo de dispersión en un ultrasonido tipo baño [3]. ....	158
Figura 6.9. Distribución de micro y nano escala de cargas de 1.0%vol en un mismo volumen de $1\text{mm}^3$ ; A: partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; B: fibras de carbono; C: GNP; D: CNT [10]. ....	161
Figura 6.10. Efecto de la técnica de dispersión de las nanopartículas en la vida de banco de la mezcla arena-resina.....	162
Figura 6.11. Área superficial total teórica de cargas variando su contenido en compósitos [10]. ....	163

Figura 6.12. Absorción de la capa contigua de polímero sobre la superficie del nanotubo [10]. .....	163
Figura 6.13. Modelo de una red de poliuretano el cual está formado por segmentos duros (amarillos) interconectados por cadenas flexibles suaves (café) sometido a una deformación (flecha azul) [11]. ..	164
Figura 6.14. Muestra de resina Parte I sin nanopartículas sometido a un proceso de agitación por ultrasonido; a) antes y b) después. ...	165
Figura 6.15. Efecto del ultrasonido en; a) la vida de banco y su b) análisis estadístico. ....	166
Figura 6.16. Efecto del ultrasonido en; a) el desarrollo de resistencia y su b) análisis estadístico. ....	167
Figura 6.17. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargada con GNP.....	169
Figura 6.18. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargada con MWCNT.....	170
Figura 6.19. Aglomeración de MWCNT en la matriz de PU. ....	171
Figura 6.20. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargada con MWCNT-COOH.....	172
Figura 6.21. Aglomeración de MWCNT-COOH en la matriz de PU.....	173
Figura 6.22. Corazón de arena de sílice mostrando un puente de resina entre granos. ....	173
Figura 6.23. Dispersión de GNP en PU. Muestra preparada por FIB a partir de un puente de resina de corazón. ....	174
Figura 6.22. Comparación de conductividades térmicas de compósitos con CNT de diferentes funcionalidades (datos en paréntesis indican el incremento en % de la conductividad térmica contra la matriz polimérica) [19]. ....	177

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Constituyentes típicos de la arena sílice [4].	11
Tabla 2.2.	Clasificación de los sistemas de aglutinamiento en base al pH del catalizador.	16
Tabla 2.3.	Lista de diferentes sistemas de aglutinación química así como el año aproximado de su introducción.	17
Tabla 2.4.	Sistemas de aglutinación, clasificado con su mecanismo de curado.	18
Tabla 4.1.	Características de las nanopartículas de carbono.	83
Tabla 4.2.	Composición química de la resina parte 1 de caja fría.	83
Tabla 4.3.	Composición química de la resina parte 2.	84
Tabla 4.4.	Composición química de la arena sílica.	84
Tabla 5.1.	Pérdida en peso de las resinas a diferentes rangos de temperatura.	115
Tabla 5.2.	Energías generadas durante el proceso de dispersión de las nanopartículas de carbono en la resina Parte I.	119
Tabla 5.3.	Desarrollo de experimentos para la prueba de distorsión en caliente.	132

# Apéndice A

## Calor específico de los compósitos

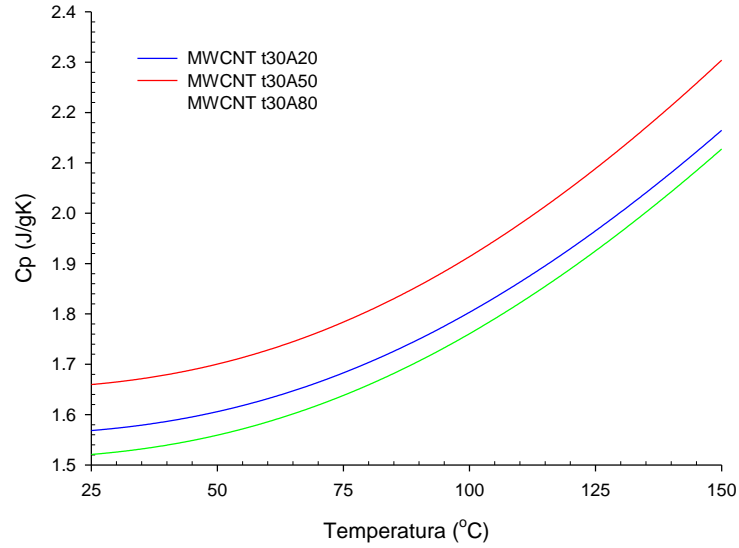


Figura A1. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de MWCNT dispersados por 30 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

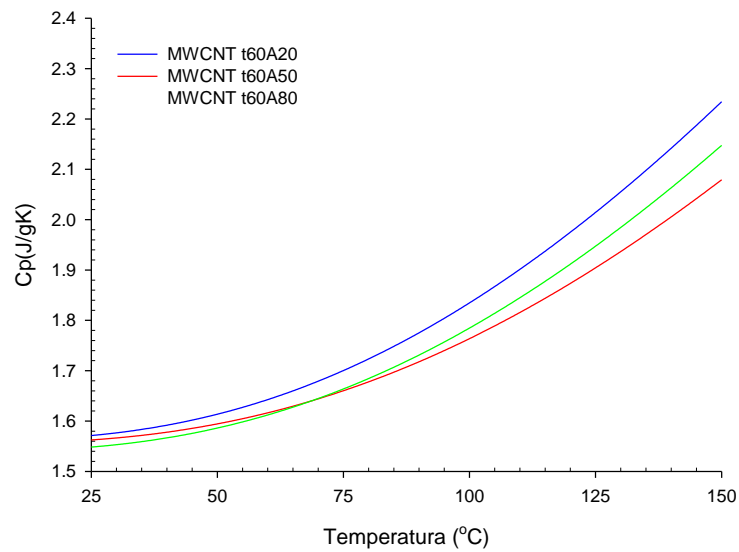


Figura A2. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de MWCNT dispersados por 60 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

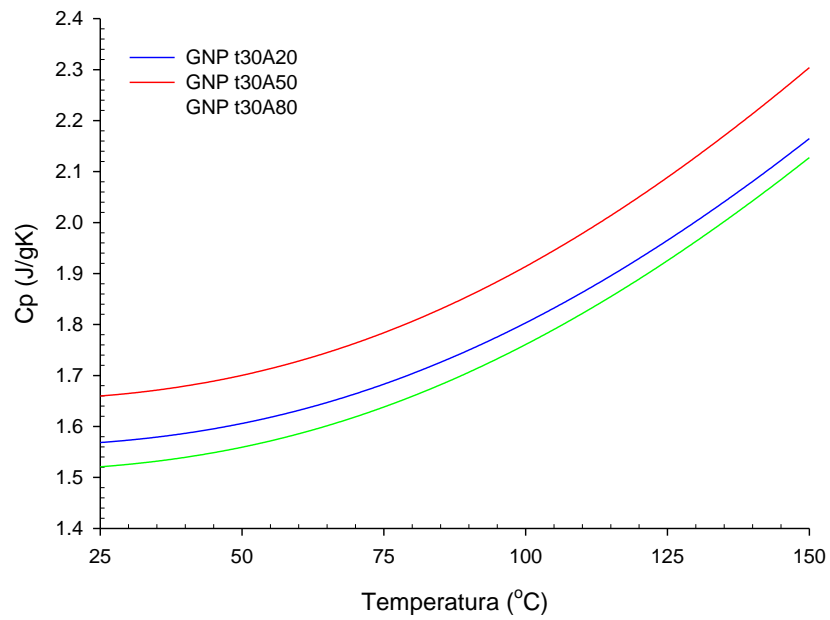


Figura A3. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de GNP dispersados por 30 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

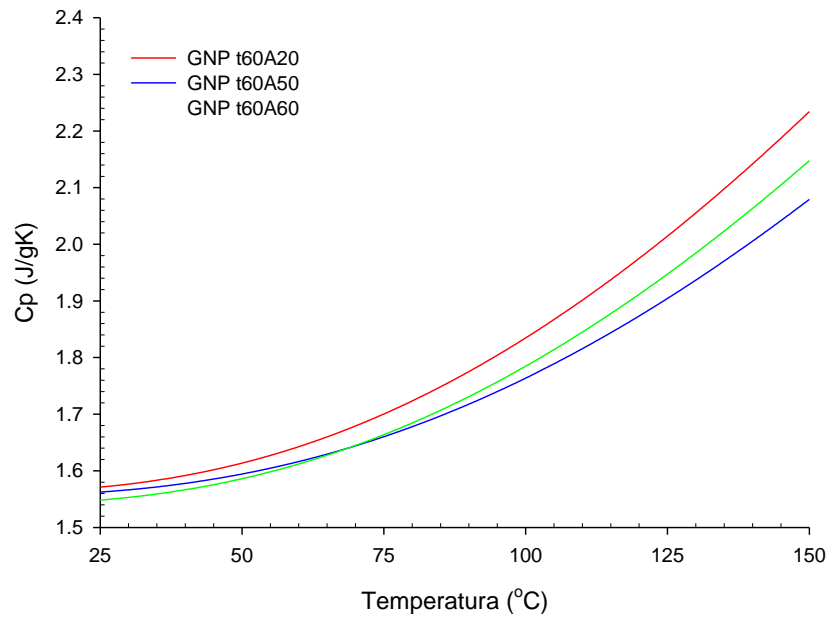


Figura A4. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de GNP dispersados por 60 min a amplitudes de 20, 50 y 80.



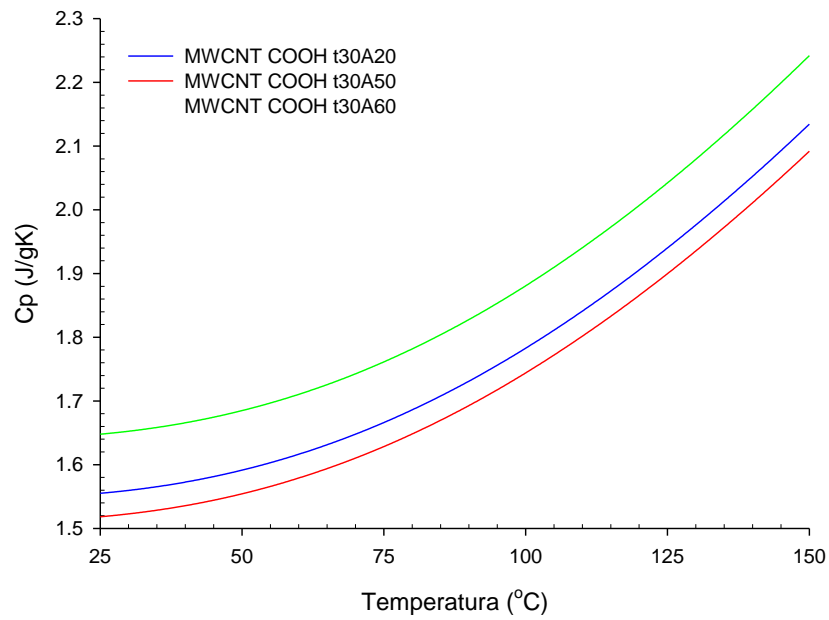


Figura A5. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de MWCNT COOH dispersados por 30 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

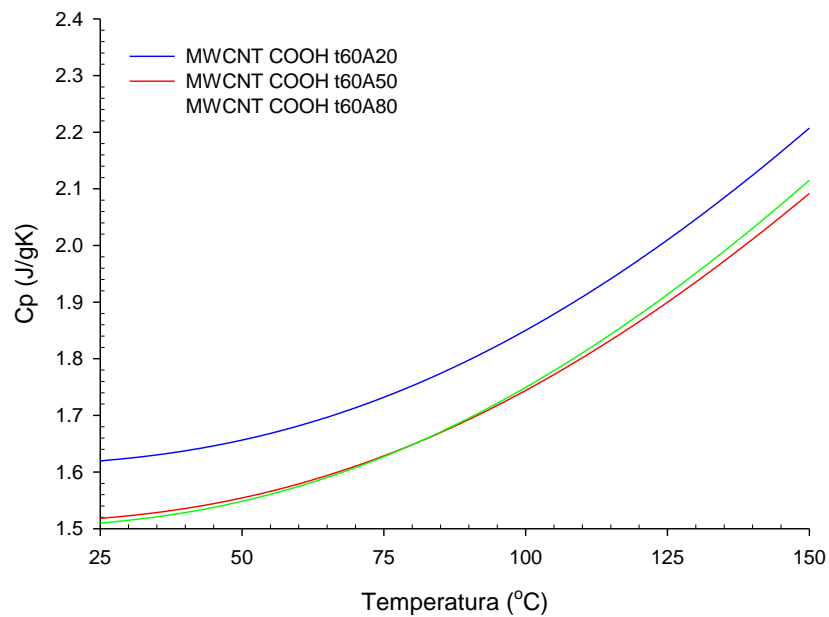


Figura A6. Curva del calor específico,  $C_p$ , para el compuesto de MWCNT COOH dispersados por 60 min a amplitudes de 20, 50 y 80.

