

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**EXFOLIACIÓN DE NITRURO DE BORO PARA LA
ELABORACIÓN DE NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS**

PRESENTA:

JUAN JOSÉ LÓPEZ MERCADO

**CON OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

NOVIEMBRE 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**EXFOLIACIÓN DE NITRURO DE BORO PARA LA
ELABORACIÓN DE NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS**

PRESENTA:

ING. JUAN JOSÉ LÓPEZ MERCADO

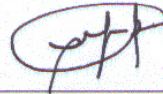
**CON OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

NOVIEMBRE 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "EXFOLIACIÓN DE NITRURO DE BORO PARA LA ELABORACIÓN DE NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS", realizada por el alumno JUAN JOSÉ LÓPEZ MERCADO, con número de matrícula 1143772, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Director de Tesis
Dra. Sofia Vázquez Rodríguez



Revisor
Dr. Domingo I. García Gutiérrez

Revisor
Dr. Juan Francisco Luna Martínez

Vo.Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Noviembre 2015

Dedicatoria

El Señor mi Dios por permitirme descubrir un área nueva de conocimientos y por acompañarme día a día en cada una de mis experiencias, por bendecirme y haber colocado a esas personas especiales que me apoyan y me mantienen con sus muestras de ánimo.

A mi madre Martha C. Mercado Loera por apoyarme desde un comienzo a desarrollarme profesionalmente y ser mi apoyo en todo momento, por no dejarme caer y señalarme siempre donde se encuentra el final. A mi padre Gerardo López Salazar por ser ese ejemplo que hasta hoy en día me sirve para tomar decisiones, por ser la persona más trabajadora y tenaz que haya conocido, y por dejar ese sentimiento con el que se vive toda la vida.

A mis hermanos Gerardo, Martha, Jennifer y Juan M. gracias por mostrarme cariño y es reconfortante saber que aunque somos una familia pequeña, somos la familia que siempre ha sido.

A mis primos, tíos y familiares por mostrarme apoyo.

A mi hermosa novia Anakaren por soportar todo este tiempo de solo lecturas y ser mi apoyo en cada momento triste y feliz en estos 2 años. Y por la felicidad de que este ciclo por fin se va a terminar.

A mis amigos Maestros muchas gracias por cada una de esas dudas que me han ayudado.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Maestría. Además, por el apoyo recibido al Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 106176. A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios de Maestría en esta institución, dándome la oportunidad de desarrollarme más ofreciéndome un mejor futuro.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por las facilidades y la atención prestadas para la realización del trabajo experimental de éste proyecto, especialmente a la coordinación de microscopía y de materiales avanzados.

Al laboratorio de difracción de rayos X por los análisis de difracción en especial a la M.C. Gabriela González.

A mi asesora de tesis, la Dra. Sofía Vázquez Rodríguez, por todo el tiempo dedicado, la paciencia y la ayuda brindada a lo largo de este tiempo. Por otorgarme la oportunidad de desarrollarme más y por guiarme.

A la Dra. Selene Sepúlveda G. y el Dr. Domingo I. García G. por el apoyo y sugerencias recibidas en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Juan Francisco Luna Martínez por su valiosa colaboración en la revisión de este documento.

A cada uno de los profesores que me impartieron clases por mostrarme todo un mundo nuevo de conocimientos.

A mis compañeros del Posgrado en Ingeniería de Materiales por el apoyo recibido y la amistad brindada.

INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1. INTRODUCCION	3
1.1. Introducción a los nanocompositos poliméricos.....	3
1.2. Materiales nanocompuestos 2D con hibridación sp^2	8
1.3. Metodos para la exfoliación de materiales en 2-D	11
1.4. Características y propiedades del nitruro de boro	15
1.5. Exfoliación de h-BN y preparación de nanocompósitos poliméricos.....	18
1.6. Criomolienda.....	21
1.6.1 Preparación de nanocompositos utilizando criomolienda	22
1.7. HIPOTESIS.....	23
1.8. OBJETIVOS.....	23
1.8.1. Objetivo general	23
1.8.2. Objetivos específicos.....	24
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 Materiales	25
2.2 Metodología Experimental	25
2.2.1 Criomolienda del nitruro de boro	25
2.2.2 Preparación de dispersiones para pruebas de estabilidad en diferentes solventes	26
2.2.3 Preparación de películas de quitosan con nitruro de boro.....	26
2.3 Caracterización.....	27
2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	27
2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	28
2.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	28
2.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	29
2.3.5 Microscopía Óptica.....	29
2.3.6 Análisis Termogravimetrico	30
2.3.7 Espectroscopia de UV-vis	30

2.3.8 Espectroscopia Raman	30
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	31
3.1 Pruebas de dispersión	31
3.2. Efecto de la criomolienda en la morfología y estructura del BN.....	34
3.3. Estudio de la estructura química del BN durante la criomolienda.....	39
3.4. Caracterización de térmica del BN criomolido	41
3.5. Caracterización de películas de quitosan/BN	42
3.5.1. Propiedades ópticas de la película de quitosan/BN.....	42
3.5.2. Cambios morfológicos y estructurales de las películas de quitosan con BN	44
3.5.3. Caracterización de películas de quitosan con BN por FTIR-ATR.....	47
3.5.4. Caracterización de películas de quitosan con BN por TGA.....	49
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	51
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	53

Índice de Figuras

Figura 1. Representación de la clasificación de las nanocargas a)2D, b)1D y c)0D	4
Figura 2. Lamina de nitruro de boro	16
Figura 3. Imagen de viales con dispersiones de BN en tolueno y xileno.....	32
Figura 4. Imagen de viales con dispersiones de BN en dimetilformamida y agua	33
Figura 5. Imagen de viales con dispersiones de BN en 1,2-dicloroetano y cloroformo	34
Figura 6. Imágenes de SEM de (a,b) BN de referencia (0 min) y BN criomolido por (c,d) 3 min, (e,f) 15 min y (g, h) 30 min.....	35
Figura 7. BN-0 (a)bajas magnificaciones, (b)altas magnificaciones, (e)alta resolución/difracción de electrones. BN-30 (b)bajas magnificaciones, (d)altas magnificaciones, (f)alta resolución/difracción de electrones.	37
Figura 8. Espectro de DRX de BN-0, BN-3, BN-15 y BN-30	38
Figura 9. Espectro de FTIR del BN a los diferentes tiempos de criomolienda	40
Figura 10. Espectro de Raman del nitruro de boro a diferentes tiempos de molienda: a) 0, b) 3, c) 15 y d) 30 minutos.....	41
Figura 11. Espectro de TGA de BN-0 y BN-30.....	42
Figura 12. Películas de (a) quitosan, (b) QBN-0 y (c) QBN-30.....	43
Figura 13. Espectro de transmitancia de UV-NIR de las películas de quitosan con BN criomolido	44
Figura 14. Espectro de DRX de películas de quitosan, y quitosan con BN-0, BN-3, BN-15 y BN-30	45
Figura 15. Microscopía óptica de película de (a)QBN-0, (b)QBN-3, (c) QBN-15, y (d) QBN-30	46
Figura 16. Imágenes de SEM de películas de quitosan a) QBN-0 y b) QBN-30	47
Figura 17. Espectro de FTIR-ATR de las películas de quitosan y sus compositos con BN criomolido.....	48
Figura 18. Análisis termogravimétrico de quitosan, QBN-0 y QBN-30	50

RESUMEN

La presente tesis reporta el efecto de la criomolienda en la exfoliación del nitruro de boro hexagonal (h-BN) y la preparación de un material compuesto biopolimérico. Se evaluó el efecto del tiempo de criomolienda del nitruro de boro a 3, 15 y 30 min, y se elaboró un nanocompósito en solución empleando quitosan como matriz polimérica en donde se utilizó 1 % en peso de nitruro de boro de las distintas moliendas. Se observó por medio de difracción de rayos X que a mayor tiempo de criomolienda el nitruro de boro mostraba una disminución tanto del pico característico interlaminar como en la cristalinidad del material y mediante imágenes de SEM se observó una disminución gradual de tamaño lateral al incrementar el tiempo de molienda de 400 nm con nitruro de boro sin criomoler hasta alcanzar partículas con tamaños menores a 100 nm con nitruro de boro criomolido 30 min, así como la modificación de su estructura laminar. Mediante espectroscopia de FTIR se observó la aparición de grupos hidroxilo –OH en el nitruro de boro criomolido, y la intensidad de la banda asociada a esos grupos aumentaba a mayor tiempo de molienda. Las láminas de BN criomolido por 30 min en el quitosan mostraron una dispersión homogénea presentando una buena transmitancia comparada con la película de BN sin procesar, pero sin poder observarse alguna interacción química. La estabilidad térmica de las películas de quitosan con nitruro de boro criomolido fue menor debido posiblemente a las imperfecciones de las partículas comparado con la película que contenía nitruro de boro sin criomoler. En general se logró la exfoliación y la disminución de tamaño lateral de partícula del BN debido a la

criomolienda, de tal manera que el BN criomolido es una buena alternativa para utilizarse en la preparación de nanocompuestos poliméricos.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1. Introducción a los nanocompositos poliméricos

Los materiales compuestos poliméricos son materiales que constan de dos fases, la primer fase o matriz es la fase continua, la cual es el polímero, mientras que la segunda fase que se encuentra dispersa en el polímero se denomina carga, refuerzo o aditivo, es orgánico o inorgánico, y puede tener diferentes tamaños y formas. La geometría del refuerzo puede ser laminar, esférica, tubular, etc., la cual debe estar integrada en el polímero y estar distribuida uniformemente a través de toda la matriz. Cuando el refuerzo, que también recibe el nombre de fase dispersa, tiene alguna dimensión en la escala nanométrica, los materiales son conocidos como nanocompósitos poliméricos[1]. Las excelentes propiedades de estos materiales es debido a que contienen una mayor área superficial que los materiales compuestos con refuerzo a escala micrométrica, lo que hace más cercana la distancia entre el polímero y la carga, además de que se necesitan cantidades menores en el polímero[2]. Como ejemplo tenemos el grafeno el cual tiene un área superficial de $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mayor al ser comparada con la del grafito la cual es de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [3].

La clasificación de las nanopartículas es determinada debido a la morfología y se dividen en tres categorías (Figura 1):

- Nanopartículas (0D): Cuando las tres dimensiones de la partícula están en el orden de los nanómetros, son llamadas nanopartículas (también son llamados nanogranos o nanocristales equiaxiales)

- Nanotubos (1D): Cuando tiene dos dimensiones en escala nanométrica y la tercera dimensión más grande, puede ser en tamaño nanométrico o micrométrico.
- Nanoláminas (2D): Cuando la partícula tiene una sola dimensión en la escala nanométrica, también se les denomina nanocapas, nanohojas o nanoláminas. La otra dimensión de la partícula puede ser desde nanómetros hasta micrómetros.

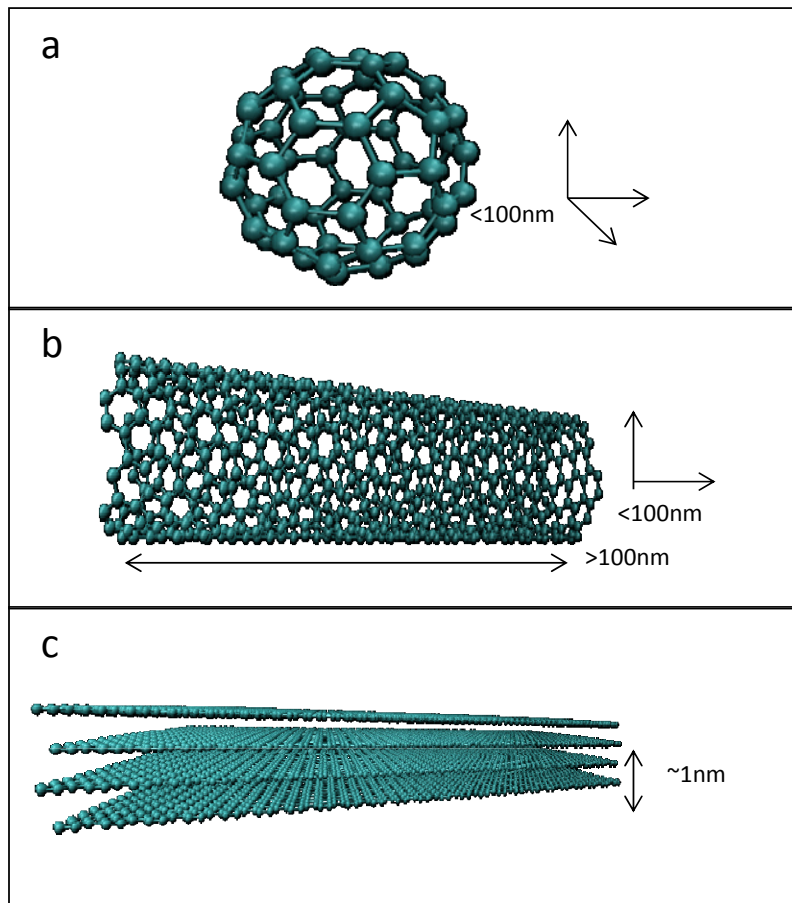


Figura 1. Representación de la clasificación de las nanocargas a)0D, b)1D y c)2D

Para que exista una buena función de la nanocarga en ocasiones es importante que presente cierta afinidad hacia la matriz. La afinidad se puede conseguir mediante el injerto de algún grupo funcional en la superficie de la carga, como ejemplo se tiene la montmorillonita que al modificarse con moléculas orgánicas su superficie se vuelve hidrofóbica facilitando su dispersión en polímeros no polares [4-6] o mediante el uso de un agente de acoplamiento como son los titanatos y silanos [7-9]. Los grupos funcionales en la nanocarga o refuerzo pueden lograr una interacción débil (Enlaces de Van der Waals) con la matriz polimérica, mientras que el agente de acoplamiento puede formar un enlace fuerte entre la nanocarga y el polímero[2]. En ambos casos se mejora la adhesión entre ambas partes del nanocomposito, lo cual al final provocara cambios en las propiedades físicas [10].

Dependiendo de la aplicación del nanocomposito se elige la nanocarga o refuerzo que brindará las propiedades adecuadas a la mezcla final. Entre algunas de las propiedades mejoradas en un material nanocomposito son la conductividad térmica[11, 12], las propiedades mecánicas como el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura[13-15], eléctricas[16-18], magnéticas[19-21], de barrera a gases[21, 22], retardante al fuego[23, 24], etc. Por ejemplo, el coeficiente de estabilidad térmica se mejoró al incorporar nanopartículas de TiO_2 en el copolímero de etileno-vinilacetato (EVA) en un proceso de mezclado de alta energía en un molino de bolas.[25]. Debido a la fuerte interacción entre el PMMA y el nitruro de boro provocada por interacciones interfaciales se obtuvo una disminución en el coeficiente de expansión térmica y mejora en las propiedades mecánicas como el modulo elástico

debido a la transferencia de esfuerzos hacia la nanocarga promovidas por las interacciones interfaciales con el polímero)[14].