## Apéndice B

### Conductividad térmica

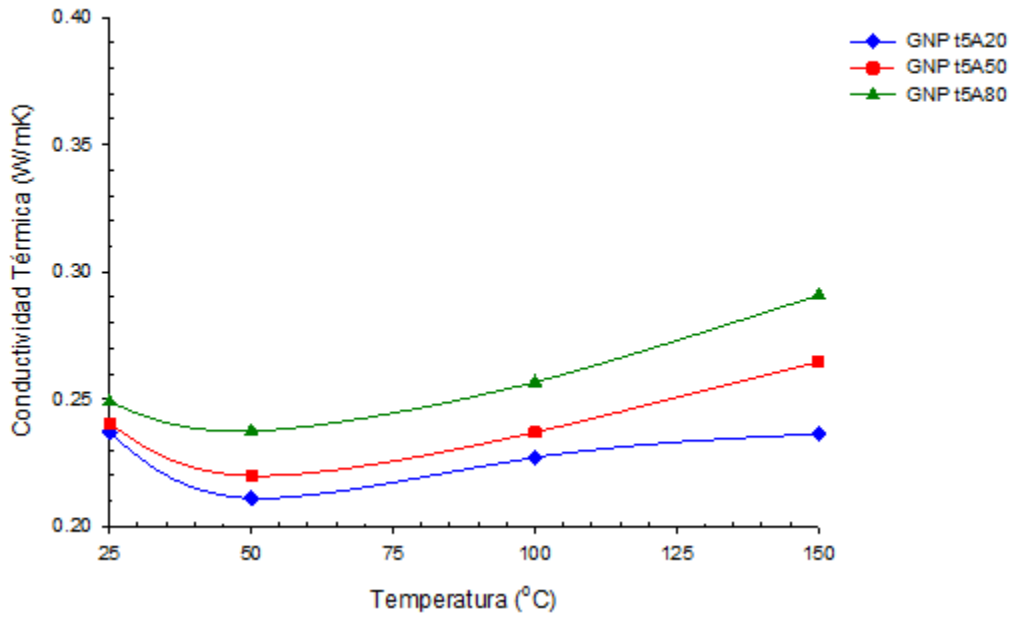


Figura B1. Conductividad térmica para el compuesto fabricado con GNP dispersados por 5 minutos.

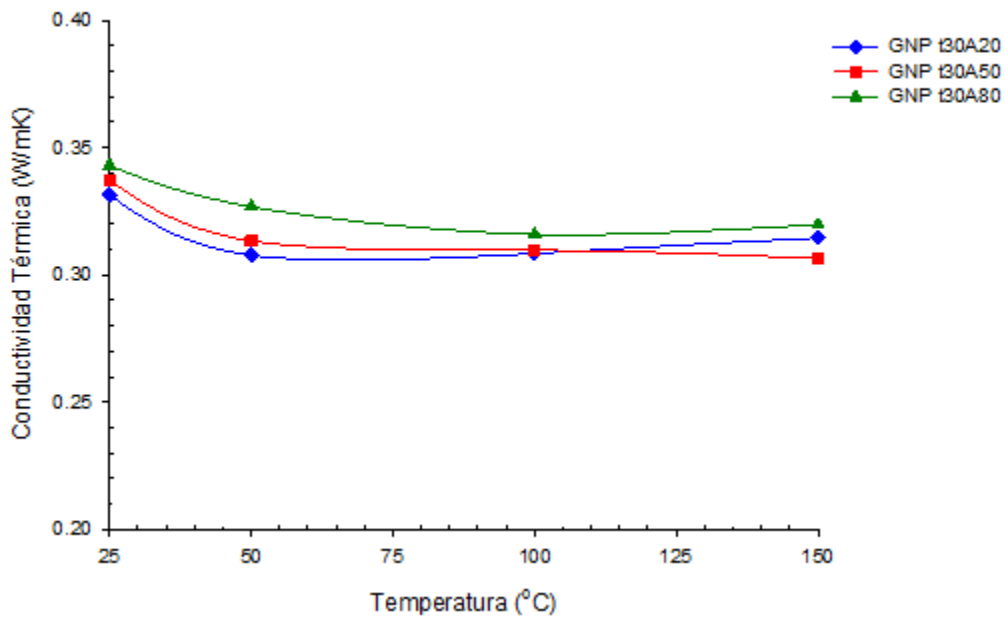


Figura B2. Conductividad térmica para el compuesto fabricado con GNP dispersados por 30 minutos.

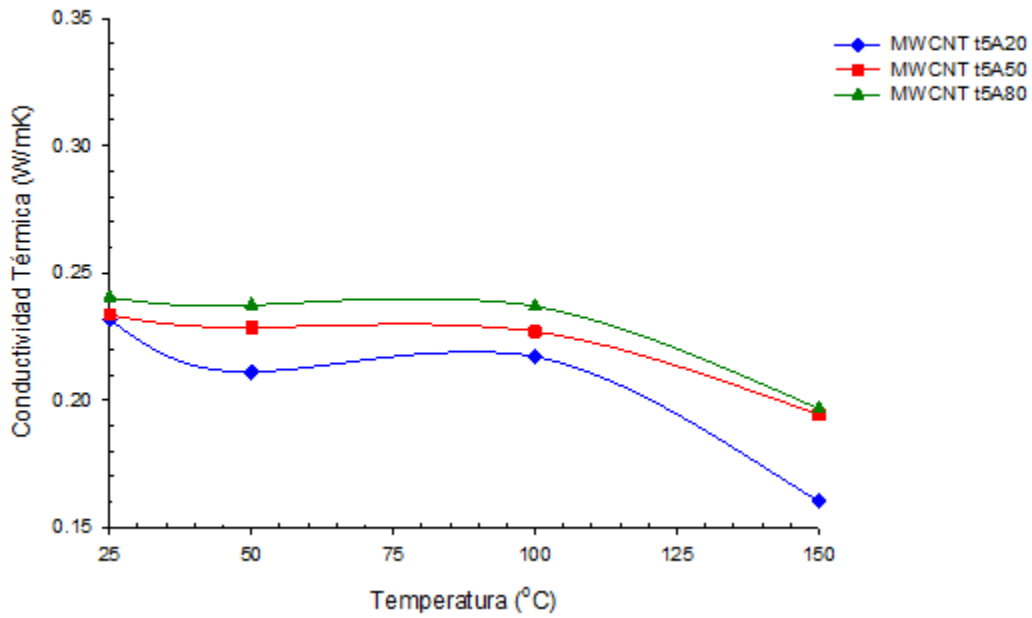


Figura B3. Conductividad térmica para el compuesto fabricado con MWCNT dispersados por 5 minutos.

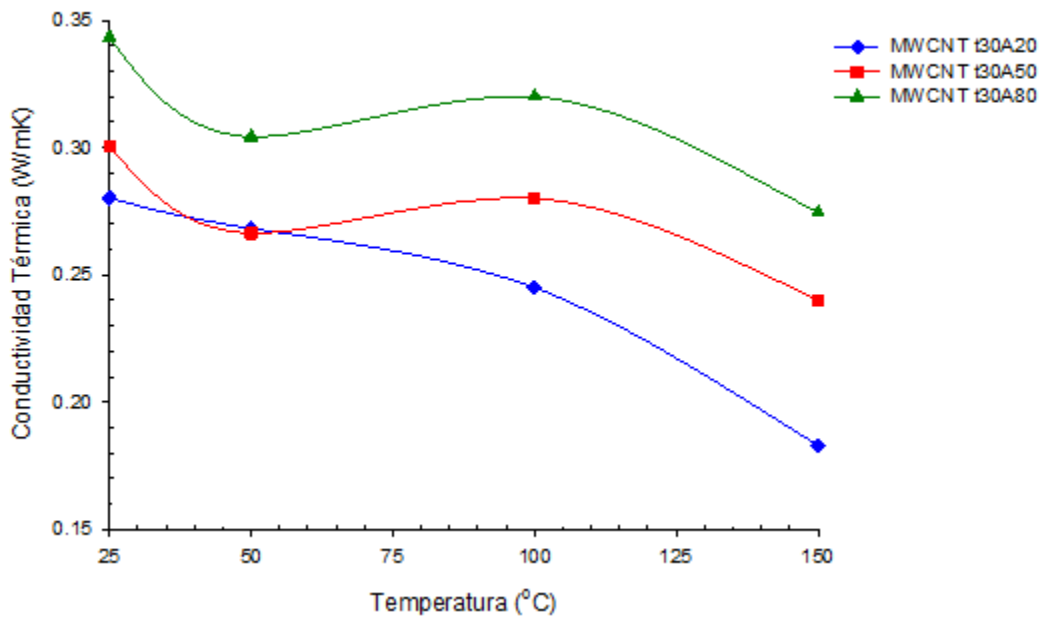


Figura B4. Conductividad térmica para el compuesto fabricado con MWCNT dispersados por 30 minutos.

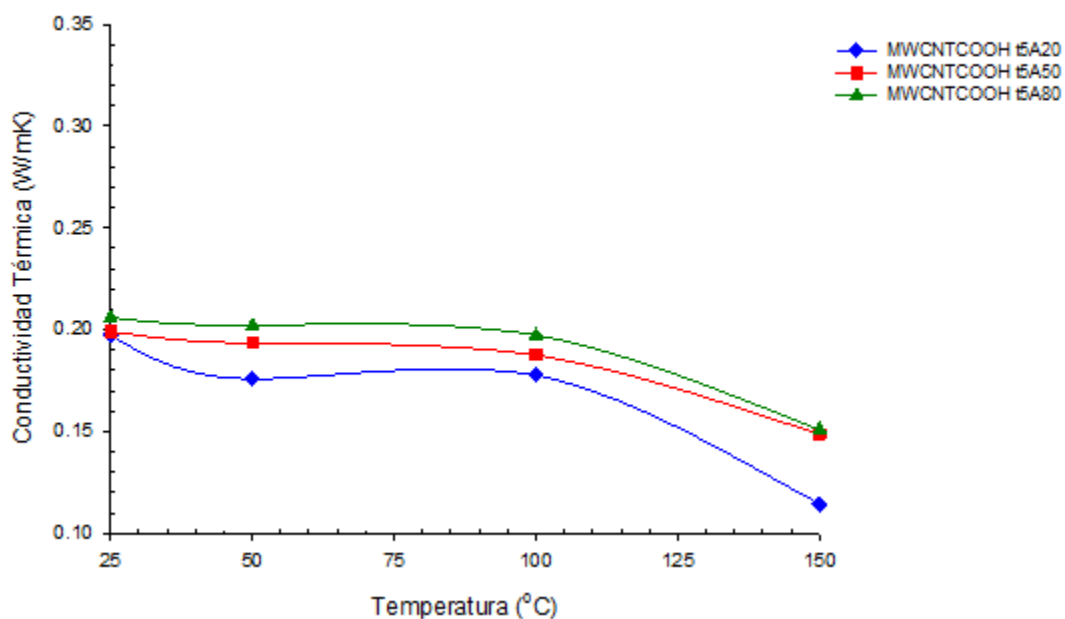


Figura B5. Conductividad térmica para el compuesto fabricado con MWCNT-COOH dispersados por 5 minutos.

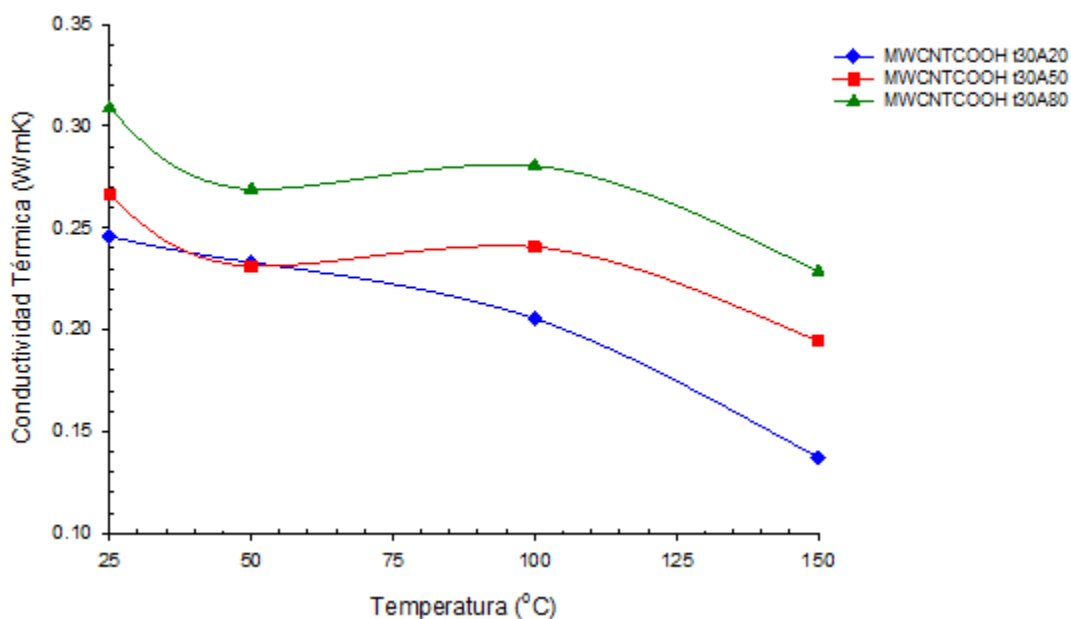


Figura B6. Conductividad térmica para el compuesto fabricado con MWCNT-COOH dispersados por 30 minutos.

## Apéndice C

### Propiedades mecánicas de las probetas de arena

- **Vida de Banco**

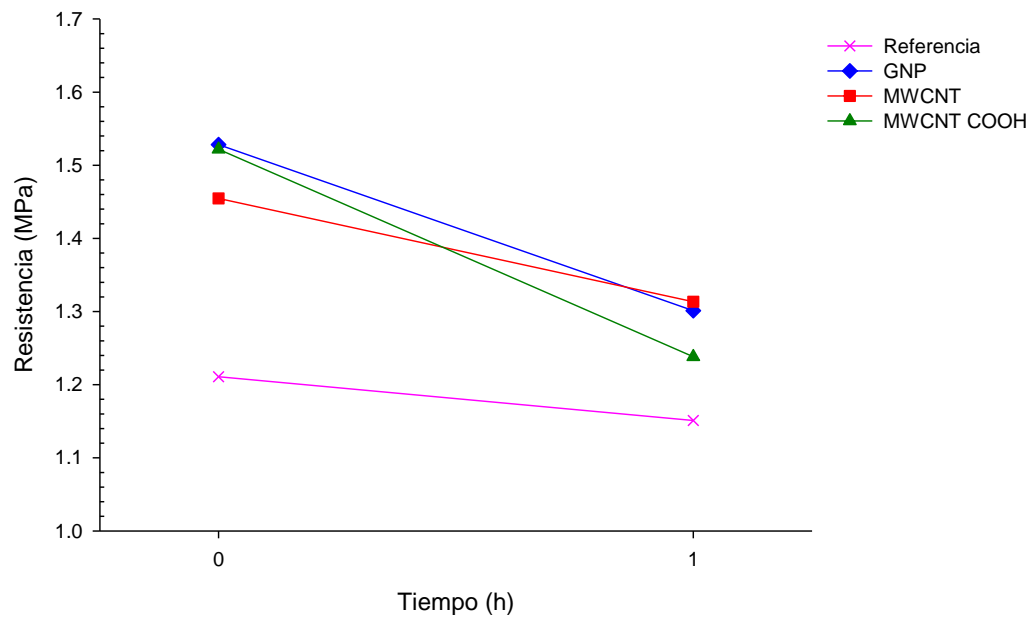


Figura C1. Vida de banco promedio para los diferentes compósitos.

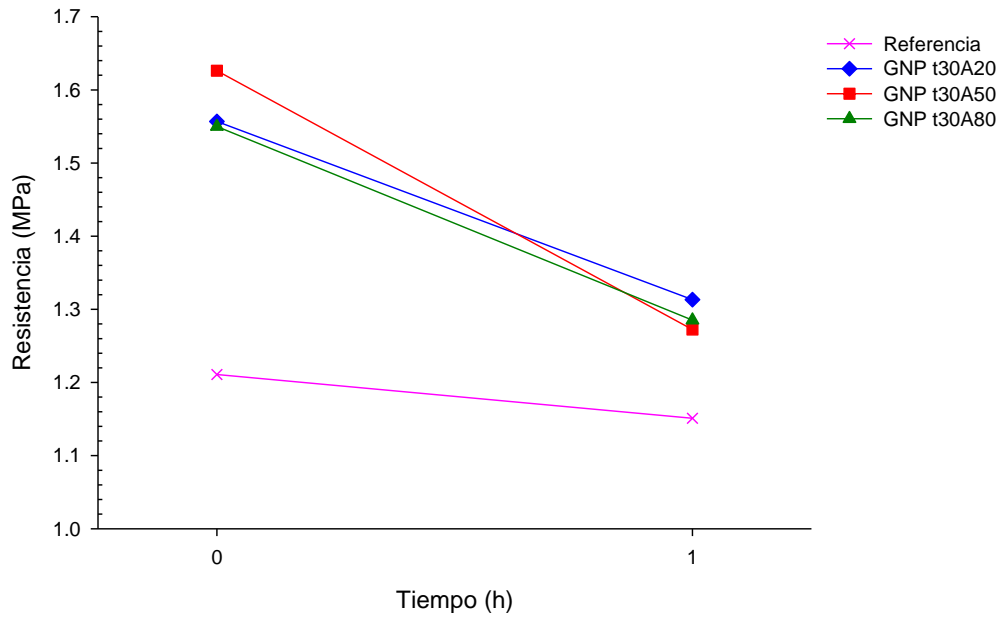


Figura C2. Vida de banco de la mezcla con GNP dispersados por 30 min a 20, 50 y 80 de amplitud.

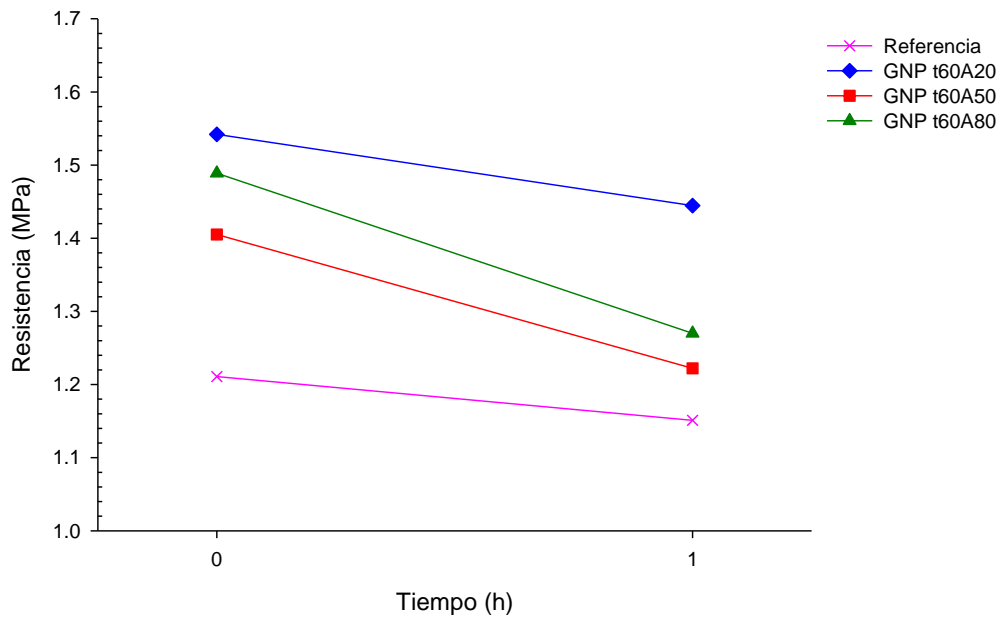


Figura C3. Vida de banco de la mezcla con GNP dispersados por 60 min a 20, 50 y 80 de amplitud.

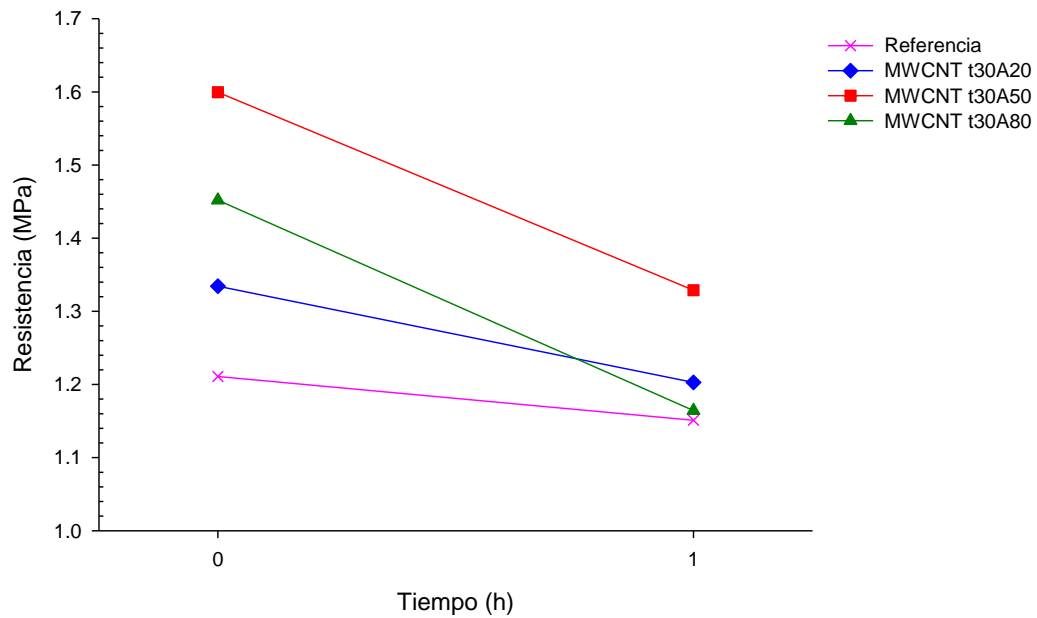


Figura C4. Vida de banco de la mezcla con MWCNT dispersados por 30 min a 20, 50 y 80 de amplitud.