En la preparación de nanocompositos poliméricos también se afecta las propiedades reológicas del polímero como resultado de la geometría de partículas con una fuerte dependencia de la concentración de la nanocarga [26]. Las propiedades térmicas como la temperatura de transición vítrea y la de fusión aumentan debido al obstáculo que provoca la nanocarga para que las macromoléculas del polímero tengan movilidad, aunque también se promueve que dentro de la matriz se generen canales interconectados lo cual provoca la conducción de la temperatura disminuyendo la Tg[27]. Otra propiedad que se puede modificar puede ser la estabilidad termooxidativa que le pueda impartir la carga o en algunos casos promover la oxidación como agente catalítico siendo conocidos algunos óxidos metálicos que ayudan a darle estabilidad química al nanocomposito [28]. Las nanocargas más comunes son: las nanoarcillas , nanotubos de carbono, oligomero de polisilsesquioxano(POSS), nanofibras de carbono, óxidos semiconductores, grafeno, calcogenuros, etc. [29]

1.1.1 Métodos de preparación de nanocompositos poliméricos

Debido a las excelentes propiedades que se obtienen de materiales laminares al ser exfoliados o intercalados en apilamientos de pocas láminas dentro de un polímero, se han desarrollado diferentes métodos para la obtención de nanocompósitos poliméricos, entre los más comunes son:

- **Intercalación por solvente:** Esta técnica es usada para fabricar nanocompuestos en los cuales se exfolia la carga utilizando un solvente capaz de disolver el polímero soluble y también capaz de provocar que las laminas de la carga o refuerzo aumenten sus distancias interlaminares. El solvente mantiene las partículas separadas debido a que estas capas se encuentran unidas por enlaces débiles de Van der Waals, pero una vez que el solvente se evapora, las láminas tienden a re-apilarse provocando que el polímero se encuentre envuelto entre sus capas[28, 30].
- **Intercalación en estado fundido:** En esta técnica las capas de la carga son mezcladas con el polímero provocando esfuerzos de corte que generando la separación o ruptura de las láminas. Las capas de la carga pueden quedar de modo exfoliado si son lo suficientemente compatibles con el polímero o intercalado según sea la energía superficial de las láminas [31].
- **Polimerización por emulsión:** En esta técnica se exfolia la carga en un solvente, para después ser añadido el monómero. La polimerización se realiza por radicales libres [32].
- **Polimerización in-situ:** En este tipo de exfoliación el monómero en estado líquido absorbe las laminas de la carga exfoliada para después comenzar la polimerización aplicando energía ya sea calor, radiación, y por medio de un iniciador o por un catalizador [33].
- **Mezclado en estado sólido:** Es un proceso mecánico que utiliza un extrusor de doble usillo con zonas de enfriamiento para mantener el polímero en estado sólido durante el proceso. Los altos esfuerzos de corte y las fuerza de

compresión provoca una repetida fragmentación en estado sólido, produciendo una excelente mezcla y dispersión en el nanocomposito [34]

1.2. Materiales nanocompuestos 2D con hibridación sp^2

Los materiales con nanoestructura laminar tipo 2D son los materiales que tienen al menos una dimensión de su tamaño en la escala nanométrica. Entre estos materiales existen láminas cuyos átomos están unidos por enlaces covalentes y las diferentes capas de láminas están unidos entre sí por medio de interacciones de Van der Waals. Desde el descubrimiento del grafeno en 2004 [35] se ha encontrado que los materiales 2D tienen diferente comportamiento a nanoescala que sus contrapartes a escala macrométrica, debido a que presentan un confinamiento cuántico así como efecto entre las interfaces o las superficies[36]. El grafeno es un material resistente mecánicamente, alcanzando una resistencia a la tensión por arriba de 53 GPa y un Módulo de Young de 1 TPa, además presenta excelentes propiedades térmicas arriba de 2000 W/m-K, y posee un comportamiento excelente como portador de carga alcanzando valores de $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ comportándose como semiconductor sin band gap[37],

Zhang y col encontraron que las propiedades mecánicas del grafeno están relacionados directamente a la baja cantidad de hojas apiladas[38]. Algunas desventajas al exfoliar grafeno es su baja estabilidad para permanecer de forma aislada, permaneciendo estable solamente en solución o en sustratos, siendo difícil su manipulación, ya que tiende a aglomerarse debido a que necesita un medio para igualar su alta energía superficial. También al oxidar la superficie de sus capas cambian sus propiedades[39] y al momento de realizar un material compuesto se tiene

como principal problema la dificultad para ser dispersado en matrices poliméricas al no tener grupos funcionales[40].

Acik y col. estudiaron el óxido de grafeno y mencionaron que el inconveniente más común al utilizar técnicas de exfoliación en solventes son los productos secundarios que contaminan la hoja de grafeno comúnmente son grupos que contienen oxígeno, y al realizar la reducción es difícil eliminar estos grupos; otra desventaja es la poca reproducibilidad de material resultante al ser poco controlable el tamaño y la forma, lo que da como resultado diferencias en características físicas y químicas. También mencionan que estos grupos secundarios son los que hacen que el óxido de grafeno sea compatible con ciertos polímeros polares debido a los grupos hidroxilo y carboxilo injertados durante la exfoliación[41].

A partir del aumento en el estudio del grafeno, también se ha tratado de encontrar los métodos de exfoliación para la obtención de monocapas de materiales isoestructurales al grafeno. Entre algunos de los materiales laminares que se están estudiando son los dicalcógenos de metales de transición que contienen una estructura grafitica con estequiometria 1:2 y consiste de un plano de átomos de metal intercalado entre 2 planos de átomos de calcógeno. Entre los más estudiados son el disulfuro de molibdeno (MoS_2)[42] y disulfuro de tungsteno (WS_2) en los cuales las orillas expuestas de átomos metálicos son altamente catalíticos mientras que los planos basales son inertes. También el seleniuro de niobio (NbSe_2), telurio de bismuto (Bi_2Te_3) y el seleniuro de bismuto (Bi_2Se_3)[43, 44], los óxidos de metales de transición como ejemplo $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, óxido de cobalto (CoO_2^-), óxido de titanio (TiO_2) óxido de manganeso (MnO_2) entre algunos óxidos [44] y el nitruro de boro (BN)[45].

Entre algunas de las propiedades reportadas al obtener monocapas de Bi_2Te_3 y el Bi_2Se_3 es su excelente comportamiento como aislante topológico y termoeléctrico [46]. Se ha reportado que los dicalcógenos de metales de transición pueden presentar diferentes comportamientos según sea su estado de oxidación. Ji y col. reportaron que el MoS_2 tiene comportamiento electrocatalítico al ser exfoliado, y puede ser usado para la obtención de hidrogeno para combustible[47]. El mismo comportamiento se ha reportado para el WS_2 [48, 49] y muestran un comportamiento como semiconductor con un valor de portadores de carga alrededor de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [43]. Shah y col investigaron el comportamiento de histéresis como transistor de emisión de campo, comportamiento dependiente de la temperatura a altas frecuencias [50]. Mientras que James y col. evaluaron la actividad fotocatalítica del MoS_2 y WS_2 donde observaron que al tener partículas con tamaños menores a 4 nm, se acercan al comportamiento del excitón de radio de Borh de 2 nm en donde ocurre un confinamiento cuántico. Al ser expuestos a longitudes de onda en el rango visible, obtienen la energía suficiente para lograr la separación de la banda de valencia y la banda de conducción, iniciando el proceso de fotocátalisis, promoviendo la fotooxidación del azul de metileno y acetona [48, 49, 51]. Li-na y col. evaluaron el comportamiento tribológico de un apilamiento alternado de MoS_2 y WS_2 debido a que se ha reportado que estas estructuras laminares actúan como lubricante sólido a altas temperaturas, evitando el desgaste. De tal manera que la superficie expuesta a fricción permanezca lisa y sin surcos aparentes. También obtuvieron un incremento en la nanodureza y el modulo elástico debido a la energía en la interfase entre las dos estructuras, mostrando también un incremento en el esfuerzo de cedencia[52].

Los dicalcogenuros de metales de transición pueden intercalar iones de litio y desintercalarlos entre sus capas y exhibir una alta conductividad iónica lo cual los hace buenos para ser usados en baterías recargables [44]. Sreedhara y col compararon el comportamiento de nanoláminas exfoliadas de óxidos de la familia Aurivillius ($\text{Bi}_2 \text{Ti}_{n-1} \text{Fe}_n \text{O}_{3n+3}$ con $n=3,4,5,6$ y 7) comparado con material en mayor tamaño. Encontraron que las propiedades magnéticas incrementaban ligeramente en estos materiales laminares nanométricos y también se observaba un corrimiento de absorción al azul en el UV-vis relacionado a la incorporación de algunos niveles de energía en el Fe. También evaluaron $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{NPO}_4)_2]_n$ y $\text{Cu}_6(\text{C}_{12}\text{H}_{21} \text{P}_3\text{O}_9)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanolaminar exfoliado encontrando la desaparición del comportamiento antiferromagnético que se tiene en material a mayor tamaño [53]. En otro estudio donde utilizaron óxidos de metales con estructura laminar, Raj y col. evaluaron el comportamiento como sensor de onda acústica de superficie de ZnO , SnO_2 , TeO_2 y TiO_2 para detectar amoníaco, encontraron que el ZnO mostro el mejor comportamiento con un espesor óptimo de 40 nm debido a los sitios reactivos para llevar acabo la absorción [54]. Otro de los materiales laminares con estructura 2D es el BN el cual es un excelente aislante eléctrico con un band gap de entre 5 a 6 eV cuando se encuentra exfoliado[45].

1.3. Métodos para la exfoliación de materiales en 2-D

Existen varios métodos empleados para la exfoliación de materiales en 2-D y también se puede lograr la funcionalización de la carga. Algunos métodos son:

- **Ruptura micromecánica:** Se emplea material cristalino el cual se frota sobre un sustrato, en el cual se dejan depositadas capas de tamaños laterales en el orden de las micras y con espesores con pocas capas de apilamiento en el rango de los nanómetros producto de la fricción. entre las ventajas de esta técnica es la baja densidad de defectos y que permanece la dimensión lateral del cristal original. Novoselov y col. encontraron que al exfoliar este tipo de materiales, permanecía la forma monocristalina aun a temperatura ambiente y no sufría degradación aun después de semanas [55, 56]. Lee y col. exfoliaron el MoS₂ por esta técnica, obteniendo un rango de espesor de monocapa de entre 0.6 a 0.9 nm medido por microscopia de fuerza atómica (AFM), observando que las laminas no presentaban irregularidades ni cambios estructurales. Evaluaron la relación del numero de capas con la señal de Raman al obtener de 1 a 4 capas apiladas, observando un corrimiento al rojo en la señal E¹_{2g} relacionada al enlace dentro del plano, además un corrimiento al azul en la señal A_{1g} relacionada al apilamiento de laminas. Esta discrepancia, según marca el autor, es debido al fenómeno de reacomodo estructural en ambos planos[57]. La limitación más grande de este método es que no puede ser utilizado a gran escala para lo cual su uso más grande es para estudiar nuevas propiedades o nuevos dispositivos[58].
- **Exfoliación por el molino de bolas:** En esta técnica el principal objetivo es la reducción de tamaño de partícula y la mezcla de partículas para la producción de nuevas fases por coalescencia. La energía cinética producida por la agitación y el impacto de las bolas en la cámara de molienda, causan altas

velocidades de deformación las cuales provocan la fractura, la refinación, el cambio de morfología, cambio de fases y la síntesis de nanopartículas. El funcionamiento de esta técnica consiste en que las bolas agitan la carga en los tres ejes a revoluciones alrededor de 1200 rpm lo que provoca que estas impacten con el polvo y las bolas debajo del polvo lo que produce la pulverización del material y que este sufra esfuerzos de corte y que en ocasiones se promueva la exfoliación de la estructura laminar [59-61].

- **Exfoliación en estado líquido (Ultrasonido-Centrifugación):** Método en el cual se sonifica un material en polvo con estructura laminar en un solvente polar, con surfactante o reactivos, para después exfoliar la dispersión resultante en láminas delgadas aisladas asistido con centrifugación. La fuerte afinidad entre el solvente polar y el material exfoliado hace que se iguale la energía superficial y por lo tanto debilita las interacciones interlaminares o interacciones de Van der Waals, facilitando el aislamiento de las láminas provocando una dispersión estable al evitar la reaglomeración[43]. Dentro de este método también se incluye la funcionalización por reacción química, la cual con ayuda de la sonificación, provoca la exfoliación y evita la re-aglomeración debido a los grupos funcionales injertados sobre la superficie de las láminas o en las orillas evitando el reacomodo[10].
- **CVD Deposito Químico de Vapor:** Esta técnica no es un método de delaminación sino un método “*bottom-up*”, y es para la obtención de pocas laminas en un sustrato. Consiste en el flujo de precursores volátiles dentro de una cámara que contiene un sustrato que es calentado, en donde el precursor

se descompone formando radicales en la superficie del sustrato para formar monocapas, mientras que los productos sin reaccionar son evacuados por un flujo de aire inerte, produciendo capas de material altamente puro. El sustrato actúa como catalizador para minimizar la barrera de energía de la reacción y provoca el crecimiento epitaxial de las láminas donde este tiene cierta afinidad con el material deseado [62, 63]. Li y col. sintetizaron laminas de BN con espesores de entre 1 a 2 nm que corresponde a apilamientos de 2 a 5 láminas por medio de CVD, e hicieron pruebas de nanoindentación con resultados de 220 N m^{-1} cuando el cálculo teórico es de 270 N m^{-1} , relacionando la diferencia entre los valores a las vacancias en las imperfecciones de las láminas como resultado del método de síntesis, y obtuvieron un band gap óptico de 5.56 eV[64]. Zhang y col. estudiaron el efecto del sustrato en el crecimiento epitaxial de láminas de grafeno por CVD, utilizaron sustratos con estructura hexagonal similar a la del grafeno. Sobre el sustrato de Cu, se observó que el fenómeno que rige el crecimiento es por reacción superficial, obteniendo láminas monocristalinas uniformes. Mientras que al evaluar el sustrato de Ni, el fenómeno que rige es por segregación debido a la solubilidad de la solución sólida de átomos de carbono con los de níquel por el tratamiento térmico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez que la temperatura desciende las fronteras de grano actúan como sitios de nucleación provocando rugosidad y por lo tanto que las monocapas estén en menor proporción. Este estudio se realizó para la obtención de celdas fotovoltaicas y transistores [65]

Entre algunas de las limitaciones que podemos encontrar para utilizar estos procesos son que en el caso del CVD su alto costo debido al uso de altas temperaturas para la síntesis, limitando su posible aplicación para producir material exfoliado en gran cantidad[62]. En el caso de la exfoliación en estado líquido el principal problema sería la cantidad de solvente generado en el proceso, lo cual lo haría poco factible.