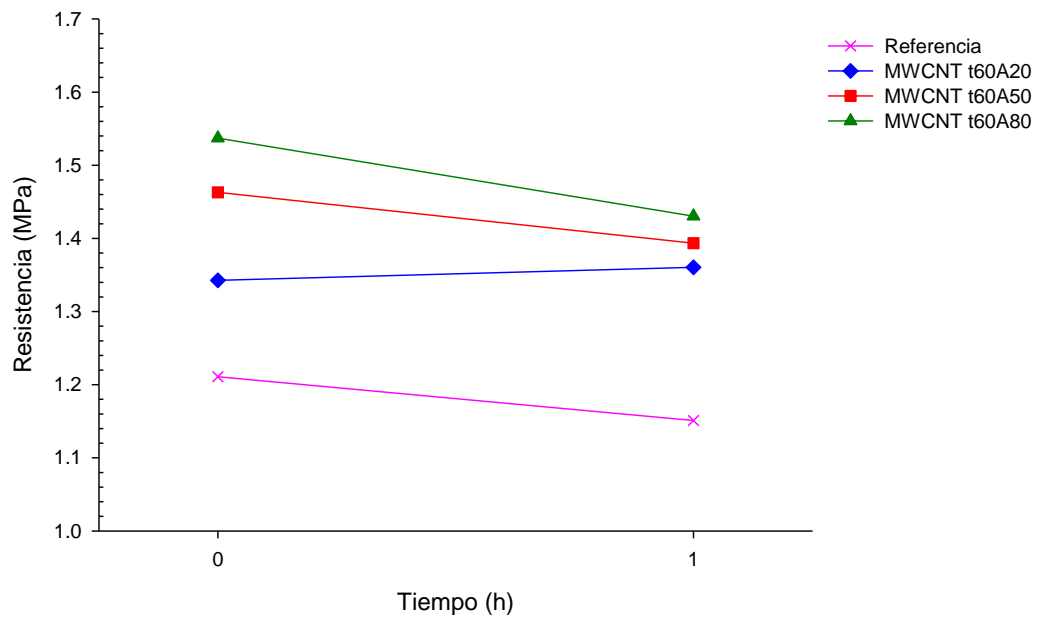


Figura C5. Vida de banco de la mezcla con MWCNT dispersados por 60 min a 20, 50 y 80 de amplitud.

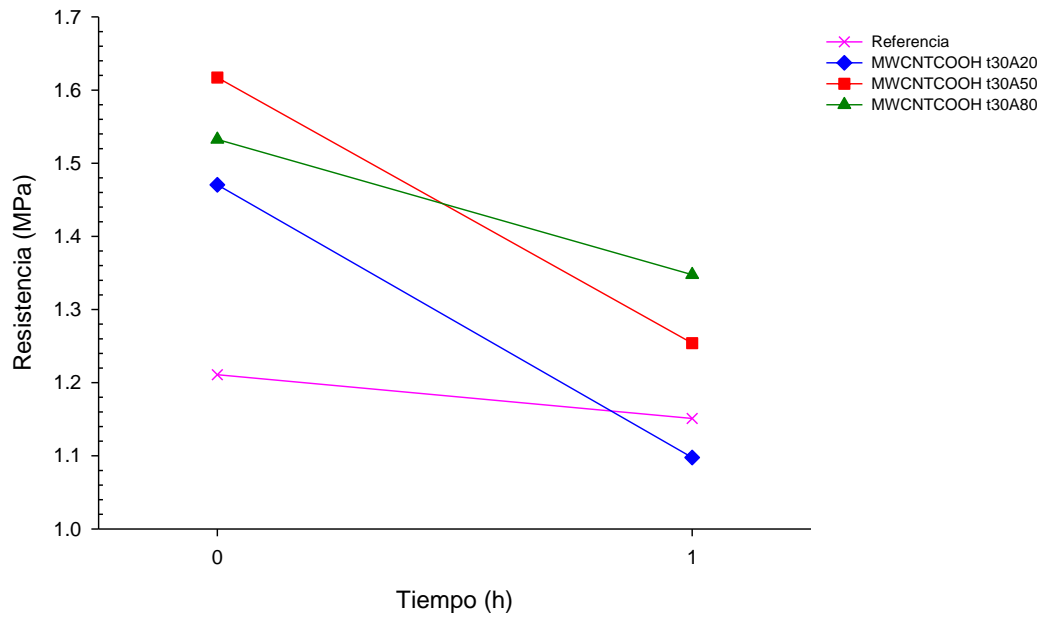


Figura C6. Vida de banco de la mezcla con MWCNT COOH dispersados por 30 min a 20, 50 y 80 de amplitud.

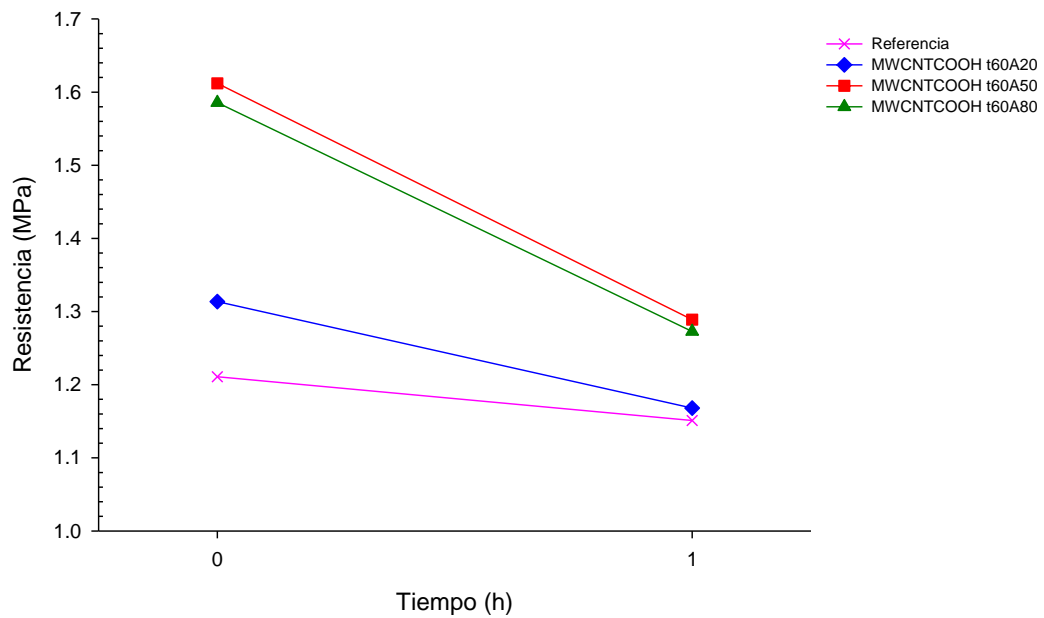


Figura C7. Vida de banco de la mezcla con MWCNT COOH dispersados por 60 min a 20, 50 y 80 de amplitud.



### Desarrollo de resistencia.

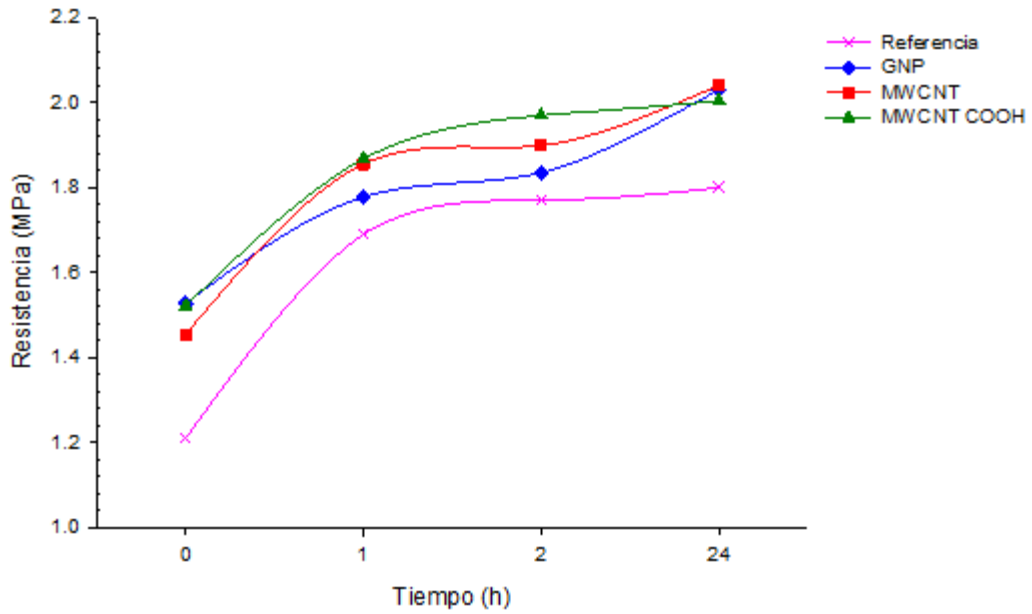


Figura C8. Desarrollo de resistencia de la mezcla las nanoparticulas.

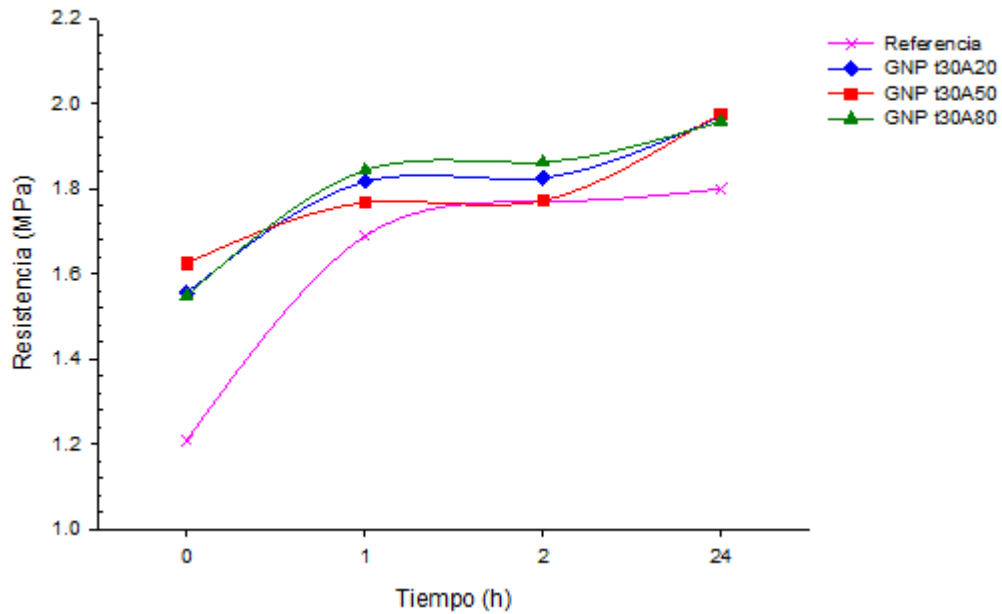


Figura C9. Desarrollo de resistencia de la mezcla con GNP dispersados por 30 minutos a 20, 50 y 80 de amplitud.

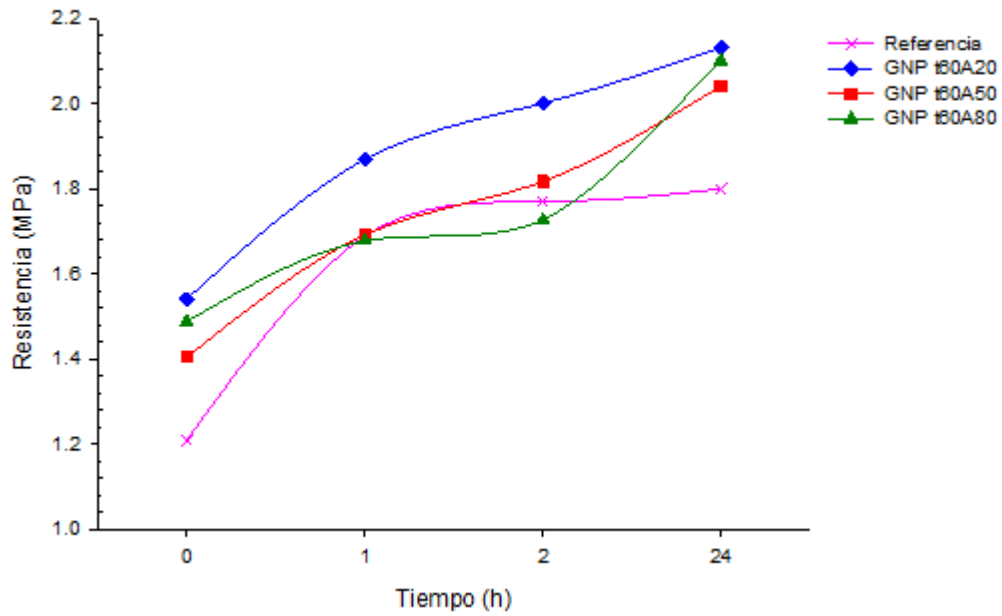


Figura C10. Desarrollo de resistencia de la mezcla con GNP dispersados por 60 minutos a 20, 50 y 80 de amplitud.

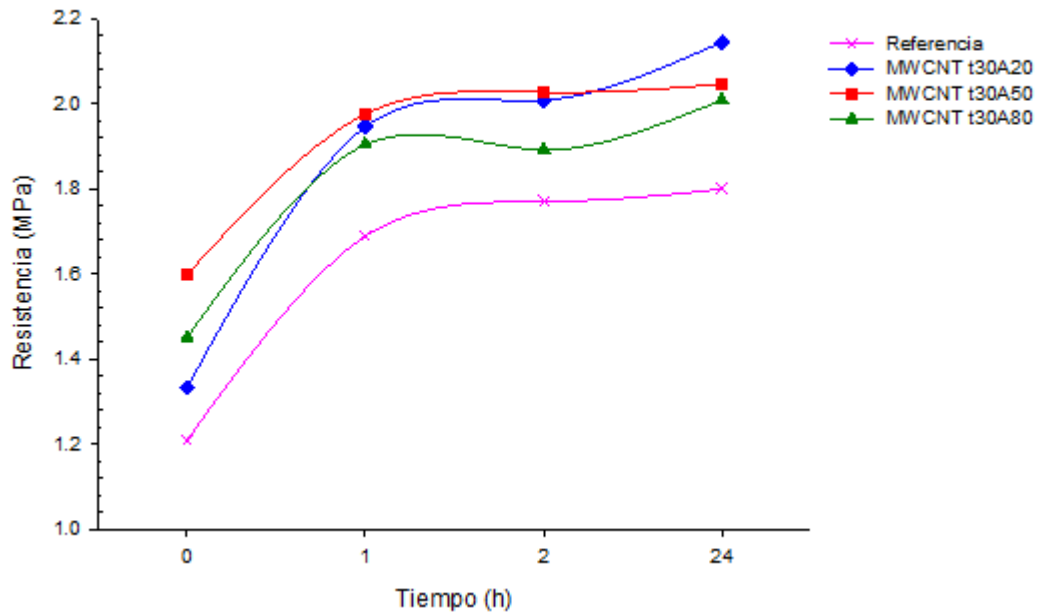


Figura C11. Desarrollo de resistencia de la mezcla con MWCNT dispersados por 30 minutos a 20, 50 y 80 de amplitud.

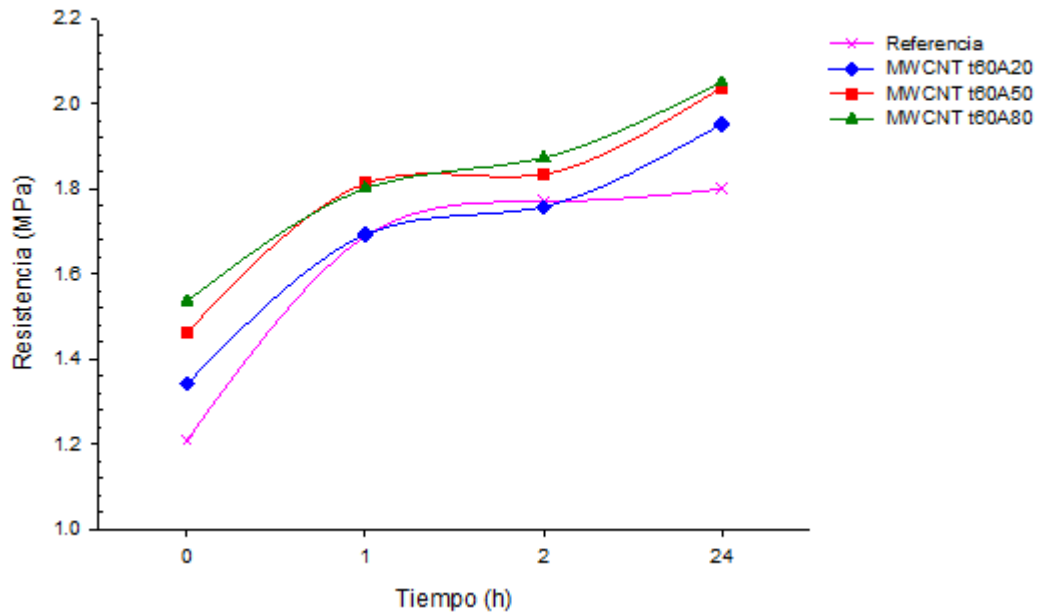


Figura C12. Desarrollo de resistencia de la mezcla con MWCNT dispersados por 60 minutos a 20, 50 y 80 de amplitud.

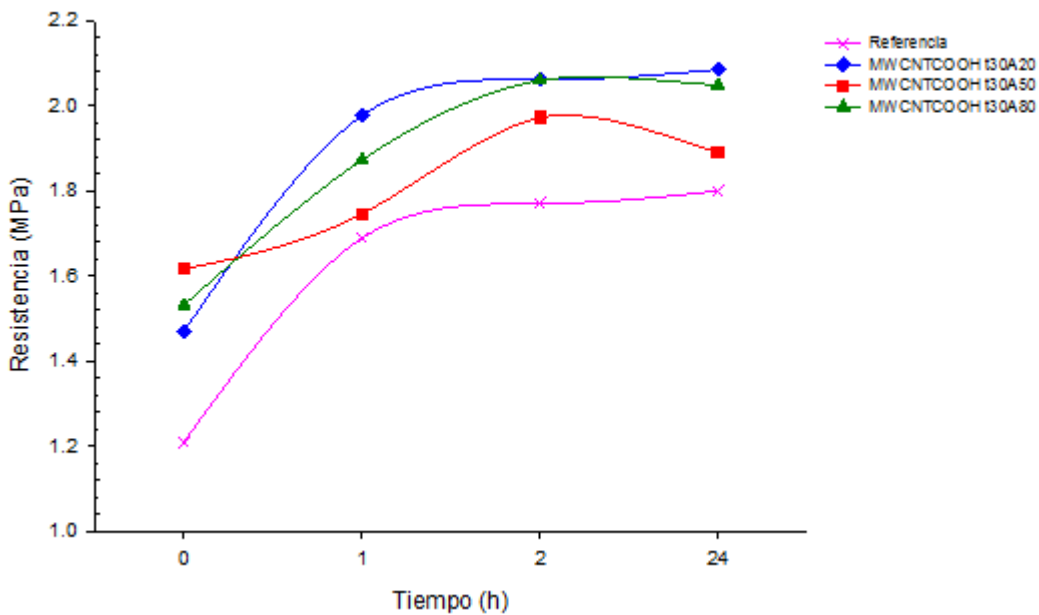


Figura C13. Desarrollo de resistencia de la mezcla con MWCNTCOOH dispersados por 30 minutos a 20, 50 y 80 de amplitud.

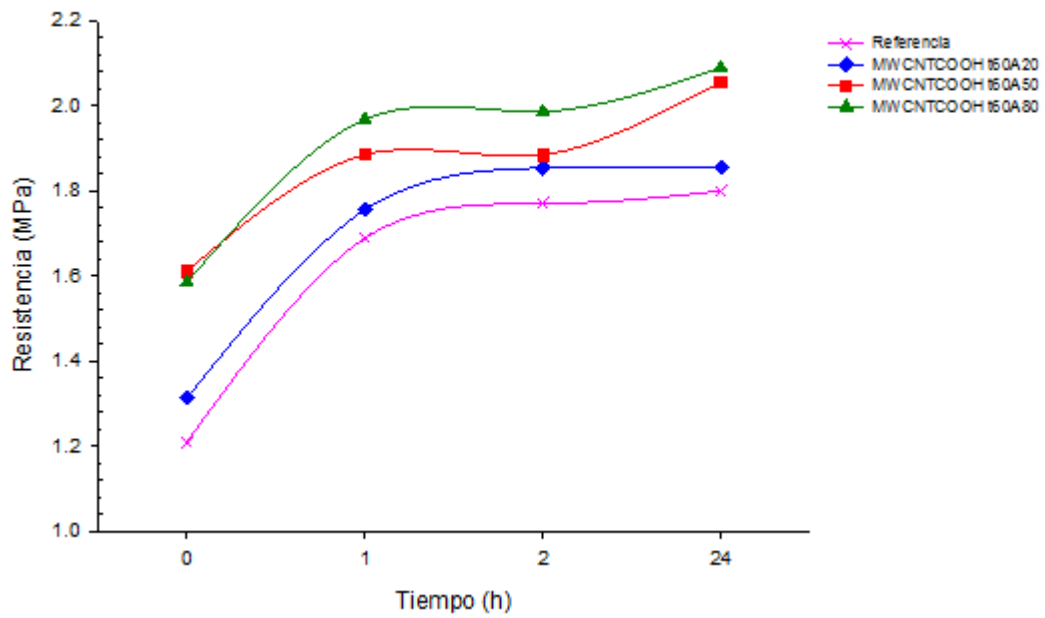


Figura C14. Desarrollo de resistencia de la mezcla con MWCNTCOOH dispersados por 60 minutos a 20, 50 y 80 de amplitud.

## Apéndice D

### Análisis estadístico de las pruebas mecánicas

#### ❖ Vida de Banco

- $t = 0$  h

One-way ANOVA: Resistencia versus Nanopartícula

Source	DF	SS	MS	F	P
Nanopartícula	3	0.2997	0.0999	5.59	0.002
Error	53	0.9477	0.0179		
Total	56	1.2474			

S = 0.1337    R-Sq = 24.03%    R-Sq(adj) = 19.73%

Level	N	Mean	StDev
GNP	18	1.5282	0.1326
MWCNT	18	1.4548	0.1255
MWCNT-COOH	18	1.5219	0.1492
Testigo	3	1.2110	0.0362

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	CI
GNP	(---*---)
MWCNT	(---*---)
MWCNT-COOH	(---*---)
Testigo	(-----*-----)

1.05      1.20      1.35      1.50

Pooled StDev = 0.1337

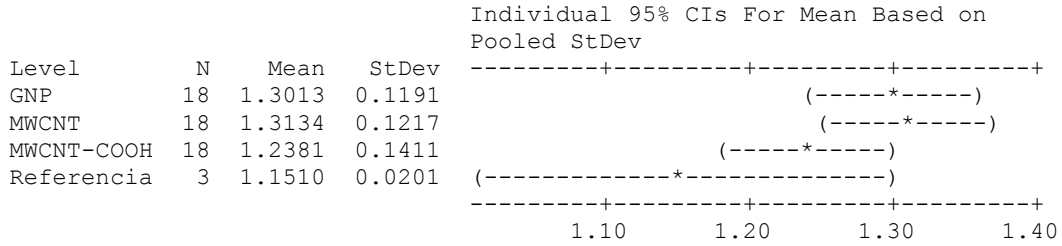
- ❖ El sistema que contiene nanopartículas es estadísticamente diferente al testigo (sistema sin nanopartículas) debido a que P es menor a 0.005.

- **t = 1 h**

One-way ANOVA: Resistencia (MPa) versus Nanopartícula

Source	DF	SS	MS	F	P
Nanopartícula	3	0.1093	0.0364	2.32	0.086
Error	53	0.8326	0.0157		
Total	56	0.9419			

S = 0.1253    R-Sq = 11.60%    R-Sq(adj) = 6.60%



Pooled StDev = 0.1253

❖ El sistema que contiene nanopartículas es estadísticamente igual al testigo (sistema sin nanopartículas) debido a que P es mayor a 0.005.