1.4. Características y propiedades del nitruro de boro

Dentro de los materiales de dos dimensiones se encuentra el nitruro de boro, el cual se considera análogo al grafeno debido a su similitud en su arreglo atómico. Las fases cristalinas del BN son la fase hexagonal, ortorrómbica, cubica, romboédrica, wurzita y monoclinica, y es un material sintético. La fase hexagonal del nitruro de boro (h-BN) está formada por planos atómicos laminares de anillos hexagonales que contienen átomos de boro y nitrógeno alternados, enlazados fuertemente de manera covalente entre sí con hibridación sp^2 . El h-BN está formada por apilamientos de láminas cristalinas enlazadas de manera débil por fuerzas de Van der Waals en su eje interlaminar. Debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos de boro con tres electrones de valencia y el nitrógeno con cinco electrones de valencia existe una alternancia en su apilamiento en su plano interlaminar [66] donde no existe desplazamiento horizontal como en el caso del grafeno [14] y se encuentra reportado que cuentan con una distancia interplanar de 0.333 nm [36, 67, 68].

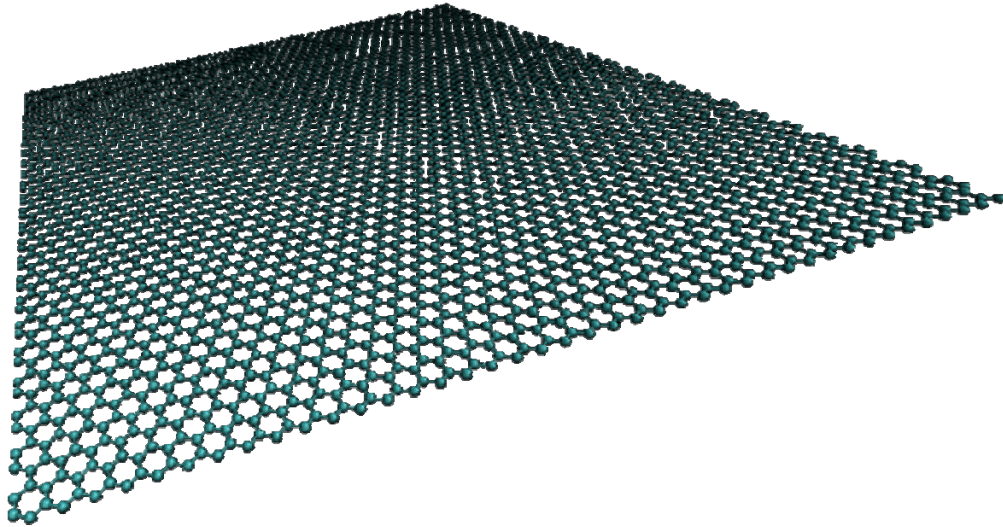


Figura 2. Lamina de nitruro de boro

Debido a su estructura laminar, el BN puede ser un muy buen lubricante, conductor térmico, aislante eléctrico debido a su band gap grande y como reforzante para mejorar propiedades mecánicas [66, 69]. Pawlak y col, realizaron pruebas tribológicas comparativas para determinar el comportamiento del h-BN incorporado en aceite mineral, encontrando que al ser mezclado a bajas concentraciones reducía el coeficiente de fricción debido a que las hojas tendían a orientarse al ser ejercida fricción sobre las superficies [70]. También Taha-Tijerina y col. realizaron una comparación en las propiedades tribológicas al realizar composites de materiales en 2D a aceites minerales, aprovechando la estructura laminar del h-BN aumentando la conductividad térmica debido a los mecanismos de percolación, donde también disminuyó el coeficiente de fricción un 10 % al agregar 0.01 % en peso aumentando la capacidad de carga en un 142.42% con agregarle un 0.1 % en peso [71].

Ouyang y col. realizaron un cálculo por el método NEGF (Función de Green de no equilibrio) de la conductividad térmica según la quiralidad de hojas de BN aisladas y variando el espesor de la hoja. Encontraron que en rangos de temperatura menores a 300 K, el BN tiene una mejor conductividad térmica que la hoja de grafeno con quiralidad en la orilla de zig-zag. Sin embargo al aumentar la temperatura la conductividad térmica del grafeno era mayor, y la conductividad de ambos materiales aumentaba conforme el espesor de las láminas aumentaba. La conductividad térmica teórica para esos materiales se ha reportado en el rango de temperatura ambiental entre 1700-2000 W/mK[72].

Novoselov y col. realizaron un estudio para determinar la conductividad eléctrica de los materiales 2D exfoliados por medio de la ruptura micromecánica. Encontraron que a campos eléctricos altos (0.3 V/nm) el h-BN no conducía la electricidad, mientras que el grafeno mostro un comportamiento metálico con una movilidad de carga electronica de 2,000 a 5,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, mientras que en el MoS_2 y NbSe_2 la movilidad de carga fue de alrededor de 0.3 a 5 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. El MoS_2 cuenta con un band gap menor a 0.6 eV mientras que el NbSe_2 mostro un comportamiento de semimetal [55].

Deng et al. en 2009 estudiaron el efecto en el band gap óptico al sintetizar BN por medio de la técnica *magnetron sputtering* a películas con espesores de entre 320 a 360 nm en donde realizaron un post proceso térmico a 970 K por una hora. Las películas de BN, presentaron un corrimiento a energías mayores por la absorción óptica incrementando su band gap óptico de 5.86 eV a 5.97 eV, junto con un incremento en la reflectancia en longitudes de onda menores a 270 nm de 11% hasta un 18% [69].

1.5. Exfoliación de h-BN y preparación de nanocompuestos poliméricos

La exfoliación de h-BN se ha logrado mediante sonicación, logrando que el h-BN presente estabilidad en diferentes solventes después de ser sonificados por 1 h. Los autores del trabajo separaron los tamaños de partícula, obteniendo monocapas suspendidas en solventes con energía superficial cercana a 40 mJ/m^2 . Las monocapas presentaron un band gap óptico cercano a 5 eV, y realizaron un nanocompuesto con poliuretano termoplástico agregando un 5 % en peso. Las propiedades mecánicas mejoraron al obtener un esfuerzo a la ruptura de alrededor de 25 MPa. Evaluaron también el comportamiento de otros materiales laminares al realizar una mezcla de WS_2 y MoS_2 con grafeno o nanotubos de carbono de una capa, obteniendo una conductividad eléctrica de $2 \times 10^4 \text{ S/m}$. Observaron que la estructura cristalina en todos los materiales evaluados permanecía después del proceso de exfoliación líquida [45].

Golberg y col. utilizaron dimetilformamida para estabilizar h-BN enfocándose en utilizar el solvente apropiado para estabilizar las partículas exfoliadas de h-BN y determinando los espesores alcanzados en función de la velocidad de centrifugación. Por ejemplo, a 5000 rpm obtuvieron partículas con espesores de 7 nm equivalente a 20 láminas apiladas, mientras que a 8000 rpm obtuvieron espesores de 3 nm equivalentes a 10 capas apiladas. Prepararon un nanocomposito con PMMA, en donde se modificó la morfología de las láminas, provocando un aumento en el módulo elástico; y la transmitancia no se vio afectada a longitudes de onda mayores de 600 nm. También

aumentó la Tg de 69.7° a 72°C con tan solo una concentración del 0.3 % en peso, debido principalmente a la ondulación de las laminas provocada por la sonicación [73].

Otro método reportado para la reducción de tamaño de partícula de h-BN es el molino de bolas, ya que se pueden obtener gran cantidad de material. Jinwoo Jung y col., procesaron material mediante esta técnica obteniendo partículas nanométricas que posteriormente se utilizaron para elaborar nanocompositos con HDPE. Obtuvieron cambios en la entalpia de fusión de 181.2 J/g con material virgen a 118.7 J/g al utilizar un 20% en peso de material molido. También aumentaron la temperatura de descomposición a la pérdida de 5% de peso de 410.5 °C a 441.5 °C[27].

La ruptura micromecánica ha sido una técnica utilizada para la obtención de nanoláminas de h-BN obteniendo como resultado espesores nanométricos y tamaños laterales en micrómetros. A diferencia de otras publicaciones en donde se utiliza un material monocristalino desde el cual se parte para producir la exfoliación, Pacile y col. emplearon BN en polvo obteniendo como resultado partículas con diferentes tamaños de espesor en donde el tamaño mínimo fue de 3.5 nm correspondiente a 10 hojas apiladas, hasta 80 nm permaneciendo estables después de ser manipuladas para su caracterización[74].

Li y col utilizaron la técnica de depósito químico de vapor (CVD) que más que un método de exfoliación, es un método que se utiliza para controlar el crecimiento de monoláminas. Obtuvieron películas delgadas de entre 2 a 5 láminas controlando las dimensiones interláminares y en el proceso utilizaron borato de amonio, el cual fue sublimado entre 120 y 130°C. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por

nanoidentación, en donde a espesores de 1-2 nm obtuvieron un valor de 220 N m^{-1} cercano al valor teórico calculado 270 Nm^{-1} [64]

Nanocompuestos poliméricos de h-BN y PMMA se han preparado por sonicación y separación de tamaño de partícula por centrifugación. El resultado principal que obtuvieron fue una mejora en el coeficiente de expansión térmica (CTM) del nanocomposito de PMMA, además la T_g , el módulo de Young y la resistencia tensil también aumentaban. La mejora en esas propiedades se debió a la alta interacción obtenida entre las laminas de h-BN con cierta polaridad y las cadenas del polímero polar, obstaculizando la movilidad de las cadenas[14],

En el caso del nanocomposito epóxico con h-BN preparado en un molino de bolas, y seleccionando tamaños de partículas grandes se obtuvo una mejora en la conducción térmica del material. Lo anterior se debe a que dentro del polímero se formó una red favoreciendo la percolación y el aumento en las propiedades térmicas[75].

En otro estudio Swain y col., estudiaron el comportamiento del nanocompuesto de celulosa con BN a diferentes porcentajes (0, 1, 2, 5, 8 y 10 % en peso), el cual se obtuvo mediante mezclado en solución. Encontraron que a mayor porcentaje en peso aumentaba la temperatura de descomposición, disminuyendo la permeabilidad de oxígeno de $3 \text{ L/cm}^2/\text{min}$ al usar celulosa virgen hasta $0.5 \text{ L/cm}^2/\text{min}$ al utilizar con 10% en peso de BN. La biodegradabilidad disminuye al aumentar el contenido de BN en el biopolímero [28].

1.6. Criomolienda

La criomolienda es un proceso de deformación plástica del material ya sea metal, cerámico o polímero que se encuentra sumergido en nitrógeno líquido, cuya temperatura es de 77K aproximadamente. Bajo estas condiciones de temperatura, muchos de los materiales blandos a temperatura ambiente pueden ser fracturados eficientemente. Uno de los parámetros que influyen en las características finales del material es el tiempo de molienda. Zhu y col., ya que obtuvieron una refinación de la estructura cristalina de Zn alcanzada en un tiempo de 0.5 h con tamaños de partícula promedio de 37 nm mientras que a 3 h se obtuvo un tamaño de partícula promedio de 23 nm [76].

Entre algunas ventajas de este método comparado con la molienda a temperatura ambiente es la reducción de reacciones de oxidación ya que a bajas temperaturas se reduce la recombinación, la aniquilación y el crecimiento de granos que traen como resultado obtención de diferentes fases [77] y el tiempo requerido para alcanzar tamaño de partículas pequeño es menor[78]. Otro de los usos reportados para la criomolienda es evitar la aglomeración de las partículas debido a la temperatura en la que se encuentra el nitrógeno líquido y a que facilita la dispersión de diferentes fases que no son homogéneas[79]. También se encuentra reportado que este método produce la amorfización de estructuras laminares y promueve la dispersión a los materiales criomolidos para la fabricación de nanocompositos evitando la aglomeración, y también la reducción de tamaño de partícula[40].

1.6.1 Preparación de nanocompositos utilizando criomolienda

La criomolienda se ha utilizado para la elaboración de nanocompositos poliméricos debido a que se pueden obtener tamaños de partícula pequeños en tiempos cortos y en ocasiones las cargas se pueden dispersar efectivamente en matrices poliméricas.[76]

Hubert y col. realizaron un estudio en donde criomolieron diferentes cantidades de PP con grafito (desde 1 % en peso hasta 10 % en peso), observando que a menores cantidades había mayor grado de exfoliación y las partículas tenían espesores menores a los 100 nm. También evaluaron diferentes tiempos de criomolienda (20, 60 y 200 min) en donde el pico principal de difracción del grafeno disminuyó gradualmente hasta desaparecer al alcanzar 200 minutos. La disminución de tamaño de las partículas provocó un aumento en la velocidad de cristalización. También aumento el módulo de Young en todas las muestras desde un 45% hasta un 60% alcanzando valores de 1440 +/- 60 MPa cuando el material virgen cuenta con 900 +/- 50 MPa. La conducción de la electricidad de las muestras criomolidas tuvieron valores de entre 10^{-6} a 10^{-4} S/cm. [80]

Lee y col, redujeron la cantidad de carbono amorfo en grafeno al disminuir la cantidad de defectos al criomoler durante 16 min el material. Posteriormente prepararon materiales compuestos con quitosán, observando que el grafeno se dispersaba favorablemente y que el esfuerzo a la tensión mejoraba en un 12%, mientras que el módulo elástico mejoraba en un 33% respecto a lo obtenido en el material sin carga. También se provocó una disminución en la Tg del composito, debido

a que se formó una ruta de percolación que ayudó a la conducción de la temperatura[40].

Zhu y col. evaluaron el cambio de morfología provocado por la criomolienda a diferentes tiempos (3 h, 5 h, 15 h y 20 h) en una mezcla de ABS con un 10 % en peso de partículas de Fe, en donde observaron la evolución de la morfología en una primera etapa se forman bloques de la mezcla, para después en la segunda etapa ser aplastadas y formar hojuelas, concluyendo en un adelgazamiento de láminas que provoca que las partículas se alineen aleatoriamente al ser pulverizados. También a tiempos de 15 y 20 h, se obtuvo un tamaño promedio mínimo de grano de Fe de entre 20 y 22 nm en donde las partículas de Fe cubren las partículas de ABS debido a que el Fe a temperaturas criogénicas es más dúctil mientras que el ABS es más frágil. Como resultado al ser procesado el composito forma redes que promueven la conductividad eléctrica [81].

1.7. HIPOTESIS

Durante el proceso de la criomolienda se puede reducir el tamaño de partícula y exfoliar el h-BN, esto con la finalidad de mejorar su dispersión al ser incorporado en un biopolimero.

1.8. OBJETIVOS

1.8.1. Objetivo general

Modificar la estructura del h-BN mediante la criomolienda para obtener láminas exfoliadas e incorporarse a un biopolímero para la elaboración de un

nanocomposito y así evaluar el cambio en las propiedades ópticas y térmicas del nanocompósito.

1.8.2. Objetivos específicos

- Evaluar el grado de exfoliación del BN provocado en los distintos tiempos de criomolienda.
- Evaluar los cambios estructurales, morfológicos y químicos inducidos en los distintos tiempos de la criomolienda.
- Determinar el grado de interacción logrado al incorporar el BN molido a un biopolímero, así como el impacto en sus propiedades ópticas y térmicas.