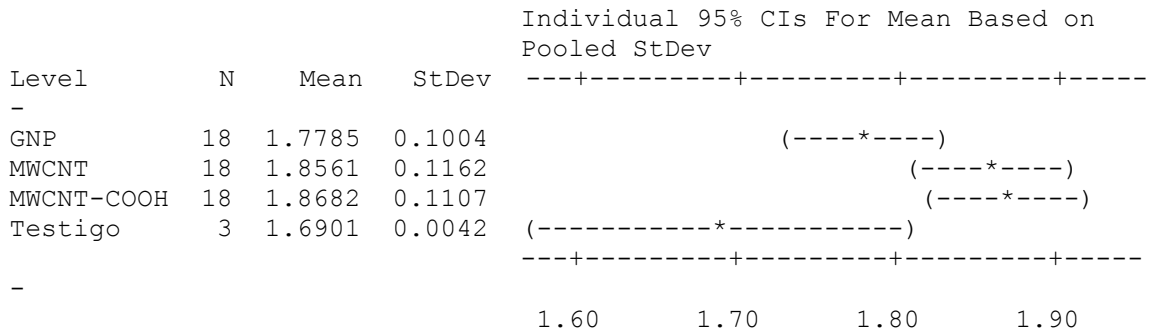
## ❖ Desarrollo de Resistencia

- **t = 1 h**

One-way ANOVA: Resistencia (Mpa) versus Nanopartícula

Source	DF	SS	MS	F	P
Nanopartícula	3	0.1445	0.0482	4.19	0.010
Error	53	0.6088	0.0115		
Total	56	0.7533			

S = 0.1072    R-Sq = 19.18%    R-Sq(adj) = 14.61%



Pooled StDev = 0.1072

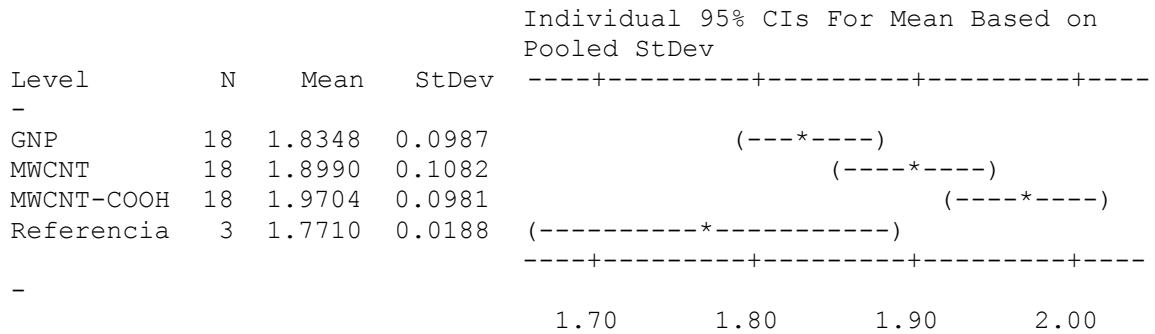
- ❖ El sistema que contiene nanopartículas es estadísticamente igual al testigo (sistema sin nanopartículas) debido a que P es mayor a 0.005.

- **t = 2 h**

One-way ANOVA: Resistencia (Mpa) versus Nanopartícula

Source	DF	SS	MS	F	P
Nanopartícula	3	0.21391	0.07130	7.15	0.000
Error	53	0.52880	0.00998		
Total	56	0.74271			

S = 0.09989    R-Sq = 28.80%    R-Sq(adj) = 24.77%



Pooled StDev = 0.0999

- ❖ El sistema que contiene nanopartículas es estadísticamente diferente al testigo (sistema sin nanopartículas) debido a que P es menor a 0.005.

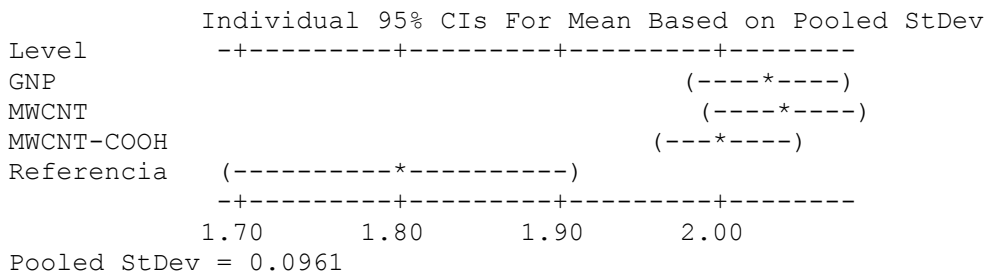
- **t = 24 h**

One-way ANOVA: Resistencia (Mpa) versus Nanopartícula

Source	DF	SS	MS	F	P
Nanopartícula	3	0.15562	0.05187	5.61	0.002
Error	53	0.48996	0.00924		
Total	56	0.64559			

S = 0.09615    R-Sq = 24.11%    R-Sq(adj) = 19.81%

Level	N	Mean	StDev
GNP	18	2.0304	0.0900
MWCNT	18	2.0402	0.0813
MWCNT-COOH	18	2.0045	0.1188
Referencia	3	1.8005	0.0078



❖ El sistema que contiene nanopartículas es estadísticamente diferente al testigo (sistema sin nanopartículas) debido a que P es menor a 0.005.



## Apéndice E

### Imágenes de microscopía electrónica

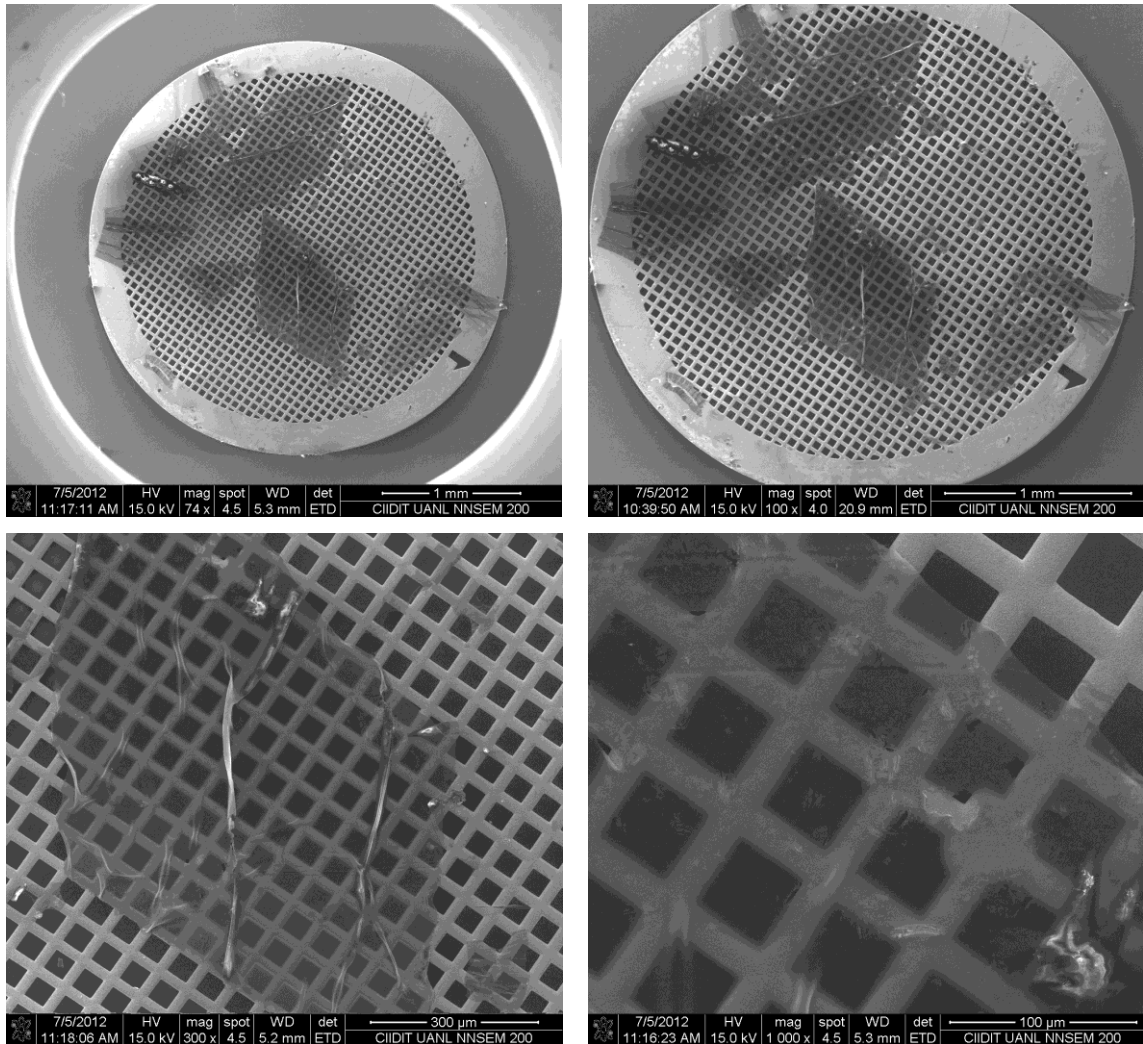


Figura E1. Muestra preparada mediante la técnica de haz de iones focalizados (FIB).