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron nitruro de boro (BN) en polvo ~1 μ m, con una pureza de 98%; Quitosan ($C_{12}H_{24}N_2O_9$), peso molecular medio de SIGMA-ALDRICH. Se utilizó xileno ($(C_6H_4(CH_3)_2)$) de J. T. Baker; alcohol etílico (CH_3CH_2OH), ácido acético glacial (CH_3COOH), tolueno ($C_6H_5CH_3$) y dimetilformamida ($HCON(CH_3)_2$) de la marca CTR Scientific, además 1,2 dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) de SIGMA-ALDRICH ; cloroformo ($CHCl_3$) de Tedia.

2.2 Metodología Experimental

2.2.1 Criomolienda del nitruro de boro

La criomolienda se llevó a cabo en un molino Criogénico SPEX6770. Se realizaron tres tiempos de molienda, los cuales fueron 3, 15 y 30 minutos. Un ciclo típico de molienda consiste de una etapa de pre-enfriamiento por 10 min. y una molienda de 3 min con 2 min enfriamiento. Se colocó 1 g de BN en el vial del criomolino colocando un impactador y tapones de acero, la capacidad del vial es de 50 mL. La cantidad de material ocupó un tercio del volumen del vial. La identificación de las muestras se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura del BN criomolido a diferente tiempo de molienda

Tiempo de molienda (min)	Identificación de la muestra
0	BN-0
3	BN-3
15	BN-15
30	BN-30

2.2.2 Preparación de dispersiones para pruebas de estabilidad en diferentes solventes

La estabilidad del BN criomolido en diferentes disolventes se evaluó dispersando 4 mg de muestra en 4 mL de solvente, esto con la finalidad de comparar en que disolvente se desempeñan mejor las partículas de nitruro de boro y así seleccionar el polímero para la elaboración del nanocomposito. Los solventes utilizados fueron agua destilada, xileno, tolueno, dimetilformamida, 1,2 dicloroetano y cloroformo. Cada solución fue dispersada sumergiéndola en un baño de ultrasonido marca VWR modelo 97043-960 operando con una frecuencia de 35 kHz por un tiempo de 2 horas.

2.2.3 Preparación de películas de quitosan con nitruro de boro

Se elaboraron películas de BN con quitosan mediante la evaporación de solvente. Se preparó una solución de 50 mL de agua destilada con 0.05 mL de ácido acético para mezclarse por agitación durante 1 h. Posteriormente se adicionaron 0.495 g de quitosán dejando en agitación durante 24 h. Posteriormente se suspendió 0.005 g de

BN en 5 mL de agua destilada, siendo dispersados en un baño de ultrasonido por 5 min, la dispersión fue después adicionada gota a gota a la solución de quitosán/agua para evitar que se concentrara la carga en una sola zona de la solución. Una vez adicionado todo el BN, se dejó en agitación por 1 h, para después vaciar la solución en una caja petri, dejando evaporar el agua a temperatura ambiente por 72 h. Se elaboró una película por cada tiempo al que fue criomolido el BN (3, 15, y 30 min), además se elaboraron dos películas control, la primera de quitosán y la segunda de quitosan con h-BN sin criomoler.

Tabla 2. Nomenclatura para la identificación de películas de quitosan con BN criomolido

Tiempo de criomolienda de BN (min)	% de BN en quitosan	Identificación de la muestra
0	1	QBN-0
3	1	QBN-3
15	1	QBN-15
30	1	QBN-30

2.3 Caracterización

2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia FTIR para evaluar la estructura química del BN antes y después de la criomolienda. En la preparación de cada muestra se utilizaron 2 mg de los diferentes BN los que se adicionaron a 38 mg de KBr dispersos en 2 mL de agua destilada. Las dispersiones fueron mezcladas

utilizando un equipo vortex Barnstead/Thermolyne Type 16700 mixer durante 5 min, posteriormente se congelaron durante 24 h y se liofilizaron en un equipo Labconco Freezone 4.5 durante 24 h, para después ser analizadas por espectroscopía de infrarrojo. El espectro de FTIR se obtuvo en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 en modo de absorbancia con 32 barridos en un rango de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} con un espacio de datos de 1.928 cm^{-1} .

El espectro de las películas se obtuvo en el modo reflectancia total atenuada (ATR), realizando 35 barridos en un rango de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , y espacio de datos 1.928 cm^{-1} , en un portamuestras de cristal de germanio.

2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de los cambios en la estructura cristalina fue caracterizado mediante difracción de rayos X. La obtención de los espectros de difracción de rayos-x de polvos de BN se realizó en un difractómetro D8 Advance Bruker con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=1.54\text{ \AA}$. La difracción se realizó en un rango de ángulos 2θ de 10° a 90° con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 0.22 s. tomando un tiempo total de 15 min de prueba.

2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El estudio de morfología fue realizado mediante caracterización SEM. La preparación de muestras se realizó con 4 mg de muestra dispersada en 2 mL de etanol, la cual fue dispersada en un baño de ultrasonido por 5 min. Posteriormente se

depositó gota a gota sobre una oblea de Si, dejando secar por 24 h a temperatura ambiente previo a su observación en el microscopio. El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó en un equipo FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo, con un voltaje de aceleración de 10 kV y una distancia de trabajo de 5mm utilizando un detector *Through the Lens Detector* (TLD).

2.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El estudio de la morfología y la estructura cristalina de las muestras fue caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión. Las dispersiones utilizadas para observar las muestras en el SEM, se utilizaron para preparar las muestras a observar en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las rejillas utilizadas fueron de Cu con una película discontinua de C. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión TITAN G² 80-300 de FEI, con un voltaje de aceleración de 300 kV en modo STEM. Dentro del modo STEM se utilizó el detector *high angle anular dark field* (HAADF) con un detector marca Fischione. Para obtener la composición se utilizó un detector EDAX para espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

2.3.5 Microscopía Óptica.

El estudio de la dispersión del BN en las películas de quitosan fue caracterizado mediante microscopía óptica. Las películas de quitosán/BN fueron observadas en un microscopio de luz transmitida Olympus BX60, con un software Image-Pro Plus con la lente objetiva de 10X, 40X y 100X en donde se observó la distribución del BN dentro de quitosan y el tamaño de partícula.

2.3.6 Análisis Termogravimétrico

El estudio de las pérdidas en peso fue realizado mediante el análisis termogravimétrico. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo de análisis térmico Shimadzu TA-50 usando aire como gas acarreador, a una velocidad de barrido de 20 °C/min.

2.3.7 Espectroscopia de UV-vis

Las características ópticas de las películas de quitosán fueron evaluadas mediante caracterización UV-vis-NIR. La obtención del espectro de UV-Vis-NIR de las películas de quitosán/BN, se realizó en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR en el modo de transmitancia, con la modalidad de esfera de integración. Los parámetros fueron un tiempo de 0.100 s con un intervalo de datos de 1 nm, velocidad de escaneo de 600 nm/min y apertura (SBW) de 2.00 nm en modo de haz doble.

2.3.8 Espectroscopia Raman

El análisis de la estructura química se llevó a cabo mediante espectroscopia Raman. Los polvos de BN criomolido fueron analizados por espectroscopia Raman utilizando un espectrofotómetro Raman de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX, en un rango de longitud de onda de 100 a 3600 cm^{-1} utilizando un láser de 10-280 mW con 4 cm^{-1} de resolución.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Pruebas de dispersión

Mediante las pruebas de dispersión del BN criomolido en diferentes solventes se evaluó la estabilidad de las partículas en diferentes líquidos, tomando en cuenta el valor de la tensión superficial para la selección de los solventes, el cual se encuentra reportado para optimizar la exfoliación estar en un rango de entre 30 y 40 mJ/m². Entre los líquidos que se utilizaron son el tolueno con 29.1 mJ/m² y el xileno 29 mJ/m² de tensión superficial, dimetilformamida y el agua con valores de tensión superficial de 37.9 mJ/m² y 72.8 mJ/m² respectivamente, y finalmente el cloroformo con 28.2 mJ/m² y el 1,2-dicloroetano con 33.2 mJ/m² [45]. Se tomo en cuenta que los líquidos con un valor de tensión superficial de entre 30 a 40 mJ/m² pueden mantener suspendido por mayor tiempo las partículas, y en caso contrario los solventes con valores menores de tensión superficial favorecerían que el polvo sedimente. La energía de tensión superficial es lo que dicta la estabilidad, debido a que esta minimiza la energía de exfoliación de las partículas sólidas exfoliadas haciendo que la suspensión permanezca estable[45].

En la Figura 3 se muestran las imágenes de los viales con las dispersiones de BN criomolido en solventes de menor tensión superficial (xileno y tolueno). Inmediatamente después de realizar las dispersiones de BN, se observa como el BN comercial se suspende tanto en xileno como en tolueno, y el BN criomolido se sedimenta rápidamente. Después de someter la muestra a ultrasonido, las partículas de BN a los

diferentes tiempos de criomolienda permanecen suspendidas en xileno (Figura 3e), mientras que en tolueno (Figura 3-b) aparentemente hay una menor cantidad de partículas suspendidas. Después de dejar las dispersiones en reposo durante 24 h, todos las dispersiones de BN criomolido y el blanco se sedimentaron por completo (Figura 3-c y f).

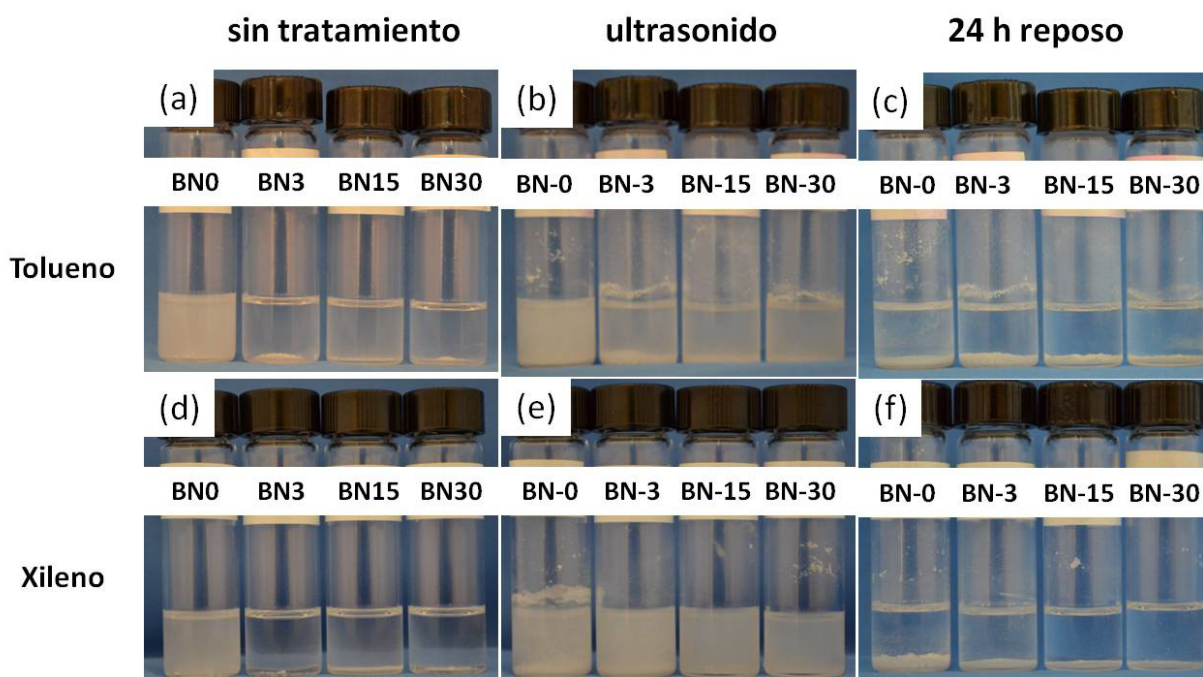


Figura 3. Imagen de viales con dispersiones de BN en tolueno y xileno

En cuanto a los solventes con mayor tensión superficial, dimetilformamida y agua, las partículas de BN-0 mostraron una buena estabilidad en ambos solventes tanto al preparar la dispersión, al aplicar ultrasonido y después de 24 h de reposo (Figura 4). Mientras que las dispersiones realizadas con el BN criomolido no se suspendieron durante la preparación de las muestras, pero después de aplicar ultrasonido las

partículas BN-3 se mantuvieron suspendidas después de 24 h. Las partículas BN-15 y BN-30, se sedimentaron también pero de manera más lenta.

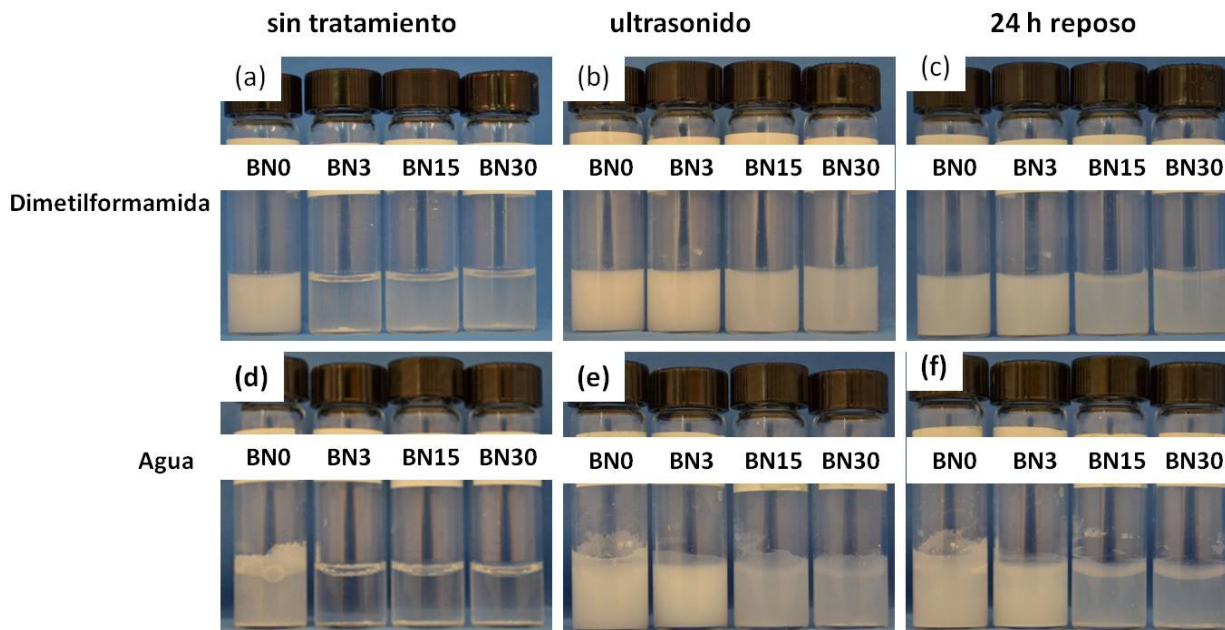


Figura 4. Imagen de viales con dispersiones de BN en dimetilformamida y agua

En lo que corresponde al 1,2-dicloroetano y el cloroformo, recién realizada la dispersión, solo el BN-0 se mantuvo suspendido en el solvente, pero después del ultrasonido y el reposo por 24 h las partículas se sedimentaron (Figura 5). En cambio en las partículas criomolidas después de aplicar el ultrasonido se suspendieron en ambos solventes, y después de 24 h el material comenzó a sedimentar, pero manteniendo más material suspendido aparentemente cuando se uso BN-15 y BN-30 en 1,2-dicloroetano.

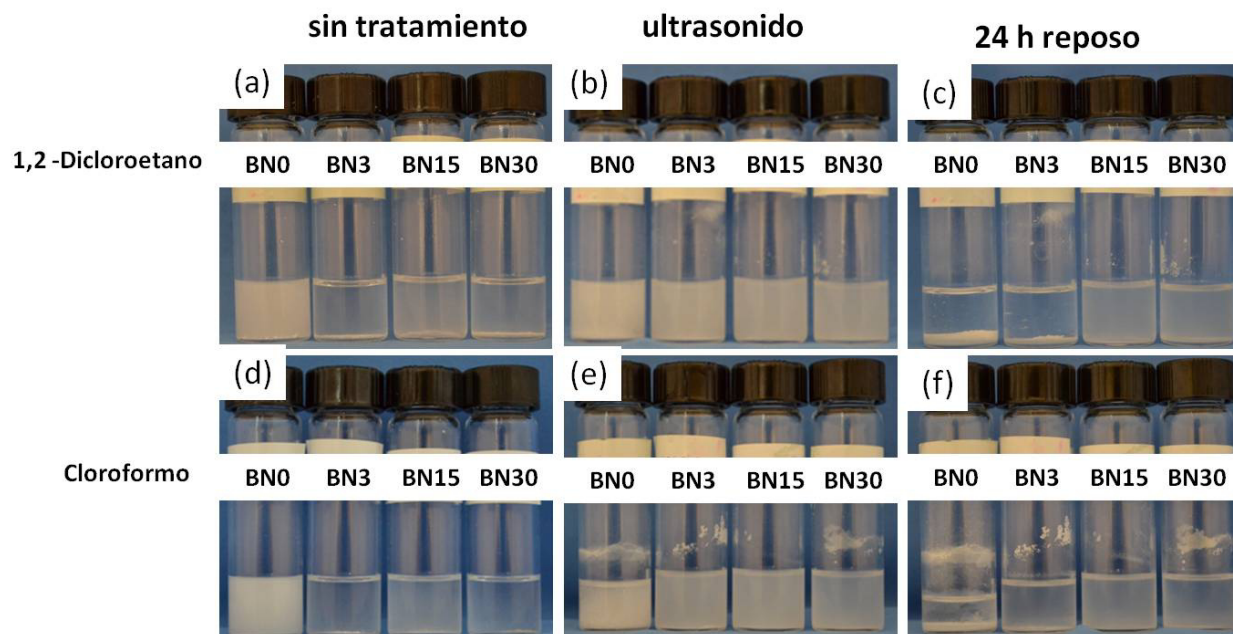


Figura 5. Imagen de viales con dispersiones de BN en 1,2-dicloroetano y cloroformo

Como se muestra en las imágenes, la estabilidad de las mezclas se ve directamente influenciada por el valor de tensión superficial de los solventes en donde se engloba la dispersabilidad, la polaridad y los enlaces de hidrogeno [45], mostrando mejor comportamiento en todas las mezclas con la dimetilformamida y el agua al permanecer más cantidad de material suspendido, mientras que con tolueno y xileno se sedimenta de manera más rápida.

3.2. Efecto de la criomolienda en la morfología y estructura del BN

En la Figura 6 se observan las imágenes de SEM de los cambios de la morfología de las partículas de BN inducido por la criomolienda. El BN-0 (Figura 6a y b) tiene una morfología laminar plana, en los cuales las partículas se encuentran apiladas en el eje

z (Figura 6b). La morfología de las partículas de BN-3 (BN criomolido durante 3 min) presentan también láminas con las orillas bien definidas (Figura 6d), sin embargo están desordenadas preferencialmente apilándose en su eje z y las láminas están formando aglomerados (Figura 6c). En la imagen de BN-15 las partículas no presentan orillas bien definidas (Figura 6f) permaneciendo la morfología de forma laminar observada en las muestras BN-0 y BN-3 pero con longitudes laminares de diferentes tamaños desde cerca de los 100 nm hasta alrededor de los 350 nm y en la Figura 6e se observa un aglomerado de estas partículas. La muestra de BN-30 está formada de aglomerados de partículas de menor tamaño en las cuales no se pueden diferenciar el tamaño de las láminas por medio de esta técnica (Figura 6h). En general, se observa que las partículas de BN están formadas por apilamientos de láminas de menor tamaño y al incrementar el tiempo de molienda los aglomerados reducen su tamaño de manera gradual.

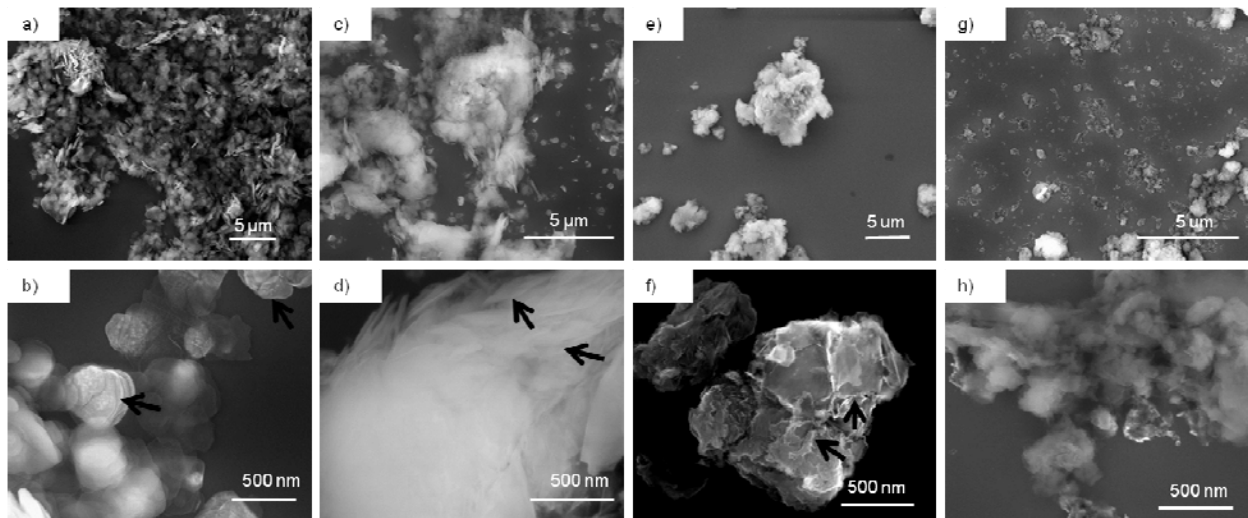


Figura 6. Imágenes de SEM de (a,b) BN de referencia (0 min) y BN criomolido por (c,d) 3 min, (e,f) 15 min y (g, h) 30 min.

En las imágenes de TEM (Figura 7) se muestra la morfología del BN-0 y la morfología del BN criomolido por 30 min. El BN-0 (sin procesamiento) presenta morfología laminar con tamaños laterales de entre 0.3 a 0.5 μm (Figura 7a y b), anteriormente observado por SEM en donde se puede ver el apilamiento preferencial de las láminas en su eje z sin alguna distorsión en su superficie. En la imagen a alta resolución (Figura 7c dentro del recuadro), se muestra la orilla en donde se puede observar las láminas apiladas de BN y en el patrón de difracción de electrones de área selecta se puede observar el anillo relacionado a la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos (002) correspondiente al h-BN de forma monocristalina. Mientras que en la imagen de BN-30 (Figura 7d) presenta una morfología laminar de partículas con menor tamaño, dobleces y con forma irregular. En la imagen a altas magnificaciones se puede observar partículas en donde la orilla de la partícula está formado por apilamientos de 6 a 7 láminas dentro de la partícula aglomerada (Figura 7f dentro del recuadro) con deformaciones en las orillas producto de la criomolienda (Figura 7e). Por medio de difracción de electrones se observaron anillos policristalinos debido al desorden de las láminas provocado por la criomolienda y se calculó la distancia interplanar del primer anillo el cual es de 0.33 nm, correspondiendo a la distancia del BN asociada a la fase hexagonal de la familia de planos (002) por lo cual la estructura hexagonal permanece[82]. En la imagen de difracción de electrones se observó una figura elíptica característica de BN turbostático, esto debido al desorden en el apilamiento común del BN causado por la criomolienda el cual se encuentra reportado[68]. Con este resultado se confirma que el BN permanece

con estructura laminar con morfología modificada con deformaciones en las orillas (Figura 7d) y la estructura hexagonal permanece después de la criomolienda.

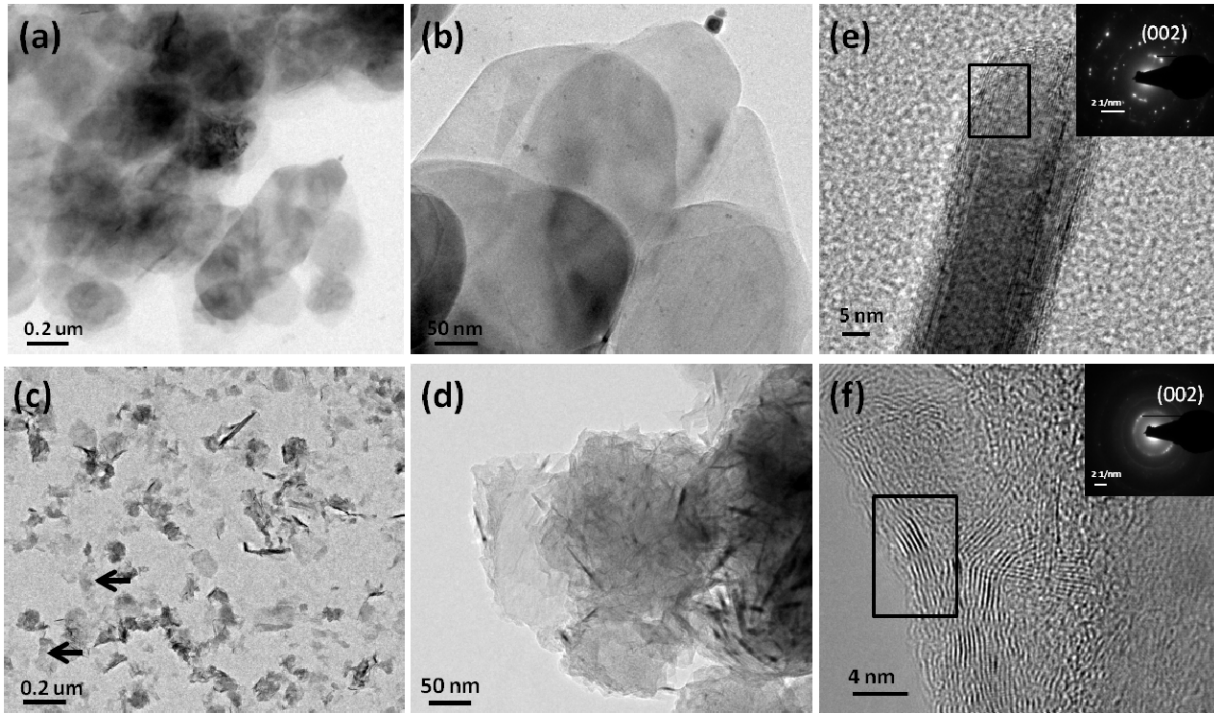


Figura 7. BN-0 (a)bajas magnificaciones, (b)altas magnificaciones, (c)alta resolución/difracción de electrones. BN-30 (d)bajas magnificaciones, (e)altas magnificaciones, (f)alta resolución/difracción de electrones.

En la Figura 8 se presenta el patrón de difracción de rayos x del BN antes y después de la criomolienda. Se observan los picos asociados a los planos que corresponden a una estructura hexagonal, en especial el pico característico relacionado a la familia de planos (002) correspondiente al espacio de la distancia interplanar $d=0.33$ nm[82]. A 3 min de criomolienda del BN, la intensidad del pico del plano (002) es ligeramente mayor que la de BN-0, posiblemente debido a una reorientación de los

crisales durante la criomolienda, lo cual ha sido observado en la molienda del grafito [40]. Al incrementar el tiempo de molienda a 15 y 30 min, se observó una disminución en la intensidad del pico del plano (002) además de un aumento en la base esto podría estar relacionado a la desorientación de los planos basales del BN criomolido perdiendo el apilamiento, como se observó por SEM [82]. El fenómeno observado en el BN-30 puede ser debido a que al disminuir el espesor y al ocurrir una desorientación de los planos interlaminares ocurre un ensanchamiento gradual de las bases de los picos y también una disminución en la intensidad de las familias de planos afectados [59].