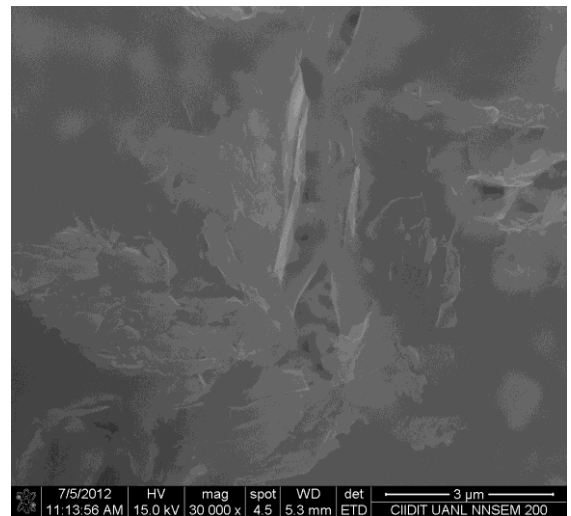
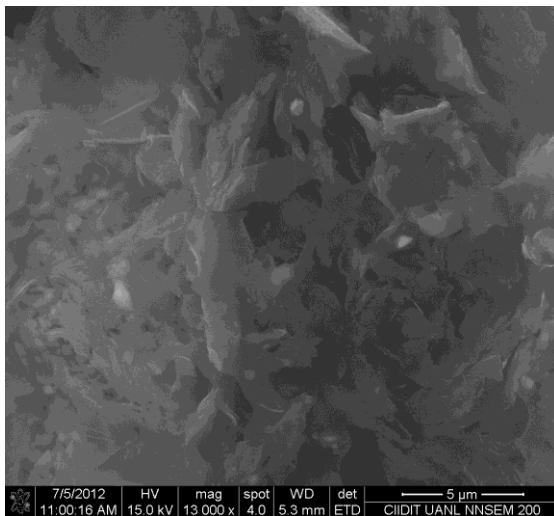
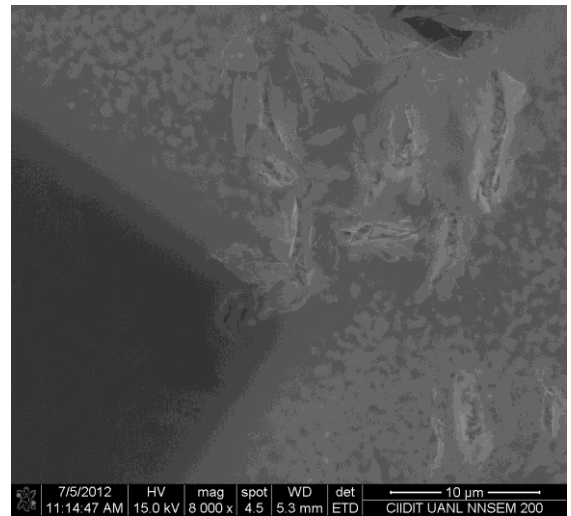
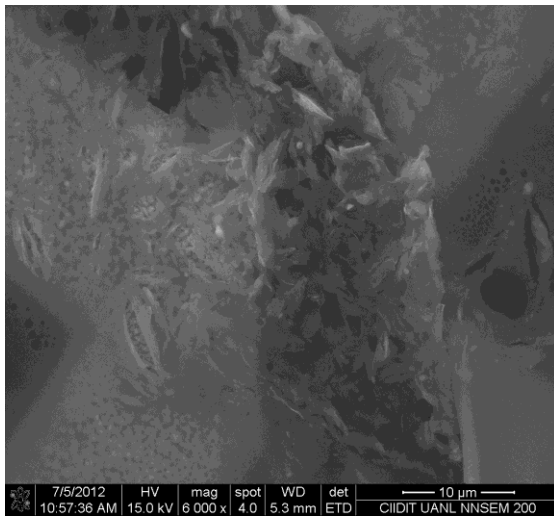
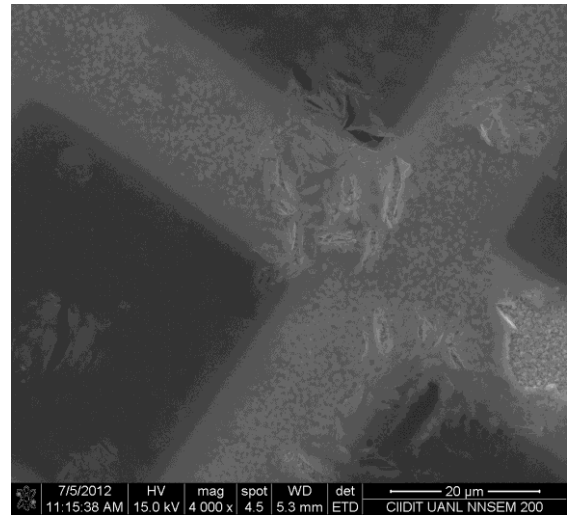
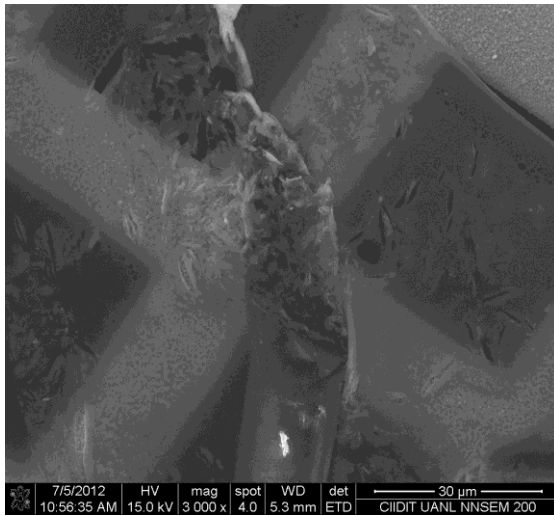


Figura E1. Muestra preparada mediante la técnica de haz de iones focalizados (FIB) (*continuación*).

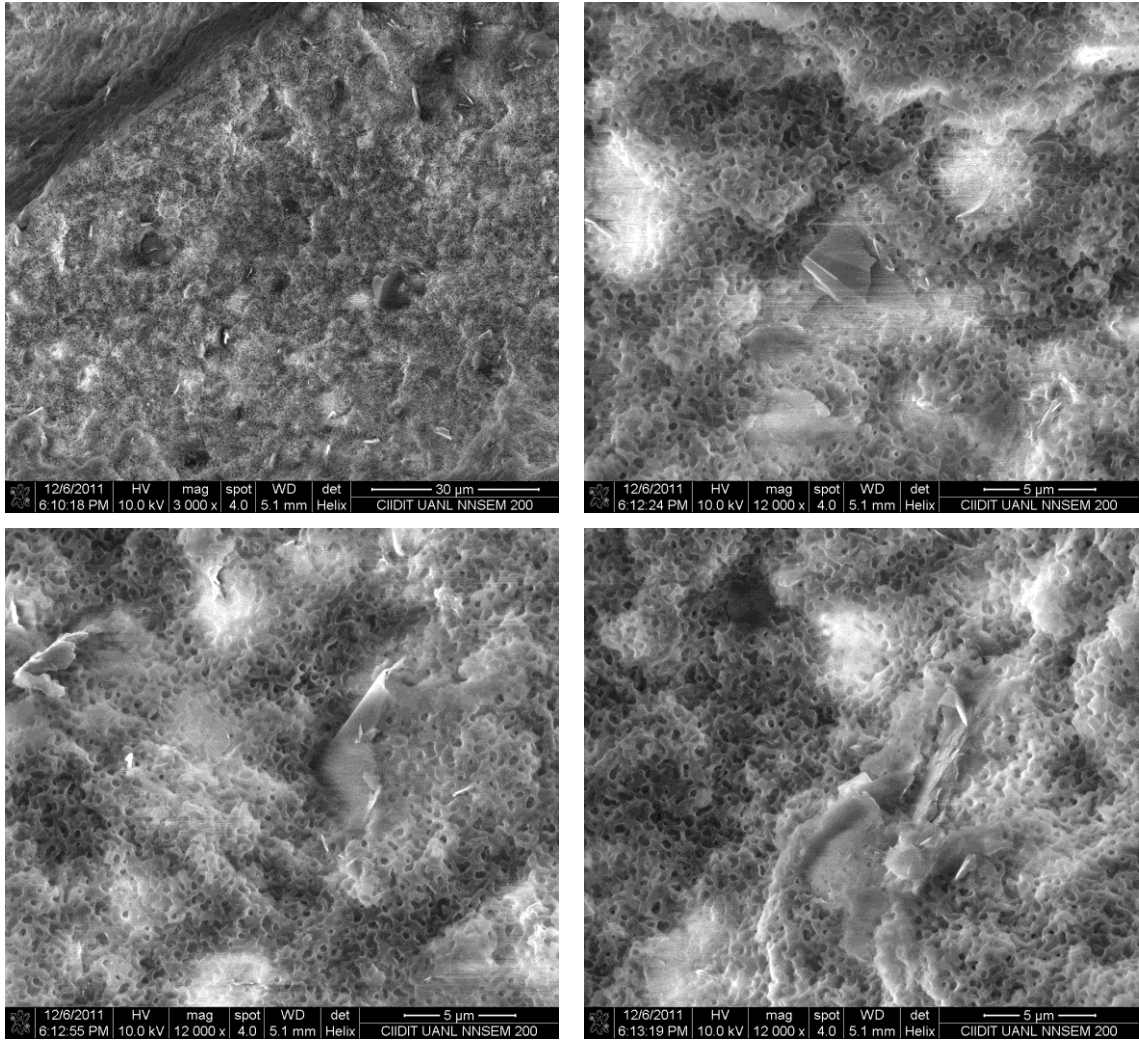


Figura E2. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargado con GNP.

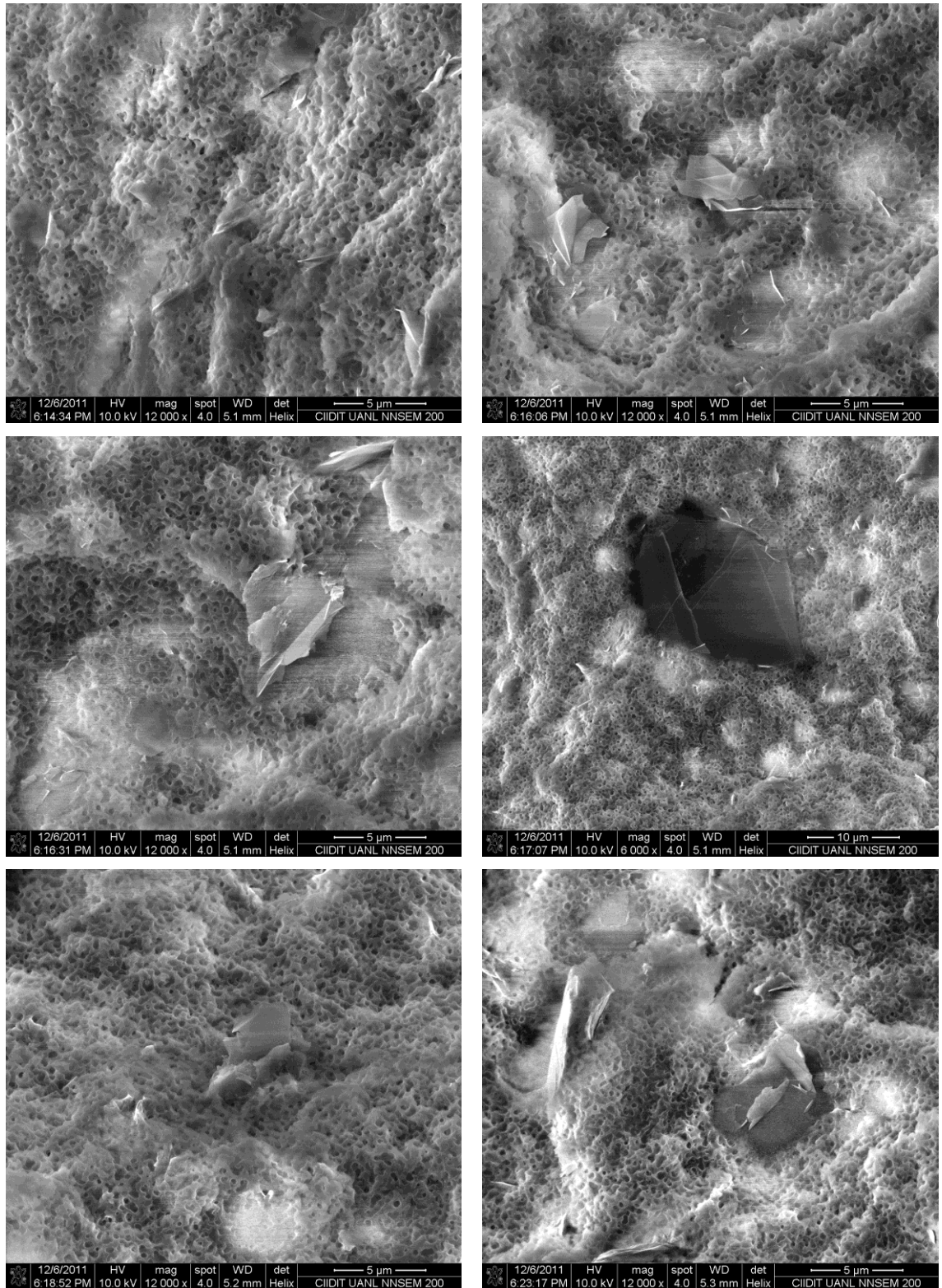


Figura E2. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargado con GNP  
(continuación).