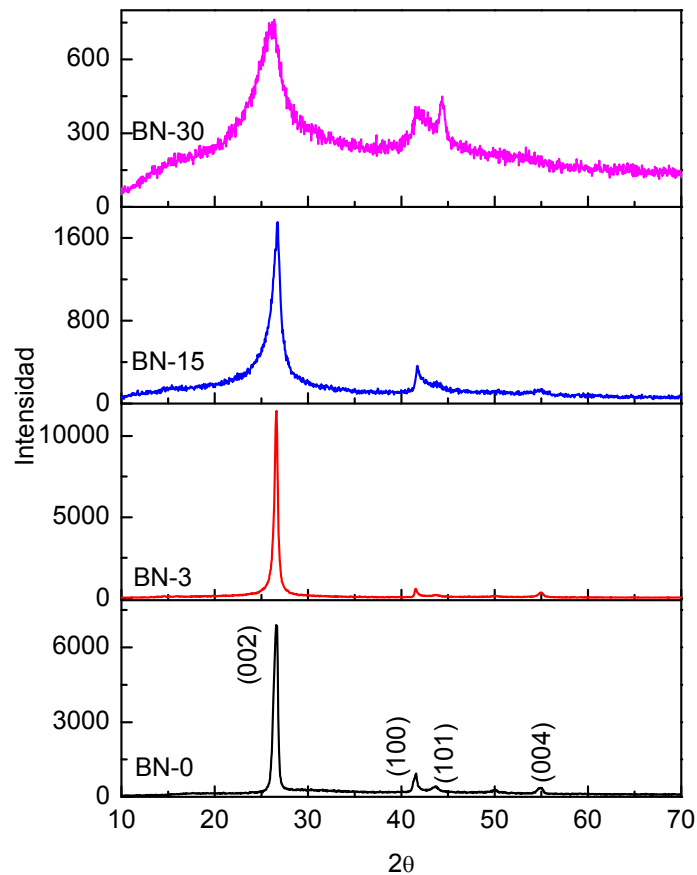


Figura 8. Espectro de DRX de BN-0, BN-3, BN-15 y BN-30

3.3. Estudio de la estructura química del BN durante la criomolienda

En la Figura 9 se muestran los espectros de FTIR del BN a los diferentes tiempos de criomolienda. En el espectro de BN-0 se observan dos bandas principalmente, una a 816 cm^{-1} relacionado a la vibración fuera del plano del enlace B-N, el cual es asociado a la distancia interplanar de la estructura laminar, y la banda a 1377 cm^{-1} relacionado a la vibración dentro del plano del enlace B-N[83]. En los espectros del BN criomolido, se puede observar las mismas señales del BN hexagonal, pero también en el área de $3500\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$, aparecen dos bandas las cuales esta asociadas a la hidrolización [82] con grupos -OH del boro y grupos -H en el nitrógeno, las cuales van aumentando su intensidad conforme se incrementa el tiempo de molienda. También en el espectro del BN-3 aparece un hombro en la región de entre $695\text{ y }1400\text{ cm}^{-1}$ y conforme aumenta el tiempo de molienda se va convirtiendo en bandas más definidas. Se ha reportado en la literatura que el BN se hidroliza al interactuar con la humedad molecular cuando este se encuentra en contacto con el medio ambiente [84] y que al activar mecánicamente el BN, este interactúe con la humedad del ambiente, y aparezcan bandas relacionados al pentaborato de amonio los cuales se encuentran a $690, 920, 1360\text{ y }1433\text{ cm}^{-1}$ relacionadas al boro trigonal, estas dos últimas se empalman con la señal a 1377 cm^{-1} . Las intensidades a $1025, 1100\text{ y }1260\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas al boro tetraédrico del pentaborato de amonio.. La aparición de los grupos -OH y -H se deben a la ruptura de enlaces B y N de las partículas mediante la criomolienda y al entrar estos en contacto con la humedad del aire al ser abierto el vial en donde se encuentra molido el material se enlaza [82, 85, 86]

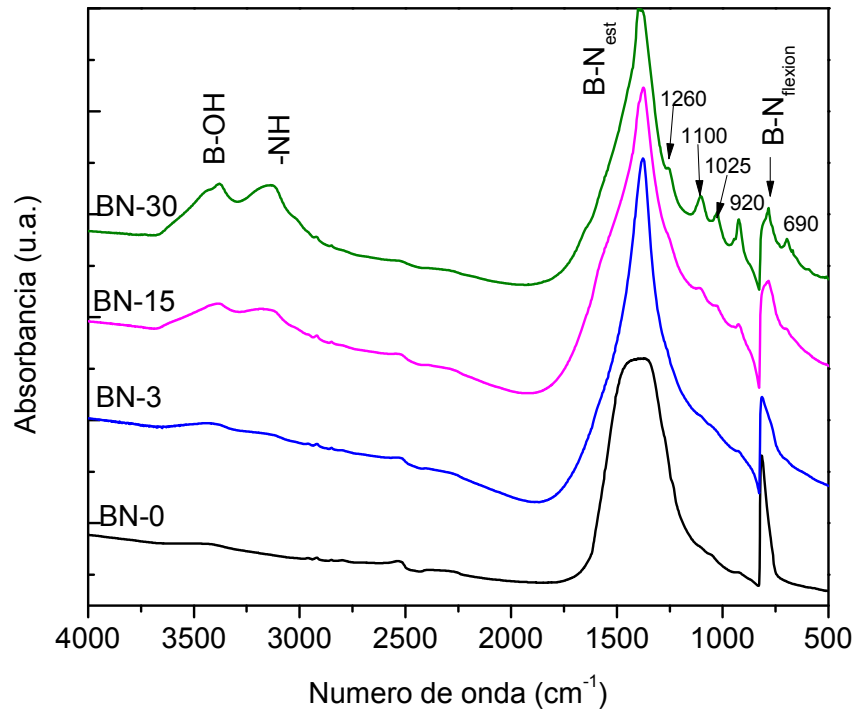


Figura 9. Espectro de FTIR del BN a los diferentes tiempos de criomolienda

En la Figura 10 se muestra el espectro Raman del BN en los diferentes tiempos de molienda. La principal señal que se observa es la relacionada al modo vibracional del enlace B-N (E_{2g}) del enlace sp^2 en las láminas de h-BN a 1365 cm^{-1} [64]. También se observa que la base de los picos presenta diferente ancho. Realizando un ajuste de cada pico a una función Lorentz se obtuvieron los siguientes valores de FWHM: 12.2 para BN-0, 15.27 para BN-3, 17.29 para BN-15 y 22.7 para BN-30. Se ha reportado que entre más agudo sea el pico de la banda del fonón E_{2g} menor concentración de defectos habrá en el material[87], en el caso de BN criomolido al aumentar la base del

pico se confirma la incorporación de imperfecciones o a la amorfización inducida por la criomolienda.

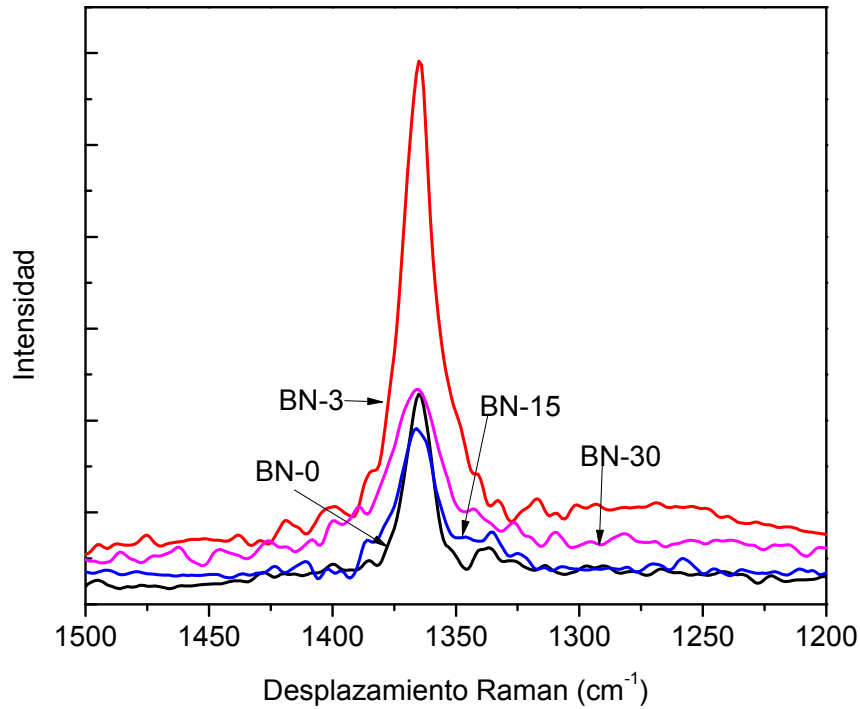


Figura 10. Espectro de Raman del nitruro de boro a diferentes tiempos de molienda: a) 0, b) 3, c) 15 y d) 30 minutos

3.4. Caracterización de térmica del BN criomolido

Se evaluó la estabilidad térmica de las muestras de BN-0 y BN-30 en aire. Se observa que la muestra BN-0 (Figura 11) es estable en el rango de 25 °C hasta 800 °C, no presentó ninguna pérdida en peso, lo cual es similar a lo reportado en la literatura[82]. La muestra criomolidada de BN-30 (Figura 11) presenta una pérdida en masa desde el inicio hasta los 640 °C de un 16.81 %, esto podría asociarse a la

descomposición térmica de los subproductos como el agua y los grupos hidroxilo injertados. Se encuentra reportado que el BN se puede activar mecánicamente y en la presencia de agua se genera pentaborato de amonio, resultado de la hidrolización del BN. La formación de ese material en nuestros experimentos muestra un comportamiento similar, ya que se observa una pérdida por debajo de los 300°C [88].

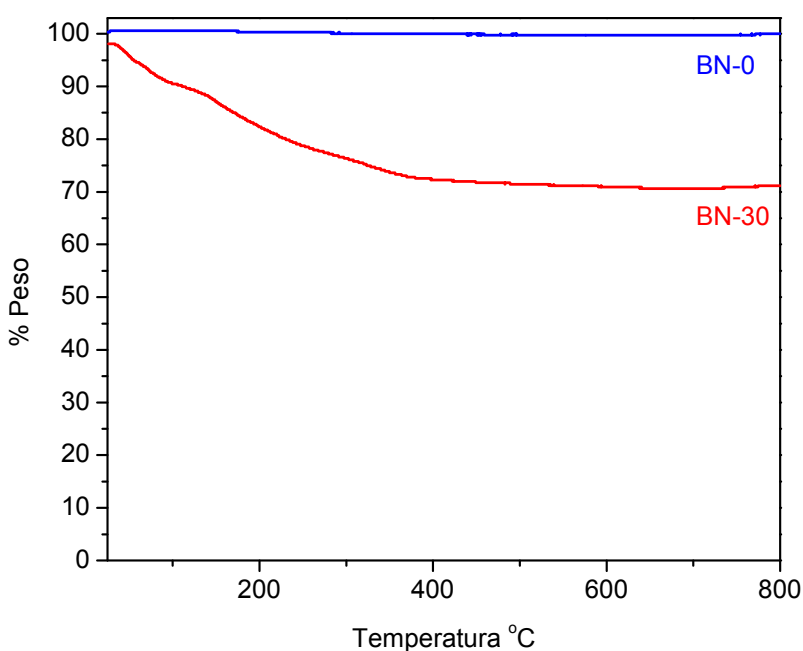


Figura 11. Espectro de TGA de BN-0 y BN-30

3.5. Caracterización de películas de quitosan/BN

3.5.1. Propiedades ópticas de la película de quitosan/BN

En la Figura 12 se presentan las películas de quitosan, QBN-0 y QBN-30. La película de quitosan es transparente, y al adicionar 1% en peso de BN-0 se observa

una película con menor transparencia (Figura 12b). Mientras que al adicionar 1% de BN-30 se mejora considerablemente la transparencia de la película (Figura 12c).

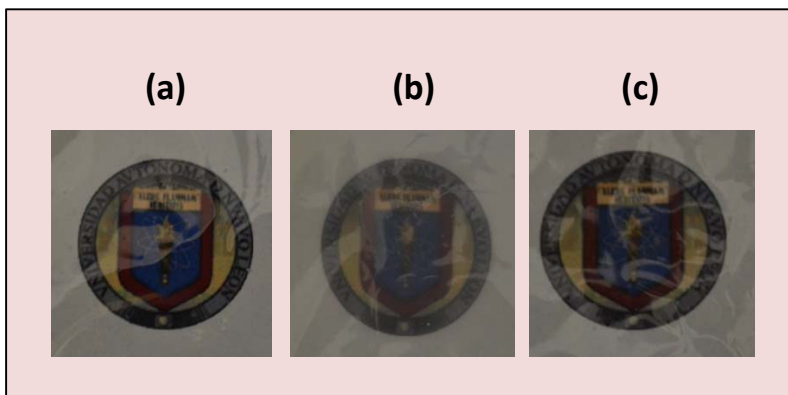


Figura 12. Películas de (a) quitosan, (b) QBN-0 y (c) QBN-30.

Se midió la transmitancia a la radiación NIR-UV-vis de las películas de quitosan con los diferentes BN criomolidos. En la Figura 13 se muestra el espectro de la película de quitosan la cual presenta una transmitancia del 97% en la región visible del espectro electromagnético. En la película de QBN-0 la transmitancia disminuye hasta un 89.5%, mientras que en las películas con BN criomolido, los valores que se obtuvieron de transmitancia fueron en promedio para QBN-3 de 92%, QBN-15 de 89 % y QBN-30 de 88%. Los resultados obtenidos sugieren que hay una mejora considerable de la transmitancia de la luz visible e infrarroja de las películas al incorporar el BN criomolido durante 3 min comparada con el BN sin criomoler.

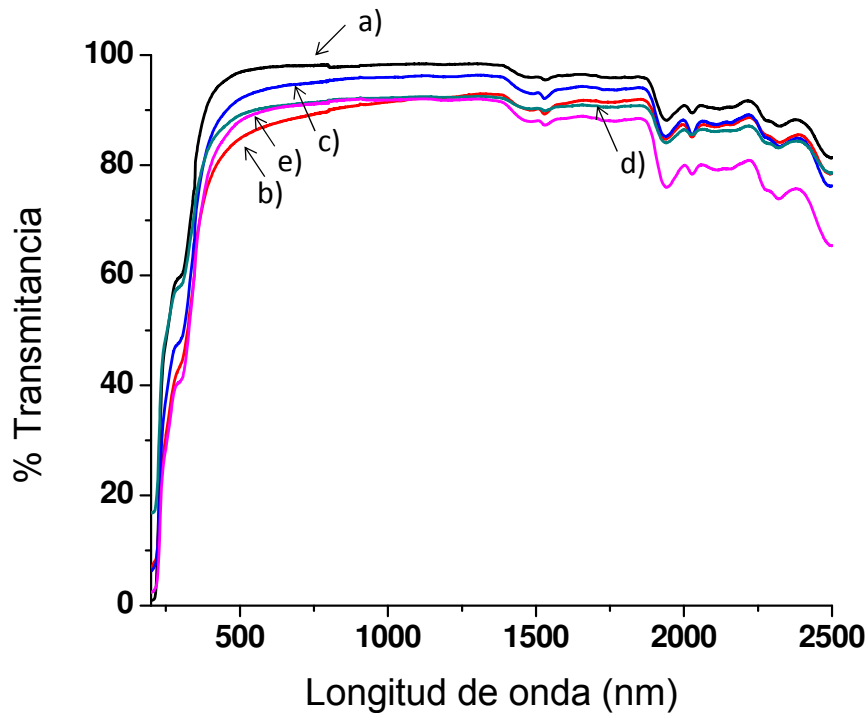


Figura 13. Espectro de transmitancia de UV-NIR de las películas de a) quitosan, b) quitosan con 1% de BN, c) quitosan con 1% de BN criomolido 3 min, d) quitosan con 1% de BN criomolido 15 min y e) quitosan con 1 % de BN criomolido 30 min.

3.5.2. Cambios morfológicos y estructurales de las películas de quitosan con BN

En la Figura 14 se observan los patrones de difracción de las películas de quitosan y quitosan con BN criomolido a diferentes tiempos. En el patrón de difracción QBN-0 se presenta el pico del ángulo 2θ a 26.81° relacionada a la familia de planos (002) de la fase hexagonal del BN. La señal de la película QBN-3 disminuye en intensidad en el pico de la familia de planos (002) del BN comparado con la de QBN-0 indicando que existe un mayor grado de exfoliación al incluir BN-3 [15]. Respecto a las películas de QBN-15 y QBN-30 se observa la desaparición del pico principal asociado al BN hexagonal. La ausencia de este pico en las películas de quitosán podría deberse

al tamaño del BN15 y BN-30, así como a la completa exfoliación del BN criomolido dentro de la matriz de quitosán, similar a lo observado con el óxido de grafeno en quitosan [89].

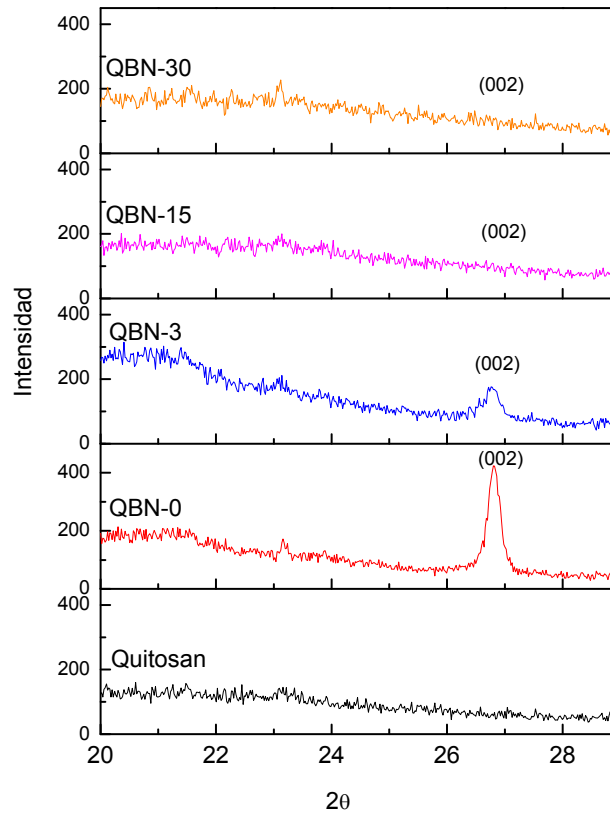


Figura 14. Espectro de DRX de películas de quitosán, y quitosán con BN-0, BN-3, BN-15 y BN-30

Las partículas de quitosán con BN criomolido de la Figura 15 fueron analizadas por microscopía óptica para obtener el tamaño de longitud partícula promedio. En la Figura 15a se muestra que la película de QBN-0 se observa una dispersión homogénea a través de toda el área y con un promedio de tamaño de partícula de 5 μm . En la

muestra de QBN-3 (Figura 15b) se observa una buena dispersión con un tamaño promedio de partícula de 16 μm . En la imagen de QBN-15 (Figura 15c) se observa que las partículas se encuentran dispersas en toda la película, también se observan partículas de mayor tamaño hasta alcanzar los 20 μm con un promedio de tamaño de partícula de 7.5 μm y en la muestra de QBN-30 se observa una buena dispersión así como una mayor cantidad de partículas de mayor tamaño con un promedio de tamaño de partícula de 9 μm . En los distintos tiempos empleados de criomolienda se observó que se originaban partículas con tamaño mayor, esto posiblemente se debe a que el BN tiende a formar aglomerados al momento de la criomolienda para disminuir su energía superficial.

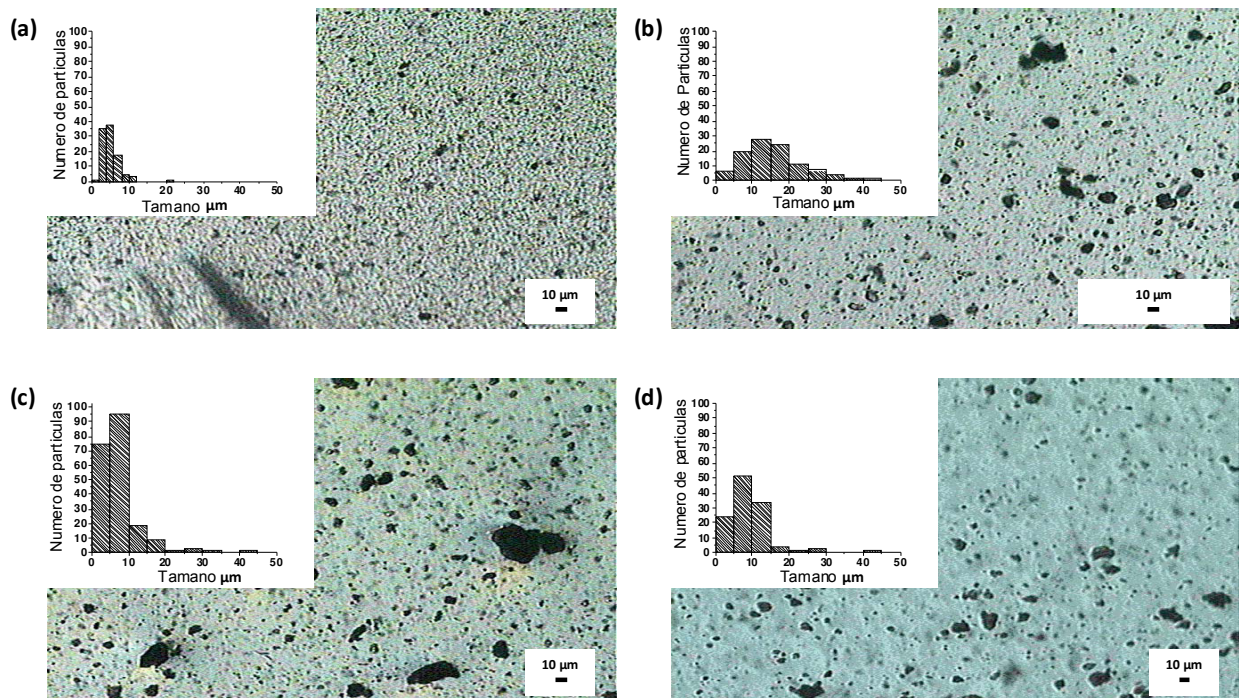


Figura 15. Microscopía óptica de película de (a)QBN-0, (b)QBN-3, (c) QBN-15, y (d) QBN-30

En la Figura 16a, la película QBN-0 se observan las partículas de BN de gran tamaño incrustadas en la matriz de quitosán de forma no uniforme en la superficie de fractura. Mientras que la superficie de fractura de QBN-30 (Figura 16b), hay una superficie lisa donde se observan las partículas de menor tamaño que en la película de QBN-0 y las cuales están alineadas en la zona de observación. Se ha reportado que cuando se tienen partículas distribuidas de manera homogénea a lo largo de la matriz polimérica en la zona de fractura es debido a que existe una interacción entre grupos funcionales[40, 89] y la matriz. Sin embargo en nuestros materiales aparentemente no hay una fuerte interacción entre la partícula y el biopolímero, por lo que tienden a emigrar hacia la superficie de la película durante la elaboración de la película.

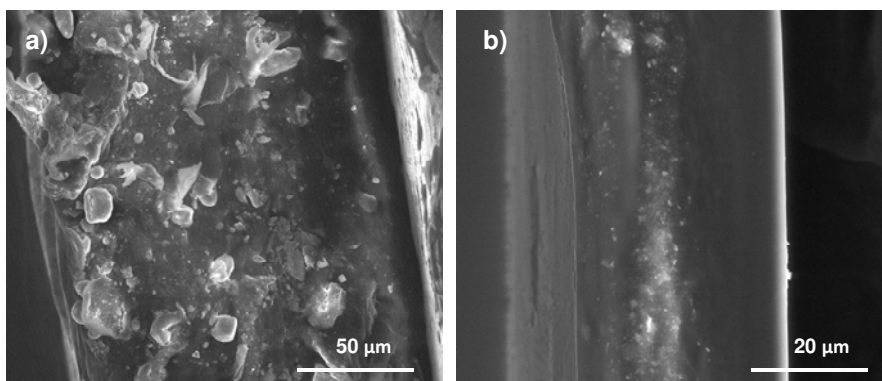


Figura 16. Imágenes de SEM de películas de quitosán a) QBN-0 y b) QBN-30

3.5.3. Caracterización de películas de quitosán con BN por FTIR-ATR

En la Figura 17 se muestra el espectro FTIR del quitosán por medio de la técnica de ATR, en el que se pueden observar las señales características de los grupos funcionales principales del quitosán: el estiramiento asimétrico del grupo hidroxilo –OH en el rango de 3750 a 3000 cm^{-1} las cuales se superponen con las bandas del

estiramiento del enlace N-H. También se observan las bandas del enlace C-H en los metilenos (-CH₂) y metilos (-CH₃) a 2931 cm⁻¹ y 2872 cm⁻¹ respectivamente. La banda en la región de 1680 a 1480 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace carbonilo C=O del grupo amida. Las bandas entre 1160 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ son asociadas a las vibraciones del enlace CO. Se encuentra reportado que por medio de la técnica de ATR se tiene una baja resolución debido a que la película no tiene contacto uniforme con el cristal utilizado para esta medición por lo cual no se puede observar interacción entre algún grupo funcional del quitosán y el BN [90]. En la Figura 17 se puede observar la señal a 1377 cm⁻¹ de la vibración fuera del plano del BN, comprobando la presencia del BN en el biopolímero [91, 92].

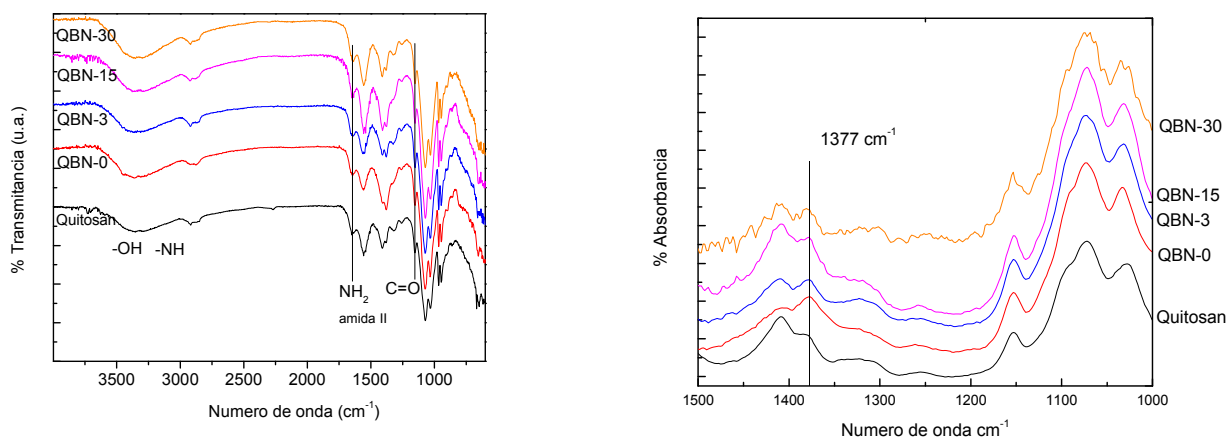


Figura 17. Espectro de FTIR-ATR de las películas de quitosán y sus compositos con BN criomolido.

3.5.4. Caracterización de películas de quitosan con BN por TGA

La estabilidad térmica del quitosan y de los compositos QBN-0 y QBN-30 se muestra en la Figura 18. La primer perdida en peso se encuentra entre los 50 y los 200 °C y esta reportado que es atribuido al agua absorbida en el quitosan [93]. La segunda perdida en peso se encuentra en el rango de 200 a 400 °C y es atribuida a la degradación y a la desacetilación del quitosan [93]. La tercera perdida en peso es debido a la oxidación del quitosan parcialmente descompuesto y carbonizado entre 500 y 600°C. Se encontró que a 20% de pérdida en peso la película de quitosan alcanzaba una temperatura de 227 °C, mientras que la película de QBN-30 alcanzo una temperatura de 234 °C, y la película QBN-0 llevo a una temperatura de 256 °C. A 50 % de pérdida en peso la temperatura del quitosan fue de 323 °C, mientras que la película de QBN-30 alcanzo una temperatura de 334 °C, la película de QBN-0 presento una temperatura de 343 °C. En la fase final al momento de alcanzar un 99 % en pérdida de peso el quitosan alcanzo una temperatura de 642 °C, mientras que la muestra QBN-0 644°C y el de QBN-30 alcanzo la temperatura de 675 °C. Se puede observar que al adicionar 1 % en peso de carga de BN sin criomoler se aumenta la perdida en peso a 20 y 50 % que al utilizar quitosan [93, 94].

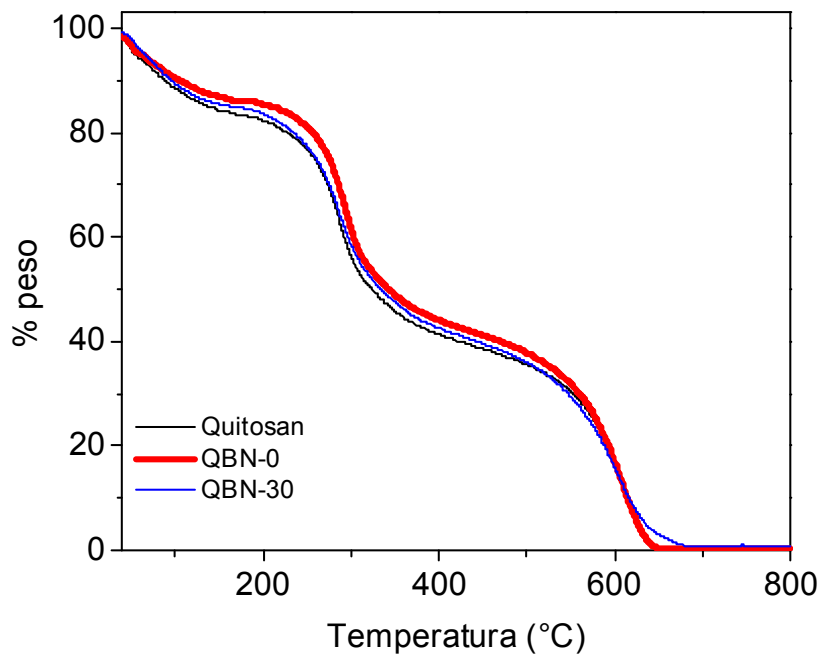


Figura 18. Análisis termogravimétrico de quitosan, QBN-0 y QBN-30

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

La estabilidad del material BN criomolido al dispersarse en tolueno y xileno es nula, comparada con la estabilidad observada en 1,2-dicloroetano y cloroformo después de la sonicación y reposo por 24 h. Aparentemente, el BN al dispersarse en agua y dimetilformamida es más estable que el BN criomolido después de la sonicación y reposo por 24 h. Lo anterior sugiere que las partículas criomolidas son estables en solventes con valor de tensión superficial intermedia entre los solventes no polares y polares.

Por medio de imágenes de SEM, TEM y microscopia óptica se observó la disminución del tamaño de partícula desde 0.5 μm en BN-0 hasta tamaños menores a las 100 nm conforme se incrementó el tiempo de criomolienda. También se observó la modificación de la morfología pasando de tener una forma regular y definida en el BN-0 a tener deformaciones en las orillas, como se observó en la BN-30. Mediante DRX y Raman se corroboró la reducción del tamaño de partícula debido a la disminución del pico característico relacionado a la distancia interlaminar, así como la amorficidad del material criomolido debido al ensanchamiento de la base por el acomodo aleatorio de las láminas de BN criomolidas.