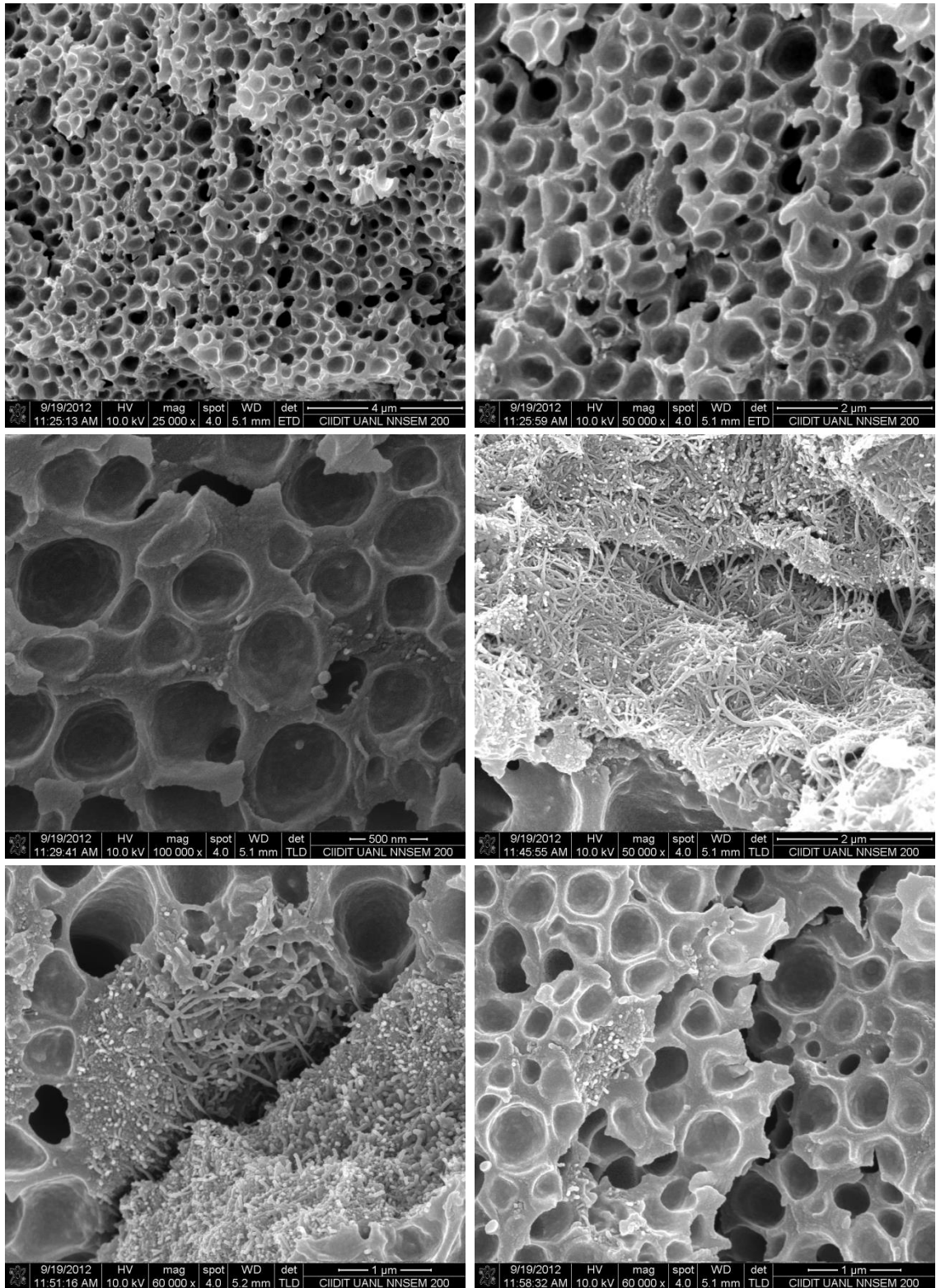


Figura E3. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargado con MWCNT.



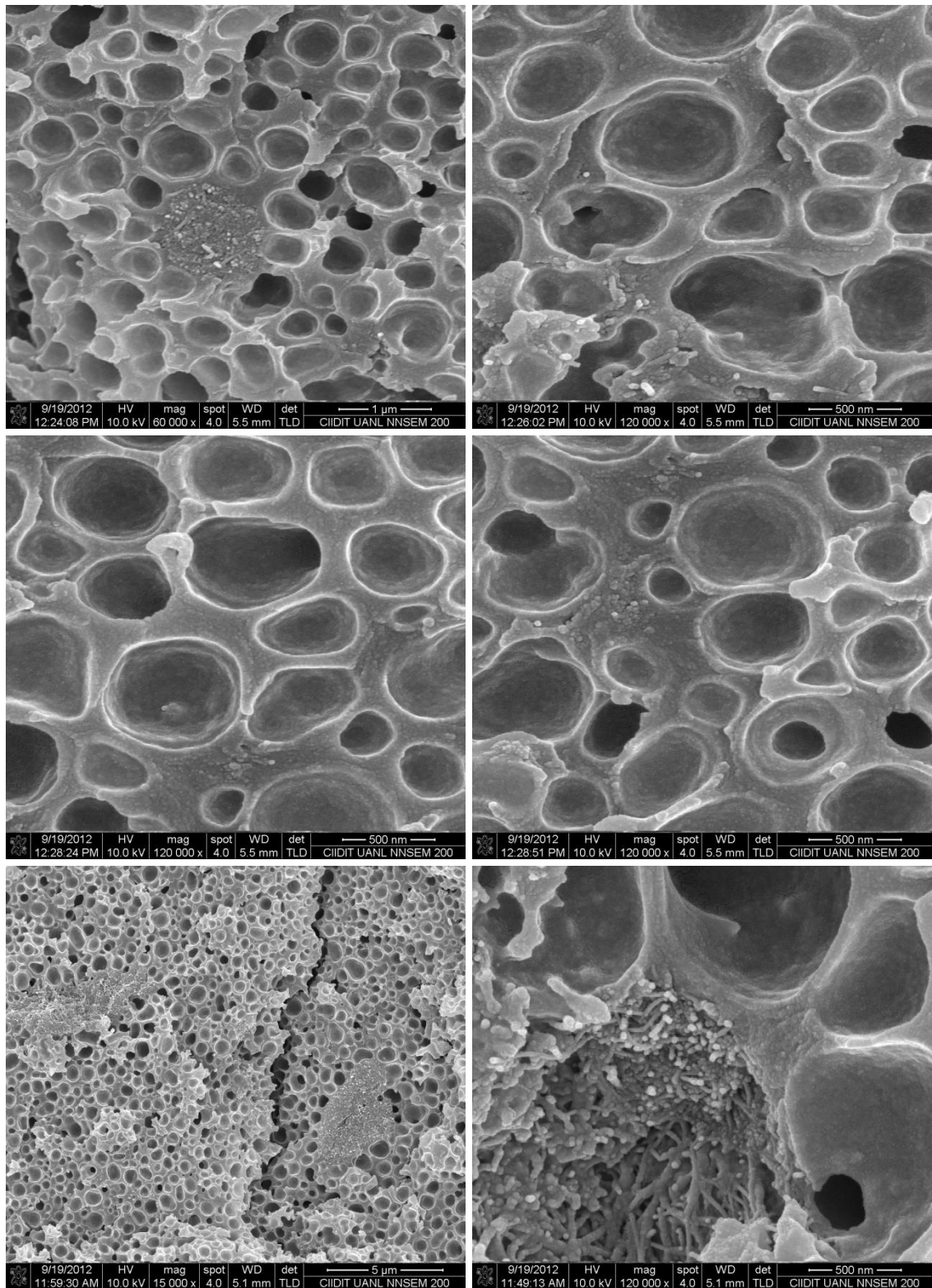


Figura E4. Análisis de la fractura de una muestra de PU cargado con MWCNT-COOH.

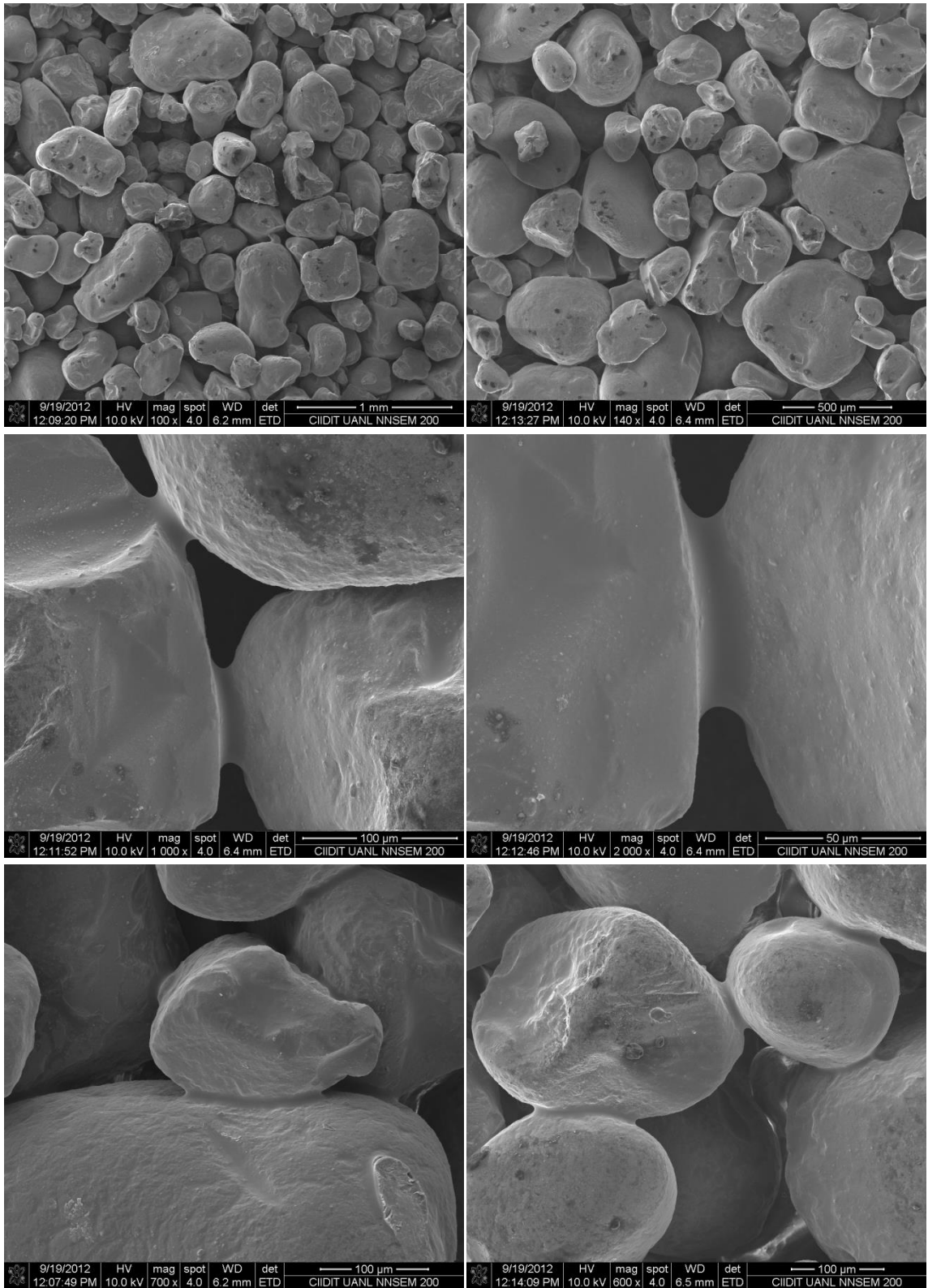


Figura E5. Corazón de arena.

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ismael Aguirre Rojo

Candidato al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales

*Tesis: “Uso de nanopartículas de carbono en la fabricación de corazones de arena para la fundición de aluminio”*

El M.C. Ismael Aguirre Rojo nació el 10 de agosto de 1985 en Los Mochis Sinaloa, es hijo del Sr. José Ramón Aguirre Reyes y de la Sra. María Teresa Rojo Pacheco. Cursó sus estudios de licenciatura en el Instituto Tecnológico de Culiacán y obtuvo el grado de Ingeniero Mecánico en el año 2007.

En el año de 2008 inicia sus estudios de Maestría en Ciencias en Materiales en el Instituto Tecnológico de Saltillo trabajando en el área de la fundición de aluminio obteniendo el grado en el año 2010.

El M.C. Ismael Aguirre ha sido parte del grupo de trabajo de Investigación y Desarrollo de la empresa Nematik S.A desde el año 2009 a 2013 en las áreas de análisis metalúrgicos y arenas de fundición.