Es posible que se hayan incorporado grupos químicos al BN criomolido comprobado por la aparición de la banda del grupo hidroxilo (OH), lo cual afectó ligeramente la estabilidad térmica del BN-30 reduciéndola en un 16 %.

Al realizar el nanocomposito en solución de quitosan y los distintos BN, se observó que se obtiene una dispersión homogénea al utilizar el material criomolido de BN-30, comparado al utilizar BN-0. Se obtuvo una película de mejor transparencia al utilizar BN-30 que al utilizar BN virgen. Se observó por medio del espectro de XRD la ausencia de la señal interlaminar del h-BN el BN-15 y BN-30 dentro de la matriz de quitosan debido a la disminución de tamaño y a la exfoliación obtenida. Además la estabilidad térmica se vio mejorada comparando entre la película de quitosán y quitosán con BN-30.

Finalmente, el método de criomolienda favoreció la reducción de tamaño del BN y a facilitar su exfoliación por sonicación, permitiendo obtener una dispersión homogénea al incorporarlo a un biopolímero como el quitosán.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Koo, J.H., *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. 2006: McGraw-Hill.
2. Xanthos, M., ed. *Functional fillers*. ed. Wiley-VCH. 2010, Wiley-VCH.
3. Steurer, P., et al., *Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009. **30**(4-5): p. 316-327.
4. Brown, J.M., D. Curliss, and R.A. Vaia, *Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(11): p. 3376-3384.
5. Fornes, T.D., D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation*. *Macromolecules*, 2004. **37**(5): p. 1793-1798.
6. Wang, Z.M., et al., *Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite*. *Macromolecules*, 2003. **36**(24): p. 8919-8922.
7. Joni, I.M., et al., *Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. **388**(1-3): p. 49-58.
8. Velasco-Santos, C., et al., *Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane*. *Nanotechnology*, 2002. **13**(4): p. 495.
9. Hiroi, R., et al., *Organically Modified Layered Titanate: A New Nanofiller to Improve the Performance of Biodegradable Polylactide*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. **25**(15): p. 1359-1364.
10. Yu, J., et al., *Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties*. *Polymer*, 2012. **53**(2): p. 471-480.
11. Marconnet, A.M., et al., *Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites with High Packing Density*. *ACS Nano*, 2011. **5**(6): p. 4818-4825.
12. Leszczyńska, A., et al., *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement*. *Thermochimica Acta*, 2007. **453**(2): p. 75-96.
13. Shokrieh, M., A. Saeedi, and M. Chitsazzadeh, *Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/polyester nanocomposites*. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013. **3**(1): p. 1-5.
14. Zhi, C., et al., *Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(28): p. 2889-2893.
15. Feng, X., et al., *Liquid-exfoliated MoS₂ by chitosan and enhanced mechanical and thermal properties of chitosan/MoS₂ composites*. *Composites Science and Technology*, 2014. **93**(0): p. 76-82.
16. Du, F., et al., *Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity*. *Macromolecules*, 2004. **37**(24): p. 9048-9055.
17. Allaoui, A., et al., *Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite*. *Composites Science and Technology*, 2002. **62**(15): p. 1993-1998.
18. Geng, Y., et al., *Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008. **39**(12): p. 1876-1883.

19. Wilson, J.L., et al., *Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(3): p. 1439-1443.
20. Ma, C.-C.M., et al., *Preparation and electromagnetic interference shielding characteristics of novel carbon-nanotube/siloxane/poly-(urea urethane) nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(4): p. 345-358.
21. Gain, O., et al., *Gas barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(2): p. 205-214.
22. Vladimirov, V., et al., *Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(15): p. 2935-2944.
23. Kashiwagi, T., et al., *Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites*. Nat Mater, 2005. **4**(12): p. 928-933.
24. Costa, F.R., U. Wagenknecht, and G. Heinrich, *LDPE/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(10): p. 1813-1823.
25. González-Benito, J., E. Castillo, and J.F. Caldito, *Coefficient of thermal expansion of TiO₂ filled EVA based nanocomposites. A new insight about the influence of filler particle size in composites*. European Polymer Journal, 2013. **49**(7): p. 1747-1752.
26. Starý, Z., et al., *Rheology and conductivity of carbon fibre composites with defined fibre lengths*. Composites Science and Technology, 2013. **85**(0): p. 58-64.
27. Jinwoo Jung, J.K., Young Rang Uhm, Jae-Kyun Jeon, Sol Lee, Hi Min Lee, Chang Kyu Rhee, *Preparations and thermal properties of micro- and nano-BN dispersed HDPE composites*. Thermochimica Acta, 2010(499): p. 8-14.
28. Swain, S.K., et al., *Cellulose nanobiocomposites with reinforcement of boron nitride: Study of thermal, oxygen barrier and chemical resistant properties*. Carbohydrate Polymers, 2013. **95**(2): p. 728-732.
29. Wang, K.H., et al., *Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(24): p. 9819-9826.
30. Zabska, M., et al., *Spontaneous exfoliation and self-assembly phenomena in polyvinylpyrrolidone/synthetic layered silicate nanocomposites*. Radiation Physics and Chemistry, 2011. **80**(10): p. 1125-1128.
31. Filippi, S., et al., *Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of poly(ethylene-co-acrylic acid)/organoclay nanocomposites*. European Polymer Journal, 2007. **43**(5): p. 1645-1659.
32. Wattanakul, K., H. Manuspiya, and N. Yanumet, *The adsorption of cationic surfactants on BN surface: Its effects on the thermal conductivity and mechanical properties of BN-epoxy composite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **369**(1–3): p. 203-210.
33. Zeng, C. and L.J. Lee, *Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization*. Macromolecules, 2001. **34**(12): p. 4098-4103.
34. Shao, W., Q. Wang, and K. Li, *Intercalation and exfoliation of talc by solid-state shear compounding (S3C) using pan-mill equipment*. Polymer Engineering & Science, 2005. **45**(4): p. 451-457.
35. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
36. Pakdel, A., et al., *Low-dimensional boron nitride nanomaterials*. Materials Today, 2012. **15**(6): p. 256-265.

37. Weiss, N.O., et al., *Graphene: An Emerging Electronic Material*. *Advanced Materials*, 2012. **24**(43): p. 5782-5825.
38. Zhang, Y. and C. Pan, *Measurements of mechanical properties and number of layers of graphene from nano-indentation*. *Diamond and Related Materials*, 2012. **24**(0): p. 1-5.
39. Soldano, C., A. Mahmood, and E. Dujardin, *Production, properties and potential of graphene*. *Carbon*, 2010. **48**(8): p. 2127-2150.
40. Jae Ha Lee , J.M., Kyong Yop Rhee , Soo Jin Park , David Hui *Cryomilling application of graphene to improve material properties of graphene/chitosan nanocomposites*. *Composites*, 2013. **Part B**(45): p. 682-687.
41. Chabal, M.A.Y.J., *A Review on Thermal Exfoliation of Graphene Oxide*. *Journal of Materials Science Research*, 2013. **2**(1): p. 101-112.
42. Late, D.J., et al., *Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO₂/Si Substrates*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(9): p. 1894-1905.
43. Tang, Q. and Z. Zhou, *Graphene-analogous low-dimensional materials*. *Progress in Materials Science*, 2013. **58**(8): p. 1244-1315.
44. Rao, C.N.R., H.S.S. Ramakrishna Matte, and U. Maitra, *Graphene Analogues of Inorganic Layered Materials*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013. **52**(50): p. 13162-13185.
45. Coleman, J.N., et al., *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials*. *Science*, 2011. **331**(6017): p. 568-571.
46. Zhang, H., et al., *Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*. *Nat Phys*, 2009. **5**(6): p. 438-442.
47. Ji, S., et al., *Exfoliated MoS₂ nanosheets as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution*. *Electrochimica Acta*, 2013. **109**(0): p. 269-275.
48. Chen, T.-Y., et al., *Comparative study on MoS₂ and WS₂ for electrocatalytic water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(28): p. 12302-12309.
49. Wu, Z., et al., *WS₂ nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **125**(0): p. 59-66.
50. Shah, P.B., et al., *Analysis of temperature dependent hysteresis in MoS₂ field effect transistors for high frequency applications*. *Solid-State Electronics*, 2014. **91**(0): p. 87-90.
51. James, D. and T. Zubkov, *Photocatalytic properties of free and oxide-supported MoS₂ and WS₂ nanoparticles synthesized without surfactants*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013. **262**(0): p. 45-51.
52. Li-na, Z., et al., *Microstructure and tribological properties of WS₂/MoS₂ multilayer films*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(6): p. 1944-1948.
53. Sreedhara, M.B., et al., *Isolation and characterization of nanosheets containing few layers of the Aurivillius family of oxides and metal-organic compounds*. *Journal of Solid State Chemistry*, (0).
54. Raj, V.B., et al., *Effect of metal oxide sensing layers on the distinct detection of ammonia using surface acoustic wave (SAW) sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. **187**(0): p. 563-573.
55. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
56. Ferrari, A.C., et al., *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters*, 2006. **97**(18): p. 187401.
57. Lee, C., et al., *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂*. *ACS Nano*, 2010. **4**(5): p. 2695-2700.
58. *Production and processing of graphene and 2d crystals*. *Materials Today*, 2012. **15**(12): p. 564.
59. Ong, T.S. and H. Yang, *Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite*. *Carbon*, 2000. **38**(15): p. 2077-2085.

60. Thakur, *Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites*. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**(3): p. 22-48.
61. Yi Lin, T.V.W., Wei Cao, Hani E. Elsayed-Ali, and John W. Connell., *Defect Functionalization of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets*. J. Physical Chemistry C, 2010. **114**: p. 17434-17439.
62. Nag, A., et al., *Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties*. ACS Nano, 2010. **4**(3): p. 1539-1544.
63. Song, L., et al., *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. Nano Letters, 2010. **10**(8): p. 3209-3215.
64. Li Song, L.C., Hao Lu, Pavel B. Sorokin, Chuanhong Jin, Jie Ni, Alexander G. Kvashnin, Dmitry G. Kvashnin, Jun Lou, Boris I. Yakobson, and Pulickel M. Ajayan., *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. NanoLetters, 2010.
65. Zhang, Y., L. Zhang, and C. Zhou, *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(10): p. 2329-2339.
66. Golberg, D., et al., *Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets*. ACS Nano, 2010. **4**(6): p. 2979-2993.
67. Jansen, M., *Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications*, in *High Performance Non-Oxide Ceramics I*, Springer, Editor. 2002.
68. Gasgnier, M., H. Szwarc, and A. Ronez, *Low- energy ball-milling: Transformations of boron nitride powders. Crystallographic and chemical characterizations*. Journal of Materials Science 2000. **35**: p. 3003-3009.
69. Deng , Z., Yao , Wang , Chen and He *Optical properties of hexagonal boron nitride thin films deposited by radio frequency bias magnetron sputtering*. Chinese Physics B, 2009. **18** (9): p. 4013-4018.
70. Pawlak, Z., et al., *A comparative study on the tribological behaviour of hexagonal boron nitride (h-BN) as lubricating micro-particles—An additive in porous sliding bearings for a car clutch*. Wear, 2009. **267**(5–8): p. 1198-1202.
71. Taha-Tijerina, J., et al., *Multifunctional nanofluids with 2D nanosheets for thermal and tribological management*. Wear, 2013. **302**(1–2): p. 1241-1248.
72. Tao OY, C.Y., Xie YE, Yang KK, Bao ZG, Zhong JX. , *Thermal transport in hexagonal boron nitride nanoribbons*. Nanotechnology, 2010. **21**(24).
73. Chunyi Zhi, Y.B., Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dimitri Golberg., *Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties*. Advanced Mater., 2009. **21**: p. 2889-2893.
74. Pacile, D., et al., *The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(13): p. 133107.
75. Lin, Z., et al., *Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation*. Composites Science and Technology, 2014. **90**(0): p. 123-128.
76. Zhu, X.K., et al., *Synthesis of bulk nanostructured Zn by combinations of cryomilling and powder consolidation by room temperature milling: optimizing mechanical properties*. Scripta Materialia, 2003. **49**(5): p. 429-433.
77. Liu, L., et al., *The microstructure and magnetic properties of anisotropic polycrystalline Nd₂Fe₁₄B nanoflakes prepared by surfactant-assisted cryomilling*. Materials Research Express, 2014. **1**(1): p. 016106.
78. E.J. Lavernia , B.Q.H., J.M. Schoenung, *Cryomilled nanostructured materials: Processing and properties*. Materials Science and Engineering 2008. **A** (493): p. 207–214.

79. Smith, A.P., et al., *Temperature-induced morphological evolution in polymer blends produced by cryogenic mechanical alloying*. Macromolecular Materials and Engineering, 2000. **274**(1): p. 1-12.
80. P. Hubert, K.K., K. Wakabayashi., *Filler exfoliation and dispersion in polypropylene/as-received graphite nanocomposites via cryogenic milling*. Polymer engineering and science., 2011. **51**(11): p. 2273-2281.
81. Zhu, Y.G., et al., *Abs/iron nanocomposites prepared by cryomilling*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **99**(2): p. 501-505.
82. Streletskii, A.N., et al., *Destruction, amorphization and reactivity of nano-BN under ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **483**(1-2): p. 313-316.
83. Li, S., et al., *Study on thermal conductive BN/novolac resin composites*. Thermochemica Acta, 2011. **523**(1-2): p. 111-115.
84. Lee, E.S., et al., *Effect of deposition temperature on the alignment of hexagonal laminates in turbostratic boron nitride thin film*. Surface and Coatings Technology, 2014. **242**(0): p. 29-33.
85. Lin, Y., et al., *Aqueous Dispersions of Few-Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication-Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(6): p. 2679-2685.
86. A. N. Streletskii, D.G.P., B.B. Bokhonov, A. V. Leonov, and S. N. Mudretsova, *Mechanochemistry of Hexagonal Boron Nitride. 2. Reactivity upon Interaction with Water*. Kolloidnyi Zhurnal, 2010. **72**(No. 4): p. 542-548.
87. Feng, P.X. and M. Sajjad, *Few-atomic-layer boron nitride sheets syntheses and applications for semiconductor diodes*. Materials Letters, 2012. **89**(0): p. 206-208.
88. Streletskii, A.N., et al., *Mechanochemistry of hexagonal boron nitride. 2. Reactivity upon interaction with water*. Colloid Journal, 2010. **72**(4): p. 553-558.
89. Pan, Y., et al., *Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(4): p. 1908-1915.
90. Brugnerotto, J., et al., *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization*. Polymer, 2001. **42**(8): p. 3569-3580.
91. Tang, C., et al., *Wet-grinding assisted ultrasonic dispersion of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in chitosan solution*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **86**(1): p. 189-197.
92. Kisku, S.K. and S.K. Swain, *Synthesis and Characterization of Chitosan/Boron Nitride Composites*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(9): p. 2753-2757.
93. Swain, S.K., et al., *Thermal and Oxygen Barrier Properties of Chitosan Bionanocomposites by Reinforcement of Calcium Carbonate Nanopowder*. Journal of Materials Science & Technology, (0).
94. Tang, C., et al., *Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(1): p. 124-131.